

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : DE TECHNOLOGIE

Département : GENIE DES PROCEDES

Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème :

Calcul Vérificatif De Reforming Primaire (Four 101B) De L'unité
De L'ammoniac (Fertial ANNABA)

Présenté par :

- HOUCHAT Chaiema
- GUERZIZE Asma

Jury de Soutenance :

LARBI Lynda	MmA	Université BADJI Mokhtar-Annaba	Président
GUECHI El Khamssa	Pr	Université BADJI Mokhtar-Annaba	Encadrant
BECHIRI Ouahiba	Pr	Université BADJI Mokhtar-Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu puissant qui Nous a donné la force et le courage pour continuer le chemin pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur **PROFESSEUR GUECHI** Pour son suivi durant la période de préparation de notre mémoire, son aide et ses conseils qui nous ont été précieux.

Nous tenons à notifier un remerciement spécial aux travailleurs de FERTIAL ANNABA et particulièrement à Monsieur Daoudi Abdel Karim, Daoud Nacer, Djerrai Abdelhak, et Dellal Ali qui nous ont aidé énormément durant ce stage.

Nous exprimons aussi nos reconnaissances à tous les membres du jury d'avoir accepté de lire, de présider et d'examiner ce travail et d'apporter les critiques nécessaires à la mise en forme de ce projet.

Enfin, un vif remerciement à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce projet de fin d'étude.

HOUCAT CHAIEMA

GUERZIZE ASMA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail Tout d'abord,

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

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

A me chère sœur

A toute la famille Ameur A mes chères amies et mes proches.

A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin tout au long de mon parcours.

Asma

Dédicaces

A mes très chers parents

Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte qui a grandement contribué à cet anniversaire en cultivant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquelles j'ai tenté d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années d'études

A mes frères : Racuf, Aymen et Dia

A mes sœurs : Nadjwa et Zina

A tous mes collègues

Chaiema

Résumé

L'objectif de la présente étude est l'analyse 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). Nous avons également avancé l'idée de récupération le gaz de purge par simulation afin de produire du méthane pour réduire la consommation de gaz naturel.

Mots clés : Ammoniac, Four 101B, Gaz de purge, Reforming primaire, Rendement, C/V

Abstract

The objective of this study is the analysis of the primary reforming of an ammonia plant in order to locate the main parameters that affect the yield and performance of this equipment (furnace). We have also advanced the idea of recovering the purge gas by simulation in order to produce methane to reduce the consumption of natural gas.

Keywords : Ammonia, Furnace 101B, Purge Gas, Primary Reforming, Yield , C/S

TABLE DES MATIÈRES	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	2
PARTIE THEORIQUE	
I.1-PROCEDE DE FABRICATION D'AMMONIAC	3
Introduction	3
I.1.1-Matieres premières	4
I.1.2- Propriétés physico-chimiques	4
I.1.3-Description du procédé de fabrication d'ammoniac	5
I.1.4- Toxicité, Inconvénients et Avantages	17
I.2-DESCRIPTION DE FOUR 101B	18
Introduction	18
I.2.1- Rôle de four d'un reforming primaire	19
I.2.2-Conception des fours de reforming	19
I.2.2.1-Tubes catalytique de reforming	19
I.2.2.2-Perte de charge constante	20
I.2.2.3-Support des tubes	20
I.2.2.4- les bruleurs	21
I.2.2.5-les zones du four	22
I.2.2.6-catalyseur	23
I.2.3-Combustion	23
I.2.4-Demarrage de four 101B	25
I.2.5-Description de four 101B de reforming	25
I.2.6-reactions de reformage	26
I.2.7-réactions conditions à la formation de noir de carbone	27
I.2.8-Les modes de transfert de chaleur	27
PARTIE CALCUL	
Introduction	29
II.1-CALCUL LE RAPPORT VAPEUR/CARBON	29
II.1.1-Cas réel	30
II.1.2-Cas design	32
II.2-CALCUL DU RENDEMENT REEL FOUR DE REFORMING PRIMAIRE	34
II.2.1-calcul de la chaleur transmise par radiation aux tubes catalytique Q_1 :	34
II.2.2-calcul la quantité de chaleur transmise par convection Q_2	35
II.2.3-calcul la quantité de chaleur libérée par les combustible Q_3 :	39
II.2.4-calcul la quantité de chaleur consommée par la zone de convection Q_{com}	41

TABLE DES MATIÈRES

II.2.5- calcul la quantité de chaleur libérée par la chaudière auxiliaire Q ₄ :	47
II.3- METHANISATION DE GAZ DE PURGE	48
Introduction	48
II.1- Définition de la simulation	48
II.2- Gaz de purge	48
II.3- Méthanisation	49
II.4-Etude par simulation au moyen de HYSYS	49
CONCLUSIONS	53
Bibliographie	54
Annexes	55

LISTE DES FIGURES		
Figure I.1	Structure d'ammoniac	3
Figure I.2	Procède de fabrication de l'ammoniac par la méthode de KELLOG	5
Figure I.3	Schéma de séparation et de compression du gaz naturel.	6
Figure I.4	Schéma de désulfuration du gaz naturel.	7
Figure I.5	Schéma de Reforming primaire	8
Figure I.6	Schéma de reforming secondaire	9
Figure I.7	Schéma de conversion de shift	10
Figure I.8	Schéma de décarbonatation	12
Figure I.9	Schéma de méthanisation	13
Figure I.10	Schéma de compression de gaz synthèse	14
Figure I.11	Schéma de synthèse d'ammoniac	15
Figure I.12	Schéma de réfrigération et stockage d'ammoniac	16
Figure I.13	Photo de bac de stockage d'ammoniac	16
Figure I.14	Photo de four 101B	19
Figure I.15	Montage des nouveaux tubes catalytiques	20
Figure I.16	Bruleurs en voute du four de reforming utilise dans l'unité d'Ammoniac : Fertial	21
Figure I.17	Photo des brûleurs	22
Figure I.18	Plan de chargement de catalyseur	23
Figure I.19	Catalyseur NiO	23
Figure I.20	Triangle du feu	24
Figure I.21	Description de four 101B	26
Figure I.22	Contrôle de la température des tubes catalytiques	28
Figure II.1	Représentation des fractions molaire réelles et design à la sortie du four 101B.	33
Figure II.2	Listes des composants chimiques entrée pour la simulation	49
Figure II.3	Choix l'équation de Peng Robinson.	50
Figure II.4	Entrée la réaction chimique (A et B)	50
Figure II.5	Schéma de méthanisation par simulation	51

LISTE DES TABLEAUX		
Tableau I.1	Propriétés physiques de l'ammoniac.	5
Tableau I.2	Les différentes formes de flamme et les causes majeures	24
Tableau II.1	Les résultats de calcul du débit de gaz d'alimentation du four 101B	30
Tableau II.2	Les résultats de calcul du débit de gaz procédé à la sortie du four 101B	31
Tableau II.	Les résultats de calcul du débit de gaz d'alimentation du four 101B	32
Tableau II.4	Les résultats de calcul du débit de gaz process la sortie du four101B	32
Tableau II.5	Les débits du gaz de combustion	36
Tableau II.6	Les débits des réactifs et des produits en Kmoles/h	36
Tableau II.7	Les débits des réactifs et des produits en K moles/h	37
Tableau II.8	Les résultats de la composition des fumées et calcul de la chaleur Spécifique moyenne Cp	37
Tableau II.9	Les résultats de Calcul de pouvoir calorifique du gaz combustible Pc_{GCom}	40
Tableau II.10	Les résultats de calcul du pouvoir calorifique inférieur du gaz de purge Pc_{GPU}	41
Tableau II.11	Les résultats de calcul Chaleur spécifique du mélange GN et H ₂ O	43
Tableau II.12	Les données calculées par l'unité.	43
Tableau II.13	Les données calculées par l'unité.	44
Tableau II.14	Les données calculées par l'unité.	45
Tableau II.15	Les données calculées par l'unité.	45
Tableau II.16	Calcule de la chaleur spécifique du gaz combustible	46
Tableau II.17	Représentation les résultats du Rendement	47
Tableau II.18	Les compositions de gaz de purge	48

ABRÉVIATIONS	
E	Colonne
C	Échangeur
B	Four
D	Réacteur
L	Filtre
J	Compresseur
F	Séparateur
HTS	Haut température shift
LTS	Bas température shift
Co	Cobalt
Mo	Molybdène
MEA	Mono- éthanol -amine
Zn O	Oxyde de zinc
Ni	Oxyde de nickel
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer
Al ₂ O ₃	Oxyde d'alumine

INTRODUCTION GENERALE

La fabrication d'ammoniac est parmi les processus catalytiques les plus importants étudiés dans le monde en raison de la valeur et l'utilisation de ce produit dans de nombreux domaines scientifiques et industriels tels que : industrie des engrais azotés. Le gaz naturel est la matière première de l'industrie de l'ammoniac car cela dépend du coût de production. Par conséquent, l'étude a été menée sur le service Le reforming primaire où les particules d'hydrocarbures sont reconfigurées sous l'influence de la haute température pour en libérer de l'hydrogène, laissant 10% du méthane.

Le reforming primaire (four 101B) qui est un équipement très important et complexe, il est constitué de plusieurs de tubes catalytiques dans lesquels la température est élevée à environ 960°C afin de réaliser le processus de reformage initial, qui dépend du craquage des molécules d'hydrocarbures sous l'influence de la chaleur pour libérer de l'hydrogène, c'est donc un grand consommateur d'énergie.

Le but de ce travail est l'étude, calcul vérificatif du reforming primaire de l'installation de l'ammoniac. Afin d'identifier les facteurs affectant la production et la performance de cet appareil, nous fournissons également des hypothèses pour réduire ces problèmes.

Ce mémoire se compose de deux parties :

- Dans la première partie, on a donné un aperçu sur le procédé de fabrication de l'ammoniac de la phase de pression du gaz à la composition jusqu'au stockage de l'ammoniac. Après, une étude du four de reforming primaire qui est la principale source pour former de l'hydrogène à partir du méthane pour ce procédé.
- Dans la deuxième partie, nous avons entamé la partie calcul du rapport vapeur-carbone et le rendement réel du four du reforming primaire. Aussi dans cette partie, on a étudié la récupération de gaz de purge par simulation.

Enfin, ce mémoire est achevé par une conclusion.

I.1-PROCEDE DE FABRICATION D'AMMONIAC

INTRODUCTION

Le procédé d'ammoniac ou le procédé Haber est un procédé chimique servant à la synthèse de l'ammoniac (NH_3) par réaction catalytique d'azote N_2 à partir de l'air et de l'hydrogène H_2 à partir d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. Elle a également connu peu d'améliorations ces dernières années en vue de réduire sa consommation d'énergie. L'ammoniac est un composé inorganique caractérisable par son odeur âcre, elle est utilisée dans de nombreuses applications :

- La production d'engrais azotés ;
- La fabrication d'acide nitrique ;
- L'utilisation comme fluide réfrigérant dans l'électronique, la chimie ;
- La fabrication de plastiques, d'explosifs ;
- Et l'ammoniaque est obtenue par dissolution du gaz ;

La synthèse de l'ammoniac remonte à la découverte par HABER en 1909 de l'effet catalytique du fer sur la synthèse directe à partir d'hydrogène et d'azote. En 1913, la production de l'ammoniaque a commencé selon la réaction de HABER pour produire 30 T/j. en 1953 KELLOG a commencé sur son usine 165T/j à basé sur le gaz naturel.

L'ammoniac joue un rôle important dans la production de composés, compris l'ammonium et l'acide nitrique qui est la base d'explosifs, tandis que 87 % de la production d'ammoniac pour l'enrichissement du sol est un ingrédient essentiel pour la formation d'engrais azotés.

L'unité produit 1000tonnes/jour à un taux de production de 12,0% de matières premières qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air, ceci est réalisé par la méthode KELLOG.

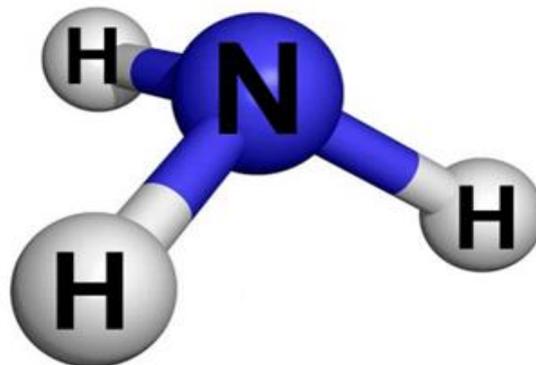


Figure I.1 : Structure d'ammoniac

I.1.1-MATIERES PREMIERES

L'ammoniac est fabriqué à partir des matières premières suivantes :

- Gaz naturel ;
- Vapeur d'eau ;
- L'air ;

➤ Gaz naturel

-Nous déconnectons le gaz naturel en 116F et le divisons en deux parties :

Gaz procédé : Il est utilisé pour produire de l'hydrogène où il est comprimé dans le 102J.

(19-20 bar) —————> (40-42 bar)

Gaz combustion : Utilisé pour la production d'électricité.

- Au niveau de 102B brûleurs, 103B.
- La deuxième partie est un mélange de gaz naturel et de gaz de purge au niveau des 228 brûleurs du four de reforming primaire.

➤ Vapeur d'eau

La plupart de la vapeur d'eau est produite sur place, il est utilisé ci-dessous dans :

- Les chaudières de récupération 101C et 102C ;
- La chaudière de récupération 103C ;
- La chaudière auxiliaire 105B ;

➤ L'air

L'air de l'atmosphère est absorbé par une pression de 33bars avant de commencer le reforming secondaire.

I.1.2- PROPRIETES PHYSCO-CHIMIQUES

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur vive, à saveur caustique, irritant les muqueuses, Il est nettement moins dense que l'air, un litre pèse moins de 0,6 g dans les conditions ordinaires.

L'ammoniac est un gaz soluble dans l'eau à la température ordinaire, Commercialement, vendu à l'état liquide dans des récipients en acier où la pression est de quelques atmosphériques. L'ammoniac est utilisé comme frigorigène. A savoir, les propriétés physiques de l'ammoniac sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Propriétés physiques de l'ammoniac.

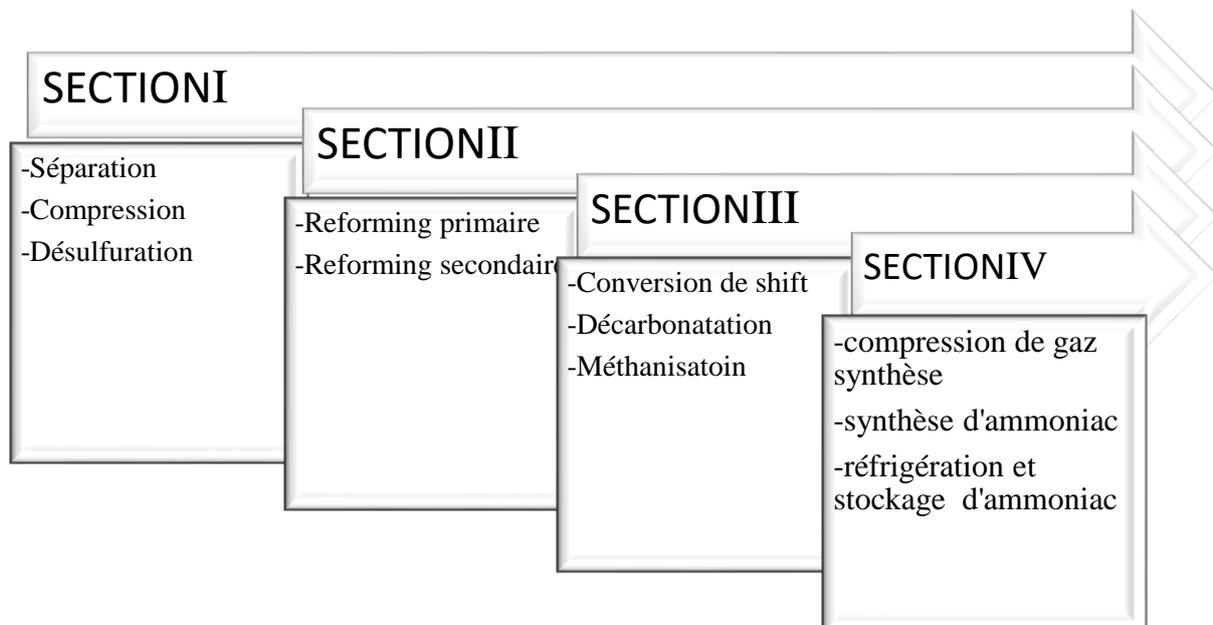
Formule brute	NH ₃
Masse molaire	17,03 g/mol
Température critique	405,4 °k
Pression critique	11,48 10 ⁶ Pa
Température de fusion	195,3 °k
PH en solution aqueuse à 1%	11,7
Densité du liquide	0,6386 g/cm ³ (à 0 °C, 101,3 kPa)
Densité du gaz	0,7714 g/L (à 0 °C, 101,3 kPa)

L'ammoniac est un composé stable à température normale qui semble former de l'hydrogène et de l'azote en présence des catalyseurs suivants : Zn O, Ni O, Al₂O₃, Cu O, Fe₂O₃, Fe O, Co/Mo. Le nitrogène et l'eau proviennent de la combustion de l'ammoniac dans l'air au contact des flammes.



