

**UNIVERSITE KASDI-MERBAH OUARGLA**  
**FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**



**MEMOIRE**

**PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**MASTER ACADEMIQUE**

**DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES.**

**FILIERE : INDUSTRIES PETROCHIMIQUES.**

**SPECIALITE : GENIE DU RAFFINAGE**

**PRESENTE PAR :**

**BOUCHAREB ABDESSALAM**

**Thème :**

**VERIFICATION DES**  
**PERFORMANCES DU FOUR DE**  
**VAPOREFORMAGE (UNITE**  
**METHANOL D'ARZEW)**

**SOUTENU PUBLIQUEMENT LE : 06/07/2019 DEVANT LE JURY COMPOSE DE :**

<b>MR. BACHA OUSSAMA</b>	<b>MCB</b>	<b>PRESIDENT</b>	<b>UKM OUARGLA.</b>
<b>MR. LATI MOUKHTAR</b>	<b>MAA</b>	<b>EXAMINATEUR</b>	<b>UKM OUARGLA.</b>
<b>MR. TABCHOUCHE AHMED</b>	<b>MAA</b>	<b>RAPPORTEUR</b>	<b>UKM OUARGLA.</b>

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2018-2019**

---

## *Dédicaces*

---

**A mes parents, ma chère femme, mes enfants, mes frères & sœurs, et toutes mes familles respectives**

**A mes amis et à tous ceux qui me sont chers, Je leurs dédie ce modeste travail.**

*Abdessalam*

---

## *Remerciements*

---

Ma gratitude et mes sincères remerciements vont tout d'abord, à Monsieur TABCHOUCHE Ahmad, mon promoteur, pour sa constante disponibilité, ses judicieux conseils et ses précieuses orientations qui m'ont constamment accompagnées et éclairées.

Mes remerciements vont aussi à mon encadreur, Mr BENYOUB Abdelkader, et à toute son équipe du département production du CP1Z.

Je tien à remercier le personnel du complexe CP1Z d'Arzew, particulièrement Mr BOURICHA Aoued et toute son équipe qui m'ont accueillis dans leur service.

## Résumé

Ce travail porte sur l'établissement d'un bilan thermique complet du four de steam reforming de l'unité méthanol au complexe CP1Z d'Arzew. Il sera montré que le rendement thermique actuel du four est inférieur au rendement du design défini par le constructeur Humphrey & Glasgow.

Cette chute du rendement est affectée en partie au dépôt de coke qui est localisé au niveau de la zone de radiation contenant le catalyseur à base de nickel.

Le travail portera également sur l'amélioration de la préchauffe de la charge, composée essentiellement de vapeur d'eau et de gaz naturel, jusqu'à une température de 460°C afin d'éviter au mieux la formation des dépôts de coke

### Mots clefs

Steam reforming du méthane, four pétrochimique, production d'hydrogène, dépôt de coke.

### Summary

This work concerns the establishment of a complete thermal balance of the steam reforming furnace of the methanol unit at the Arzew CP1Z complex. It will be shown that the current thermal efficiency of the furnace is lower than the design efficiency defined by the manufacturer Humphrey & Glasgow.

This drop in yield is affected in part by the coke deposition which is located at the radiation zone containing the nickel-based catalyst.

The work will also focus on improving the preheating of the feed, consisting mainly of water vapor and natural gas, to a temperature of 460 ° C in order to avoid the formation of coke deposits.

### Keywords

Steam reforming methane, petrochemical furnace, hydrogen production, coke deposition,

### ملخص

يتعلق هذا العمل بإنشاء توازن حراري كامل لفرن إصلاح البخار لوحدّة الميثانول في مجمع Arzew CP1Z. سيظهر أن الكفاءة الحرارية الحالية للفرن أقل من كفاءة التصميم المحددة من قبل الشركة المصنعة Humphrey & Glasgow. يتأثر هذا الانخفاض في الغلة جزئيًا بترسب فحم الكوك الموجود في منطقة الإشعاع التي تحتوي على المحفز القائم على النيكل.

وسيركز العمل أيضًا على تحسين التسخين المسبق للأعلاف، التي تتكون أساسًا من بخار الماء والغاز الطبيعي، إلى درجة حرارة 460 درجة مئوية لتجنب تشكيل رواسب فحم الكوك.

### كلمات دلالية

البخار إصلاح الميثان، فرن البتروكيماويات، وإنتاج الهيدروجين، وترسب فحم الكوك.

## Liste des abréviations

GN	: Gaz naturel
GP	: Gaz de purge
GF	: Gaz de flash
$\Delta P$	: Perte de charge (bar)
$Q_L$	: Quantité de chaleur totale libérée par le four (Kcal/hr)
$Q_{L(F201)}$	: Quantité de chaleur libérée par les bruleurs principaux (Kcal/hr)
$Q_{L(AUX)}$	: Quantité de chaleur libérée par les bruleurs auxiliaires (Kcal/hr)
$Y_i$	: fraction molaire du composé i
$PCI_{moy}$	: pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (Kcal/Kmol)
$PCI_i$	: pouvoir calorifique inférieur d'un composé (Kcal/Kmol)
$m_{GN}$	: débit molaire du gaz naturel (Kmol/hr)
$m_{GP}$	: débit molaire du fuel gas (Kmol/hr)
$m_{O_2}$	: Débit d'oxygène dans les fumées (Kmol/hr)
$m_{CO_2}$	: Débit de dioxyde de carbone dans les fumées (Kmol/hr)
$m_{N_2}$	: Débit d'azote dans les fumées (Kmol/hr)
$m_{H_2O}$	: débit de vapeur d'eau dans les fumées (Kmol/hr)
$m_{AIR}$	: débit d'air nécessaire a la combustion (Kmol/hr) $Q_1$
	: quantité de chaleur des réactifs (Kcal/hr)
$Q_2$	: quantité de chaleur des produits de réaction (Kcal/hr)
$Q_S$	: quantité de chaleur sensible (Kcal/hr)
$Q_{ZR}$	: quantité de chaleur absorbée dans la zone radiation (Kcal/hr)
$Q_R$	: quantité de chaleur absorbée par la réaction (Kcal/hr)
$Q_S$	: quantité de chaleur sensible des produits (Kcal/hr)
$C_p$	: la chaleur spécifique molaire à pression constante (Kcal/Kmol.°C)
$\Delta H_f^\circ$	: enthalpie standard de formation (Kcal/Kmol)
$\eta$	: rendement thermique du four (en %)
$\mu$	: viscosité dynamique (centipoise)
$\lambda$	: conductivité thermique (W/m.°K)
$M_w$	: masse molaire moyenne (Kg/Kmol)
$D$	: diamètre extérieur d'un tube (mm)
$A$	: surface d'échange (m)
$U_p$	: coefficient global d'échange (kcal/h.m <sup>2</sup> .°C)
$DTLM_{cc}$	: différence de température logarithmique moyenne à contre-courant

$h_g$  : Coefficient de transfert coté gaz process (Kcal/h.m<sup>2</sup>.°C)

$h_f$  : Coefficient de transfert des gaz de combustion (coté fumées) (Kcal/h.m<sup>2</sup>.°C)

## *Liste des tableaux*

Tableau IV.1 : Evolution de la température de peau des tubes en fonction du temps.....	33
Tableau IV.2 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps.....	35
Tableau IV.3 : Débit et composition de chaque combustible.....	39
Tableau IV.4: PCI moyen du fuel gas.....	40
Tableau IV.5: PCI moyen du gaz naturel.....	41
Tableau IV.6 : Débits des réactifs et des produits de combustion du fuel gas.....	42
Tableau IV.7: Composition des fumées émanant des bruleurs principaux.....	44
Tableau IV.8: Débits des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel.....	44
Tableau IV.9: Composition des fumées totale (bruleurs principaux + bruleurs auxiliaires)...	45
Tableau IV.10: Composition de la charge de steam reforming.....	47
Tableau IV.11 : Résultats des calculs de la chaleur des réactifs.....	47
Tableau IV.12 : Résultats des calculs de la chaleur des produits.....	48
Tableau IV.13 : Résultats des calculs de la chaleur sensible.....	49
Tableau IV.14 : Tableau IV.14: Récapitulatif des chaleurs échangées au niveau du four.....	52
Tableau V.1 : données du gaz de process.....	53

## *Liste des figures*

Figure.I.1 : schéma de la section 100.....	7
Figure.I.2 : schéma de la section 200.....	9
Figure.I.3 : schéma de la section 300.....	11
Figure.I.4 : schéma de la section 400.....	13
Figure.I.5 : schéma de la section 500.....	15
Figure.I.6 : schéma de la section 600.....	18
Figure II.5 : Formation, transformation du carbone sur le nickel.....	24
Figure III.1 : Fours à brûleurs en voûte.....	26
Figure III.2 : Fours à brûleurs latéraux.....	27
Figure III.3 : Fours à brûleurs en sole.....	27
Figure III.4 : Four de reforming.....	31
Figure IV.1 : zones des tubes du four de steam reforming touchées par le dépôt de coke.....	32
Figure IV.2. : Evolution de la température de peau durant un cycle de fonctionnement du catalyseur.....	34
Figure IV.3 : Schéma des zones mesurées par pyrométrie infrarouge en zone de radiation...	34
Figure IV.4 Evolution de la perte de charge durant la période entre mars 2007 et mars 2010.....	36
Figure IV.5 : Echantillon de catalyseur neuf (à gauche) et de catalyseur désactivé (à droite)...	37
Figure V.1 : Schéma de la modification proposée.....	55

---

## *Liste des annexes*

---

Annexe A : Enthalpies molaires des composés

Annexe B : Chaleurs spécifiques molaires à pression constante des composés

Annexe C : Fiche technique de l'économiseur

Annexe D : Chaleur spécifique des gaz

---



# Table des matières

Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des annexes	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Présentation du complexe CP1Z.....</b>	<b>3</b>
I.1. L'entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques.....	3
I.2. Missions principales du complexe CP1Z.....	3
I.3. Complexe Méthanol et résines synthétiques d'Arzew.....	3
I.4. Description générale des activités du complexe CP1/Z.....	4
I.5. Description du process de fabrication du méthanol.....	5
I.5.1. Désulfuration de la charge d'alimentation (Section 100).....	6
I.5.2. Four de Steam reforming (Section 200).....	8
I.5.2.1. Mélange vapeur d'eau / gaz naturel.....	8
I.5.2.2. Four de reforming.....	8
I.5.3. Refroidissement du gaz de synthèse (Section 300).....	10
I.5.4. Compression du gaz de synthèse (Section 400).....	12
I.5.5. Boucle de synthèse (Section 500).....	14
I.5.6. Détente et stockage du méthanol brut.....	16
I.5.7. Distillation du méthanol brut (Section 600).....	16
I.5.7.1. Elimination des produits légers.....	16
I.5.7.2. Gaz de stripping.....	17
I.5.7.3. Elimination des produits lourds.....	17
<b>Chapitre II : Procédé de steam reforming du GN.....</b>	<b>19</b>
II.1 L'oxydation partielle.....	19
II.2 Le steam reforming.....	19
II.2.1 Steam reforming du méthane.....	19
II.2.1.1 Réactions mises en jeu.....	20
II.2.1.2 Les catalyseurs utilisés dans le steam reforming.....	20
II.2.1.3 Différents types de catalyseurs.....	21
II.2.2 Poisons des catalyseurs.....	22
II.2.2.1 Dépôt du carbone sur le catalyseur.....	23
II.2.2.2 Différentes formes de carbone et du coke.....	23
II.2.2.3 Réduction du dépôt de coke.....	25

<b>Chapitre III : Les fours de Steam reforming</b> .....	26
III.1. Fours à brûleurs en voûte.....	26
III.2. Fours à brûleurs latéraux.....	27
III.3. Fours à brûleurs en sole.....	27
III.4. Description du four de steam reforming de l'unité méthanol du CP1Z.....	28
III.4.1. Système de combustion.....	29
III.4.2. Systèmes de fumées.....	29
III.4.3. Zone de Convection.....	29
 <b>Chapitre IV : Bilan thermique du four de steam reforming</b> .....	 32
IV.1. Problématique.....	32
IV.1.1 Causes du dépôt de coke.....	32
IV.1.2 Localisation du dépôt de coke.....	32
IV.2. Conséquences du cokage sur la production.....	33
IV.2.1.2. Augmentation de la température de peau des tubes.....	33
IV.2.1.1. Augmentation de la perte de charge entre l'entrée et la sortie des tubes du four...	35
IV.2.1.3. Désactivation prématurée du catalyseur.....	36
IV.2.1.4. Surconsommation en gaz combustible en fin de cycle du catalyseur.....	37
IV.2.1.5. Pertes financières.....	37
IV.3. Détermination du rendement du four de steam reforming.....	38
Introduction.....	38
IV.3.1. Détermination de la chaleur libérée par le four.....	38
IV.3.1.1. La chaleur libérée par le four F201.....	39
IV.3.1.4. Détermination de la chaleur libérée par les brûleurs auxiliaires.....	40
IV.3.1.5. Calcul de la quantité de chaleur totale libérée par le four.....	41
IV.4. Détermination du débit des fumées sortie four.....	41
IV.4.1 Composition des fumées en sortie de la zone de radiation.....	41
IV.4.1.4. La composition des fumées des brûleurs auxiliaires.....	44
IV.4.1.5. La composition des fumées totale (brûleurs principaux + brûleurs auxiliaires)....	45
IV.5 Détermination de la chaleur absorbée en zone de radiation.....	45
IV.5.1 Méthode de calculs.....	45
IV.5.2 Détermination de la quantité de chaleur absorbée en zone de radiation.....	46
IV.5.2.1. Détermination de la quantité de chaleur absorbée par la réaction.....	46
IV.5.2.2 Détermination de la quantité de chaleur des réactifs.....	46
IV.5.2.3 Détermination de la quantité de chaleur des produits.....	58
IV.5.3. Détermination de la quantité de chaleur sensible des produits.....	49
IV.6 Calcul de la quantité de chaleur absorbée au niveau de la zone de convection.....	50
IV.6.1 Quantité de chaleur absorbée par le F205 (chaudière à circulation naturelle).....	50
IV.6.2 Quantité de chaleur absorbée par le F204 (Réchauffeur de GN).....	50
IV.6.3 Quantité de chaleur consommée par le F206 (Réchauffeur d'eau vers F208).....	50
IV.6.4 Quantité de chaleur absorbée par le F203 (Surchauffeur de vapeur HP).....	51
IV.7 Calcul du rendement thermique de four.....	51

IV.8 Résultats et interprétations.....	52
<b>Chapitre V : Etude de la faisabilité du remplacement de la section économiseur F207 par une section de surchauffe de la charge du steam reforming.....</b>	<b>53</b>
V.1 Données de l'étude.....	53
V.1.1 Données du gaz process.....	53
V.1.2 Données des fumées.....	53
V.1.3 Données de l'économiseur.....	54
V.2. Description de la modification proposée.....	54
V.2.1 Schéma de l'économiseur du four et modification proposée.....	55
V.3. Calcul de la chaleur absorbé par l'économiseur F207.....	56
V.3.1 Détermination de la température de sortie des fumées.....	56
V.4 Vérification de la surface d'échange pour la surchauffe de la charge Gaz- Vapeur.....	56
IV.4.1 Calcul de DTLMcc.....	57
V.4.2. Détermination du coefficient global d'échange.....	57
V.4.2.1. Calcul du coefficient de transfert coté gaz process hg (fluide froid).....	57
V.4.2.2. Calcul du coefficient de transfert coté fumées hg (fluide chaud).....	58
V.4.3. Calcul du coefficient global d'échange.....	60
V.4.4 Calcul de la surface d'échange.....	60
Conclusion.....	60
Conclusion générale et recommandations.....	61

Bibliographie

Annexes

## Introduction générale

Le procédé de steam reforming du gaz naturel est utilisé pour fabriquer du gaz de synthèse, qui est essentiellement composé de monoxyde de carbone, d'anhydride carbonique et d'hydrogène.