I.1.3-DESCRIPTION DU PROCEDEDE FABRICATION D'AMMONAIC

L'objectif de ce procédé est produire 1000tonne/jour de l'ammoniac liquide en utilisant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et air. Cette production est accomplie par la méthode de KELLOG à haut pression qui illustrée par le schéma suivant :

**Figure I.2 :** procédé de fabrication de l'ammoniac par la méthode de KELLOG

➤ **Section 01 : compression et désulfuration du gaz naturel**

A-Etape de Séparation

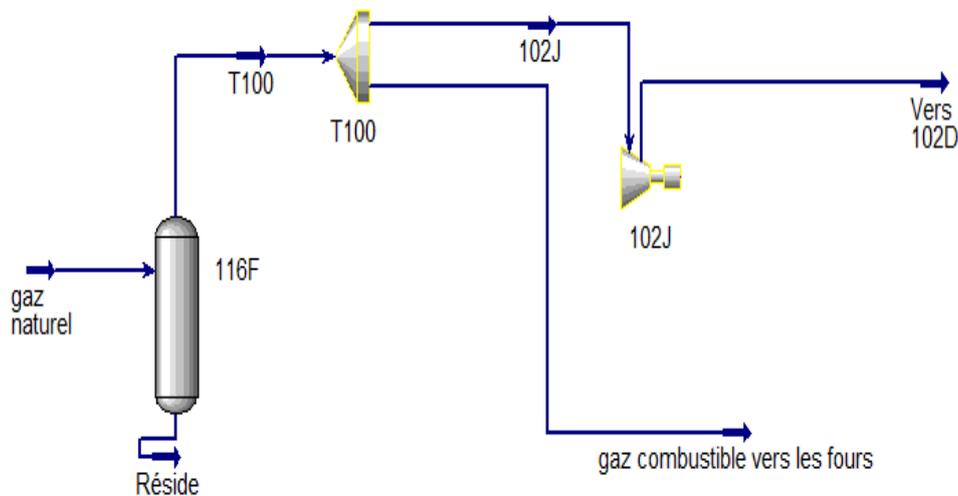
Le gaz naturel d'alimentation arrive par la limite nord de la batterie à une pression de (19-20 bar) et à une température de 42°C, le gaz passe dans un séparateur 116F pour éliminer l'impureté liquide et solide et refoulé vers les égouts d'eau. Le gaz sec sortant du séparateur 116F est divisé en deux parties :

A- La première partie sera dirigée comme gaz combustible vers les fours suivants : 101B, 102B, 103B et 105B.

B- La deuxième partie sera dirigée comme gaz process vers le procédé de l' NH_3 .

B-Etape de compression

Après séparation d gaz naturel en gaz process et gaz combustible, le gaz process passe par le compresseur 102j pour augmenter la pression à 40 bars et la température 100-180 °C CH_3SH .



FigureI.3 : Schéma de séparation et de compression du gaz naturel.

C- Désulfuration

Après le gaz process se dirige vers le réacteur 102D qui est composé de deux lits catalytiques :

-Le premier lit contient le catalyseur cobalt/molybdène où les composés organiques sulfurés sont décomposés par l'hydrogénation catalytique sulfure d'hydrogène dans la réaction suivant :



-Le deuxième lit contient le catalyseur oxyde de zinc qui permettant l'élimination des composés sulfureux dans la réaction suivant :

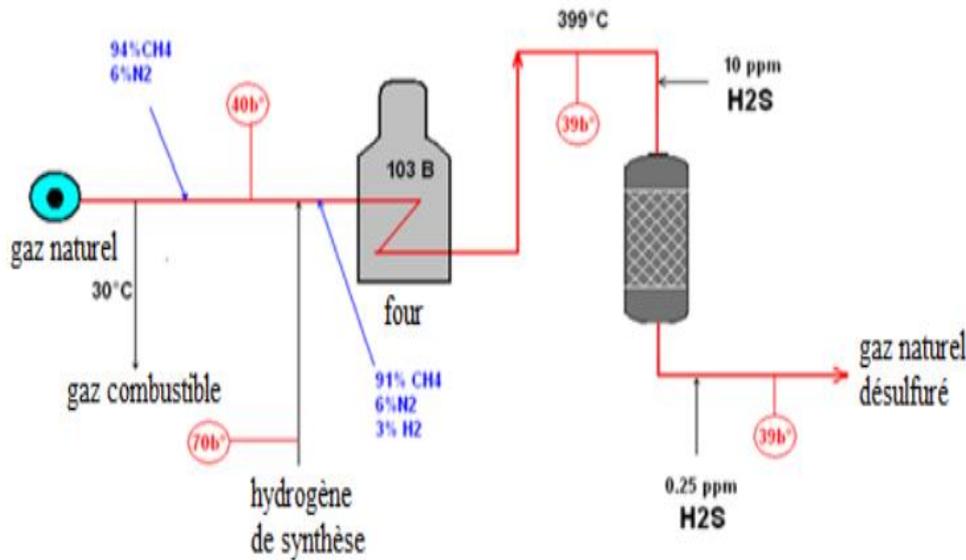


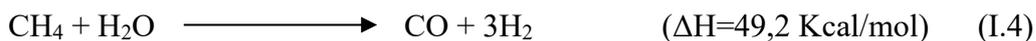
Figure I.4 : Schéma de désulfuration du gaz naturel.

➤ Section 02 : reforming du gaz naturel

A-Reforming primaire

Le gaz désulfuré contenant moins de 0,25 ppm de soufre est mélangé avec la vapeur dans un rapport vapeur/gaz naturel = 3/1, et puis préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de conversion du four par les gaz de combustion (gaz combustible + gaz de purge) où il passe par les 378 tubes remplis du catalyseur à base de nickel. Le gaz process sort à une température de 822 °C et sous pression de 34 bars, selon les réactions suivantes :

-Réactions endothermiques



-Reactions exothermiques



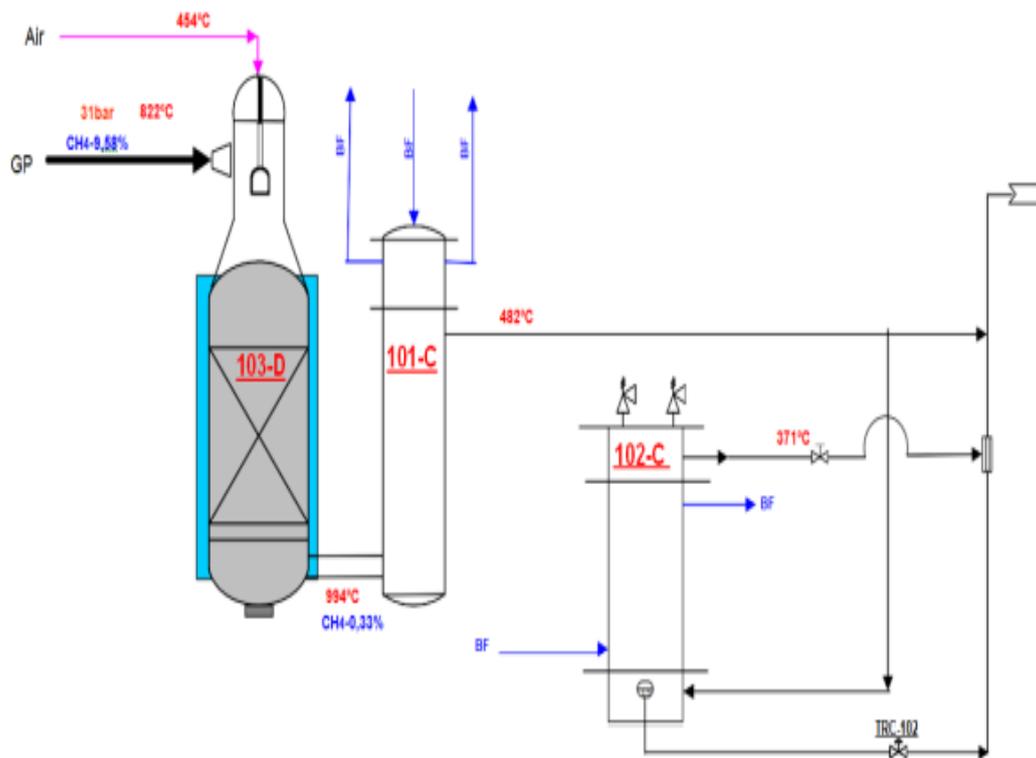


Figure L.6 : Schéma de reforming secondaire

➤ Section 03 : purifications du gaz de la synthèse

A-Conversion de shift

Cette phase permet la conversion de la plus grande quantité de monoxyde de carbone de teneur 13% contenu dans le gaz en dioxyde de carbone. Cette réaction est exothermique, convertissant de CO en CO₂ s'effectue dans deux convertisseurs de shift séparés, fonctionnant en série (104-D) :

- Le convertisseur inférieur appelé section de shift à haute température, HTS.
- Le convertisseur supérieur appelé section de shift à basse température, LTS.

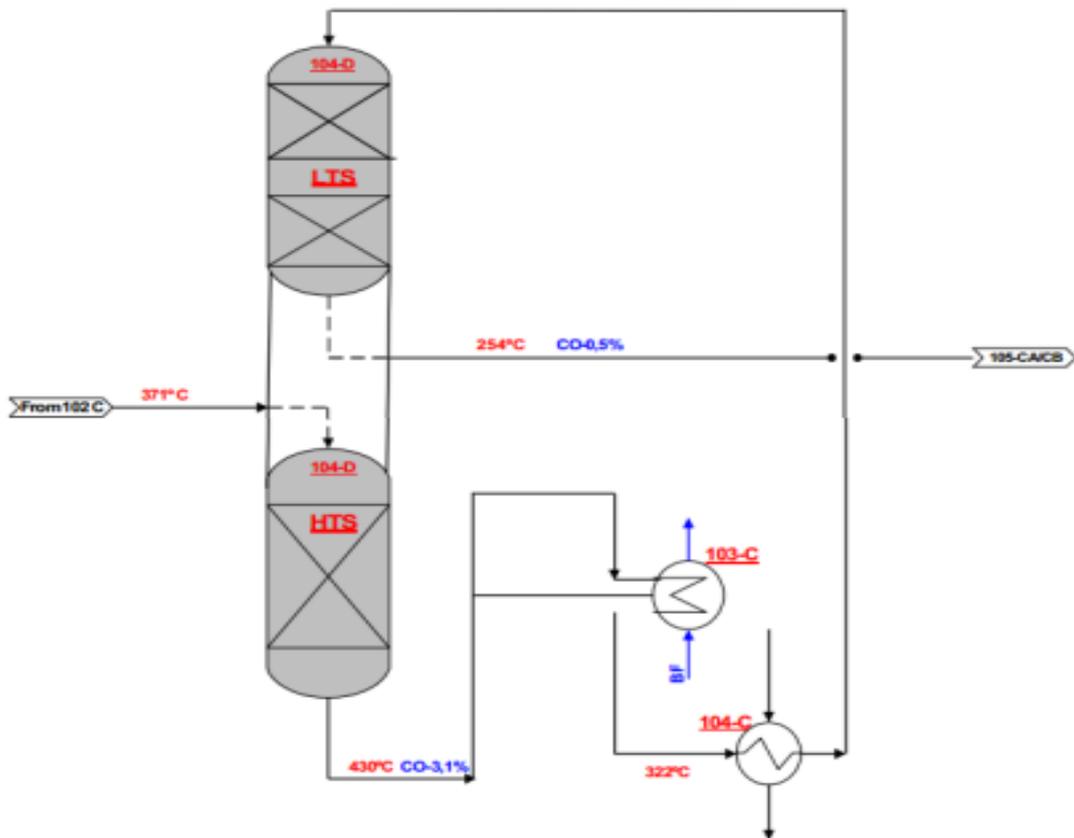


Figure I.7: Schéma de conversion de shift

-Convertisseur à haute température (HTS) :

Le gaz process dans le reforming secondaire quitte le lit catalytique à la température 950°C et passe par des échangeurs (101C ,102C) où il est refroidi à jusqu'à environ 371°C par l'eau d'alimentation de cette chaudière lors de la production de vapeur saturée.

Le mélange gaz process - vapeur passe à travers un lit catalytique à base de 80% d'oxyde ferrique et de 8,5% d'oxyde de chrome sur support d'alumine où le monoxyde de carbone (CO) réagit avec la vapeur d'eau pour former le dioxyde de carbone.

Cette section réduit la teneur en CO respectivement de 13 à 3,11%

La réaction dans le premier lit catalytique est :

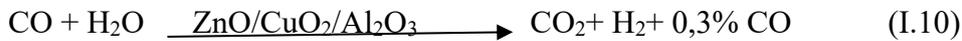


-Convertisseur à basse température (LTS) :

Les produits de la réaction sortant sont refroidis dans deux échangeurs de récupération 103C et 104C, le gaz arrive au convertisseur LTS à température de 205 °C.

Les produits de la réaction descendent le long de LTS et passe à travers un lit catalytique à base de d'oxyde de zinc et d'oxyde de cuivre sur support d'alumine, car cette section réduit la teneur en CO respectivement de 3,11 à 0,3%.

La réaction dans le deuxième lit catalytique est :



Cette énorme quantité de CO₂ sera réduite dans la section de décarbonatation à 100 ppm.

B-Décarbonatation

Le dioxyde de carbone est inutile et même nuisible pour la production d'ammoniac. Donc, le dioxyde de carbone doit être extrait du courant gazeux afin d'obtenir un mélange de H₂ et N₂ aussi pur que possible. A la sortie de LTS le mélange gazeux subit une succession de refroidissement dans des échangeurs 105CA,105CB et 106C où la température chute de 205°C jusqu'à 63°C. Ensuite, le gaz du procédé avec de la vapeur d'eau entre dans le séparateur 102F. Par la suite, Le gaz sortant du séparateur entre dans la colonne d'absorption 101E, par le bas et remonte en passant à travers les vingt plateaux. En même temps, une solution de mono- éthanol- amine "MEA" entre au-dessus du plateau supérieur et descend en absorbant les oxydes carboniques du gaz de procédé ascendant.

Le gaz sortant par le haut de cette colonne 101E doit contenir une teneur en CO₂ de 100 ppm puis entre dans un séparateur 118F où tout le liquide entraîné est séparé et refoulé vers les égouts de produits chimiques.

Le gaz pauvre en CO₂ sort du séparateur et passe par la section de méthanisation. Enfin, la solution MEA riche en CO₂ sort par le fond de l'absorbeur, sera régénérée dans deux strippers. Après, la solution de MEA riche en CO₂ est filtrée par le filtre 105L et puis elle est chauffée par 4 échangeurs (109B1, B2, A1, A20). Cette solution est introduite à deux strippers du haut, tandis que chaque stripper se compose de deux rebouilleurs afin d'élever la température jusqu'à 120°C -119°C dans stripper. Le gaz du CO₂ est libéré dans l'air et en même temps MEA pauvre se forme dans les plateaux de soutirage. La solution formée est réfrigérée en deux phases, phase I, 109C et phase II, 108C jusqu'à 46°C puis par la pompe 107J. qui fait où lever et diriger vers la colonne d'absorption 101E.

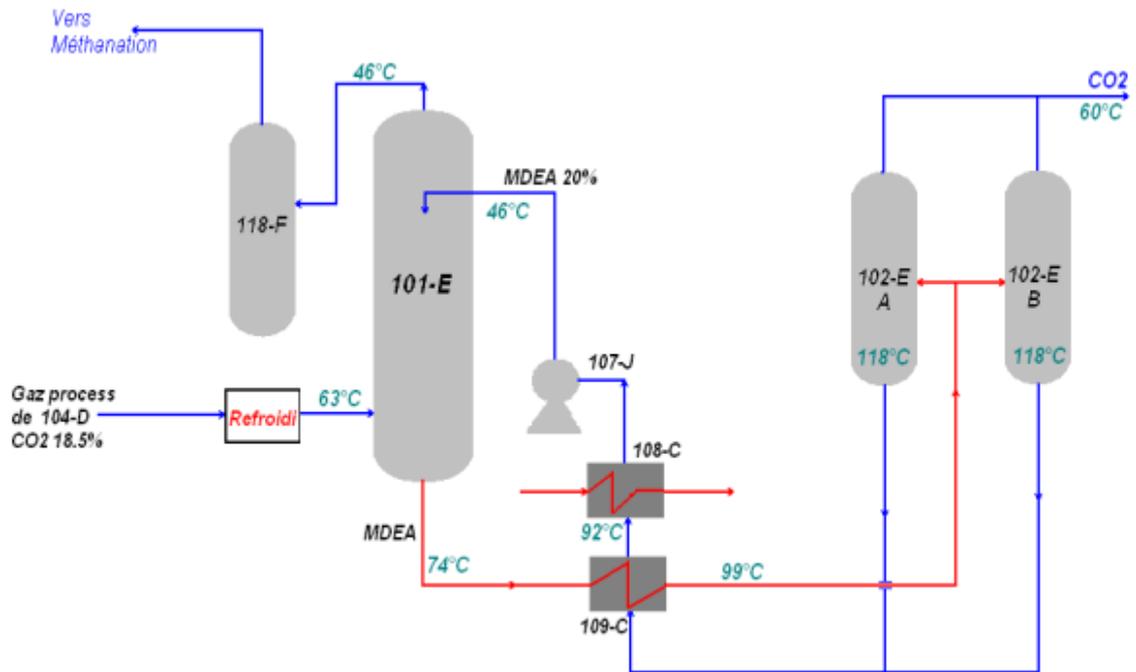


Figure I.8: Schéma de décarbonatation

C-Méthanisation

La méthanisation 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 purifié venant du séparateur 118F à une température de 46°C, est envoyé vers deux échangeurs (136C et 104C) pour chauffer jusqu'à une température de 316 °C

Le gaz de synthèse du procédé entre par le haut du méthanateur 106D et traverse un lit catalytique oxyde de nickel (NiO) déposé sur alumine ou tout l'oxyde carbonique se transforme en méthane et en eau. Les réactions de méthanisation sont les suivantes :



La température du gaz à la sortie de méthanateur est de 359 °C, par suite de l'exothermique de la réaction, et sa concentration en CO et CO₂ est inférieure à 10 ppm. Le gaz sortant de méthanateur, va subir à un refroidissement progressif dans trois échangeurs 114C,115C, et 142C jusqu'à 38°C, puis il est envoyé vers un sépareur104F de séparation pour séparer l'eau du gaz de synthèse.