Ces produits ne s'obtiennent qu'à haute température, on utilise alors des fours pétrochimiques qui génèrent de grandes quantités de chaleur nécessaire à la réaction de synthèse. Cependant, le chauffage de la charge –composée de gaz naturel et de vapeur d'eau– engendre des réactions indésirables et qui conduisent à la formation de dépôts de carbone connus sous le nom de Coke. Ces dépôts engendrent certains problèmes d'exploitation des fours de steam reforming, notamment :

- Une perte de charge importante et supérieure à la perte de charge tolérée
- Une surchauffe au niveau de la peau des tubes.
- Une désactivation prématurée du catalyseur de steam reforming.
- Une surconsommation de fuel gaz pour arriver au taux de conversion désiré.

Au cours de notre stage pratique au niveau de l'unité méthanol CP1Z d'Arzew, nous avons rencontré ce problème de dépôts de carbone. Il est provoqué par l'introduction des réactifs à une température favorable à la formation de ces dépôts, qui sont directement liés aux problèmes d'exploitation précédemment cités.

Le travail qui nous a été confié porte sur l'amélioration de la préchauffe de la charge afin de pouvoir la porter à une température de l'ordre de 500°C. Ceci a pour but de réduire les réactions de cokage sur la surface du catalyseur au niveau de la zone de radiation du four.

Pour cela, nous avons réparti notre travail comme suit :

- Une description du process de l'unité méthanol CP1Z d'Arzew
- Une description de la section Steam reforming
- Une partie théorique, portant sur :
  - Le procédé de steam reforming
  - Les différentes technologies des fours de steam reforming

- Une partie calculs, portant sur :
  - Le suivi des paramètres de marche durant un cycle d'exploitation du catalyseur.
  - L'étude des performances du four et la détermination de son rendement thermique
  - Une seconde partie consacrée sur l'étude de la faisabilité de l'amélioration de la préchauffe en utilisant les économiseurs existants (F207).
- Une conclusion et des recommandations.

# Chapitre I : Présentation du complexe CP1Z

## I.1. Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques.

Issue de la structuration de Sonatrach, l'entreprise nationale de la pétrochimie fût créée par décret n°84\_257 du 1<sup>er</sup> septembre 1984 modifiant le décret n°83\_410 du 6 août 1983 portant auparavant création de l'entreprise nationale de la pétrochimie Ex. ENIP, dont la mission devait être la prise en charge des activités pétrochimiques et phytosanitaires.

## I.2. Missions principales du complexe CP1Z.

Le complexe a pour mission la prise en charge de toutes les opérations de transformation chimiques des hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi que de leurs dérivés pour la production de produits pétrochimiques de base et des produits finis destinés au marché national et à l'exportation , notamment les matières premières pour l'industrie chimique et pharmaceutique telles que :

- Les matières thermoplastiques/thermodurcissables.
- Les élastomères.
- Les fibres synthétiques.

## I.3. Complexe Méthanol et résines synthétiques d'Arzew.

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et du développement de l'économie nationale, la société nationale Sonatrach et la société italienne SIR donnèrent naissance en 1969 à la société mixte ALMER dont le premier projet est le complexe méthanol et résines synthétiques d'Arzew.

L'objectif de ce complexe est la production du méthanol et de résines synthétiques. Le 10 septembre 1970, Almer signe un contrat avec la société Humphrey's & Glasgow pour la construction de l'unité méthanol, contrat qui rentrera en vigueur en février 1971.

En novembre 1971, la société Almer fut dissoute. Sonatrach poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne Italconsult:

Le premier en 1972 pour la construction des utilités, et le second contrat en 1973 pour celle des unités de production des résines.

Le démarrage des utilités a eu lieu en 1975, celui du méthanol en 1976 et des Résines synthétiques en 1977. Le 24 février 1978, eut lieu l'inauguration du complexe par le président défunt Houari Boumediene.

#### **I.4. Description générale des activités du complexe CP1/Z.**

Le complexe Méthanol et Résines synthétiques occupe une superficie de 27 hectares sur le plateau du Mohgoun dominant la baie d'Arzew. Le CP1/Z est situé à deux kilomètres de la ville d'Arzew au nord de la raffinerie. Il est desservi par la route nationale Oran-Arzew-Mostaganem.

Le CP1/Z est constitué d'un ensemble d'unités destinées à la fabrication des produits thermodurcissables à base d'urée, formol, de phénol, et de méthanol.

Il est composé de neuf (9) unités de production, à savoir :

- Une unité de production de méthanol d'une capacité de 100 000 T/an ;
- Une unité de production de formaldéhyde et de formurée d'une capacité de 20 000 T/an ;
- Une unité de production de résines phénoliques liquides d'une capacité de 3 400 T/an ;
- Une unité de production de résines phénoliques en poudre à mouler dont la capacité est de 2500 T/an ;
- Une unité de production de résines uriques liquide ayant une capacité de 6 000 T/an ;
- Une unité de production de résines uriques atomisées dont la capacité est de 3 000 T/an ;
- Une unité de production de résines uriques en poudre à mouler d'une capacité de 2 500 T/an ;
- Une unité de production de résines mélaniques liquides d'une capacité de 500 T/an ;
- Une unité de production des utilités nécessaire au fonctionnement des unités de production en fournissant l'eau de chaudière, l'eau de refroidissement, et en assurant la génération de vapeur, d'électricité de secours, de l'air comprimé.

Le complexe CP1/Z se compose de deux laboratoires, l'un de recherche et de développement de Résines, et l'autre de contrôle.

## I.5. Description du process de fabrication du méthanol.

### Introduction

La synthèse du méthanol s'effectue de façon très sélective à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ces gaz peuvent être obtenus par steam reforming du gaz naturel.

Le procédé de steam reforming consiste à mélanger le gaz naturel d'alimentation désulfuré et chaud avec de la vapeur d'eau, puis à faire réagir le mélange au-dessus d'un catalyseur approprié dans le four de reforming pour produire de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique.

Le gaz, connu sous le nom de gaz de synthèse, est refroidi et comprimé jusqu'à la pression requise pour la synthèse du méthanol, avant de le faire réagir sur le catalyseur chaud et enfin de condenser le méthanol brut ainsi produit.

Le méthanol brut est purifié par distillation afin d'enlever l'eau et les impuretés (produits légers) qui se forment comme sous-produits de synthèse.

La production du méthanol à partir du gaz passe par plusieurs étapes successives:

- La désulfuration de la charge d'alimentation (gaz naturel).
- Le steam reforming du gaz naturel avec production de H<sub>2</sub> et CO.
- Le refroidissement du gaz de synthèse.
- La compression du gaz de synthèse.
- La boucle de synthèse.
- La détente et stockage du méthanol brut.
- La distillation du méthanol brut.
- Production de la vapeur d'eau par récupération d'énergie.



### I.5.1. Désulfuration de la charge d'alimentation (Section 100) [1].

Le gaz, provenant du gazoduc, s'écoule vers le séparateur V106 à une pression de 32 atm où tous les hydrocarbures liquides seront éliminés.

Le gaz naturel quittant le séparateur V106 est utilisé comme :

- Gaz combustible dans le four de reforming.
- Gaz d'alimentation du procédé.

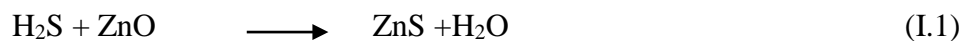
Le gaz de combustion est détendu à une pression de 8 bars par la vanne PICV103.

Le gaz, alimentant le procédé, est détendu à une pression de 27atm par la vanne PICV105, puis il passe dans le réchauffeur de gaz naturel F204 situé dans la zone convection du four de reforming où il atteint une température de 400°C.

Le gaz naturel contient des traces de soufre qui constitue un poison pour le catalyseur du four de reforming ; de ce fait, la désulfuration du gaz naturel est impérative pour diminuer la teneur en soufre qui ne doit pas dépasser 0,5 ppm en volume. Pour cela, on fait passer le gaz naturel au-dessus d'un adsorbant à base d'oxyde de zinc (ZnO) à environ 400°C.

L'oxyde de zinc adsorbe le soufre présent dans le gaz naturel pour former le sulfure de zinc, garantissant ainsi la limite admissible du soufre dans le gaz naturel d'alimentation.

La réaction dans le désulfureur V105 s'écrit comme suit :



Notons que dans le cas d'une présence de H<sub>2</sub>S au niveau du four de reforming on assisterait alors à la réaction d'empoisonnement du catalyseur à base de nickel par H<sub>2</sub>S dans le four de reforming selon la réaction :



La figure suivante représente le schéma de la section 100 :

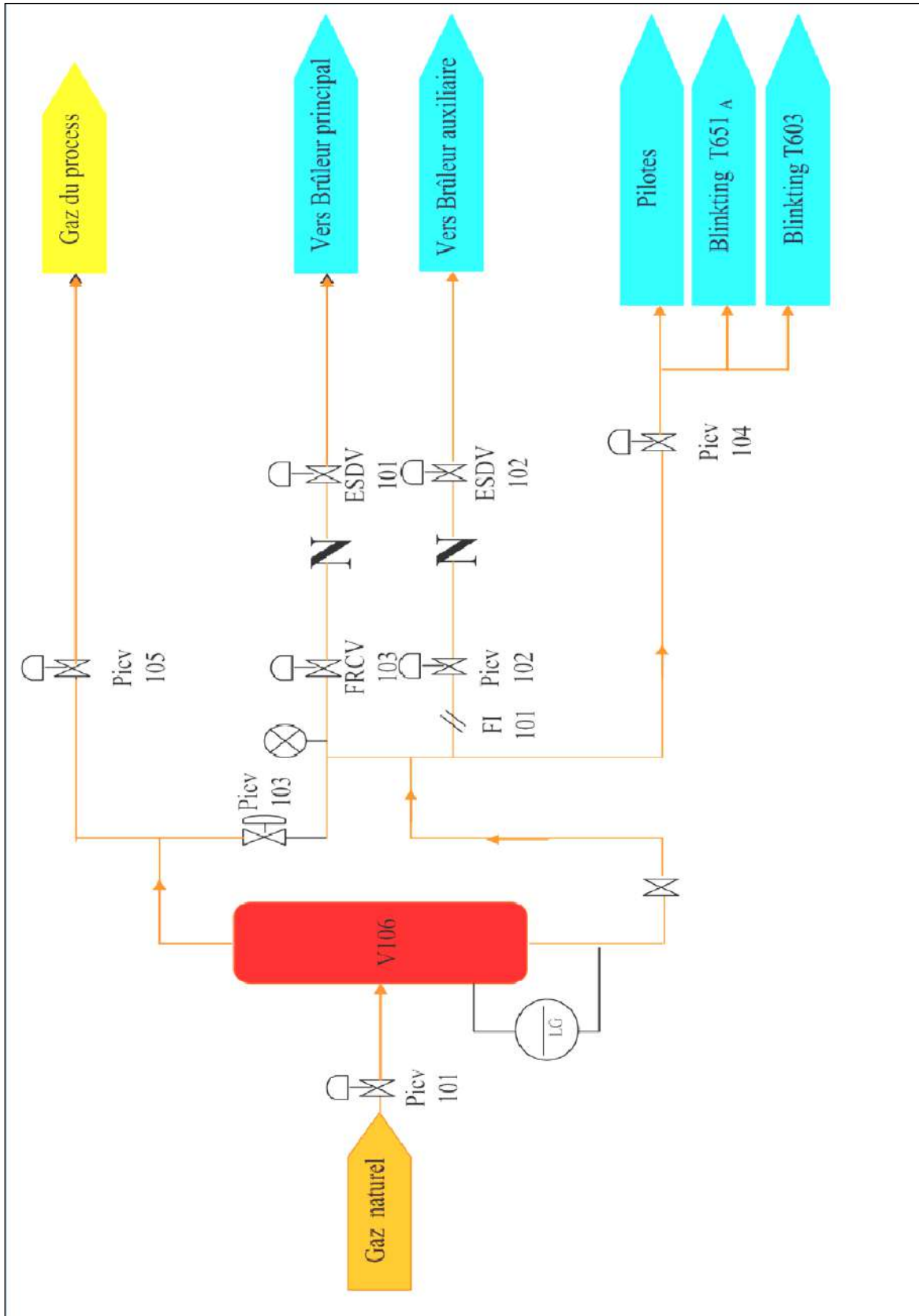


Figure.I.1 : schéma de la section 100

## I.5.2. Four de Steam reforming (Section 200) [1].

### I.5.2.1. Mélange vapeur d'eau / gaz naturel.

A la sortie du désulfureur, le gaz naturel désulfuré est mélangé à la vapeur d'eau de procédé surchauffée venant de la canalisation de vapeur à 28 bars. Le débit de gaz naturel est contrôlé par le régulateur de débit FRC101, et le débit de vapeur est contrôlé indépendamment par le FRC102. Le rapport molaire normal vapeur / carbone est de 3/1. Compte tenu du risque de voir ce rapport trop baisser, ces deux débits sont surveillés étroitement. Un système de drainage approprié est prévu dans la zone des vannes de vapeur afin d'éliminer toute présence de condensat qui pourrait se former durant l'arrêt de l'unité. Le mélange de vapeur et de gaz naturel s'écoule ensuite vers le collecteur d'entrée du four de reforming à une température d'environ 360°C et une pression d'environ 22,8 bars.