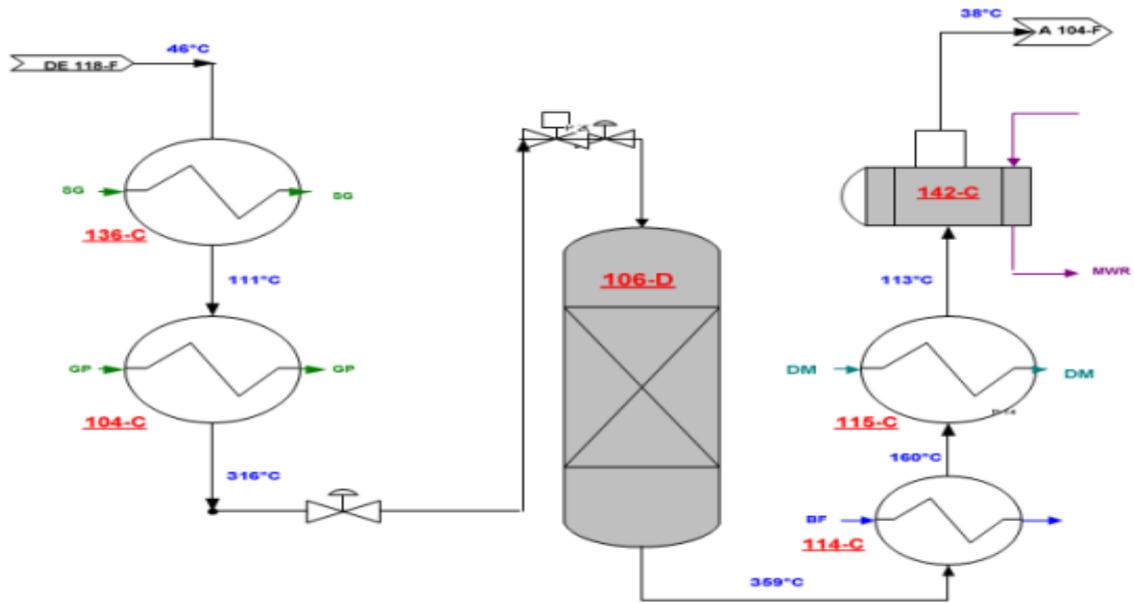


Figure I.9 : Schéma de méthanisation

➤ Section 04 : synthèse d'ammoniac

-Boucle de synthèse :

La boucle de synthèse d'ammoniac comporte les installations suivantes :

- compression de gaz synthèse ;
- synthèse d'ammoniac ;
- réfrigération et stockage d'ammoniac ;

A-Compression de gaz synthèse

Le gaz de synthèse déjà purifié à travers la méthanisation, est comprimé par 103-J qui est composé de deux étages, où le gaz est introduit dans le premier étage du compresseur 103 J est comprimé jusqu'à 63 bars, puis il est refroidi jusqu'à 8 °C en passant par une série de trois échangeurs 136C, 116C et 129C. Le gaz se dirige vers le séparateur 105-F, passe par le deuxième étage du compresseur 103 J où est comprimé jusqu'à 150bars et 67 °C

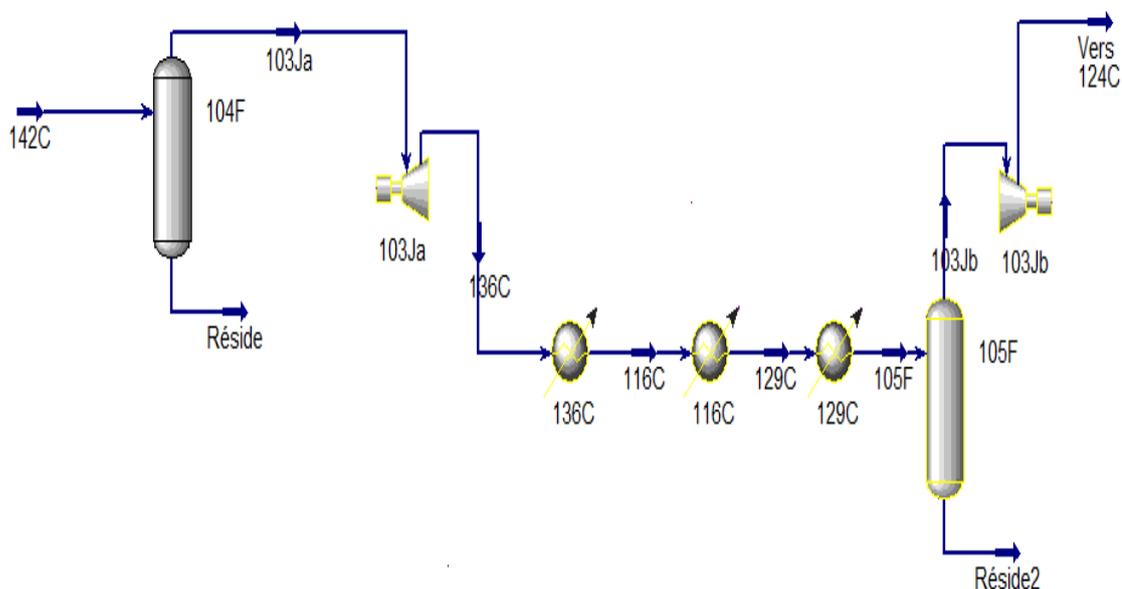


Figure I.10 : Schéma de compression de gaz synthèse

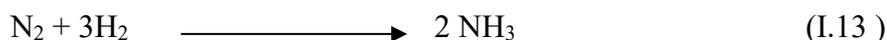
B-Synthèse d'ammoniac

Le gaz refoulé de 103-J est refroidi par l'eau douce dans l'échangeur 124-C jusqu'à 35°C. Le collecteur principal de refoulement du compresseur se divise en deux circuits de refroidissement, un circuit contient un échangeur 120-C et l'autre circuit passe par deux échangeurs successivement 117-C et 118C où le gaz est refroidi avec de l'ammoniac à -7°C.

Les deux circuits se rejoignent et le gaz est soumis à un dernier refroidissement dans le 119-C par échange avec l'ammoniac à environ -23°C.

L'ammoniac liquide condensée par refroidissement est séparé dans le séparateur 106-F, le gaz qui sort de 106-F avec sa teneur en ammoniac faible environ 2% est chauffé jusqu'à 145°C par l'ammoniac d'alimentation par 120C et 121C.

Le gaz de synthèse passe par le fond le réacteur d'ammoniac 105D, en traversant quatre lits catalytiques à base de Fe_3O_4 . H_2 et N_2 en circulation se combinent pour produire de l'ammoniac à une teneur de 12%, selon la réaction :



A la sortie, le gaz est à 290 °C et 134 bars. Il est refroidi jusqu'à 170 °C par l'échangeur 123 C. il est ensuite refroidi dans un échangeur 121C jusqu'à 42°C. le gaz de sortie va ensuite à la roue de recyclage du compresseur de gaz de synthèse 103J.

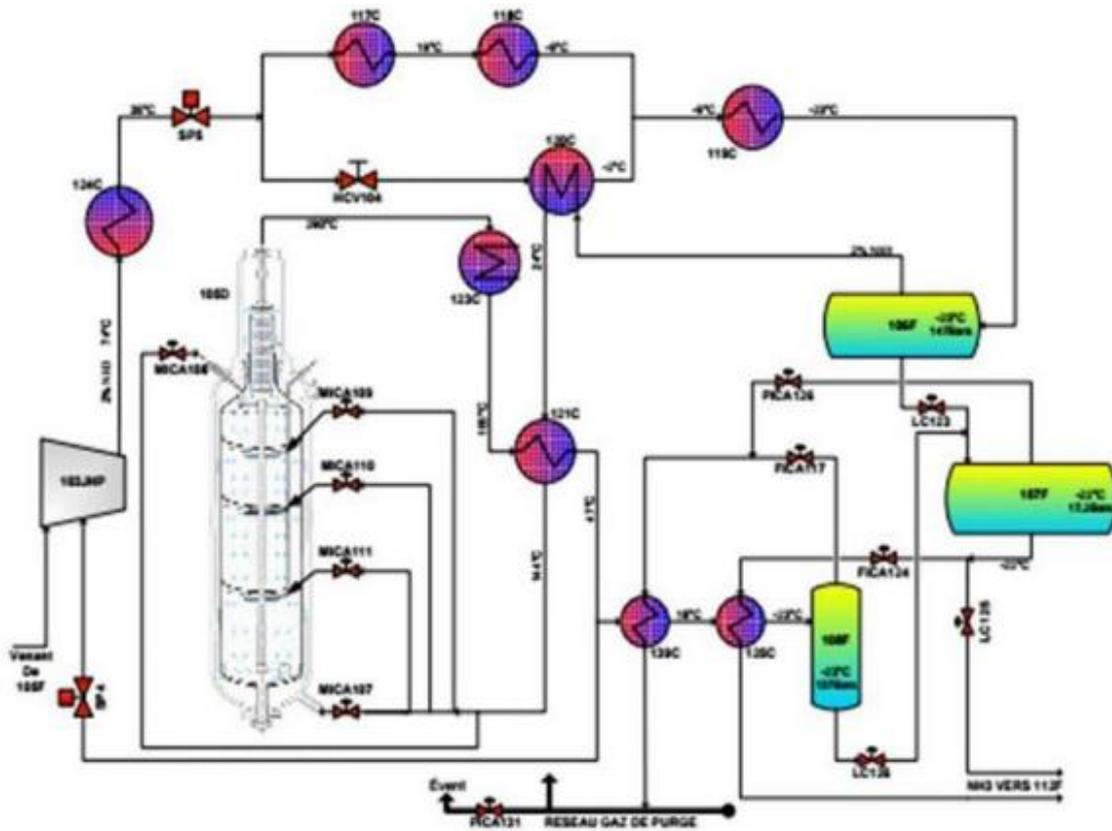


Figure I.11: Schéma de synthèse d'ammoniac

C- Réfrigération et stockage d'ammoniac

Cette section est constituée essentiellement d'un compresseur, de refroidisseurs et d'une série de détente séparation

Les trois degrés de refroidissement sont d'environ 13°C, -7 °C et -33 °C. L'ammoniac à -33 °C est envoyé dans un bac de stockage de 21000 tonnes où il est maintenu réfrigéré à la pression atmosphérique.

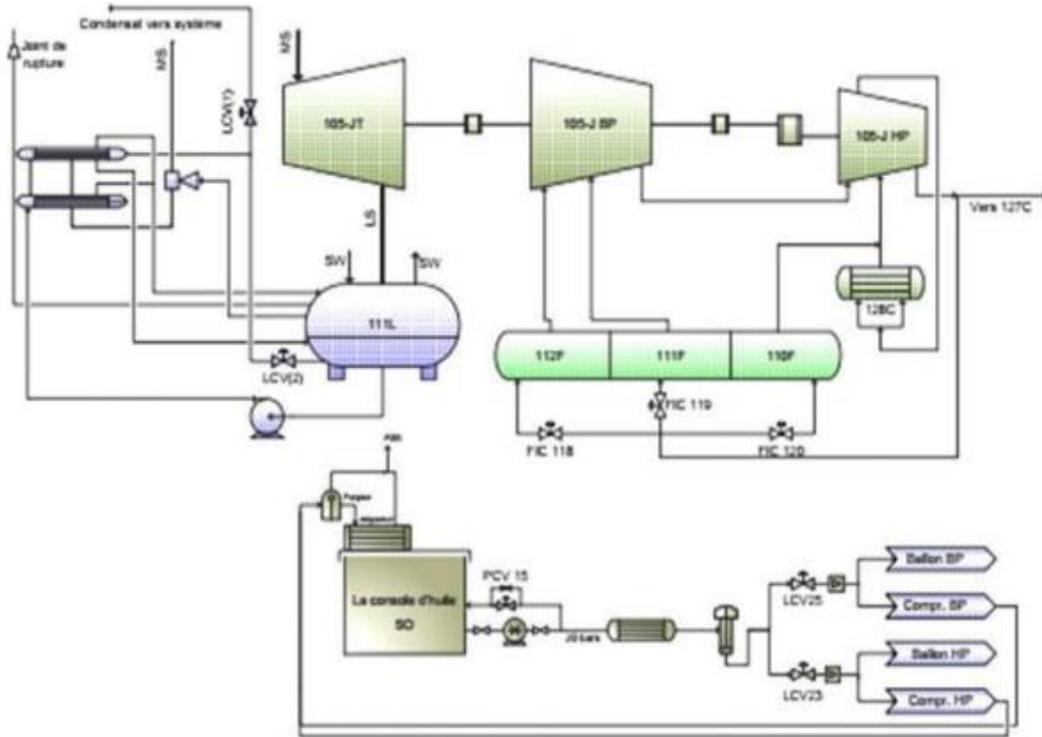


Figure I.12 : Schéma de réfrigération et stockage d'ammoniac



Figure I.13 : photo de bac de stockage d'ammoniac

I.1.4- Toxicité, Inconvénients et avantages

Produit irritant et caustique, l'ammoniac a une action très irritante sur les muqueuses des yeux, du nez, de la gorge et des poumons, Des teneurs de 5000 ppm. (Soit 0,5% en masse) peuvent être mortelles en quelques minutes par spasmes respiratoires et asphyxie et l'irritation pour les yeux commence à 140 ppm.

Notant que des pressions élevées, il faut utiliser des compresseurs coûteux, à trois étages, au minimum.

On peut utiliser un catalyseur plus finement divisé, donnant de meilleurs taux de conversion.

I.2-DESCRIPTION DE FOUR 101B

INTRODUCTION

L'unité d'ammoniac de Annaba a été conçue suivant le procédé KELLOG pour la production de 1000 t/j d'ammoniac anhydre. Cette production repose sur plusieurs piliers, dont reforming primaire, comme 85% de la production d'ammoniac dépend du concept de reformage primaire.

En 2003, un "revamping" du four de reforming primaire a été effectué avec changement des tubes catalytiques. Au fil du temps, la production de l'unité est devenue instable car e les réalisations ont été moins que celles du design Cela est dû à des problèmes mécaniques des machines.

Les tubes catalytiques présentaient des signes de fatigue en raison de l'apparition de points chauds sur la paroi des tuyaux, ce qui a entraîné l'inclinaison de certains tuyaux, ce qui peut entraîner leur explosion et la fermeture de l'unité En ce qui concerne cette unité, ils ont choisi de renouveler les tubes catalytiques en 2010 et les catalyseurs en 2015, compte tenu de l'état du four initial de réparation en général et les tubes catalytiques en particulier, et la remise à neuf du four est devenue un processus nécessaire et urgent à entreprendre pour éviter tout incident qui pourrait générer d'autres problèmes et pour éviter la paralysie complète de l'unité.

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début de ce siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr F. Bergius, puis développées en Allemagne à l'IG Farben pour la fabrication de carburants de synthèse. [1]

Les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures à la vapeur furent réalisées dès 1930 aux États-Unis par la Standard OilCompany of New Jersey. D'autres réalisations suivirent rapidement, en Angleterre et en Allemagne principalement. Seulement après la guerre furent installés les premiers fours de reformage à l'ONIA à Toulouse (1946-1949). [1]

L'objectif primordial est de faire satisfaire aux exigences de la production notamment :

- ✓ Teneur nominale de CH_4 a la sortie du reforming primaire 101B approximativement 10%.
- ✓ Température sortant du 101B.
- ✓ La teneur en excès d'air qui traduit le bon rapport O_2/GC .



Figure I.14: Photo de four 101B

I.2.1- ROLE DE FOUR D'UN REFORMING PRIMAIRE

Le rôle du four de reforming primaire est de fournir la chaleur nécessaire pour chauffer un fluide ou produire une réaction en élevant la température à des niveaux élevés dans les meilleures conditions de rendement et sécurité.

Les échanges thermiques à l'intérieur d'un four font intervenir les trois mécanismes de transfert de chaleur : la radiation, la convection et la conduction.

- Les produits de la combustion cèdent leur chaleur aux tubes par radiation et convection.
- A travers les parois de tubes, le transfert se fait par conduction.
- A l'intérieur des tubes, c'est la convection qui intervient de nouveau.
- Les pertes calorifiques à travers la virole du four se font par conduction

I.2.2-CONCEPTION DES FOURS DE REFORMING

I.2.2.1-Tubes catalytique de reforming

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. Le tube doit d'abord résister aux Pressions et aux températures élevées, mais il sert également de milieu de transmission de chaleur. [1]



A) Anciens



B) Nouveaux

Figure I.15: Montage des nouveaux tubes catalytiques

I.2.2.2-Perte de charge constante

La perte de charge dans les tubes du reformeur doit être maintenue à environ 10 % de la pression de fonctionnement pour assurer une distribution uniforme du gaz dans les tubes. Une mauvaise distribution du gaz réactif peut entraîner une surchauffe locale des tubes. La dégradation du catalyseur ou la formation de carbone peuvent également conduire à un blocage partiel ou total de certains tubes et entraîner une augmentation de la perte de charge et la formation de points chauds. [2]

I.2.2.3-Support des tubes

Les changements de température provoquent une dilatation ou une contraction des tubes 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.

I.2.2.4- les bruleurs

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 [3]. Le rapport qualité prix sera toujours le critère essentiel du choix. Dans le four 101b s'appuyer les fours à brûleurs en voûte

Le transfert de chaleur aux tubes se fait essentiellement par rayonnement.

➤ *Dans la zone radiation*

Il existe deux types de bruleurs :

A -Les brûleurs de voûte : il y a 10 rangés×20 brûleurs=200 brûleurs

Les flammes provenant des brûleurs disposés en haut du four et dirigées vers le bas chauffent 378 tubes catalytiques. L'espacement des tubes du four et la disposition des brûleurs donnent une répartition régulière de température sur la circonférence

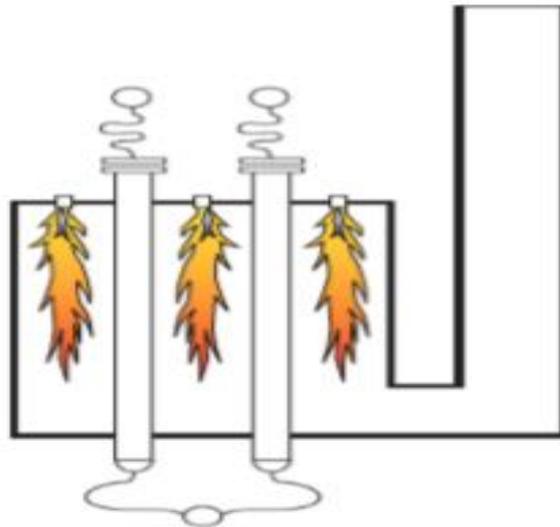


Figure I.16: Bruleurs en voûte du four de reforming utilise dans l'unité d'Ammoniac :
Fertial

B- Les brûleurs de tunnel : il y a 9 brûleurs

Ces brûleurs sont situés au sous-sol du four et ne sont utilisés que dans les zones froides

➤ *Dans la zone de convection*

Il existe deux types de brûleurs :

A -Les brûleurs surchauffeur : il y a 18 brûleurs

Ces brûleurs chauffent la vapeur d'eau

B -Les brûleurs de chaudière : il y a 5 brûleurs



Figure I.17 : Photo de brûleurs

I.2.2.5-les zones du four

Le four 101B contient à deux zones :

➤ *La zone de convection*

La zone de convection se trouve juste à côté de la zone de radiation pour récupérer l'énergie maximale qui sort de cette dernière.

La zone convection est constituée de deux faisceaux ; un faisceau chaud et l'autre froid. Chacun de ces deux sont constitué de trois serpentins qui sont placés perpendiculairement à la direction des fumées. [4]

➤ *La zone de radiation*

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

On distingue deux types de brûleurs :

Les brûleurs radiants à flamme plate, disposés en nombre important sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes (brûleurs latéraux)

Les brûleurs à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (10 fois moins), et dont la flamme irradie directement les tubes (brûleurs en terrasse, en voûte ou en sole). [1]

I.2.2.6-catalyseur

Un catalyseur est une substance essentielle pour que la réaction de reformage primaire se produise sans interférer avec l'équilibre de la réaction, son but est d'accélérer la réaction et de conduire à une diminution de l'énergie d'activation. Le composant principal de ce catalyseur est le nickel qui est actif dans la plage de température de 750°C-900°C.

Lors de la conception de sa forme, certains facteurs doivent être pris en compte : remplissage, perte de charge, la surface spécifique, les propriétés de transfert de chaleur et la robustesse.

Les catalyseurs sont disposés verticalement dans les tubes catalytiques du four 101B

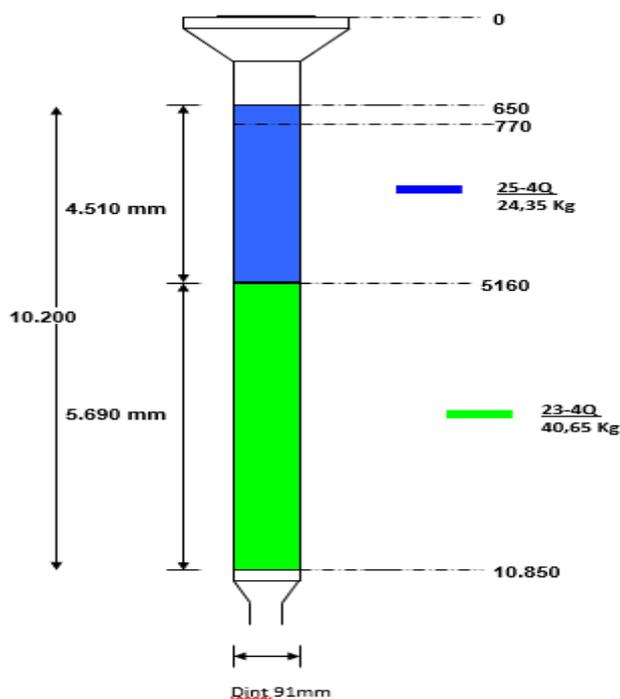


Figure I.18 : Plan de chargement de catalyseur

Figure I.19 : Catalyseur NiO

I.2.3-COMBUSTION

La combustion est une réaction chimique entre un combustible et un comburant, cette réaction se fait avec une vitesse élevée et un dégagement de chaleur, elle est donc

exothermique. La combustion dans les fours ne peut avoir lieu que si les trois éléments suivants sont présents simultanément :

- Un comburant (l'oxygène).
- Un carburant (le combustible gazeux ou liquide).
- Une source d'inflammation (la flamme).[7]

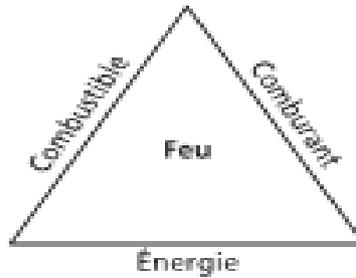


Figure I.20 : Triangle du feu

La maîtrise de la combustion est primordiale, le rendement thermique et surtout les risques d'explosion en dépendent

- Combustion neutre : appelée combustion théorique, elle est réalisée sans présence d'oxyde et d'hydrocarbures imbrulés dans les fumées.
- Combustion complète : on utilise une quantité d'air supplémentaire. On estime que l'excès d'air est de 10 à 15 % pour les combustibles gazeux et 20 à 25 % pour les combustibles liquides.
- Combustion incomplète : lorsque l'air fourni à la combustion est inférieur à l'air théorique, la combustion est dite incomplète.

Le tableau ci-dessous montre les différentes formes de flamme et les causes majeures

Tableau I.2 : les différentes formes de flamme et les causes majeures

Forme et couleur	Causes
Trop jaunes et instables	Manque d'air
Courtes et violentes	Excès d'air
Fulgineuses	Manque d'air
Écartées du bec du bruleur	Excès d'air primaire Pression de gaz excessive
En contact avec les tubes	Bec partiellement bloqué manque d'air secondaire

I.2.4-DEMARRAGE DE FOUR 101B

Avant d'effectuer le processus de reforming primaire, vous devez d'abord appliquer certaines conditions :

- Assurer un bon vide dans le four en démarrant le ventilateur.
- pressuriser le circuit gaz combustible.
- commence à allumer le four selon la procédure (Annex).
- Augmenter la chauffe en respectant une marge de 25°C/h une fois la temp du four atteint 120 augmente la chauffe à 35°C/h.
- Injecter l' N_2 dans le four pour assurer une protection des tubes avec ouverture des points bas de tube catalytique.
- une fois la température du four atteint 350°C injecter le vapeur dans le four et arrêter l' N_2 , puis continuer à augmenter la chauffe jusqu'à atteint la température 750°C condition injecte du gaz.
- Le gaz procédé est mélangé avec la vapeur moyenne dans un rapport (Vapeur/Gaz naturel) = 3/1. Puis chauffé jusqu'à 524°C et 38,2 bars dans le faisceau chaud de la zone de convection du four 101 B, avant d'être distribué dans les 378 tubes catalytiques.

I.2.5-DESCRIPTION DE FOUR 101B DE REFORMING

Le gaz naturel d'alimentation au process, avec le gaz d'hydrogénation de désulfuration est contrôlé par la FIC-104 et sont mélangé avec la vapeur d'eau d'une pression d'environ 39 bar, laquelle est contrôlé par FIC-105 et pour l'injecter au reforming primaire. Le rapport vapeur/carbone, normal pour les conditions de travail est environ 3.3/1.

La distribution de l'alimentation de reforming primaire est effectuée dans 378 tubes catalytiques, répartis en 9 rangées de 42 tubes chacune, remplis de catalyseur à base de nickel. Sont disposés en rangées parallèles et chauffés de chaque côté par 200 de brûleurs de voûte, dirigés vers le bas, répartis en 10 rangées de 20 brûleurs chacune, situés dans la voûte du four. L'espacement des tubes du four et la disposition des brûleurs donnent une répartition régulière de température sur la circonférence et la longueur du tube.

Tandis que le fluide de procédé préchauffé par le haut entre dans des tubes remplis de catalyseurs oxyde de nickel et descend à travers eux pour être collecté dans des collecteurs calorifuges.

Après combustion, les gaz de carneau passent ensuite dans la zone de convection pour une récupération de la chaleur. Ils sont rejetés à l'atmosphère à travers la cheminée, grâce à un ventilateur de tirage

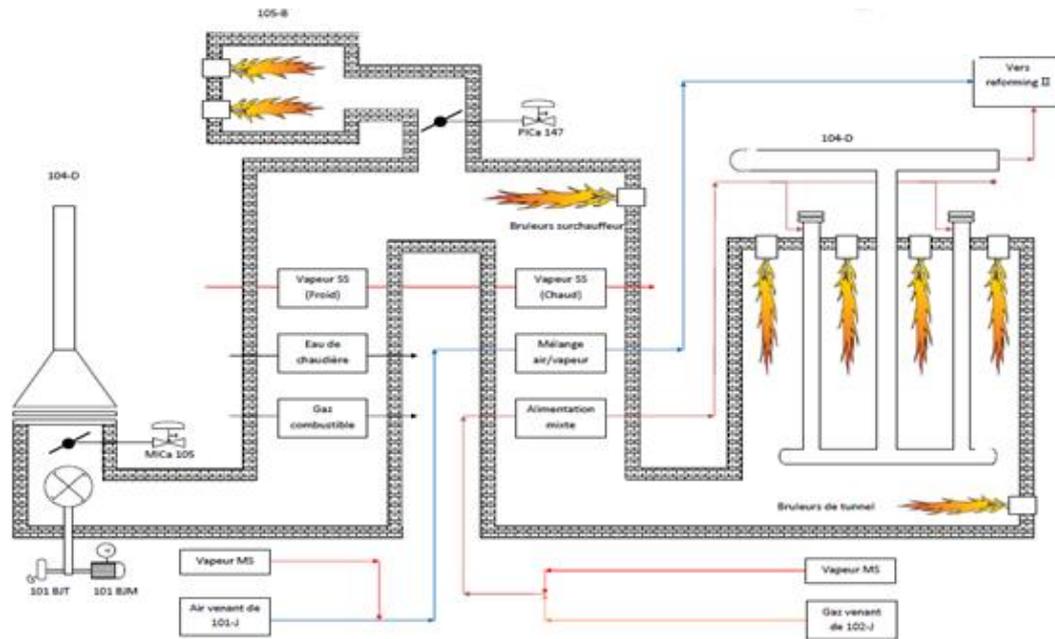


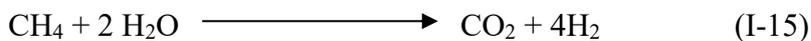
Figure I.21 : Description de four 101B

I.2.6-reactions de reformage

Le reformage du gaz naturel peut se déterminer en général par les réactions du méthane avec la vapeur d'eau pour produire l'hydrogène et les oxydes de carbones.

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

➤ **Reaction endothermique**



➤ **Reaction exothermique**



I.2.7-réactions conditions à la formation de noir de carbone

Le noir du carbone (graphite) est formé par décomposition du méthane et des oxydes de carbones dans des conditions appropriés de température, de pression et en imposant une valeur minimale du rapport vapeur/carbone, à éviter ce dépôt du carbon.

CH₄, H₂O, CO, CO₂ et H₂ sont les seuls composés chimiques pouvant résulter du mélange et de la mise en réaction du gaz naturel et de la vapeur d'eau aux températures élevées. Et par conséquent le carbone ne se forme pas sur le catalyseur.

Alors qu'une petite quantité d'hydrocarbures lourds dans le gaz naturel est cassée, résultant en des composés légers, selon les réactions suivantes



Enfin, le but du reformage primaire est de produire le gaz d'H₂ avec faible teneur en méthane à partir des deux équations ci-dessus.

I.2.8-Les modes de transfert de chaleur

On définit trois principaux modes de transfert de chaleur dans un four :

- **Conduction** : le transfert de chaleur par conduction se produit au sein d'une même phase, en présence d'un gradient de température, il ne concerne que les solides. C'est un contact directement dans les tubes
- **Convection** : le transfert de chaleur par convection se produit entre deux phases dont l'une est au repos et l'autre en mouvement en présence d'un gradient de température. Qui est représenté par la chaleur aspiré par la turbine et passer par les tubes et sa sera dans les faisceau chaude et froide.
- **Rayonnement** : c'est une émission d'énergie sous forme d'ondes électromagnétique, il n'exige pas de contact matériel entre la source de chaleur et le corps récepteur. Qui est représenté par le transfert de chaleur libéré par le brûleur et absorbé par le tube.

Notant que l'unité de l'Ammoniaque soit en marche et que les brûleurs soient en service.

- ✓ Avant tout il faut que le four soit propre, cela est réalisé par un bon levier de chantier avant le démarrage.
- ✓ S'assurer que toutes les portes de convection et de visite et tous les regards sont fermés.

- ✓ Il est plus efficace de faire fonctionner un grand nombre de bruleurs sur une pression de gaz réduite que l'inverse.
- ✓ Contrôler tous les bruleurs visuellement, prendre note des bruleurs dont les flammes ne sont pas correctes.



Figure I.22 : Contrôle de la température des tubes catalytiques

- ✓ Pour apporter des corrections cela exige deux opérateurs équipés de talkie-walkie, l'un apporte le réglage nécessaire et l'autre inspecte visuellement les réglages jusqu'à ce que les flammes soient claires, de la longueur correcte et ne soient pas en contact avec les tubes. Tous ajustements doivent être effectués pats à pats et il convient d'attendre un bon moment entre les ajustements afin de pouvoir constater les résultats.

INTRODUCTION

Environ 85% de la production mondiale de l'ammoniac est basée sur le concept du reformage à la vapeur (vaporeformage). Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Nous avons donc calculé le rapport Vapeur /Carbon (V/C) et le rendement réel du four de reforming primaire (Fertial Annaba) en utilisant le logiciel Exel. Pour cette étude un bilan matière et thermique de la section du reforming primaire pour les deux cas, design et réel. Aussi, on a proposé une idée pour la récupération du gaz de purge par simulation afin de produire du méthane

II-1 CALCUL LE RAPPORT VAPEUR - CARBONE DU FOUR DE REFORMING PRIMAIRE

A partir du principe de conservation de la matière, le bilan global de gaz naturel et de la vapeur pour cette section est :

$$\sum D_{\text{Entree}} = \sum D_{\text{Sortie}} \quad (\text{Eq.1})$$

Avec :

D_{Entree} : débit massique d'entrée du four 101 B en Kg/h ;

D_{Sortie} : débit massique à la sortie du four 101B en Kg/h ;

Dans cette section on a :

$$\sum D_{\text{Entree}} = D^E_{\text{GN}} + D^E_{\text{H}_2\text{O vapeur}} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec :

D^E_{GN} : Débit d'entre de gaz naturel d'alimentation en Kg/h ;

$D^E_{\text{H}_2\text{O vapeur}}$: Débit d'entre de vapeur d'eau d'alimentation en Kg/h ;

Alors que :

$$\sum D_{\text{Sortie}} = \sum D^S_i + D^S_{\text{H}_2\text{O vapeur}} \quad (\text{Eq.3})$$

Avec :

$\sum D^S_i$: représente la somme des débits partiels des gaz à la sorte du 101B.

$D^S_{\text{H}_2\text{O vapeur}}$: Débit de vapeur d'eau a la sorte de 101B.