### I.5.2.2. Four de reforming.

Le gaz naturel désulfuré mélangé à la vapeur d'eau surchauffée alimente donc le four de reforming à 360°C et passe à l'intérieur des tubes où la réaction a lieu au-dessus d'un catalyseur à base de nickel.

Le catalyseur de reforming est tassé dans 168 tubes verticaux et la chaleur nécessaire à la réaction (endothermique) est absorbée par le gaz par l'intermédiaire des parois des tubes.

Le produit obtenu à la sortie du four de reforming à 850°C et 20 atm est un gaz de synthèse composé principalement d'hydrogène (H<sub>2</sub>), d'oxyde de carbone (CO), d'anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>), de méthane et de la vapeur d'eau.

Les réactions qui ont lieu dans le four de reforming sont les suivantes :



La figure suivante représente le schéma de la section 200 :

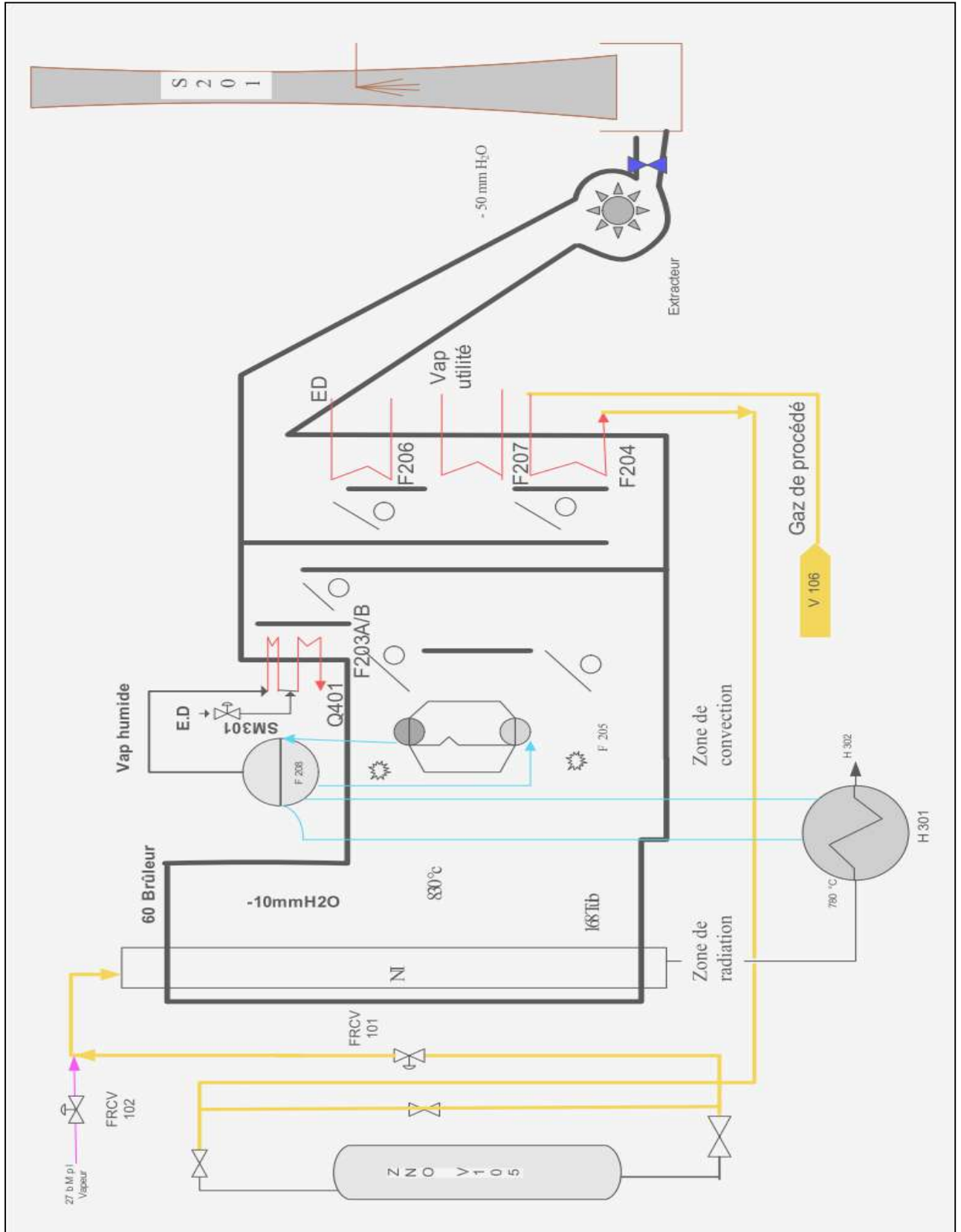


Figure.I.2 : schéma de la section 200

### **I.5.3. Refroidissement du gaz de synthèse (Section 300) [1].**

Le gaz de synthèse chaud sortant du four de reforming à une température de 850°C et à une pression de 20 atm. est d'abord refroidi dans une chaudière de récupération H301 à une température d'environ 375°C par échange de chaleur avec de l'eau bouillante portée à une température de 301°C.

Le gaz de synthèse sortant de H301 est ensuite refroidi à environ 157°C dans un réchauffeur d'eau d'alimentation chaudière H302 ; le gaz sortant de cette dernière avec de l'eau condensée entre dans le séparateur V303 où l'eau est envoyée vers l'unité de récupération des condensats de procédé.

Le gaz saturé s'écoule vers le rebouilleur H610 de l'unité de distillation de méthanol V601 où le gaz est refroidi à environ 142°C avec condensation de l'eau.

Le gaz de synthèse sortant du rebouilleur H610, contient encore de l'eau qui est séparée du gaz dans un deuxième séparateur V605 et renvoyé vers l'unité de récupération des condensats ; le gaz s'écoule ensuite vers un réchauffeur d'eau d'alimentation H303 où il est refroidi à environ 126°C.

Le réchauffeur H303 est monté au-dessus du réfrigérant final H304, le gaz de synthèse s'écoule vers le bas du réfrigérant H304 où la chaleur est échangée avec de l'eau de refroidissement, réduisant la température du gaz à environ 40°C.

Le gaz de synthèse refroidi sort de l'échangeur H304 avec de l'eau condensée et pénètre dans un troisième séparateur V302 où l'eau est éliminée et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats.

La figure suivante représente le schéma de la section 300 :

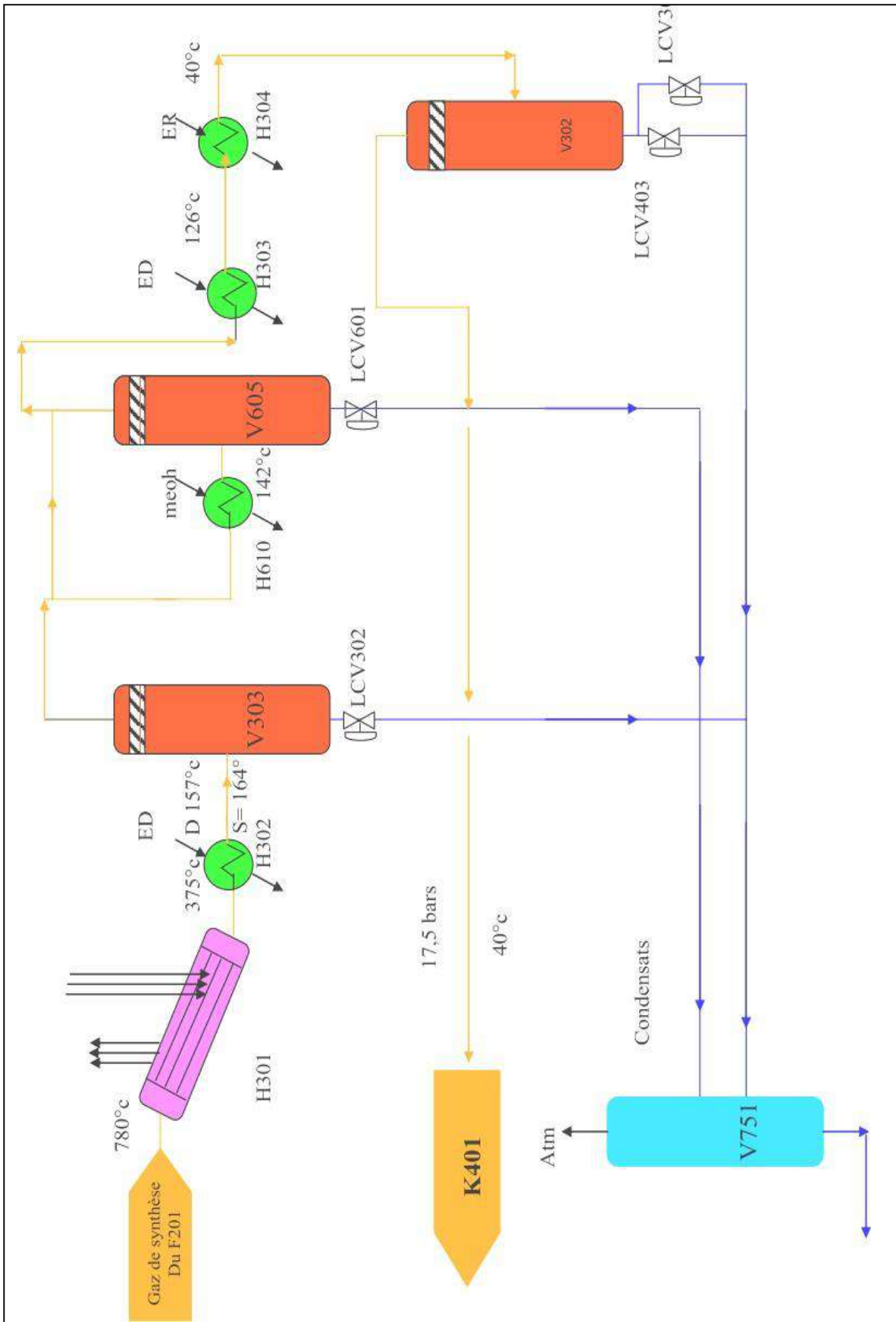


Figure.I.3 : schéma de la section 300

#### **I.5.4. Compression du gaz de synthèse (Section 400) [1].**

Le gaz de synthèse est comprimé d'une pression de 17,5 atm à la pression de la boucle de synthèse qui est de l'ordre de 51,8 atm dans un compresseur de synthèse centrifuge K401 à deux étages.

Le gaz sortant de K401 est mélangé avec du gaz sortant du séparateur de méthanol V502 à une température égale à 40°C.

Le mélange gazeux passe ensuite dans un compresseur K402 où il est comprimé à une pression égale à 53.7 atm et une température égale à 70°C.

La figure suivante représente le schéma de la section 400 :

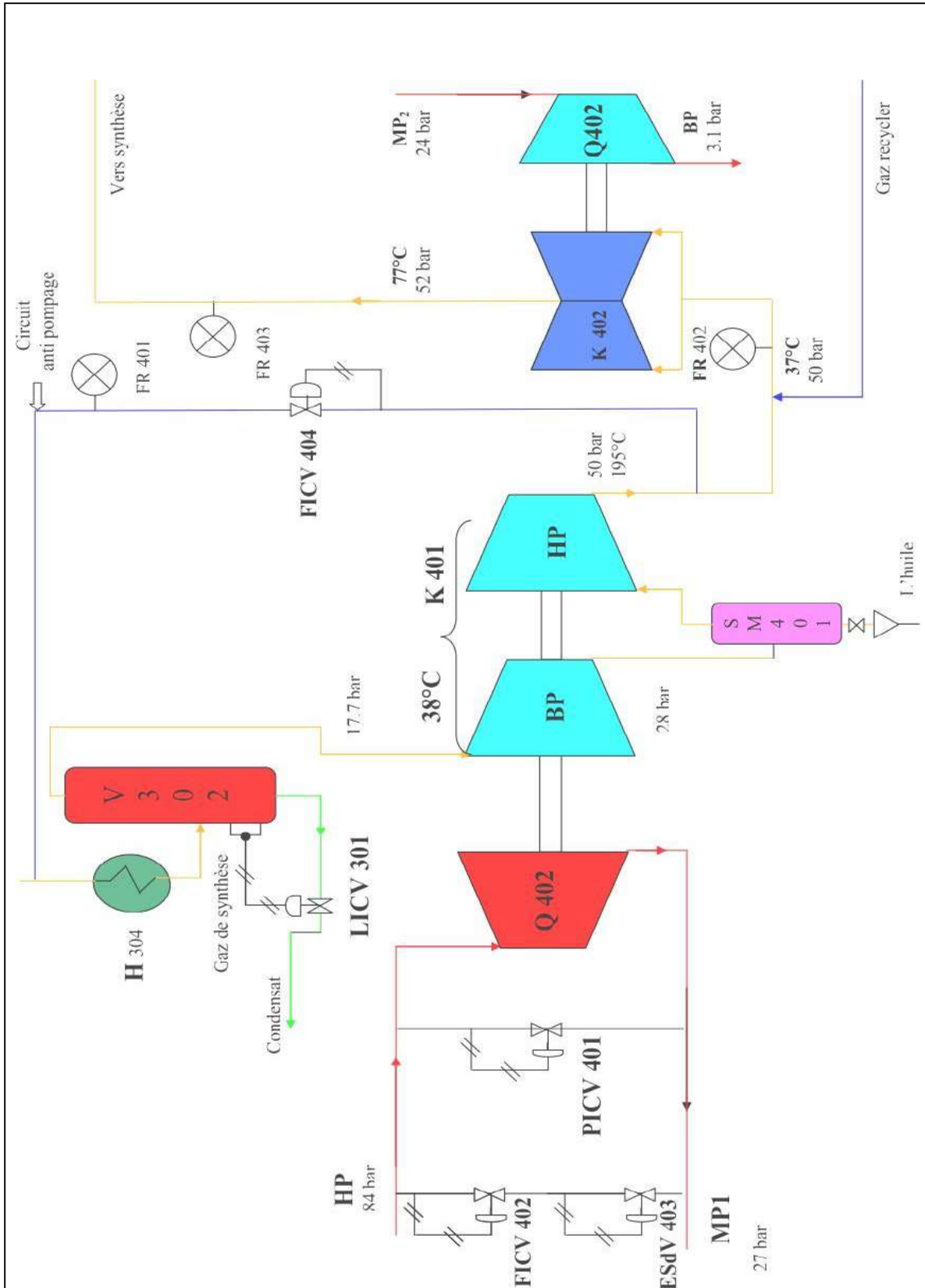


Figure.I.4 : schéma de la section 400



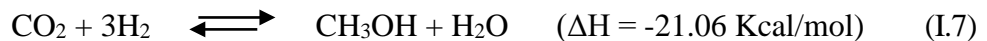
### I.5.5. La boucle de synthèse (Section 500) [1].

La boucle de synthèse est la section de l'unité où une partie du gaz de synthèse est convertie en méthanol.

Le gaz sortant du compresseur K402 s'écoule vers l'échangeur H501 où il est réchauffé jusqu'à 245°C par le gaz sortant du convertisseur V501 à une température de 270°C. Celui-ci est refroidi alors jusqu'à une température de 146°C.

Le gaz préchauffé pénètre dans le convertisseur V501 à une pression de 52,7 atm.

Le V501 est un ballon cylindrique vertical contenant 4 lits de catalyseur à base de cuivre où se passent les réactions de synthèse du méthanol :



La température du catalyseur dans toutes les parties du convertisseur est supérieure à 210°C. Le gaz chaud sortant de la base de ce convertisseur V501 s'écoule ensuite vers le côté tubes de l'échangeur H501 où il préchauffe l'alimentation du convertisseur tout en étant lui-même refroidi à une température d'environ 146°C. Le gaz s'écoule ensuite vers l'aéro réfrigérant H510 et il refroidi jusque 62°C, Le gaz s'écoule ensuite vers le condenseur de méthanol H502 où il est refroidi à environ 40°C par échange de chaleur avec de l'eau de refroidissement. A ce niveau, la plus grande partie du méthanol est condensée sous forme liquide. Le mélange constitué de gaz et du méthanol liquide s'écoule ensuite vers le séparateur de méthanol V502 où le liquide est séparé du gaz.

Le gaz recyclé sec s'écoule pour se joindre au gaz de synthèse produit pénétrant dans la boucle complétant ainsi le circuit.

La figure suivante représente le schéma de la section 500 :

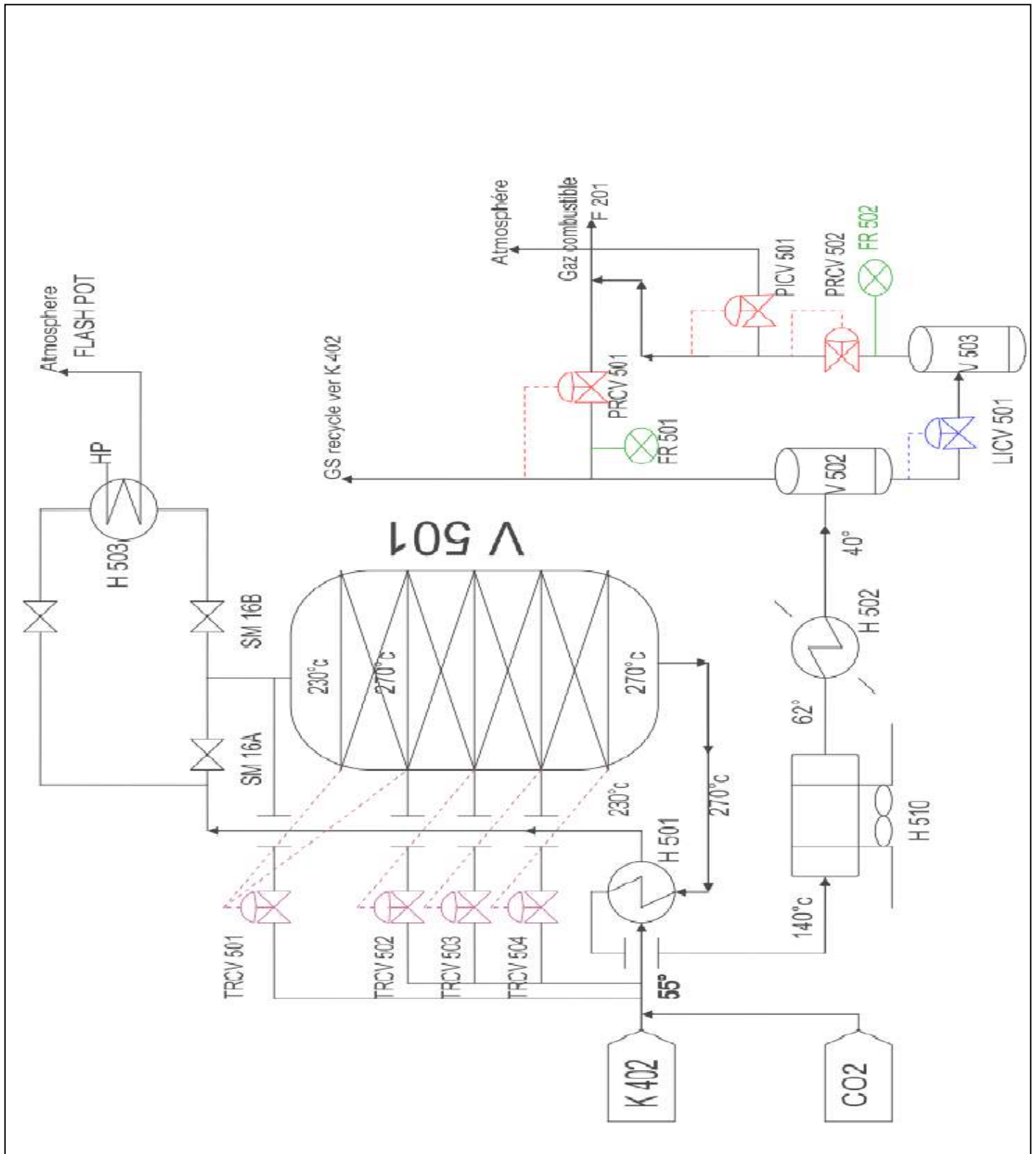


Figure.I.5 : schéma de la section 500

### **I.5.6. Détente et stockage du méthanol brut.**

La pression du méthanol brut condensé à 40°C dans le séparateur de méthanol V502 est réduite à 4,5 atm. Dans le ballon de flash du méthanol V503 la plupart du gaz dissous se sépare du liquide et il est éliminé à la partie supérieure du ballon puis renvoyé au collecteur du gaz combustible pour être brûlé dans le four de reforming; le méthanol brut est stocké dans le réservoir T651.

### **I.5.7. Distillation du méthanol brut (Section 600) [1].**

La distillation permet de séparer les constituants ayant des compositions différentes dans un mélange vaporisable. On peut effectuer la distillation en réduisant la pression à température constante. Sinon distillé en général à pression constante et en augmentant la température de haut en bas.

La plupart des colonnes de distillation utilisées dans l'industrie du pétrole et dans les industries chimiques et pétrochimiques fonctionnent en continu. Elles sont alimentées en permanence par une charge dont la composition, le débit et la température sont constants.

Elles produisent en tête un distillat et au fond un résidu dont la composition, le débit et la température sont également constants. Cette propriété est valable en tout point de l'appareillage ; seule la pression varie légèrement entre le sommet et le fond, par suite des pertes de charge dans les étages (plateaux) de contact. Pour le procédé de fabrication du méthanol, il y a deux colonnes de distillation : la première destinée à éliminer les produits légers et la deuxième à éliminer les produits lourds.

#### **I.5.7.1. Elimination des produits légers.**

Le méthanol brut est pompé du réservoir de méthanol brut par la pompe P651 au sommet de la colonne de séparation des produits légers V601 ; cette tour contient quarante-huit plateaux du type tamis avec des points de prélèvement et des puits thermométriques placés à intervalles réguliers. Le courant d'alimentation est contrôlé et il est préchauffé de 53 à 78°C dans l'échangeur produit d'alimentation / produit de tête H601 par condensation d'une partie de la vapeur des produits de tête de la tour V601.

La vapeur de tête ne contient qu'une proportion d'eau relativement peu élevée. Par conséquent, la température de la vapeur correspond pratiquement à la température d'équilibre du

méthanol à la pression au sommet de V601 (1,6 bars) soit 74°C . La majeure partie de la vapeur est condensée successivement dans l'échangeur H601 et dans l'aérocondenseur H602.

Les condensats produits dans chacune des unités sont purgés séparément dans le ballon de reflux V603; la vapeur non condensée est sous-refroidie à environ 36°C dans l'aérocondenseur final H603 refroidi à l'eau et enfin purgée dans le ballon de reflux V603.

#### **I.5.7.2. Gaz de stripping.**

Durant la plus grande partie de la vie utile du catalyseur de gaz de synthèse du méthanol, la concentration des produits légers dans le méthanol brut est faible, et les gaz permanents dissous dans le liquide sont suffisants pour purger les produits légers du système. Vers la fin de la vie utile du catalyseur, une quantité plus élevée de produits légers est produite, et du gaz de stripping supplémentaire pourrait être nécessaire pour l'élimination efficace des produits légers.

#### **I.5.7.3. L'élimination des produits lourds.**

Les produits lourds sont soutirés de la tour de séparation des produits légers et sont admis dans la tour de séparation des produits lourds (V602) par la pompe alimentaire de la tour de séparation des produits lourds (P604). Les pressions du sommet et du fond de la tour doivent être respectivement de 1,53 et 1,95 bars durant le fonctionnement.

La vapeur de méthanol est soutirée du sommet de la tour à environ 75°C, condensée dans le condenseur de tête H605, refroidi à l'air d'où le condensat formé est récupéré dans le ballon de reflux V604 le méthanol final est soutiré de la tour, et refroidi jusqu'à 50°C environ dans un réfrigérant de méthanol final H607, puis par de l'eau, avant d'être envoyé vers le réservoir de méthanol raffiné T625 A et B ayant chacun une capacité de stockage d'environ 12 heures ; les alcools lourds ont tendance à se concentrer au fond de la tour de séparation des produits lourds.

L'eau est récupérée au fond de la colonne tandis que le méthanol produit (purifié) est obtenu avec une pureté au minimum de 99,85% est soutiré en tête de colonne. Les alcools lourds sont soutirés au voisinage du fond de colonne.

La figure suivante représente le schéma de la section 600 :

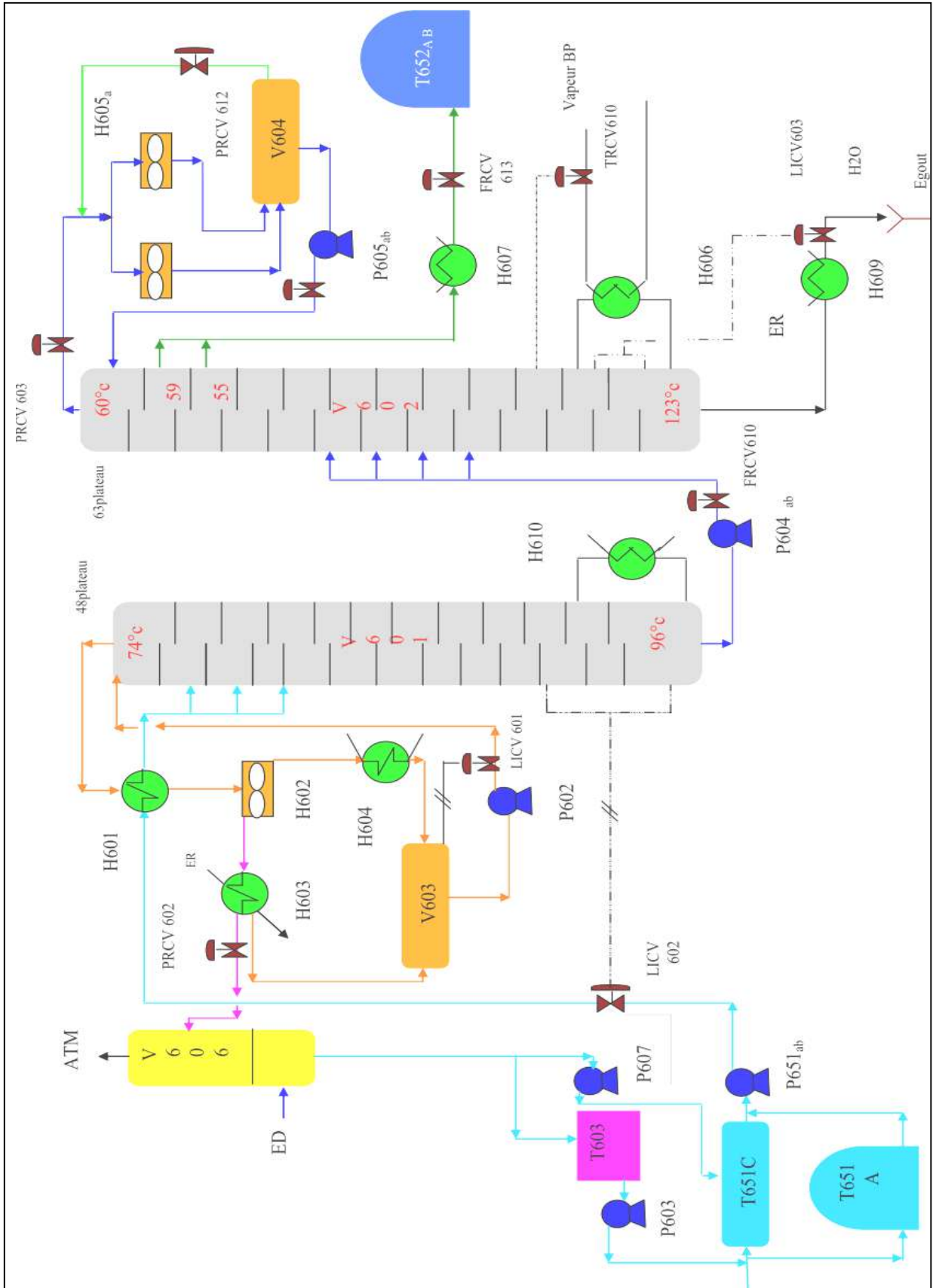


Figure.I.6 : schéma de la section 600

## Chapitre II : Procédé de steam reforming du GN

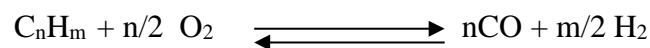
Diverses voies de production de gaz de synthèse sont industriellement utilisées dont :

- L'oxydation partielle
- Le steam reforming

### II.1 L'oxydation partielle [2]:

L'oxydation partielle consiste à transformer une partie de l'hydrocarbure en oxyde de carbone qui est utilisé ultérieurement pour la décomposition de l'eau. En fait, comme on le verra, elle se distingue essentiellement du steam reforming par le fait qu'elle constitue une solution élégante d'apport de calories.