$D^E_{\text{GN}} = 13176,6241 \text{ Kg /h}$

$D^E_{\text{H}_2\text{O vapeur}} = 66399 \text{ m}^3/\text{h}.$

II.1.1-Cas réel

-Calcul du débit de gaz de procède à la sorte du 101B

Le calcul qui suit est effectué sur la base d'un gaz inerte qui est l'azote, en partant de sa composition massique dans le gaz d'alimentation ; on peut déterminer son débit pour trouver les débits partiels massiques du gaz naturel à l'entrée du four 101 B, on calcule d'abord les fractions massiques du gaz naturel :

En calculant d'abord les fractions massiques du gaz naturel

$$W_i = m_i / m_T = M_i \times n_i / \sum M_i \times n_i = M_i \times Y_i / \sum M_i \times Y_i \quad (\text{Eq .4})$$

Avec :

W_i : la fraction massique de composant en % ;

Y_i : la fraction molaire de composant en % ;

m_i : la masse du composant kg ;

n_i : le nombre de mole du composant K mol ;

M_i : la masse molaire de composant K mol /Kg ;

Les résultats du calcul du débit de gaz de l'alimentation du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les résultats de calcul du débit de gaz d'alimentation du four 101B

Composition	Yi (%)	Mi (kg/k mole)	Yi*Mi	Wi (%)	Di (kg /h)
CH ₄	83	16,042	13,31486	0,69719201	9186,63699
C ₂ H ₆	7,1	30,07	2,13497	0,11179119	1473,03046
C ₃ H ₈	2,25	44,094	0,992115	0,05194907	684,51342
i-C ₄ H ₁₀	0,4	58,12	0,23248	0,01217311	160,400437
n-C ₄ H ₁₀	0,6	58,12	0,34872	0,01825966	240,600656
i-C ₅ H ₁₂	0,12	72,15	0,08658	0,0045335	59,7361918
n-C ₅ H ₁₂	0,15	72,15	0,108225	0,00566687	74,6702398
C ₆ H ₁₄	0,18	86,17	0,155106	0,00812165	107,015959
He	0,19	4,0026	0,00760494	0,00039821	5,24705653
N ₂	5,8	28,013	1,624754	0,08507528	1121,00504
CO ₂	0,21	44,011	0,0924231	0,00483945	63,7676603
TOTAL	100	/	19,097838	1	13176,6241

D'après le tableau précédent le débit d'azote à l'entrée du four 101Best égal à :

$$D^E_{N_2} = 1121,00504 \text{ Kg/h}$$

$$\text{Donc: } D^E_{N_2} = D^S_{N_2} = 1121,00504 \text{ Kg/h}$$

$$D^S_{N_2} = D^S_{Gp \text{ sec}} \times W^S_{N_2} \quad (\text{Eq .5})$$

$$D_{Gp\ Sec} = D^{S}_{N_2} / W_{N_2}$$

Les résultats du calcul du débit de gaz procédé à la sortie du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Les résultats de calcul du débit de gaz procédé à la sortie du four 101B

Composition	Yi (%)	Mi (kg/kmole)	Yi × Mi	Wi (%)	D ^S _i (Kg/h)
H ₂	67,62	2,016	1,3632192	0,1192759	2995,70856
N ₂	1,65	28,013	0,4622145	0,04044181	1015,72802
CH ₄	9,57	16,042	1,5352194	0,13432519	3373,68334
CO	7,78	28,018	2,1798004	0,19072329	4790,16634
CO ₂	13,38	44,011	5,8886718	0,51523381	12940,5048
TOTAL	100	/	11,4291253	1	25115,791

D'après ce dernier tableau la fraction massique de l'azote à la sortie du four 101Best égal e à 4,044181%. Donc :

$$D^{S}_{Gp\ Sec} = D^{S}_{N_2} / W_{N_2}$$

Avec:

$$W_{N_2} = W_{N_2}^E - W_{N_2}^S$$

$$W_{N_2} = 0,08507528 - 0,04044181$$

$$W_{N_2} = 0,04463347$$

$$\Rightarrow W_{N_2} = 4,463347\%$$

$$\Rightarrow D^{S}_{Gp\ Sec} = 25115,791 \text{ Kg/h}$$

-calcul de la quantité de vapeur d'eau qui réagit dans le four

$$D^E_{H_2O\ vapeur} = 53547,58 \text{ Kg/h}$$

$$D^S_{H_2O\ vapeur} = 39164,7 \text{ Kg/h}$$

$$D_{H_2O\ vapeur\ réagit} = D^E_{H_2Ov} - D^S_{H_2Ov} \quad (\text{Eq .6})$$

$$\Rightarrow D_{H_2O\ vapeur\ réagit} = 14382,88 \text{ Kg /h}$$

-Le pourcentage de vapeur d'eau qui a réagit

$$\% H_2O\ réagit = (D_{H_2O\ vapeur\ réagit} / D^E_{H_2O\ vapeur}) * 100 \quad (\text{Eq .7})$$

$$\Rightarrow \% H_2O\ réagit = 26,86\%$$

Le rapport V/C :

$$V/C=1/ (\% \text{ H}_2\text{O réagit})$$

(Eq8)

$$\Rightarrow V/C=3,7230$$

II.2-Cas design

Les résultats de calcul du débit de gaz d'alimentation du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Les résultats de calcul du débit de gaz d'alimentation du four 101B

Composition	Yi (%)	Mi (kg/kmole)	Yi× Mi	Wi (%)	Di (kg /h)
CH ₄	83	16,042	13,31486	0,69719332	12792,5004
C ₂ H ₆	7,1	30,07	2,13497	0,1117914	2051,2123
C ₃ H ₈	2,25	44,094	0,992115	0,05194917	953,193016
i-C ₄ H ₁₀	0,4	58,12	0,23248	0,01217313	223,359502
n-C ₄ H ₁₀	0,6	58,12	0,34872	0,01825969	335,039253
i-C ₅ H ₁₂	0,12	72,12	0,086544	0,00453162	83,1487644
n-C ₅ H ₁₂	0,15	72,15	0,108225	0,00566688	103,97919
C ₆ H ₁₄	0,18	86,17	0,155106	0,00812167	149,020986
He	0,19	4,0026	0,00760494	0,00039821	7,30658814
N ₂	5,8	28,013	1,624754	0,08507544	1561,01275
CO ₂	0,21	44,011	0,0924231	0,00483946	88,7972195
TOTAL	100	/	19,097802	1	18348,57

Les résultats de calcul du débit de gaz process la sortie du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Les résultats de calcul du débit de gaz process la sortie du four101B

Composition	Yi (%)	Mi [kg/kmole]	Yi×Mi	Wi %	Dis Kg/h
H ₂	68,03	2,016	1,3714848	0,12628876	8449,53035
N ₂	1,59	28,013	0,4454067	0,04101384	2744,08978
CH ₄	9,58	16,042	1,5368236	0,14151346	9468,16009
CO	10,18	28,018	2,8522324	0,26263864	17572,2139
CO ₂	10,57	44,011	4,6519627	0,42836101	28660,1062
He	0,05	4,0026	0,0020013	0,00018428	12,3297357
TOTAL	100		10,8599115	1	66906,43

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

$$D^E_{\text{H}_2\text{O vapeur}} = 80034,68 \text{ Kg/h}$$

$$D^S_{\text{H}_2\text{O vapeur}} = 56467,74 \text{ Kg/h}$$

A partir de l'équation (Eq 6)

$$\Rightarrow D_{\text{H}_2\text{O vapeur réagit}} = 23566,94 \text{K.g/h}$$

Le pourcentage de vapeur d'eau qui a réagit

A partir de l'équation (Eq 7)

$$\Rightarrow \% \text{H}_2\text{O}_{\text{réagit}} = 29,4459102 \%$$

Le résultat de rapport Vapeur / Carbon :

$$V/C = (1/\% \text{H}_2\text{O}_{\text{réagit}})$$

$$\Rightarrow C/V = 3.396053581$$

D'après les résultats qui correspondent aux rapport V/C, on peut constater que le cas réel est approximatif au cas Design.

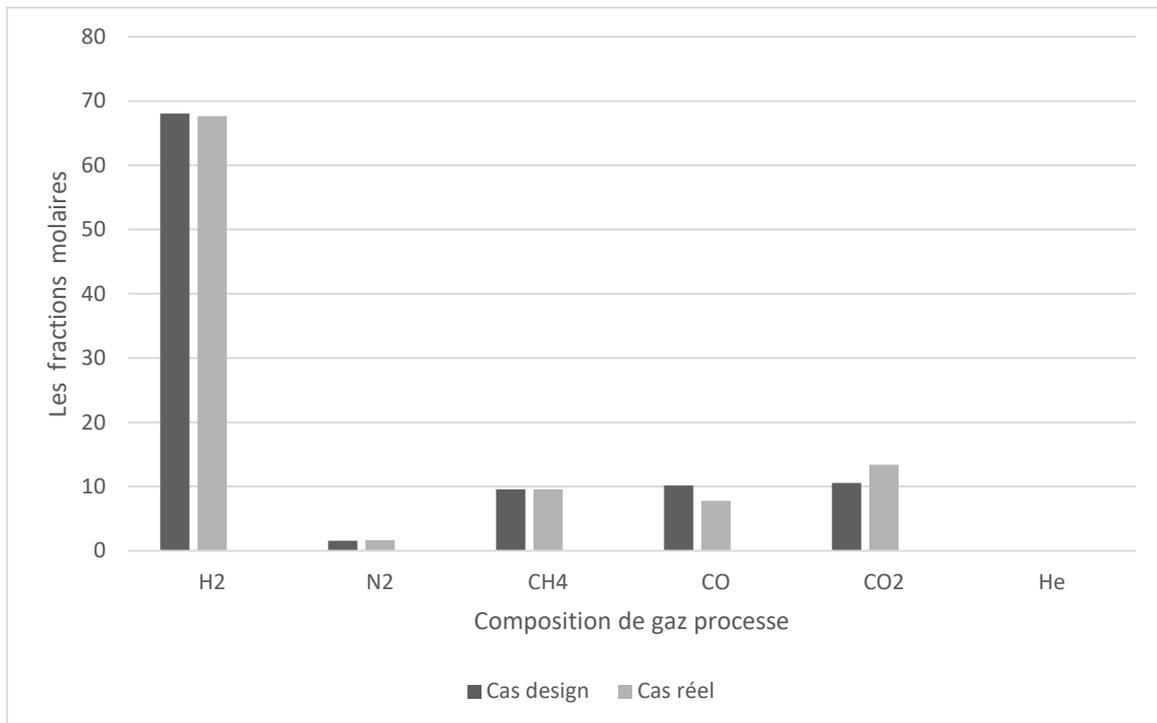


Figure II.1 : Représentation des fractions molaire réelles et design à la sortie du four 101B.

Aussi, on peut constater d'après la figure II.1 que les fractions massiques du gaz process pour les cas (réel et Design) ils sont approximatif.

II.2-CALCUL DU RENDEMENT REEL FOUR DE REFORMING PRIMAIRE

Le calcul du rendement du four 101B est réalisé par la relation suivante [5] :

$$\eta = (Q_1+Q_2+Q_{COM}) / (Q_3+Q_4) \quad (\text{Eq .9})$$

Avec :

Q_1 : la quantité de chaleur transmise par radiation ;

Q_2 : la quantité de chaleur transmise par convection ;

Q_{COM} : la quantité de chaleur consommée par la zone de convection ;

Q_3 : la quantité de chaleur libérée par les combustibles ;

Q_4 : la quantité de chaleur libérée par la chaudière auxiliaire ;

II.2.1-calcul de la chaleur transmise par radiation aux tubes catalytique Q_1

Selon la relation de Stéphan Boltzmann [1]:

$$Q_1 = \delta \times S \times (T_{gcR}^4 - T_{Stc}^4) \quad (\text{Eq .10})$$

Avec :

Q_1 : quantité de chaleur absorbée par radiation parles tubes catalytiques dans le four 101B ;

δ : constante de Stephan Boltzmann en (Kcal/ h .m² . °K⁴);

S : surface effective d'absorption des tubes catalytique en m² ;

T_{gcR} : température des gaz de combustion à l'intérieur de la zone de radiation en °K ;

T_{Stc} : température de la surface du tube catalytique en °K ;

-Calcul la surface effective d'absorption des tubes catalytique en m²

$$S = \pi \times D \times L_{eff} \times N_C \quad (\text{Eq .11})$$

Avec :

D : diamètre extérieure du tube catalytique = 91mm =0,091m

L_{eff} : longueur effective d'absorption du tube catalytique =10 m

N_C : nombre des tubes catalytique =378

$$\Rightarrow S = 1080,0972 \text{ m}^2$$

-Calcul de la chaleur transmise par radiation au tube catalytique

$$\delta = 4,96 \times 10^{-8} \text{ (kcal/ h .m}^2 \cdot \text{ }^\circ\text{K}^4)$$

$$S = 1080,0972 \text{ m}^2$$

$$T_{g1R} = 1233^\circ\text{K}$$

$$T_{Stc} = 1148^\circ\text{K}$$

$$\text{Donc : } Q_1 = 4,96 \cdot 10^{-8} \times 1080,0972 \times (1233^4 - 1148^4)$$

$$\Rightarrow Q_1 = 3,0772640 \times 10^7 \text{ kcal.h}^{-1}$$

II.2.2-calcul la quantité de chaleur transmise par convection Q₂

La quantité de chaleur transmise par convection Q₂ est calculer par l'équation (Eq .12) [5] :

$$Q_2 = h \times S \times (T_{gcR} - T_{Stc}) \quad (\text{Eq .12})$$

Avec :

S : surface effective d'absorption des tubes catalytique en m² ;

h : coefficient de convection pure du film de fumée cote tube catalytique en

Kcal .h⁻¹.m⁻². °K⁻¹ ;

T_{gcR} : température des gaz de combustion à l'intérieur de la zone de radiation en °K ;

T_{Stc} : température de la surface du tube catalytique en °K ;

Pour calculer Q₂ il faut déterminer h:

$$h = [0,018 \times C_p \times (G_{\max}^{2/3}) \times T_{gR}^{0,3}] / D^{1/3} \quad (\text{Eq .13})$$

Avec :

C_p : chaleur massique moyenne de fumée kcal kg⁻¹°K⁻¹ ;

G_{max} : vitesse massique de la fumée à la section minimale de passage kg /h.m² ;

T : température moyenne de la fumée °K ;

D : diamètre extérieure du tube m ;

Pour déterminer G_{max}, on utilise la formule suivante :

$$G_{\max} = D_f / S_{\min} \quad (\text{Eq .14})$$

Avec :

D_f : débit des fumées en kg/h ;

S_{min} : section minimale de passage des fumées en m² ;

Afin de déterminer le débit des fumées, il faut déterminer d'abord le débit de gaz combustible et le débit de gaz de purge.

A- Les débits du gaz de combustion

Les résultats des débits du gaz de combustion du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Les débits du gaz de combustion

Composition	Y _i (%)	Débit (K mole/h)
Gaz naturel	50,1	474,611897
Gaz de purge	49,9	472,771487
Total	100	947,383384

-Pour déterminer le débit de gaz combustible, il faut utiliser les réactions de (II-1) -(II-6)

Les résultats de calcul des débits des réactifs et des produits du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.6 : Les débits des réactifs et des produits en Kmoles/h

Composition	Y _i (%)	D _i	D _{O₂}	D _{CO₂}	D _{H₂O}	D _{N₂}	D _{He}
CH ₄	83	393,928	787,856	393,928	787,856	/	/
C ₂ H ₆	7	33,223	116,280	66,446	99,668	/	/
N ₂	6	28,477	/	/	/	28,477	/
C ₃ H ₈	1,91	9,065	45,325	27,195	36,260	/	/
i-C ₄ H ₁₀	0,35	1,661	10,797	6,645	8,306	/	/
n-C ₄ H ₁₀	0,46	2,183	14,191	8,733	10,916	/	/
i-C ₅ H ₁₂	0,17	0,807	6,455	4,034	4,841	/	/
n-C ₅ H ₁₂	0,19	0,902	7,214	4,509	5,411	/	/
C ₆ H ₁₄	0,18	0,854	8,116	5,126	5,980	/	/
He	0,31	1,471	/	/	/	/	1,471
CO ₂	0,32	1,519	/	/	/	/	/
Ar	0,11	0,522	/	/	/	/	/
Total	100	474,619	996,234	516,615	959,238	28,477	1,471



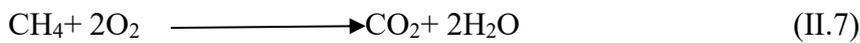
Pour déterminer le débit de gaz combustible, il faut utiliser les réactions de (II-7) -(II-8)

-Même démarche qu'on utilise pour de calcule le débit de gaz de purge on va, déterminer le débit de chacun composants (CO_2 , CO ..) sauf pour (O_2 et H_2).