Elle a l'avantage de pouvoir sous sa forme catalytique s'appliquer au naphta et, sous sa forme thermique, de permettre de partir de résidus très lourds non désulfurés, d'utiliser des asphaltes ou même du charbon.



### II.2 Le steam reforming [2] :

Le steam reforming fait essentiellement intervenir la réaction de l'eau avec le méthane (ou un autre hydrocarbure) ; la réaction est très endothermique et il faut apporter la chaleur de l'extérieur. Dans le cas du méthane, les produits primaires seraient le carbone et l'hydrogène, les oxydes de carbone étant formés successivement.

Ce type de procédé, qui opère en présence de catalyseurs, permet de traiter des charges allant du méthane jusqu'à des coupes de point final 200° C, ces dernières étant actuellement peu utilisées

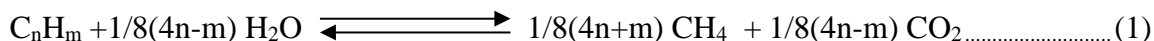
#### II.2.1 Steam reforming du méthane [2]:

Le steam reforming est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène. Le premier brevet faisant référence à la réaction, en présence d'un catalyseur à base de nickel, et la première unité industrielle a été mise en place au début des années 1930 à Bâton Rouge en Louisiane (USA). Au cours du steam reforming, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau (comme principale agent d'oxydation), avec un temps de contact de plusieurs secondes, sur un catalyseur, suivant la réaction (2), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone.

La réaction conduite dans les conditions stœchiométriques à un rapport H<sub>2</sub>/CO égale à 3.

**II.2.1.1 Réactions mises en jeu [2]:**

Le steam reforming repose essentiellement sur l'oxydation ménagée par l'eau du méthane ou plus généralement des hydrocarbures. Les principales réactions rencontrées sont alors les suivantes :

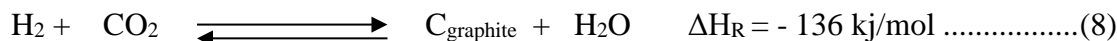
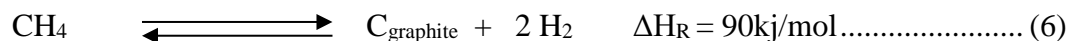


Steam reforming du méthane :



La première transformation, exothermique, est pratiquement complète entre 400 et 600°C, températures auxquelles la seconde, endothermique, donc favorisée par les faibles pressions.

Les réactions secondaires sont :

**II.2.1.2 Les catalyseurs utilisés dans le steam reforming [4]:**

Dans la problématique des réactions catalysées, et en particulier dans celle(s) concernant le reformage du méthane, un choix judicieux de la nature du catalyseur et de son support est primordial. Le catalyseur est, par définition, une entité qui permet d'accélérer une réaction; il participe à celle-ci, mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs, et n'apparaît donc pas dans son équation-bilan. Dans le steam reforming du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction, et ainsi d'éviter le domaine de température favorable à des réactions parasites. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour cette réaction, le support doit présenter une surface spécifique permettant de bien disperser les particules de la phase active pour réagir avec le méthane. De plus, comme on le verra dans ce chapitre, le choix de la combinaison catalyseur – support dans la catalyse joue également un rôle extrêmement important dans la nature des produits carbonés obtenus en fin de réaction.

Bien que la plupart des métaux du groupe VIII B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) soient actifs pour la réaction de steam reforming du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés sont

intervenir le nickel, dopé avec d'autres métaux ou oxydes. En effet, malgré le fait que les métaux nobles soient en général plus résistants à la formation de carbone, le nickel, d'un point de vue économique, représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels. Des travaux de Trimm et Onsan (2001) et de Rezaei et coll[4]. (2006) ont permis de classer les métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en steam reforming du méthane. Ils trouvent alors par ordre d'activité décroissante:

$$\text{Ru} \approx \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt} \approx \text{Pd} \gg \text{Co} \approx \text{Fe}$$

La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur, il est important de mentionner que le choix du support est essentiel. La gamme de températures employées fait que ce dernier doit être thermiquement stable mais également de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur.

En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents.

### **II.2.1.3 Différents types de catalyseurs [4]:**

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

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

L'évolution des conditions du reformage sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires dits catalyseurs céramiques, très résistants, qui présentent des durées de vie importantes (de 8 à 10 ans). Cependant, leur surface de catalyse est relativement faible. Ils sont, par exemple, utilisés dans les réacteurs autothermiques de reformage secondaire, où l'on rencontre des températures très élevées.(Jusqu'à 1000 °C).

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

Les catalyseurs utilisés pour le reformage des hydrocarbures plus lourds présentent des critères particuliers. En effet, les oxydes à caractère acide sont catalyseurs des réactions de craquage des hydrocarbures (avec dépôt de carbone) ; afin d'éviter ces réactions, il convient d'incorporer au catalyseur des substances alcalines par différents moyens.

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



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

Différents types de catalyseurs sont actuellement disponibles sur le marché :

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

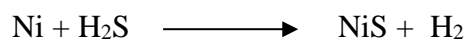
Les catalyseurs de reformage sont généralement présentés sous forme d'anneaux cylindriques (types anneaux Raschig ou anneaux pleins cannelés) de 16 mm de diamètre et 16 mm de hauteur environ.

De nouvelles formes d'anneaux cylindriques cloisonnés ont été développées, offrant une plus grande surface spécifique et une perte de charge plus faible.

Ils sont généralement fournis à l'état oxydé. Cependant, on trouve aussi des catalyseurs pré-réduits, dont l'utilisation permet de diminuer la durée des premières mises en service des installations.

### II.2.2 Poisons des catalyseurs [4]:

Le poison principal des catalyseurs de reformage est le 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 sérieusement le catalyseur, ce qui se traduira par un changement du profil des températures dans le sens de l'accroissement des températures, particulièrement dans la partie du lit catalytique au contact du gaz entrant, qui est la plus exposée à l'empoisonnement. Une autre conséquence directe sera l'augmentation sensible de la teneur en méthane non converti.

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 uns, volatils, créent un empoisonnement temporaire : se sont par exemple le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau (problème de la pureté de l'eau de chaudière) et le brome (additif de certains hydrocarbures). Ces poisons peuvent, après un certain temps de fonctionnement, être désorbés et migrer dans l'installation où ils seront alors très nuisibles pour d'autres catalyseurs et pour les matériaux (aciers inoxydables).

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

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

#### **II.2.2.1 Dépôt du carbone sur le catalyseur [4]:**

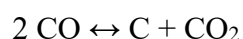
La formation de carbone peut entraîner une désactivation du système catalytique, réduisant ainsi les performances du catalyseur (activité et stabilité). Pour prévenir sa formation lors du steam reforming du méthane, il est indispensable de choisir un système catalytique approprié et des conditions opératoires bien adaptées à cette réaction. En effet, le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation.

Le dépôt de carbone peut boucher aussi les réacteurs et interrompre un processus industriel s'il est de grande quantité.

Le dépôt de carbone est considéré comme un inconvénient majeur dans les réactions de reformage du méthane en hydrogène. Toutefois, la formation de carbone représente un objet d'étude pour plusieurs recherches menées sur la croissance des filaments de carbone et sur l'obtention de systèmes carbonés de formes particulières.

#### **II.2.2.2 Les différentes formes de carbone et du coke [3]:**

Les définitions de carbone et coke sont quelque peu arbitraires et reliées par rapport à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la réaction de Boudouard [3],



alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés et le carbone graphite.

Les formes du coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et vieilli.

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur des catalyseurs métalliques (à base de nickel) à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures sont illustrés sur la figure II.5.

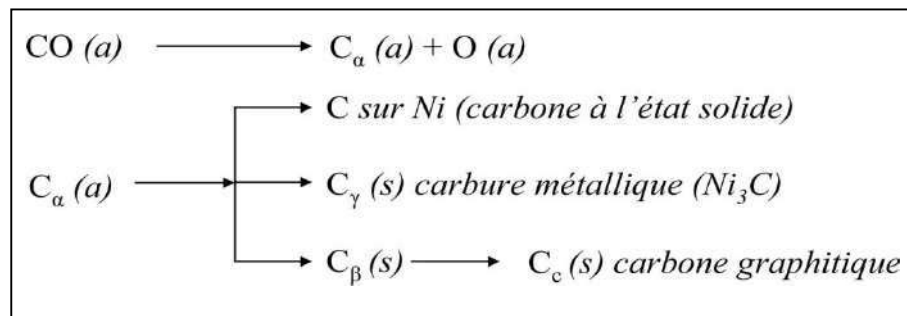


Figure II.5 : Formation, transformation du carbone sur le nickel (a et s font respectivement références aux états adsorbé et solide)

Différents types de carbone et du coke ayant des morphologies et des réactivités différentes sont formés lors de ces réactions. Par exemple, le monoxyde de carbone (CO) est dissocié sur le nickel métallique pour former  $\text{C}_\alpha$  (forme adsorbée de carbone atomique),  $\text{C}_\alpha$  peut alors réagir en  $\text{C}_\beta$  (film polymérique de carbone). Les formes amorphes de carbone, les plus réactives formées à basse température (c-à-d.  $\text{C}_\alpha$  et  $\text{C}_\beta$ ), sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives telles que les formes graphitiques.

### II.2.2.3 Réduction du dépôt de coke [4]:

Il y a plusieurs façons de réduire le risque de formation de coke dans les réactions de reformage à la vapeur. Certaines de ces approches incluent :

- L'utilisation de la vapeur en excès de stœchiométrie nécessaire,
- l'utilisation d'un catalyseur avec des tailles de cristaux plus petits,
- addition de promoteurs au catalyseur à base Nickel,
- l'utilisation de métaux nobles au lieu de Ni ou d'autres métaux de base,
- alliage de Ni avec d'autres métaux de base ou de métal noble,
- passivation de certaines des surfaces de Ni qui favorise la formation de carbone par du soufre,
- l'utilisation d'un pré-reformeur, et la réalisation de la réaction dans des conditions oxydantes.

## Chapitre III : Les fours de Steam reforming

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

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

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

- Les fours à brûleurs en voûte.
- Les fours à brûleurs multiples latéraux.
- Les fours à brûleurs en sole sont moins utilisés.

### III.1. Fours à brûleurs en voûte [5]:

À l'origine, il y eut les fours de conception ICI (Imperial Chemical Industries). De nombreuses sociétés ont conçu des fours originaux à partir de cette conception de base ; parmi les plus connues, citons : Kellogg, Davy – Power Gas, Humphrey and Glasgow et Uhde.

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

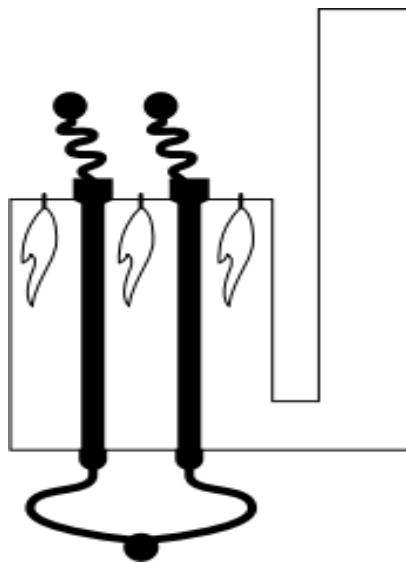


Figure III.1 : Fours à brûleurs en voûte

### III.2. Fours à brûleurs latéraux [5]:

Ces fours sont constitués d'une rangée de tubes ou de deux rangées de tubes disposés en quinconce entre deux murs réfractaires. De petits brûleurs radiants horizontaux sont répartis sur deux murs, habituellement en 5 ou 6 rangées ; chacun de ces brûleurs, couvrant environ 1 m<sup>2</sup> de surface plate, chauffe la paroi réfractaire qui irradie les tubes.

La figure III.2 montre la disposition typique d'un Fours à brûleurs latéraux.