Les résultats de calcul Les débits des réactifs et des produits du four 101B sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.7 : Les débits des réactifs et des produits en K moles/h

Composition	Y _i (%)	D _i	D _{O₂}	D _{CO₂}	D _{H₂O}	D _{N₂}	D _{Ar}
H ₂	64,3	303,992	151,996	/	303,992	/	/
N ₂	21,7	102,591	/	/	/	102,591	/
CH ₄	7,22	34,134	68,268	34,134	68,268	/	/
Ar	4,4	20,802	/	/	/	/	20,802
NH ₃	2,38	11,252	/	/	/	/	/
Total	100	472,771	220,264	34,134	372,260	102,591	20,802



Les résultats de calcul la composition des fumées et calcul de la chaleur spécifique moyenne Cp sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.8 : Les résultats de la composition des fumées et calcul de la chaleur spécifique moyenne Cp

Composition	D _i	M _i	Y _i (%)	M _i Y _i	C _p Kcal/K mole. °K	Y _i C _p
O ₂	121,650	31,999	4,49	1,4368	0,008	0,00035561
CO ₂	550,749	44,011	9,36	4,119	0,012	0,00111197
H ₂ O	1331,498	18,015	14,2	2,558	0,009	0,00130356
N ₂	5165,054	28,013	71,82	20,119	0,007	0,00537932
He	1,471	4,002	0,02	0,001	0,005	9,94210 ⁻⁷
Ar	20,802	39,948	0,11	0,044	0,005	5,449410 ⁻⁶
Total	7191,225	/	100	28,278	0,046	0,0081569

Calcul les débits de chaque composition de fumes :

$$D_{(\text{CO}_2) \text{ fumée}} = D_{(\text{CO}_2) \text{ Gcom}} + D_{(\text{CO}_2) \text{ Gpur}}$$

$$D_{(\text{CO}_2) \text{ fumée}} = 546,899 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(\text{H}_2\text{O}) \text{ fumée}} = D_{(\text{H}_2\text{O}) \text{ Gcom}} + D_{(\text{H}_2\text{O}) \text{ Gpur}}$$

$$D_{(\text{H}_2\text{O}) \text{ fumée}} = 1324,331 \text{ kmole/h}$$

$$D_{(Ar) \text{ fumée}} = D_{(Ar) \text{ Gcom}} + D_{(Ar) \text{ Gpur}}$$

$$D_{(Ar) \text{ fumée}} = 4,788 \text{ kmole/h}$$

$$D_{O_2} = D_{O_2 \text{ Gcom}} + D_{O_2 \text{ (Gpu)}}$$

$$\Rightarrow D_{O_2} = 1216,498338 \text{ kmole/h}$$

Sachant que O_2 représente 21% de la composition d'air :

$$D_{\text{air}} = (D_{O_2} \times 100) / 21$$

$$D_{\text{air}} = 5792,849229 \text{ kmole/h}$$

L'excès d'air utilisé étant de 10%

$$D_{(\text{air})T} = (1+0,1) \times D_{\text{air}}$$

$$D_{(\text{air})T} = 6372,134152 \text{ kmole/h}$$

Donc on aura :

$$\Rightarrow D_{(O_2) \text{ Air}} = 0,21 \times D_{(\text{air})T}$$

$$D_{(O_2) \text{ fumée}} = 1338,148172 \text{ kmol/h}$$

$$D_{O_2 \text{ fumée}} = D_{(O_2) T} - D_{O_2}$$

$$D_{O_2 \text{ fumée}} = 121,6498338 \text{ kmol/h}$$

$$D_{(N_2) \text{ Air}} = 0,79 \times D_{(\text{air})T}$$

$$D_{(N_2) \text{ Air}} = 5033,98598 \text{ kmol/h}$$

$$D_{(N_2) \text{ fumée}} = D_{(N_2) \text{ Gcom}} + D_{(N_2) \text{ Gpur}} + D_{(N_2) \text{ Air}}$$

$$D_{(N_2) \text{ fumée}} = 5165,054107 \text{ kmol/h}$$

$$\text{Donc : } D_f = 7191,22471 \text{ kmol/h}$$

$$D_f = D_f \times M$$

$$\Rightarrow D_f = 203353,4127 \text{ Kg /h}$$

$$\Rightarrow G_{\text{max}} = 21160,60486 \text{ kg /h.m}^2$$

-calcul de la chaleur spécifique moyenne des fumées

$$C_p = \sum Y_i \times C_{p_i} \quad (\text{Eq.15})$$

D'après les résultats du tableau :

$$\Rightarrow C_p = 8,1569 \times 10^{-3} \text{ kcal/kg } ^\circ\text{K}$$

$$\Rightarrow h = 2,073452708 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°K}$$

Sachant que : $S = 1080,0972 \text{ m}^2$, $T_{g1R} = 1233 \text{ °K}$, $T_{Stc} = 1148 \text{ °K}$ et $h = 2,073452708 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°K}$

Et la chaleur transmise par convection au tube catalytique Q_2 :

$$\Rightarrow Q_2 = 1,903600895 \times 10^5 \text{ kcal.h}^{-1}$$

II.2.3-calcul la quantité de chaleur libérée par les combustible Q_3

La quantité de chaleur libérée par les combustible Q_3 est calculer par l'équation (Eq .16) :

$$Q_3 = Q_{GCom} + Q_{GPur} \quad (\text{Eq .16})$$

Avec :

Q_{GCom} : quantité de chaleur libérée par le gaz combustible ;

Q_{GPur} : quantité de chaleur libérée par les gaz de purge ;

A-Pour calculer la quantité chaleur libérée par le gaz combustible on utilise la formule suivante :

$$Q_{GCom} = D_{GCom} \times Pc_{GCom} \quad (\text{Eq .17})$$

Avec :

Q_{GCom} : quantité de chaleur libérée par le gaz combustible ;

D_{GCom} : Débit du gaz naturel en k mole/h;

Pc_{GCom} : pouvoir calorifique du gaz naturel en kcal/kmole ;

Les résultats de calcul de pouvoir calorifique du gaz combustible Pc_{GCom} sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.9 : Les résultats de Calcul de pouvoir calorifique du gaz combustible Pc_{GCom}

Composition	Yi (%)	Pc i (kcal/kmole)	Yi *Pc i (kcal/kmole)
CH ₄	83	191290	158770,7
C ₂ H ₆	7	340530	23837,1
N ₂	6	/	/
C ₃ H ₈	1,91	487580	9312,778
i-C ₄ H ₁₀	0,35	632520	2213,82
n-C ₄ H ₁₀	0,46	634120	2916,952
i-C ₅ H ₁₂	0,17	780120	1326,204
n-C ₅ H ₁₂	0,19	782040	1485,876
C ₆ H ₁₄	0,18	928930	1672,074
He	0,31	/	/
CO ₂	0,32	/	/
Ar	0,11	/	/
Total	100	/	201535,504

$$Pc_{GCom} = 201535,504 \text{ kcal/kmole}$$

$$D_{GCom} = 474,611897 \text{ k mole/h}$$

$$\Rightarrow Q_{GCom} = 95651147,87 \text{ kcal/h}$$

B-Pour le calculer de la quantité de chaleur libérée par le gaz de purge on utilise (Eq .18):

$$Q_{GPur} = D_{GPur} \times Pc_{GPur} \quad (\text{Eq .18})$$

Avec :

Q_{GPur} : quantité de chaleur libérée par les gaz de purge en kcal/h ;

D_{GPur} : Débit de gaz de purge en K mole/h ;

Pc_{GPur} : pouvoir calorifique inferieur du gaz de purge en kcal/kmole ;

Les résultats de calcul du pouvoir calorifique inferieur du gaz de purge Pc_{GPU} Sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.10: Les résultats de calcul du pouvoir calorifique inférieur du gaz de purge

Pc GPU

Composition	Yi (%)	Pc i (kcal/kmole)	Yi *Pc i (kcal/kmole)
H ₂	64,3	57798	37164,114
N ₂	21,7	/	/
CH ₄	7,22	191290	13811,138
Ar	4,4	/	/
NH ₃	2,38	/	/
Total	100	/	50975,252

$$PCI_{GCom} = 50975,252 \text{ kcal/kmole}$$

$$D_{GPur} = 472,771487 \text{ kmole/h}$$

$$\Rightarrow Q_{GPur} = 24099645,69 \text{ kcal/h}$$

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

$$\Rightarrow Q_3 = 1,197507936 \times 10^8 \text{ Kcal / h}$$

II.2.4-calcul la quantité de chaleur consommée par la zone de convection Q_{COM}

$$Q_{COM} = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D + Q_E + Q_F \quad (\text{Eq.19})$$

Avec :

Q_{COM} : la quantité de chaleur consommée par la zone de convection en Kcal / h ;

Q_A : La quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de l'alimentation mixte (G. N+ Vapeur) en Kcal / h ;

Q_B : La quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de charge de la (air vapeur) en Kcal / h ;

Q_C : La quantité de chaleur absorbée par la surchauffeur chaude de la vapeur en Kcal / h ;

Q_D : La quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur d'eau d'alimentation de la chaudière en Kcal / h ;

Q_E : La quantité de chaleur absorbée par la surchauffeur froide de la vapeur en Kcal / h ;

Q_F : La quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de gaz naturel de combustion en Kcal / h ;

- Calcul la quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de l'alimentation mixte (G. N+ Vapeur) Q_A

$$Q_A = \dot{m}_A \times C_{pA} \times \Delta T \quad (\text{Eq .20})$$

Avec :

\dot{m}_A : Débit molaire de l'alimentation mixte en k mol /h ;

C_{pA} : Chaleur spécifique en Kcal/K mol. °K ;

T_S : Température de sortie de serpentin en °K ;

T_E : Température d'entrée de serpentin en °K ;

$\dot{m}=5209,08$ Kcal/K mol. °K

$T_S=524^\circ\text{K}$

$T_E=343^\circ\text{K}$

-Calcul la chaleur spécifique en Kcal/K mol. °K [6]

$$C_p = a + b T + c T^2 \quad (\text{Eq .21})$$

Avec : $a = \sum a_i \times y_i$ $b = \sum b_i \times y_i$ $c = \sum c_i \times y_i$

Les résultats de calcul la chaleur spécifique du mélange GN et H2O Sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.11 : Les résultats de calcul Chaleur spécifique du mélange GN et H2O

Composition	Yi (%)	ai × Yi	bi × Yi × (10 ⁻²)	ci × Yi × (10 ⁻⁵)
CH ₄	19,071	0,9058725	0,228852	0,057213
C ₂ H ₆	1,76	0,028864	0,072512	-0,026752
C ₃ H ₈	0,415	-0,003984	0,0301705	-0,015521
i-C ₄ H ₁₀	0,045	-0,000819	0,0045	-0,0024525
n-C ₄ H ₁₀	0,068	0,0006596	0,0060248	-0,002924
i-C ₅ H ₁₂	0,024	-0,0015432	0,0029136	-0,0016632
n-C ₅ H ₁₂	0,029	0,0004582	0,0030537	-0,0015254
C ₆ H ₁₄	0,015	0,0002355	0,001929	-0,0010065
He	0,036	0,0018	0,0014256	0,0047268
H ₂	1,057	0,0734615	-0,0483049	0,0915362
H ₂ O	75,94	5,73347	0,003402112	0,205038
CO ₂	0,009	0,0004797	0,0001197	-0,0000621
N ₂	1,525	0,1047675	-0,000305	0,0028975
Ar	0,006	/	/	/
TOTAL	100	6,8437223	0,306293112	0,3095048

Donc : $Q_A = \dot{m}_A \times \int C_{pA} \times dT$

$$Q_A = 5209,08 \times [6,8437223 T + 0,306293112 \times 10^{-2} T^2 + 0,3095048 \times 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow Q_A = 1,062539152 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

- Calcul la quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de charge de la (air vapeur)

Q_B

Les résultats donnés par l'unité regroupé dans le tableau (II-11)

Tableau II.12 : les données calculées par l'unité.

Débit (Kg/h)	35955,81	T (entrée)	264°C
Débit (K mol/h)	1241,38	T (sortie)	454°C
Mi (Kg/K mol)	28,9644	Yi (%)	1

$$Q_B = \dot{m}_B \times C_{pB} \times \Delta T \quad (\text{Eq.22})$$

Avec :

Q_B : La quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de charge de la (air vapeur)

\dot{m}_B : Débit massique de la (air vapeur) en kg /h ;

C_p : Chaleur spécifique en Kcal/Kg. °K ;

T_S : Température de sortie de serpentin en °K ;

T_E : Température d'entrée de serpentin en °K ;

$C_p=0,2635$ Kcal/Kg. °K

$$\Rightarrow Q_B = 1,800127628 \times 10^6 \text{ kcal/h}$$

- Calcul la quantité de chaleur absorbée par la surchauffeur chaude de la vapeur Q_C

$$Q_C = \dot{m}_C \times C_p \times \Delta T \quad (\text{Eq.23})$$

Avec :

Q_C : La quantité de chaleur absorbée par la surchauffeur chaude de la vapeur ;

\dot{m}_C : Débit massique chaude de la vapeur en kg /h ;

C_p : Chaleur spécifique en Kcal/Kg. °K ;

T_S : Température de sortie de serpentin en °K ;

T_E : Température d'entrée de serpentin en °K ;

Les résultats donnés par l'unité regroupé dans le tableau (II-12)

Tableau II.13 : les données calculées par l'unité.

Débit (Kg/h)	26×10^4	T (entrée)	255
C_p (Kcal/Kg. °K)	0,71	T (sortie)	454

$$\Rightarrow Q_C = 3,6735400 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

- Calcul la quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur d'eau d'alimentation de la chaudière Q_D

$$Q_D = \dot{m}_D \times C_p \times \Delta T \quad (\text{Eq.24})$$

Avec :

Q_D : la quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur d'eau d'alimentation de la chaudière ;

\dot{m}_D : Débit massique d'eau d'alimentation de la chaudière en kg /h ;

C_p : Chaleur spécifique en Kcal/Kg. °K ;

T_S : Température de sortie de serpentin en °K ;

T_E : Température d'entrée de serpentin en °K ;

Les résultats donnés par l'unité regroupé dans le tableau (II-13)

Tableau II.14 : les données calculées par l'unité.

Débit (Kg/h)	264×10^3	T (entrée)	120
C_p (Kcal/Kg. °K)	0,89	T (sortie)	314

$$\Rightarrow Q_D = 4,5582240 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

- Calcul la quantité de chaleur absorbée par la surchauffeur froide de la vapeur Q_E

$$Q_E = \dot{m}_E \times C_{pE} \times \Delta T \quad (\text{Eq .25})$$

Avec :

Q_E : la quantité de chaleur absorbée par la surchauffeur froide de la vapeur ;

\dot{m}_E : Débit massique de froide de la vapeur en kg /h ;

C_{pE} : Chaleur spécifique en Kcal/Kg. °K ;

T_S : Température de sortie de serpentin en °K ;

T_E : Température d'entrée de serpentin en °K ;

Les résultats donnés par l'unité regroupé dans le tableau (II-14)

Tableau II.15: les données calculées par l'unité.

Débit (Kg/h)	26×10^4	T (entrée)	219
C_p (Kcal/Kg. °K)	1,23	T (sortie)	255

$$\Rightarrow Q_E = 1,1512800 \times 10^7 \text{ kcal/h}$$

- Calcul la quantité de chaleur absorbée par le préchauffeur de gaz naturel de combustion

Q_F

$$Q_F = \dot{m}_F \times C_{pF} \times \Delta T \quad (\text{Eq .26})$$

Avec :

\dot{m}_F : Débit molaire de gaz naturel de combustion en k mol /h ;

C_p : Chaleur spécifique en Kcal/K mol. °K ;

T_S : Température de sortie de serpentin en °K ;

T_E : Température d'entrée de serpentin en °K ;

$\dot{m}=5209,08$ Kcal/K mol. °K ;

$T_S=110^\circ\text{K}$

$T_E=20^\circ\text{K}$

-Calcul la chaleur spécifique en Kcal/K mol. °K

A partir de la relation (Eq.21)

Les résultats de calcul la chaleur spécifique du gaz combustible sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.16 : Calcul de la chaleur spécifique du gaz combustible

Composition	Yi (%)	$a_i \times y_i$	$b_i \times y_i \times (10^{-2})$	$c_i \times y_i \times (10^{-5})$
CH ₄	83	3,9425	0,996	0,249
C ₂ H ₆	7	0,1148	0,2884	-0,1064
N ₂	6	0,4122	-0,0012	0,0114
C ₃ H ₈	1,91	-0,018336	0,138857	-0,071434
i-C ₄ H ₁₀	0,35	-0,00637	0,035	-0,019075
n-C ₄ H ₁₀	0,46	0,004462	0,040756	-0,01978
i-C ₅ H ₁₂	0,17	-0,010931	0,020638	-0,011781
n-C ₅ H ₁₂	0,19	0,003002	0,020007	-0,009994
C ₆ H ₁₄	0,18	0,002826	0,023148	-0,012078
He	0,31	0,0155	0,012276	0,040703
CO ₂	0,32	0,017056	0,004256	-0,002208
Ar	0,11	/	/	/
Somme	100	4,476709	1,578138	0,048353

$$Q_F = \dot{m}_F \times \int C_p \times dT$$

$$Q_F = 5209,08 \times [6,8437223 T + 0,306293112 \times 10^{-2} T^2 + 0,3095048 \times 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Rightarrow Q_F = 10625391,52 \text{ kcal/h}$$

Alors la quantité de chaleur totale consommée par la zone de convection :

$$Q_{COM} = Q_A + Q_B + Q_C + Q_D + Q_E + Q_F$$

$$\Rightarrow Q_{\text{COM}} = 116881351 \text{ kcal/h}$$

II.2.5- calcul la quantité de chaleur libérée par la chaudière auxiliaire Q_4 :

Pour calculer le rendement, il est nécessaire de calculer la quantité de chaleur libre par le chaudière auxiliaire.

$$Q_4 = Q_a + Q_b \quad (\text{Eq.27})$$

Avec :

Q_a : la chaudière est alimentée par 5701,34 Kg/h de gaz combustible ;

Q_b : la chaleur finale dégagée par 1 Kg de gaz combustible = 10672,48 Kcal/Kg ;

$$\Rightarrow Q_4 = 60847437,1 \text{ Kcal/h}$$

Le rendement η % du four 101B est :

$$\Rightarrow \eta \% = 81,8636766 = 81,86$$

Tableau II.17 : Représentation les résultats du Rendement ($\eta\%$)

Rendement ($\eta\%$)	Design
Calculé	81,86
Donné par Fertial	85,00

D'après les résultats de ses tableaux on peut constater que le rendement design et réel est approximatif par ce que a chacun foi il y a un changement des tubes catalytique.

II.3-RECUPERATION DE GAZ DE PURGE

INTRODUCTION

Le gaz de purge recyclé se compose principalement d'hydrogène, de l'azote, de petites quantités de l'argon et du méthane. L'argon et le méthane sont des gaz inertes ce qui signifie qu'ils traversent le convertisseur de synthèse sans subir de modification chimique. Actuellement, on récupère le gaz de purge comme gaz combustible dans le four 101b, mais la production d'hydrogène étant très coûteuse, on a émis l'idée de recycler le gaz de purge pour former du méthane qui est finalement injecté dans le four 101B.

Dans cette partie, on utilise le logiciel « Aspen HYSYS » pour réaliser la simulation de recyclage du gaz de purge par la méthanisation.

L'objectif d'utiliser ce simulateur est d'obtenir des résultats proches du procédé réel afin de récupérer le gaz de purge qui est toujours jusqu'à maintenant n'est pas valoriser.

II.3.1- DEFINITION DE LA SIMULATION

La simulation est un outil pour étudier les résultats d'une action sur un élément sans réaliser une expérience réelle à travers d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires, il permet de réaliser de différents scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé.

II.3.2- GAZ DE PURGE

Le gaz de purge est formé par l'accumulation de méthane et d'argon présents dans le gaz de synthèse et l'excès d'azote provenant du fonctionnement par stœchiométrie du reformeur secondaire à des concentrations plus élevées dans la boucle de synthèse d'ammoniac, puis il est soutiré et dirigé vers le groupe frigorifique afin de maintenir la concentration de ce gaz à un certain niveau. Le tableau suivant représenté les compositions de gaz de purge :

Tableau II.18: Les compositions de gaz de purge

Les compositions	Yi (%)
H ₂	62,61
N ₂	23,17
CH ₄	7,74
Ar	4,09
NH ₃	2,39

II.3.3- METHANISATION

Le terme méthanisation s'applique aux réactions des oxydes de carbone (CO, CO₂) avec l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau. C'est en quelque sorte la réaction inverse de celle du reformage du méthane par la vapeur d'eau. [1]

Le méthanateur est un réacteur catalytique, conçu pour produire du méthane à partir de la réaction de l'hydrogène dans le gaz de purge et du dioxyde de carbone libéré du strippeur selon la réaction suivante :



II.3.4-ETUDE PAR SIMULATION AU MOYEN DE HYSYS

Pour que l'étude soit aussi précise que possible, nous avons procédé à une simulation au moyen du logiciel HYSYS, qui dépend des étapes suivantes :

- Entrez les composants ;
- Configuration ;
- La simulation ;

➤ Entrez les composants

Il faut définir la composition du gaz de purge entré et les composants utilisés aussi dans les autres courants : le méthane (CH₄), Le dioxyde de carbone (CO₂), l'hydrogène (H₂), l'azote (N₂), argon (Ar), ammoniac (NH₃) et l'eau (H₂O).

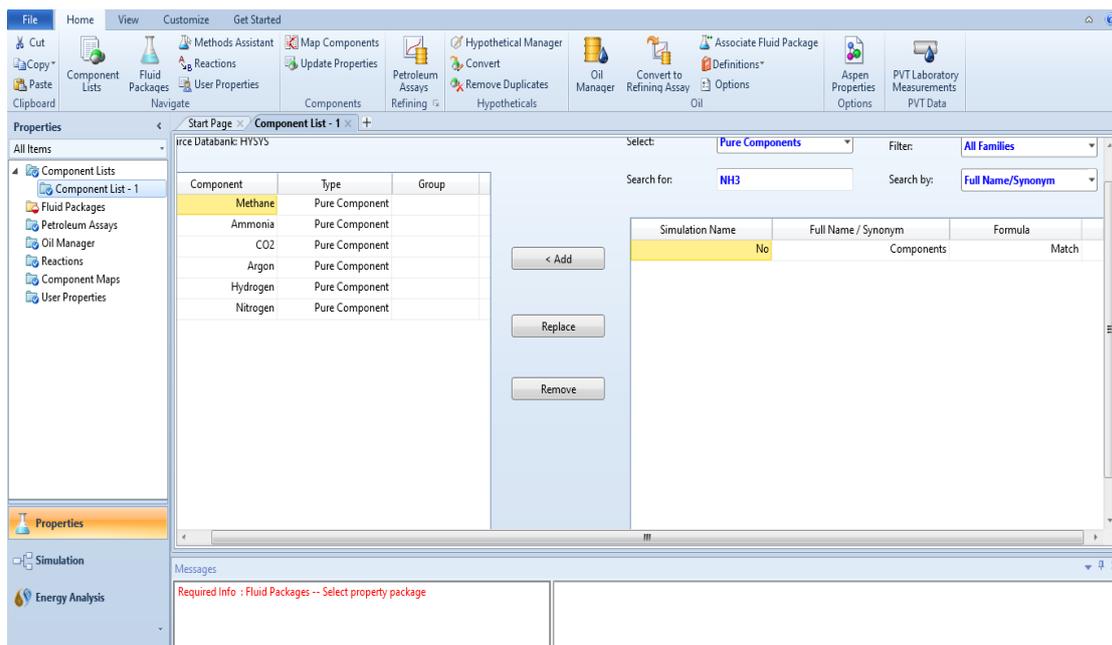


Figure II.2 : Liste des composants chimiques entrée pour la simulation

➤ Configuration

A-Choix du modèle thermodynamique « Fluid Package » :

Dans cette étape, le package Fluide (Peng Robinson), les ensembles de réactions et les composants de réaction sont sélectionnés.

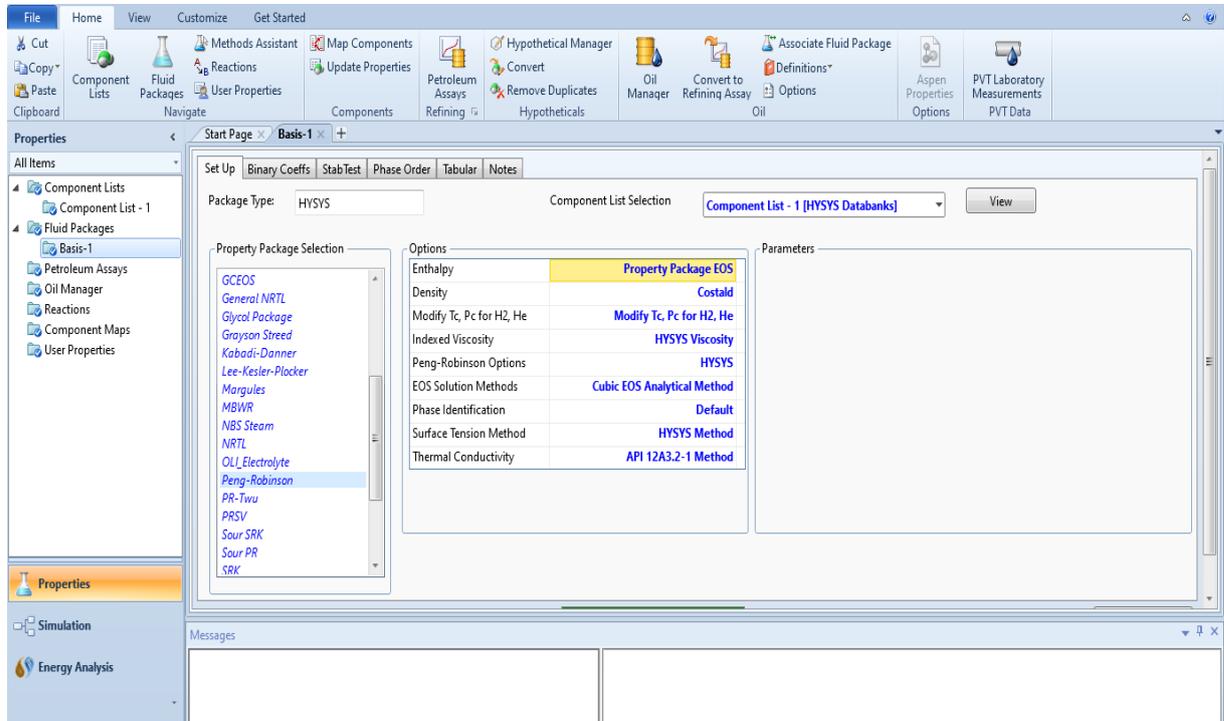
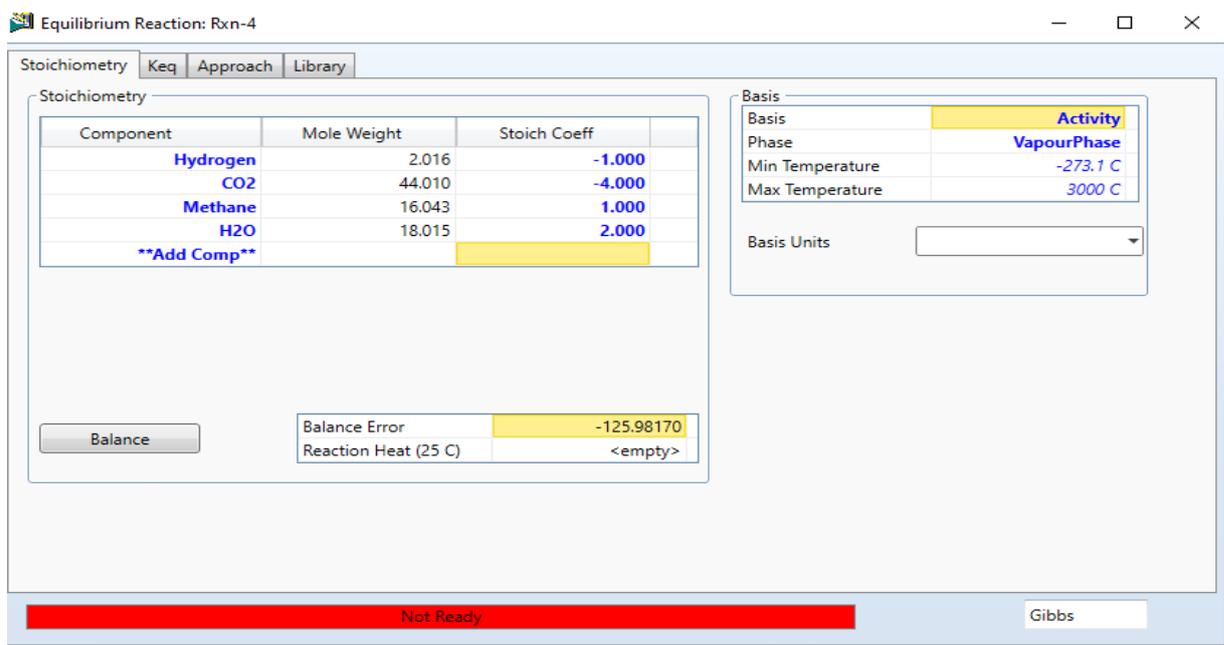
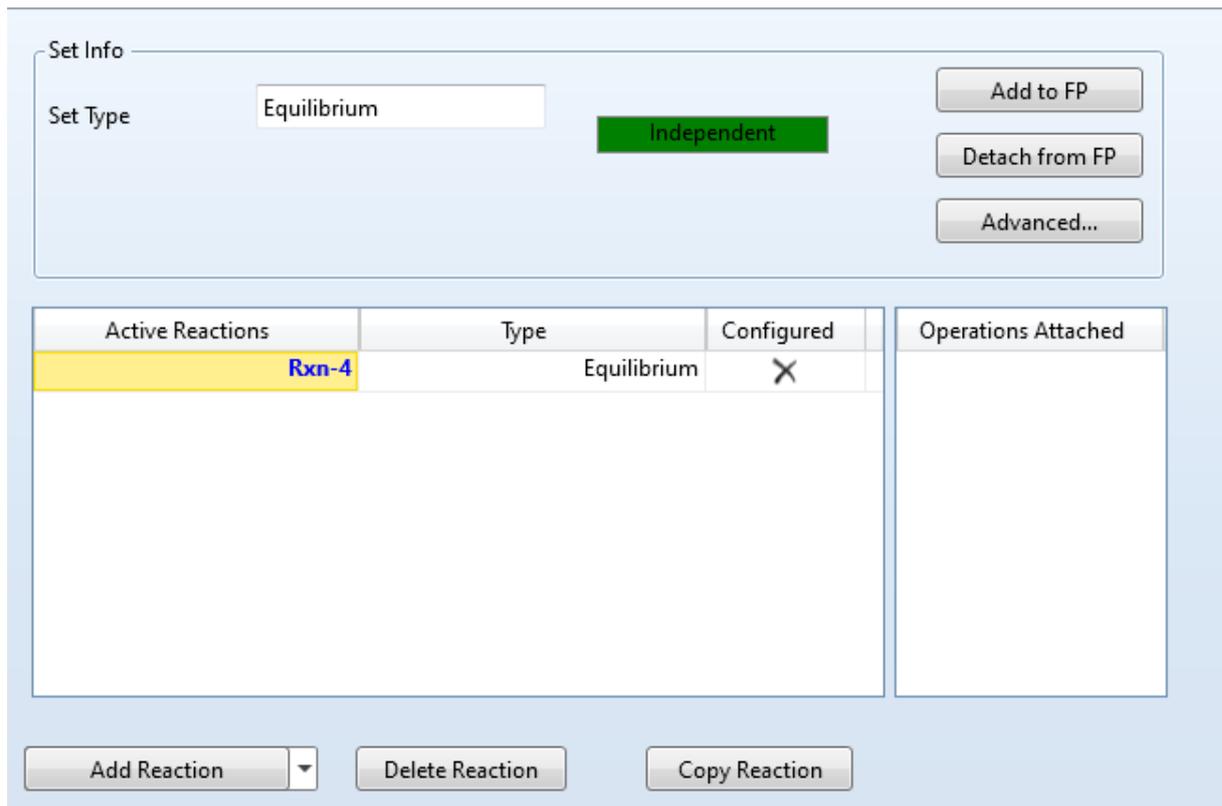


Figure II.3 : Choix l'équation de Peng Robinson.

B-Ajout des réactions



A- Etape1

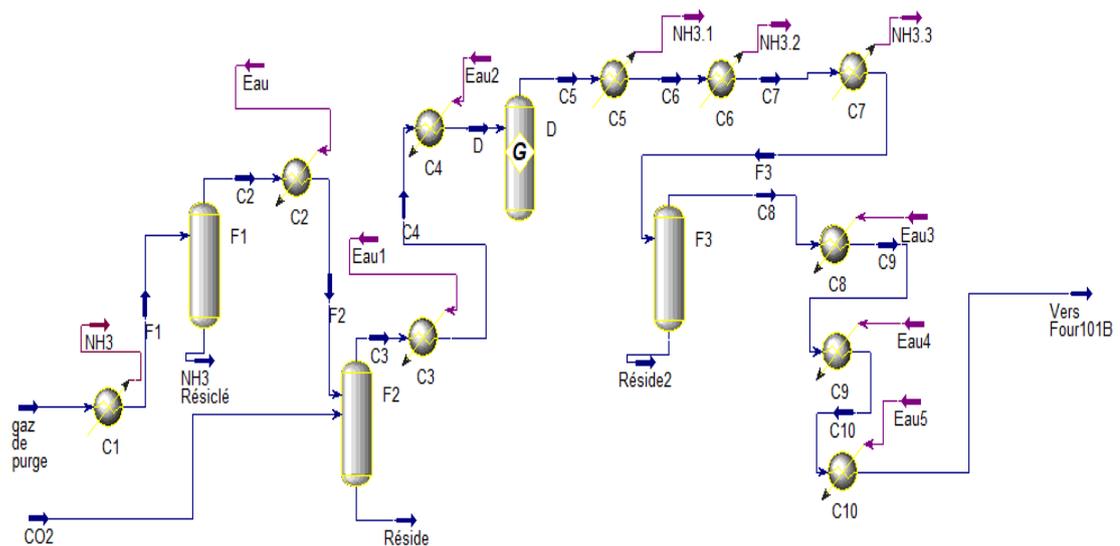


B- Etape2

FigureII.4 : Entrée la réaction chimique (A et B)

➤ La simulation

Le boîtier sera construit en régime permanent avec les unités clés suivantes :



FigureII.5 : Schéma méthanisation par simulation

Cette simulation a été proposée pour mettre en œuvre un schéma qui illustre la production du méthane à partir de du gaz de purge pour récupérer l'H₂ et du CO₂ qui a été rejeté par les deux strippeurs.

CONCLUSIONS

L'objectif principal dans cette étude est de calculer le rapport vapeur/carbone (V/C) à l'entrée du four de reformeur et le calcul du rendement du four de reforming primaire 101B dans l'unité de l'ammoniac et les comparer à celles des données du design.

Le rapport V/C à l'entrée du four du reforming primaire est un facteur important car son augmentation entraîne une diminution de la quantité du méthane non convertie en hydrogène et la formation du carbone par réactions secondaires dans le reformeur primaire car le dépôt du carbone dans le catalyseur peut provoquer le blocage des tubes catalytiques.

Le rendement réel calculé est de 81,86% est approximatif à celui trouvé par design qui est de 85%, ce qui reflète l'efficacité du four cela est dû au changement des tubes catalytiques. Effectivement, ce phénomène a été révélé depuis les 20 ans de service.