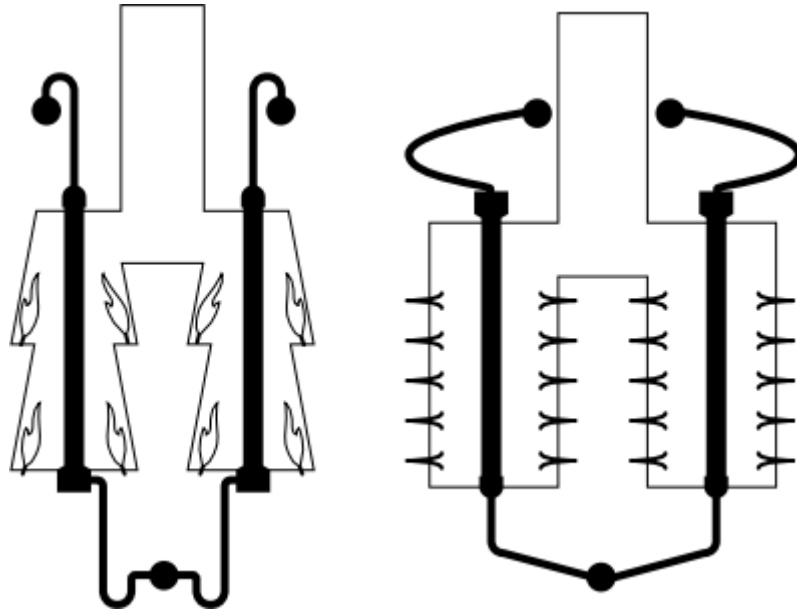


Figure III.2 : Fours à brûleurs latéraux

### III.3. Fours à brûleurs en sole [5]:

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

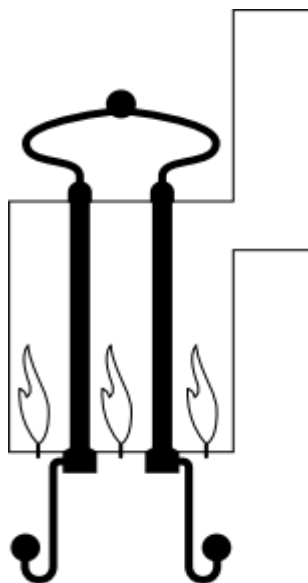


Figure III.3 : Fours à brûleurs en sole

### **III.4. Description du four de steam reforming de l'unité méthanol du CP1Z [6]:**

Dans le four de reforming, le gaz de procédé s'écoule au-dessus d'un catalyseur de reforming, et il réagit pour former de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride de carbone, du méthane et de la vapeur d'eau. Le catalyseur est entassé dans des tubes verticaux supportés qui se trouvent dans le four, et le gaz absorbe la chaleur nécessaire à la réaction par les parois des tubes. Le gaz de synthèse sort des tubes à 20 atm et à une température 850°C, selon l'état d'usure du catalyseur.

Le four consiste en une structure du type boîte rectangulaire à revêtement réfractaire qui contient 168 tubes verticaux en acier allié, disposés en 4 rangées de 42 tubes chacune. La longueur chauffée normale de chaque tube est de 10,67 m et le diamètre intérieur est de 101,6 mm. Les tubes sont fixes à leur extrémité inférieure, et ils sont suspendus, par leur extrémité supérieure, à un système de contrepoids conçu pour offrir un support presque permanent aux tubes, à toutes les températures.

Le mélange gaz est alimenté aux tubes individuels par un système de deux collecteurs principaux, quatre collecteurs transversaux et seize sous-collecteurs. Les sous-collecteurs sont reliés aux tubes de reforming par des tubes relativement flexibles, à petits alésages que l'on appelle queues de cochon (pig tail), et dont l'une des fonctions est d'absorber une partie de l'expansion thermique considérable qui est produit entre l'état chaud et l'état froid.

Le gaz chaud sortant par le bas des tubes de reforming s'écoule vers l'un de huit sous-collecteurs par les queues de cochon de qui sont similaires aux queues de cochon d'entrée. Le gaz est ensuite alimenté à un collecteur transversal via quatre sous-collecteurs, et de là vers un tuyau de sortie simple situé derrière le four. Les sous-collecteurs et queues de cochon de sortie sont en alliage de nickel élevé, Incoloy 807, et les autres collecteurs et tuyaux de sortie sont en acier au carbone à revêtement réfractaire.

Les températures de sortie sont contrôlées par seize thermocouples répartis régulièrement parmi les tubes (TI 203 à TI 218), ainsi que par un enregistreur de températures (TR 201), des alarmes pour températures excessives ou insuffisantes (TIAL/H 201) et un rupteur de température élevée (THC0 201) monté sur le tuyau de sortie unique situé en dessous du four.

Le four est chauffé par des brûleurs au nombre de soixante, situés en haut de la boîte. Les flammes étant dirigées vers le bas, le gaz de fumées descend dans la boîte du four, parallèlement

aux tubes, et il est pris dans cinq tunnels horizontaux en briques parcourant toute la longueur du four. De là, il passe dans la zone de convection.

#### **III.4.1. Système de combustion [6]:**

L'unité de méthanol produit un certain nombre de produits résiduels qui sont utilisés de façon très économique comme combustibles dans le four de reforming. Ces produits sont le gaz de purge et le gaz de flash provenant de la boucle de méthanol, et les alcools résiduels provenant de l'imité de distillation.

Dans des conditions normales de fonctionnement (design), ces combustibles représentent 12 à 26% de la chaleur totale nécessaire au four, et le reste de la chaleur est fournie par le chauffage de gaz naturel supplémentaire.

Les brûleurs sont du type à tirage induit montés dans la voute du four et chauffant vers le bas dans la boîte où la pression est contrôlée à - 10 mm d'eau par rapport à la pression atmosphérique.

Les brûleurs sont étudiés pour recevoir la vaste gamme de mélanges de gaz prévus, Chaque brûleur possède une veilleuse alimentée par du gaz naturel provenant d'un contrôleur de pression indépendant (PC 101).

#### **III.4.2. Systèmes de fumées [6]:**

L'air de combustion est tiré vers les brûleurs par la différence de pression qui existe entre l'intérieur de la boîte de four et la pression atmosphérique. Cette différence de pression est maintenue par un ventilateur de fumées (K 201) qui tire les fumées de la boîte de four en passant par la zone de convection et les refoule dans la cheminée (S 201).

Le débit de l'air vers chaque brûleur est fonction de la différence de pression sur l'ensemble des brûleurs (entre atmosphère et boîte de four) et du réglage de l'amortisseur manuel. Les positions de l'amortisseur sont pré réglées pour donner les caractéristiques de combustion correctes à une pression particulière de la boîte de four. La valeur de calcul de cette pression est de - 10 mm d'eau (relative à la pression atmosphérique) et elle est contrôlée automatiquement par PIC 201 qui déclenche les aubages d'entrée vers le ventilateur K201.

#### **III.4.3. Zone de Convection :**

La zone de convection est la partie du four de reforming dans laquelle les fumées échangent de la chaleur avec des fluides de procédé divers tour à tour, avant d'être finalement refoulées dans l'atmosphère. Les fumées sortent de la boîte de four par les tunnels situés au bas de ce dernier, à



une température de 987°C (après avoir tenu compte de l'entrée d'air), et sont refroidies à dans une série de cinq échangeurs de chaleur pour refroidir à une température de 335°C. Ces échangeurs sont munis d'amortisseurs et de by-pass à commande manuelle du côté fumées pour contrôler la quantité de chaleur transférée dans chaque serpentin.

Les fumées s'écoulent au-dessus des économiseurs dans l'ordre suivant :

**F 205** : chaudière à circulation naturelle située sous un ballon vapeur F 208. L'eau qui se trouve dans les tubes est généralement en ébullition à 301°C à une pression de 85 bars.

**F 203** : surchauffeur de vapeur à turbine qui chauffe toute la vapeur produite dans les chaudières à une température définitive de 500°C à une pression de 85 bars. Le serpentin est divisé en deux sections F 203 A et B pour recevoir un désurchauffeur SM 301.

**F 204** : le réchauffeur de gaz naturel qui préchauffe le gaz process froid jusqu'à une température de 450°C à une pression de 24 bars. Ce gaz est ensuite dirigé vers le désulfureur.

**F 207** : surchauffeur de vapeurs importée qui chauffe la vapeur MP importée à une température de 380°C.

**F 206** : préchauffeur d'eau déminéralisée qui chauffe l'eau coulant vers le ballon vapeur F208 de 215 à 285° C à une pression de 85 bars.

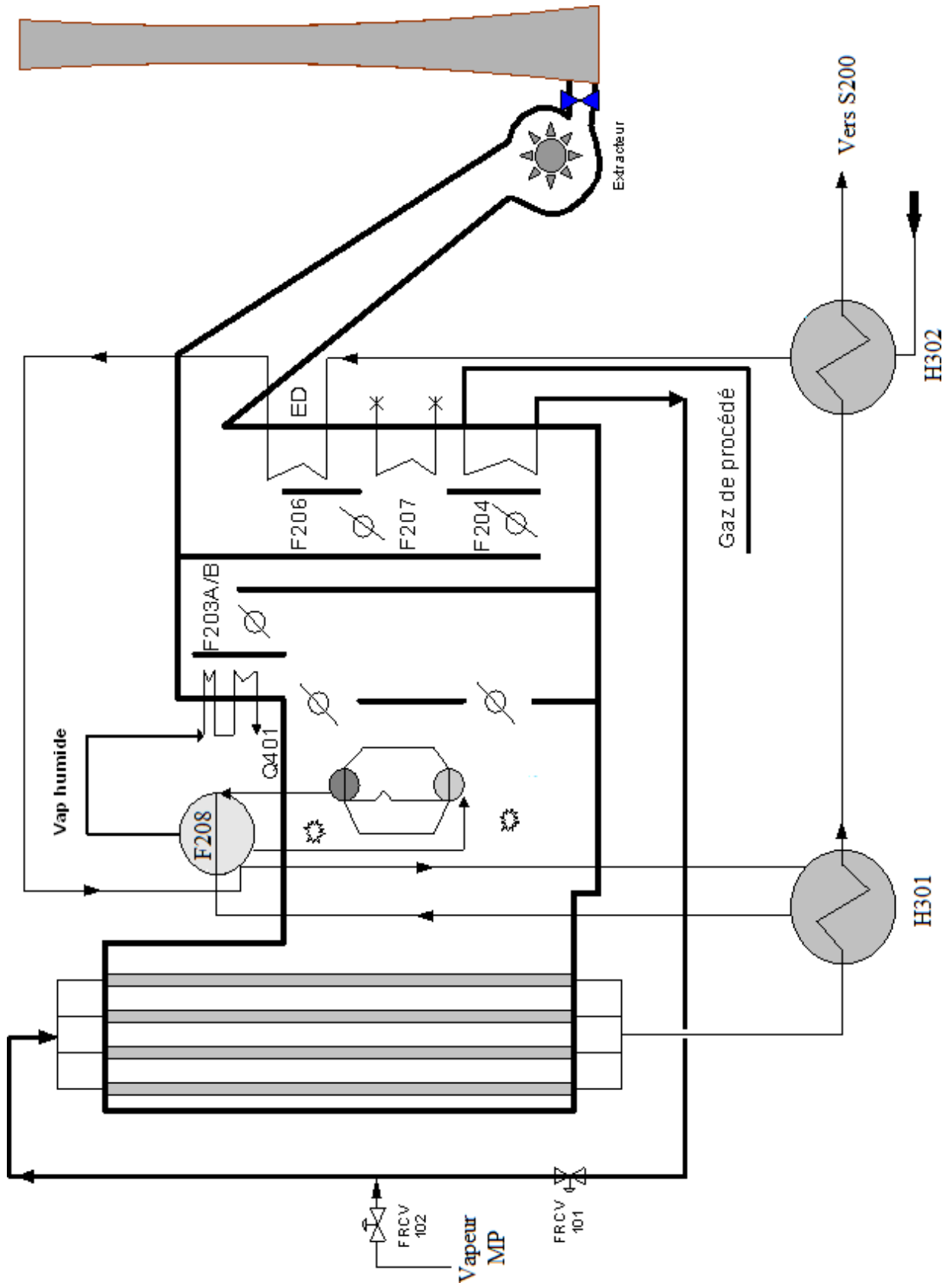


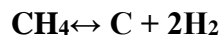
Figure III.4 : Four de reforming

# Chapitre IV : Bilan thermique du four de steam reforming

## IV.1. Problématique

A l'état actuel, le gaz naturel (gaz process) est admis au niveau de la section préchauffe (zone de convection F204) du four et chauffé à une température de sortie  $T = 400^{\circ}\text{C}$  et 25 bar. Il est ensuite mélangé à de la vapeur d'eau qui est à  $350^{\circ}\text{C}$  et 25 bar (mélange direct). Le mélange G.N + Vapeur d'eau est admis dans la section de steam reforming (F201) à une température actuelle de  $340^{\circ}\text{C}$ .

Dans cette même section, la charge doit d'abord être surchauffée pour atteindre la température de réaction ( $850^{\circ}\text{C}$ ) pour ensuite réagir en présence du catalyseur et donner du gaz de synthèse. La montée en température ( $340^{\circ}\text{C}$  à  $450^{\circ}\text{C}$ ) en présence du catalyseur provoque le phénomène de dépôt de carbone (cokage) qui est localisée au niveau de la section supérieure de tubes verticaux selon la réaction suivante :



### IV.1.1 Causes du dépôt de coke

La réaction de cokage est provoquée par la présence du gaz naturel à des températures situées entre  $340$  et  $450^{\circ}\text{C}$  (en présence du catalyseur) [3]. Les moyens de lutte actuels sont l'injection d'hydrogène  $\text{H}_2$  afin d'augmenter la pression partielle du  $\text{H}_2$  pour pousser la réaction dans le sens inverse de la réaction de cokage.

### IV.1.2 Localisation du dépôt de coke

La partie la plus touchée par ce problème de dépôts est principalement la partie supérieure des tubes de reforming ainsi que la partie du milieu. La figure suivante donne une vue d'ensemble de la zone touchée par ces dépôts :

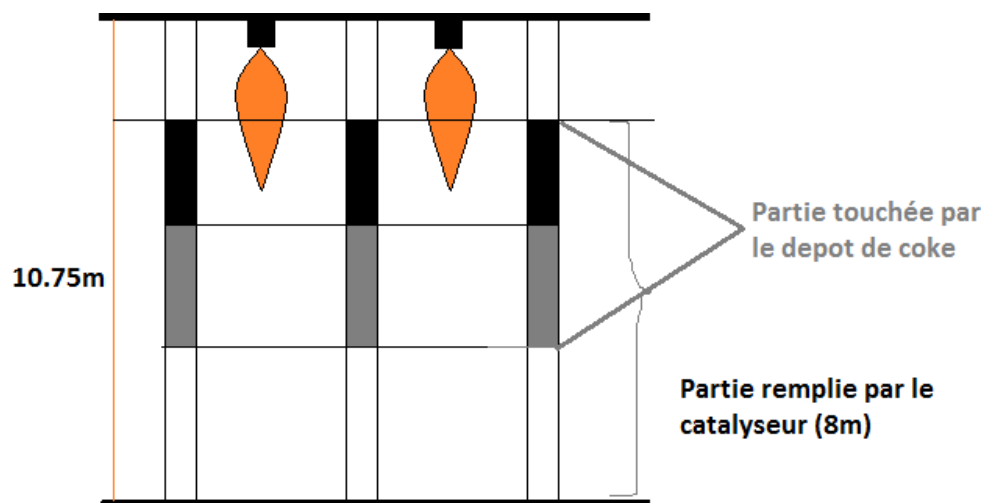


Figure IV.1 : zones des tubes du four de steam reforming touchées par le dépôt de coke

## IV.2. Conséquences du cokage sur la production

L'accumulation du dépôt de coke au niveau du catalyseur n'est pas sans conséquence, en effet plusieurs anomalies dans les paramètres de production ont été recensés ; notamment :

- L'augmentation de la perte de charge ( $\Delta P$ ) entre l'entrée et la sortie des tubes du four F201
- L'augmentation de la température de peau des tubes
- La désactivation prématurée du catalyseur
- Des pertes financières

### IV.2.1.2. Augmentation de la température de peau des tubes

Le dépôt de coke, connu pour sa grande résistance au transfert de chaleur, provoque une surchauffe au niveau des peaux des tubes de la zone de radiation.

Le relevé des températures des tubes sur un cycle, à l'aide d'un pyromètre infrarouge ; dont le fonctionnement est basé sur la mesure des radiations de l'objet dans le domaine de l'infrarouge ; a donné les résultats suivants (Tableau IV.1) :

Tableau IV.1 : Evolution de la température de peau des tubes en fonction du temps.

Date (mois)	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)
Janvier 2010	847	849
Avril 2010	853	858
Aout 2010	856	861
Novembre 2010	844	837
Janvier 2011	856	868
Avril 2011	864	892
Aout 2011	863	900
Novembre 2011	867	897
Janvier 2012	867	897
Avril 2012	870	902
Aout 2012	868	894
Septembre 2012	882	914
Janvier 2013	871	917
Février 2013	878	922
septembre 2013	889	900

La figure IV.2 montre l'évolution de température de peau durant la période entre Janvier 2010 et septembre 2013 :

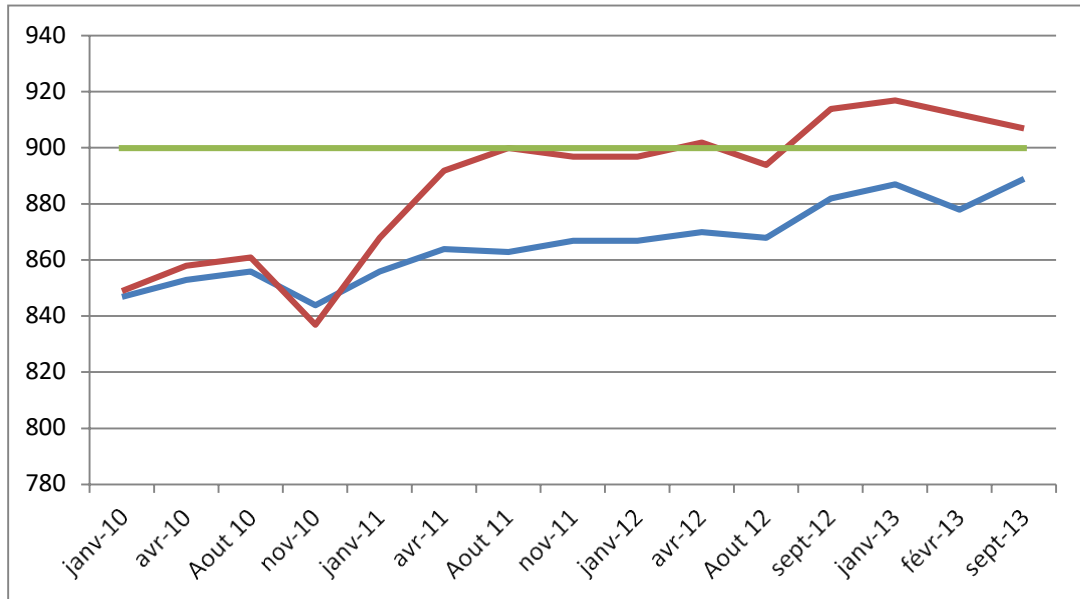
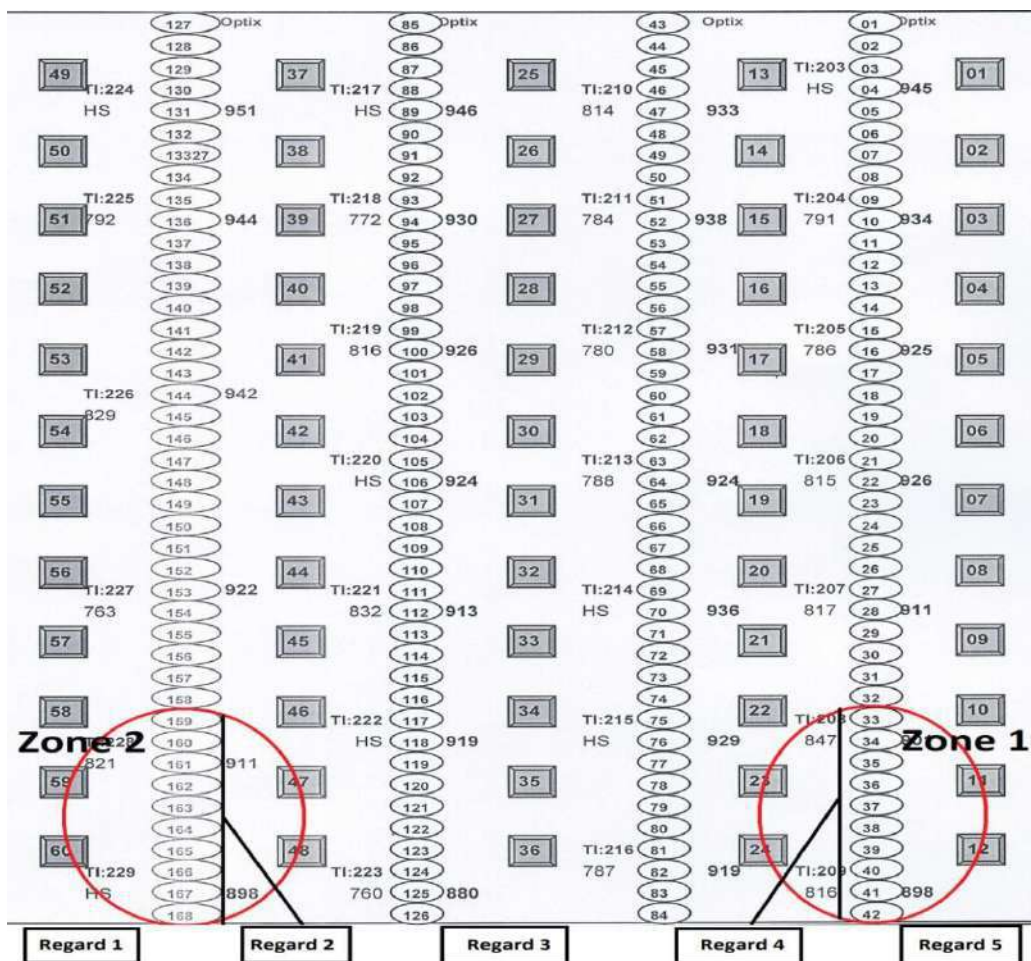


Figure IV.2. : Evolution de la température de peau durant un cycle de fonctionnement du catalyseur.

Les zones 1 et 2 représentent chacune la température moyenne entre 10 tubes côte à côte, la figure suivante représente la situation des zones 1 et 2 sur la figure suivante :

Figure IV.3 : Schéma des zones mesurées par pyrométrie infrarouge en zone de radiation



**IV.2.1.1. Augmentation de la perte de charge entre l'entrée et la sortie des tubes du four**

Sur les trois années de production, qui correspondent à un cycle d'utilisation du catalyseur ; une augmentation de la perte de charge au niveau des tubes du four a été remarquée. Il est à noter que la  $\Delta P$  du design est de 2,0 bars. La tolérance est de 20%

Le tableau IV.2 donne l'évolution de la perte de charge en fonction du temps :

Tableau IV.2 : Evolution de la perte de charge en fonction du temps.

Date (mois)	Pression entrée (barg)	Pression sortie (barg)	$\Delta P$
Mars 2007	18.6	16.6	2,0
Mai 2007	20.0	18.0	2,0
Juillet 2007	19.8	17.7	2,1
Septembre2007	19.8	17.7	2,1
Novembre 2007	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Janvier 2008	19.3	17.3	2,0
Mars 2008	19.1	17.1	2,0
Mai 2008	19.5	17.3	2,2
Juillet 2008	19.2	17	2,2
Septembre2008	19.8	17.6	2,2
Novembre 2008	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Janvier 2009	20.3	18.3	2,0
Février 2009	19.6	17.6	2,0
Mars 2009	19.2	17	2,2
Avril 2009	19.4	17.2	2,2
Mai 2009	19.9	17.9	2,0
Juin 2009	19.7	17.6	2,1
Juillet 2009	19.4	17.3	2,1
Aout 2009	19.5	17.1	2,4
Septembre 2009	18.9	16.3	2,6
Octobre 2009	19.1	16.8	2,3
Novembre 2009	19.5	17.1	2,4
Décembre 2009	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Janvier 2010	19.8	17.3	2,5
Février 2010	19.4	17	2,4
Mars 2010	20.0	17.5	2,5

La figure IV.4 montre l'évolution de la perte de charge durant la période entre mars 2007 et mars 2010 :

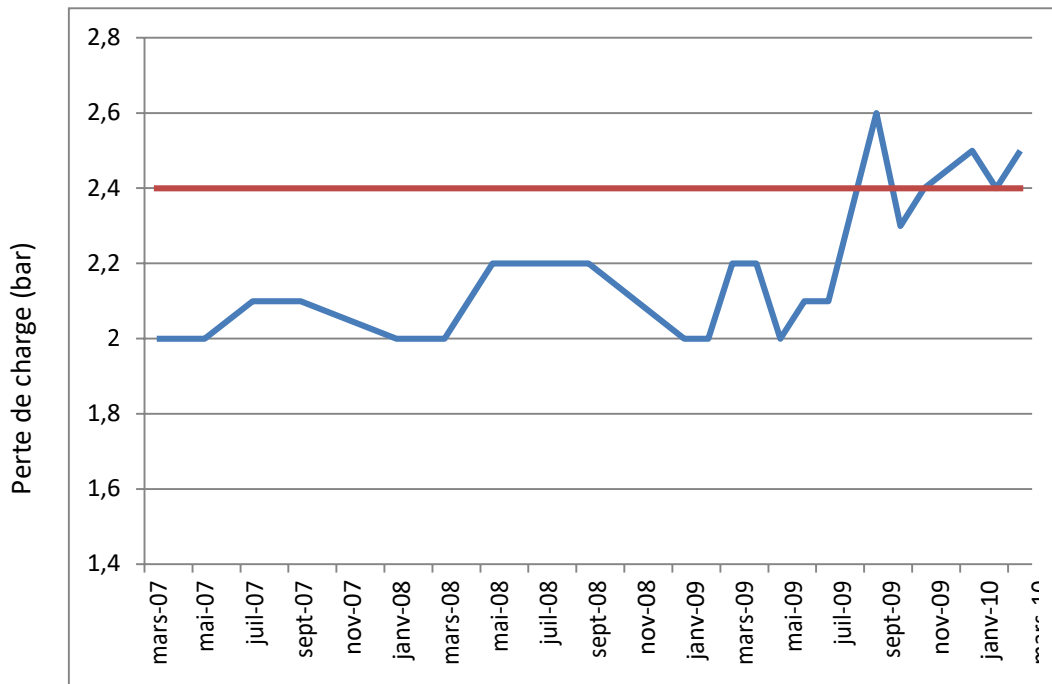


Figure IV.4 : Evolution de la  $\Delta P$  durant un cycle de fonctionnement du catalyseur

On remarque dans la courbe d'évolution de la température de peau (Fig. IV.3) qu'en fin de cycle la température de peau dépasse la valeur tolérée. La courbe (Fig. IV.4) montre l'évolution de la perte de charge durant un cycle d'utilisation du catalyseur, on remarque qu'en fin de cycle la perte de charge tolérée est dépassée. Toutes ces anomalies dans l'exploitation du four résultent des dépôts de coke au sur la surface du catalyseur et ont conduit au changement du catalyseur.

#### IV.2.1.3. Désactivation prématurée du catalyseur

Le catalyseur à base d'oxyde de nickel déposé sur de la céramique réfractaire est conçu pour durer cinq années dans les conditions normales. Actuellement un remplacement prématuré s'impose. En effet, son remplacement se fait tous les trois ans.

Le catalyseur a été changé en 2007, son remplacement programmé en 2012 a été prématurément effectué en 2010 et va être remplacé au prochain arrêt (avril 2014).