Nous avons proposé dans cette étude l'idée de la récupération du gaz de purge afin de produire du méthane à partir de ce gaz pour récupérer l' H_2 et du CO_2 qui a été rejeté par les deux strippeurs (102E_A, 102E_B) Cette simulation pour la production du méthane a été réalisée par le Logiciel par Aspen HYSYS. L'utilisation de ce logiciel nous a aidé à mieux comprendre le procédé et les équipements de la méthanisation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] : G. Mariguet, génie des procédés, Edition technique de l'ingénieur, (1988).
- [2] : H. Mefrouche, La synthèse d'ammoniac et la production d'hydrogène par vaporeformage, Mémoire de Master, Université 08 Mai 1945.Guelma, (2013).
- [3] : J. C. Dedeken, E. F. Devos, G. F Froment : Steam Reforming of Natural Gas. Intrinsic Kinetics , Diffusional Resistances and Reactor Design. Chemical Reaction Engineering. (1982).
- [4] : H. Ghodbane, H. Talhi, Etude de calcul de reforming primaire 101B, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar. Annaba, (2004).
- [5] : P. Wuthier, Raffinage et génie chimique, tome2,2ème Adition (1972).
- [6] : F. Bouabdallah, A. Youcef ouali, Prédiction de la chaleur spécifique en fonction de la température par la méthode de contribution de groupes avec interactions des fractions pétrolières, Mémoire de projet de fin d'études, École Nationale Polytechnique, (ENP 2019)
- [7] : N.Margossian ,Guide du Risque chimique ,Dunod (2002)

ANNEXE

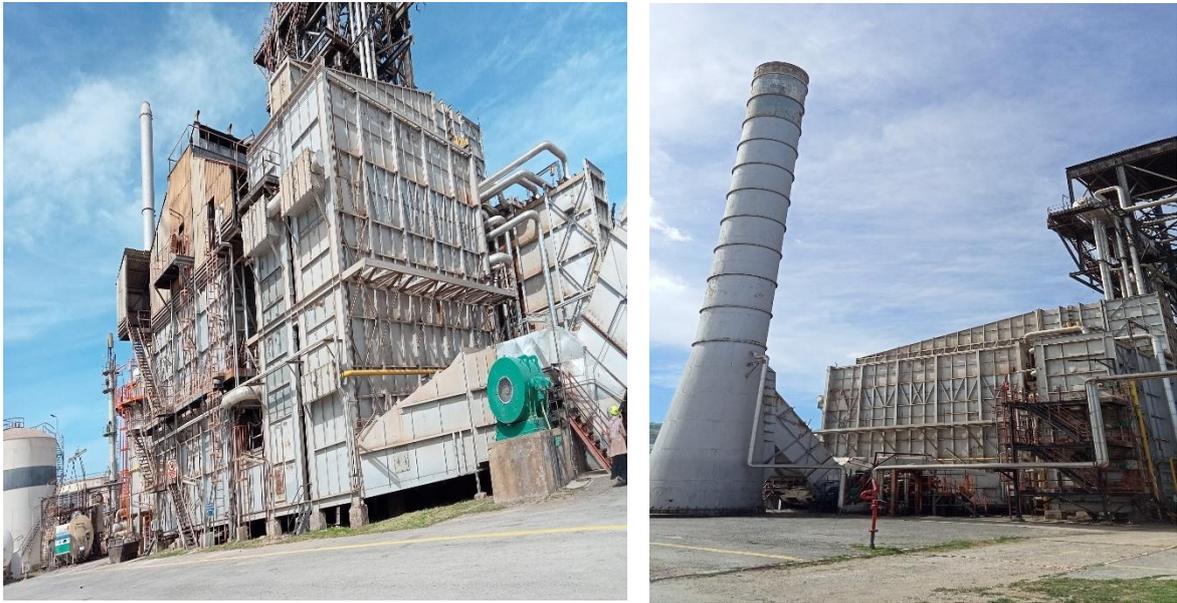


Figure01 : photo de four 101B

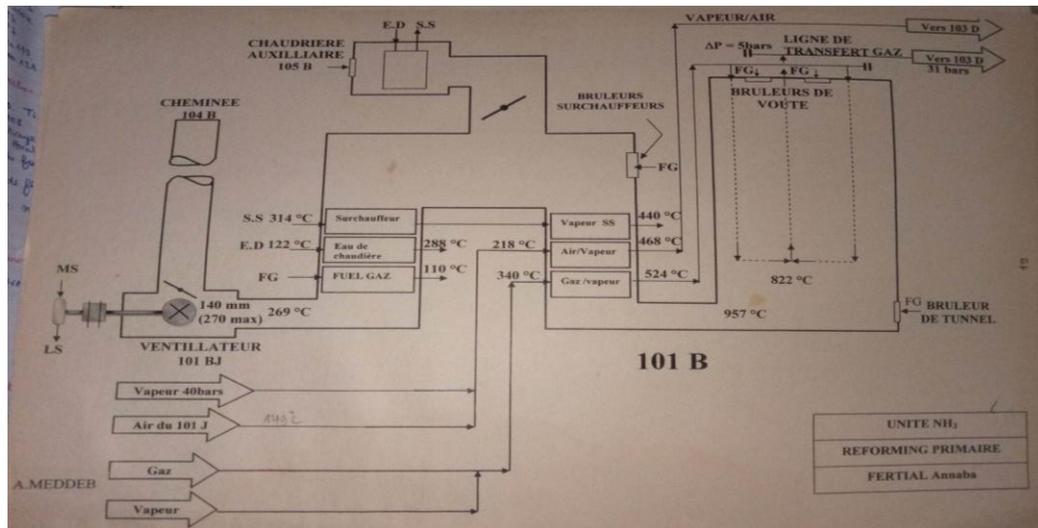


Figure02 : schéma de four 101B



Figure03 : Catalyseur NiO

CLIENT: SONATEACH
 EMPLACEMENT: ANNABA
 DATE: 15 MAI 75
 PROJET NO: 5142
 PAGE: 2
 EDITION: 3 17/04/76

CONDITIONS DE MARCHE DU FOUR

RENDIMENT TOTAL DU FOUR	140,870,000	KCAL/H
RENDIMENT GLOBAL - CALCULÉ	51.5	FOUR REST
DEGAGEMENT TOTAL DE CHALEUR NORMALE	166,080,000	KCAL/H
COMBUSTIBLE DE CALCUL (GAS NATUREL 1072) KCAL/KG	12,054	KG/H
TYPES DE COMBUSTIBLE	4 574	KG/H
REPLENEMENT UTILISÉ	5630	KCAL/KG
TEMPERATURE DU GAZ DE COMBUSTION A L'ENTREE DE LA SECTION CONVECTION	921	°C
TEMPERATURE DU GAZ DE COMBUSTION A LA SORTIE DU FOUR	303	°C
TEMPERATURE DE LA MATIERE	0	°C
REFRACTAIRE RAYONNANTE EXPOSEE	0	FOURCENTAGE
EXCES D'AIR DU FOUR	15	FOURCENTAGE
CAPACITE GLOBALE GARANTIE		FOURCENTAGE

CONDITIONS DE MARCHE DU SERPENTIN

SERPENTIN	REFORMER	MELANGEES	PRECHAUFFEE	SURCHAUFFEE
CAPACITE M ³ /H	24	24	24	24
TEMPERATURE A L'ENTREE DU SERPENTIN, °C	524	524 (3)	408 (8)	440 (10)
TEMPERATURE A LA SORTIE DU SERPENTIN, °C	35.54 (1)	36.71	32.72	108.35
PRESSION A L'ENTREE DU SERPENTIN, KG/CM ²	30.51 (1)	35.93	33.02	103.52
PRESSION A LA SORTIE DU SERPENTIN, KG/CM ²	100	100	100	100
RENDIMENT TOTAL DU SERPENTIN, KCAL/H	61,281,000	11,780,000	3,280,000	21,150,000
FOURCENTAGE VAPORISE	100	100	100	100
TAUX DE CRAQUAGE				

DOSSIER MECANIQUE DU SERPENTIN

SECTION SERPENTIN	REFORMER	MELANGEES	PRECHAUFFEE	SURCHAUFFEE
NO DE TUBES	378	9	48	15
DIAM. EXT. DES TUBES, INS.	4.5	5.125	5.563	2.975
MATERIAU DES TUBES	160	160	160	160
MATERIAU DE LA BOITE DE RETOUR	160	160	160	160
ESPACEMENT DES TUBES, MM	240	240	240	240
LONGUEUR GLOBALE DES TUBES, MM	1200	1200	1200	1200
SURFACE EXPOSEE, M ²	14,000	14,000	14,000	14,000
PERTE DE CHARGE KG/CM ²	5.05	0.18	0.7	3.0
VITESSE KG/S M ²	334	381	335	704
PRESSION D'EPREUVE HYDRO. KG/CM ²	102	93.5	80.3	178.5
PRESSION D'ESSAI COLRANT KG/CM ²	70	63.5	54.3	118.5

REMARQUES:

- (1) ALIMENTATION 21,837 kg/h à 371°C & VAPEUR 70,700 kg/h à 324°C
- (2) A LA SORTIE DE CALONNE MONTANTE (A LA SORTIE DE TUBE REMPLI DE CATALYSEUR)
- (3) BENT DE FRONT DE 218 DE DIAM. INT. X 078 DE HAUT. (4) 1000 INT. HAUT. 3 415 X 0.493 MESH CATALYSEUR 31-64 kg
- (5) VOLUME DU CATALYSEUR: 15.20 M³ DIMENSION: 64" X 64" X 30" HAUT. 5/8" X 1/8" BASE DU FOND (CATALYSEUR MAR 6)
- (6) TEMPERATURE DE CALCUL DU FLUIDE: 524°C (7) AER 44,753 kg/h à 204°C & VAPEUR 2900 kg/h à 324°C
- (8) TEMPERATURE DE CALCUL DU FLUIDE: 454°C (9) TEMP. DE CALCUL DU FLUIDE: 510°C

CLIENT: SONATEACH
 EMPLACEMENT: ANNABA
 DATE: 4 OCTOBRE 75
 PROJET NO: 5142
 PAGE: 3
 EDITION: 3 17/04/76

CONDITIONS DE MARCHE DU FOUR

RENDIMENT TOTAL DU FOUR		KCAL/H
RENDIMENT GLOBAL - CALCULÉ		FOUR REST
DEGAGEMENT TOTAL DE CHALEUR NORMALE		KCAL/H
COMBUSTIBLE DE CALCUL		KG/H
TYPES DE COMBUSTIBLE		KG/H
REPLENEMENT UTILISÉ		KCAL/KG
TEMPERATURE DU GAZ DE COMBUSTION A L'ENTREE DE LA SECTION CONVECTION		°C
TEMPERATURE DU GAZ DE COMBUSTION A LA SORTIE DU FOUR		°C
TEMPERATURE DE LA MATIERE		°C
REFRACTAIRE RAYONNANTE EXPOSEE		FOURCENTAGE
EXCES D'AIR DU FOUR		FOURCENTAGE
CAPACITE GLOBALE GARANTIE		FOURCENTAGE

CONDITIONS DE MARCHE DU SERPENTIN

SERPENTIN	REFORMER	MELANGEES	PRECHAUFFEE	SURCHAUFFEE
CAPACITE M ³ /H	24	24	24	24
TEMPERATURE A L'ENTREE DU SERPENTIN, °C	524	524 (3)	408 (8)	440 (10)
TEMPERATURE A LA SORTIE DU SERPENTIN, °C	35.54 (1)	36.71	32.72	108.35
PRESSION A L'ENTREE DU SERPENTIN, KG/CM ²	30.51 (1)	35.93	33.02	103.52
PRESSION A LA SORTIE DU SERPENTIN, KG/CM ²	100	100	100	100
RENDIMENT TOTAL DU SERPENTIN, KCAL/H	61,281,000	11,780,000	3,280,000	21,150,000
FOURCENTAGE VAPORISE	100	100	100	100
TAUX DE CRAQUAGE				

DOSSIER MECANIQUE DU SERPENTIN

SECTION SERPENTIN	REFORMER	MELANGEES	PRECHAUFFEE	SURCHAUFFEE
NO DE TUBES	378	9	48	15
DIAM. EXT. DES TUBES, INS.	4.5	5.125	5.563	2.975
MATERIAU DES TUBES	160	160	160	160
MATERIAU DE LA BOITE DE RETOUR	160	160	160	160
ESPACEMENT DES TUBES, MM	240	240	240	240
LONGUEUR GLOBALE DES TUBES, MM	1200	1200	1200	1200
SURFACE EXPOSEE, M ²	14,000	14,000	14,000	14,000
PERTE DE CHARGE KG/CM ²	5.05	0.18	0.7	3.0
VITESSE KG/S M ²	334	381	335	704
PRESSION D'EPREUVE HYDRO. KG/CM ²	102	93.5	80.3	178.5
PRESSION D'ESSAI COLRANT KG/CM ²	70	63.5	54.3	118.5

REMARQUES:

- (1) ALIMENTATION 21,837 kg/h à 371°C & VAPEUR 70,700 kg/h à 324°C
- (2) A LA SORTIE DE CALONNE MONTANTE (A LA SORTIE DE TUBE REMPLI DE CATALYSEUR)
- (3) BENT DE FRONT DE 218 DE DIAM. INT. X 078 DE HAUT. (4) 1000 INT. HAUT. 3 415 X 0.493 MESH CATALYSEUR 31-64 kg
- (5) VOLUME DU CATALYSEUR: 15.20 M³ DIMENSION: 64" X 64" X 30" HAUT. 5/8" X 1/8" BASE DU FOND (CATALYSEUR MAR 6)
- (6) TEMPERATURE DE CALCUL DU FLUIDE: 524°C (7) AER 44,753 kg/h à 204°C & VAPEUR 2900 kg/h à 324°C
- (8) TEMPERATURE DE CALCUL DU FLUIDE: 454°C (9) TEMP. DE CALCUL DU FLUIDE: 510°C

Figure04 : les donne de four 101B

The figure shows two pages from a technical report. The left page is titled 'BILAN MATIERES' and the right page is titled 'BILAN MATIERES'. Both tables show composition in mole sec and flow rates in Nm³/h and kg/h for various components like H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, i-C₅H₁₂, n-C₅H₁₂, C₆H₁₄, He, and H₂O.

Figure05 : photo de livre volume2

Tableau01 : pouvoir calorifique de chaque composant

Composition	Pc i kcal/kmole
CH4	191290
C2H6	340530
N2	/
C3H8	487580
i-C4H10	632520
n-C4H10	634120
i-C5H12	780120
n-C5H12	782040
C6H14	928930
He	/
CO2	/
Ar	/
H2	57798
NH3	/

Tableau02 : les constantes de Cp

Composition	ai	bi	ci
CH4	4,75	1,2	0,3
C2H6	1,64	4,12	-1,52
N2	6,87	-0,02	0,19
C3H8	-0,96	7,27	-3,74
i-C4H10	-1,82	10	-5,45
n-C4H10	0,97	8,86	-4,3
i-C5H12	-6,43	12,14	-6,93
n-C5H12	1,58	10,53	-5,26
C6H14	1,57	12,86	-6,71
He	5	3,96	13,13
CO2	5,33	1,33	-0,69
Ar	/	/	/

Tableau 03 : les étapes d'allumage

Etapes	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
<u>Etape 1</u>			3-18					3-18		
<u>Etape 2</u>		8		13	5	16	13		8	
<u>Etape 3</u>	05-16	13	05-16	08	07-12	09-14	02-19	05-16	13	05-16
<u>Etape 4</u>	09-12	02-19	09-12	02-19	03-16	05-18	06-15	09-12	02-19	09-12
<u>Etape 5</u>	07-14	06-15	01-20	05-15	18	03	08-18	01-20	06-15	07-14
<u>Etape 6</u>	03-18	04-17	07-14	03-09	09-14	07-12	04-17	07-14	04-17	03-18
<u>Etape 7</u>	06-15	05-16	04-17	04-17	01-20	01-20	03-12	04-17	05-16	06-15
<u>Etape 8</u>	02-19	09-12	08-13	06-16	08-13	06-15	05-16	08-13	09-12	02-19
<u>Etape 9</u>	08-17	01-20	02-19	01-20	04-17	02-19	01-20	02-19	01-20	08-17
<u>Etape 10</u>	01-20	07-14	06-15	07-14	02-19	04-17	07-14	06-15	07-14	01-20
<u>Etape 11</u>	04-13	03-18	****	12-18	06-15	08-13	09	****	03-18	04-13
<u>Etape 12</u>	10-11	10-11	10-11	10-11	10-11	10-11	10-11	10-11	10-11	10-11

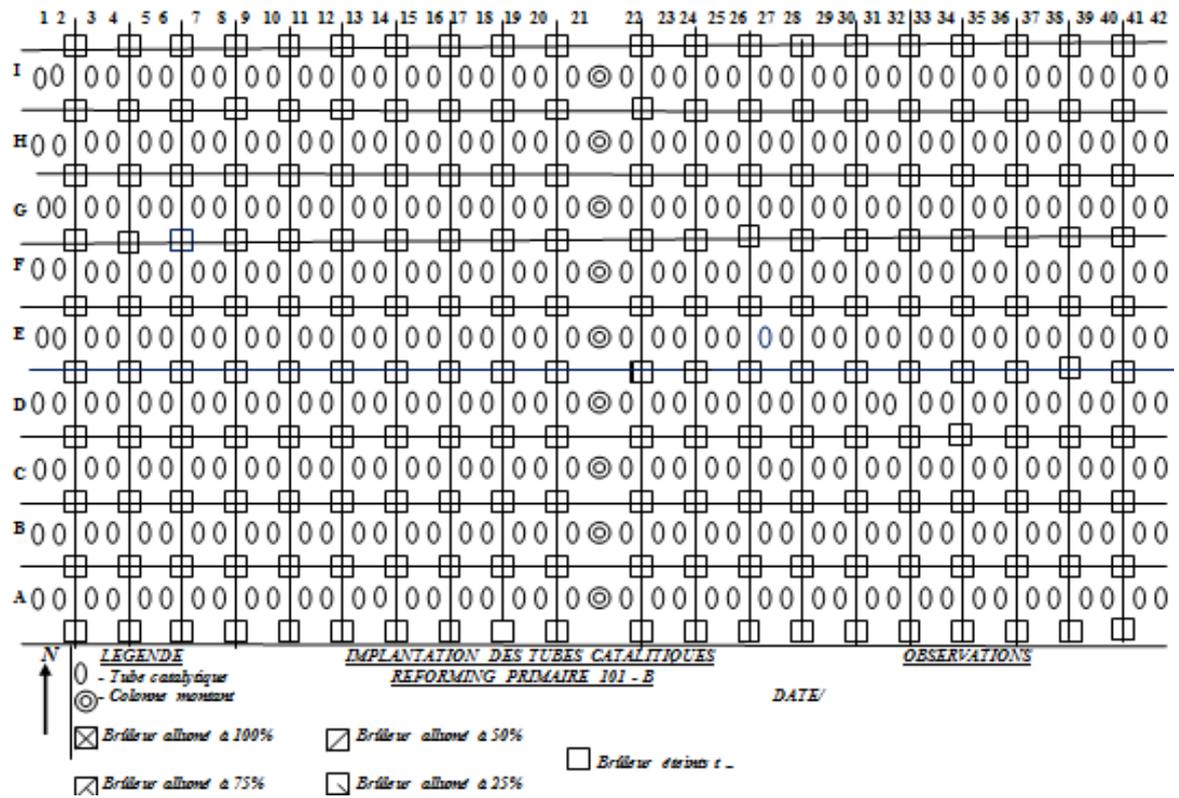


Figure 06 : le schéma d'allumage