Le remplacement prématuré du catalyseur est du à

- Une perte de charge supérieure de 20% à la  $\Delta P$  tolérée
- Une augmentation de la température de peau des tubes de la zone de radiation qui dépasse la température maximale préconisée par le constructeur (900°C)
- Une augmentation du  $\text{CH}_4$  non converti qui dépasse les 4% dans le gaz de synthèse.

La figure IV.4 représente un échantillon de catalyseur désactivé suite à des dépôts de coke :

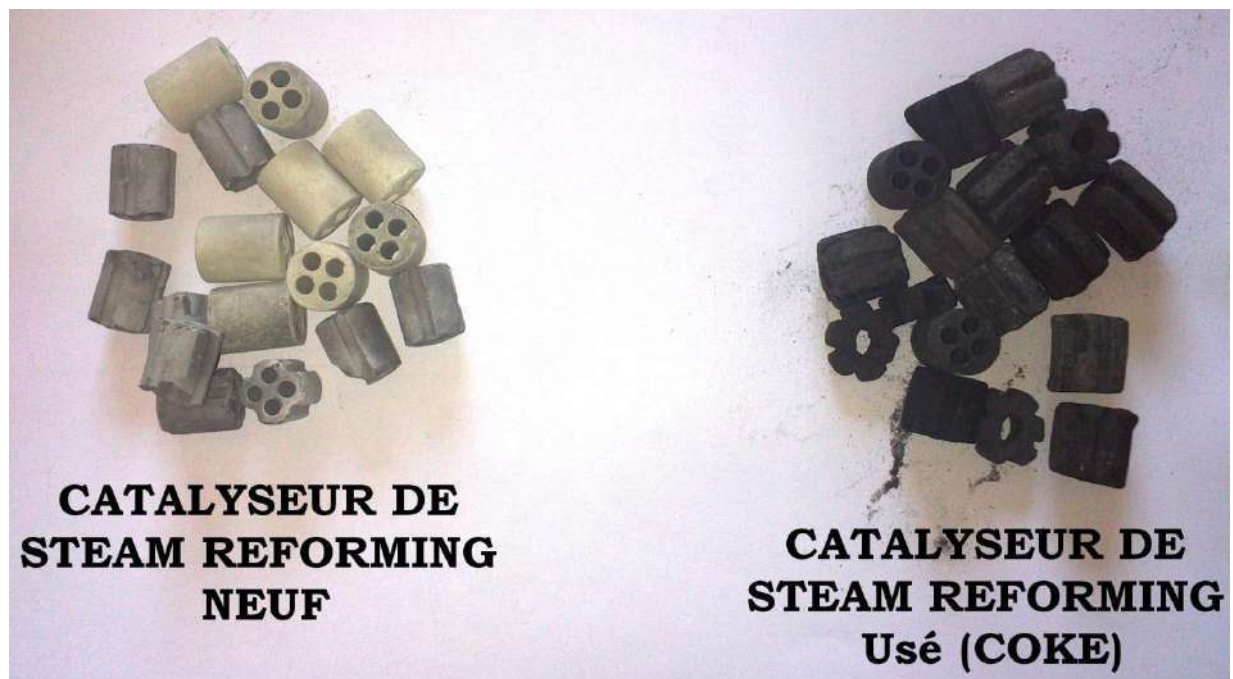


Figure IV.5 : Echantillon de catalyseur neuf (à gauche) et de catalyseur désactivé (à droite).

#### IV.2.1.4. Surconsommation en gaz combustible en fin de cycle du catalyseur

Le dépôt de coke au niveau de la surface du catalyseur et de la surface intérieure des tubes en zone de radiation, engendre une grande résistance au transfert thermique et diminue la quantité de chaleur absorbée, ce qui fait chuter le rendement de la réaction de steam reforming. Afin de maintenir la teneur du méthane inférieure à 4% dans le gaz de synthèse, la quantité de chaleur libérée par le four doit être augmentée afin d'assurer un bon rendement ce qui a pour effet de surconsommer du gaz combustible.

#### IV.2.1.5. Pertes financières

Le cokage engendre un manque à gagner très important dû au :

- Changement du catalyseur avant terme : le catalyseur à base de nickel (dont le coût financier est de 250 000 euros pour une charge de 18 m<sup>3</sup>) prévu pour durer cinq années, ne dure que trois ans. Ce changement prématuré engendre un coût supplémentaire de 250 000 euros tous les 10 ans d'exploitation du four (source : service achats du complexe CP1Z)
- Un manque à produire du aux arrêts pour le chargement d'un catalyseur neuf.
- Des coûts de maintenance pour le décokage des tubes du four et les frais de manutention.



### IV.3. Détermination du rendement du four de steam reforming

#### Introduction :

L'unité est conçue de telle façon que la plus grande partie de la chaleur dégagée est récupérée dans l'équipement de production de vapeur qui se trouve dans la section de convection du four de reforming et dans la section de refroidissement du gaz de synthèse. Cette production de vapeur permet de faire tourner les machines les plus importantes telles que les turbines à vapeur et par conséquent d'économiser de l'énergie électrique. La quantité de chaleur dégagée par la combustion du gaz naturel sert :

- à élever la température de la charge du four.
- Produire de la vapeur HP au niveau de la section F205.
- Surchauffer la vapeur HP pour la turbine du compresseur.
- Réchauffer l'eau déminéralisée au niveau de la section F206.

Afin d'établir un bilan thermique du four, nous allons déterminer :

- La quantité de chaleur libérée par le four  $Q_F$
- Le débit et la composition des fumées produites
- La quantité de chaleur absorbée en zone de radiation
- La quantité de chaleur absorbée par les différents services en zone de convection

#### IV.3.1. Détermination de la chaleur libérée par le four $Q_{L(F201)}$

Le four de steam reforming dispose de 60 brûleurs dans zone de radiation (brûleurs principaux) dont le combustible (fuel gas) est constitué par le mélange des trois gaz suivants :

- Le gaz naturel (GN)
- Le gaz de purge (GP)
- Le gaz de flash (GF)

En zone de convection on a quatre brûleurs (brûleurs axillaires) qui sont uniquement alimentés par le gaz naturel.

Le tableau IV.3. regroupe le débit et la composition de chaque combustible :

Tableau IV.3 : débit et composition de chaque combustible

<i>Combustibles des bruleurs principaux</i>						<i>Combustible bruleurs auxiliaires</i>	
Gaz naturel		gaz de purge		gaz de flash		Gaz naturel	
<i>Composé</i>	<i>yi</i>	<i>Composé</i>	<i>yi</i>	<i>Composé</i>	<i>yi</i>	<i>Composé</i>	<i>yi</i>
CH <sub>4</sub>	0,837	CO	0,033	CO	0,031	CH <sub>4</sub>	0,837
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,073	CO <sub>2</sub>	0,054	CO <sub>2</sub>	0,296	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,073
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,02	CH <sub>4</sub>	0,097	CH <sub>4</sub>	0,153	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,02
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,003	N <sub>2</sub>	0,04	N <sub>2</sub>	0,031	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,003
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,004	H <sub>2</sub>	0,776	H <sub>2</sub>	0,489	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,004
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,001
nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,001	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,001
N <sub>2</sub>	0,058	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	N <sub>2</sub>	0,058
CO <sub>2</sub>	0,002	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	CO <sub>2</sub>	0,002
<b>Débit</b> (Nm <sup>3</sup> /hr)	2422		12635,6		76.9		825

#### IV.3.1.1. La chaleur libérée par le four $Q_{L(F201)}$

La chaleur libérée par la combustion du fuel gas  $Q_{L(F201)}$  est calculée à partir de la formule suivante :

$$Q_{L(F201)} = m_{FG} \times PCI_{moy}$$

$$\text{Avec } PCI_{moyen} = \sum yi \times PCI_i$$

où :

$PCI_{moy}$  : pouvoir calorifique inférieur moyen du mélange des combustible (en Kcal/Kmol)

$PCI_i$  : pouvoir calorifique inférieur d'un composé

$m_{FG}$  : débit molaire des gaz combustibles (en Kmol/hr)

Le PCI moyen du fuel gas est déterminé à partir du tableau IV.4.

Tableau IV.4: PCI moyen du fuel gas

<i>Composé</i>	<i>y<sub>i</sub></i>	<i>PCI<sub>i</sub>[7]</i> <i>(Kcal/Kmole)</i>	<i>Y<sub>i</sub>×PCI<sub>i</sub></i> <i>(Kcal/mole)</i>
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,2363	191.760	45,3128
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0,0126	341.261	4,3114
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,0035	488.527	1,6909
<b>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,0005	633.744	0,3290
<b>nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,0007	635.384	0,4398
<b>iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,0002	780.120	0,1350
<b>nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,0002	782.040	0,1353
<b>nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	0,0002	928.930	0,1608
<b>CO</b>	0,0310	67,588	2,0952
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,0523	0	0,0000
<b>H<sub>2</sub></b>	0,6150	57,8	35,5459
<b>N<sub>2</sub></b>	0,0476	0	0,0000
<b>Total</b>	1,0000		90,156

$$PCI_{\text{moyen}} = 90,156 \text{ Kcal/mole}$$

Le débit du fuel gas est de :

$$m_{FG} = 15134,5 \text{ Nm}^3/\text{hr} = 676,05 \text{ Kmol/hr}$$

D'où, la quantité de chaleur libérée par la combustion du fuel gas est de :

$$Q_{L(F201)} = 60,95 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

#### IV.3.1.4. Détermination de la chaleur libérée par les bruleurs auxiliaires $Q_{L(AUX)}$

La chaleur libérée par la combustion du gaz naturel  $Q_{GN}$  est donnée par la formule suivante :

$$Q_{L(AUX)} = m_{AUX} \times PCI_{GN}$$

$$\text{Avec } PCI_{GN} = \sum y_i \times PCI_i$$

Tel que :

$PCI_{GN}$  : pouvoir calorifique inférieur moyen du gaz naturel (en Kcal/Kmol)

$m_{AUX}$  : débit molaire du gaz naturel vers les bruleurs auxiliaires (en Kmol/hr)

Le PCI moyen du gaz naturel est déterminé à partir du tableau IV.5.

Tableau IV.5 : PCI moyen du gaz naturel

<i>Composé</i>	<i>y<sub>i</sub></i>	<i>PCI<sub>i</sub></i> (kcal/mole)	<i>Y<sub>i</sub>×PCI<sub>i</sub></i> (kcal/mole)
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,837	191.760	160.502
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0,073	341.261	24.912
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,020	488.527	9.771
<b>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,003	633.744	1.901
<b>nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,004	635.384	2.542
<b>iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,001	780.120	0.780
<b>nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,001	782.040	0.782
<b>nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	0,001	928.930	0.929
<b>N<sub>2</sub></b>	0,058	0	0
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,002	0	0
<b>Total</b>	1,00		202.12

Le PCI moyen du gaz naturel est de 202,12 Kcal/mole

Débit du gaz naturel brûlé:

$$m_{\text{AUX}} = 825 \text{ Nm}^3/\text{hr} = \mathbf{36,83 \text{ Kmol/hr}}$$

D'où, la quantité de chaleur libérée par les brûleurs auxiliaires est de :

$$Q_{\text{AUX}} = \mathbf{7,44 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}}$$

#### IV.3.1.5. Calcul de la quantité de chaleur totale libérée par le four (Q<sub>L</sub>)

$$Q_L = Q_{L(\text{F201})} + Q_{L(\text{AUX})}$$

$$Q_L = [60,95 + 7,44] \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

$$Q_L = \mathbf{76,03 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}}$$

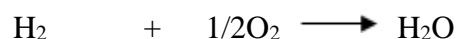
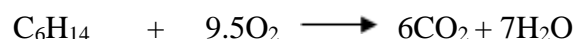
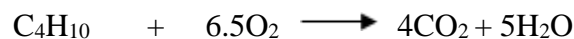
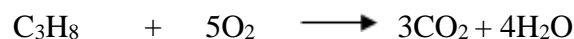
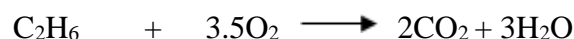
### IV.4. Détermination du débit des fumées sortie four

#### IV.4.1 Composition des fumées en sortie de la zone de radiation

Pour déterminer la composition des fumées, il faudra calculer le débit d'air avec un excès de 20% nécessaire à la combustion des gaz au niveau des brûleurs principaux et au niveau des brûleurs auxiliaires.

**IV.4.1.1 Combustion du fuel gas**

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau IV.6 :

Tableau IV.6: débits des réactifs et des produits de combustion du fuel gas

Composition	yi	débit réactifs (Kmol/hr)	Débit O <sub>2</sub> (Kmol/hr)	Débit CO <sub>2</sub> (Kmol/hr)	Débit H <sub>2</sub> O (Kmol/hr)	Débit N <sub>2</sub> (Kmol/hr)
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,2363	159,75	319,5	159,75	319,5	-
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0,0126	8,54	29,89	17,08	25,62	-
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,0035	2,34	11,7	7,02	9,36	-
<b>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,0005	0,35	2,275	1,4	1,75	-
<b>nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,0007	0,47	3,055	1,88	2,35	-
<b>iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,0002	0,12	0,96	0,6	0,72	-
<b>nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,0002	0,12	0,96	0,6	0,72	-
<b>nC<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	0,0002	0,12	1,14	0,72	0,84	-
<b>CO</b>	0,0310	20,96	41,9	20,96	41,92	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,0523	35,37	-	35,37	-	-
<b>H<sub>2</sub></b>	0,6150	415,76	207,88	0	415,75	-
<b>N<sub>2</sub></b>	0,0476	32,17	-	-	-	34,09
<b>Total</b>	1,000	676,05	654,68	254,18	899,49	34,09

Le débit d'oxygène  $m_{O_2}$  total est :  **$m_{O_2} = 654,68 \text{ Kmol/hr}$**

Le débit de  $CO_2$   $m_{CO_2}$  total est :  **$m_{CO_2} = 254,18 \text{ Kmol/hr}$**

Le débit de vapeur  $m_{H_2O}$  total est :  **$m_{H_2O} = 899,490 \text{ Kmol/hr}$**

- Le débit d'azote inerte total est :  **$m_{N_2} = 34,09 \text{ Kmol/hr}$**

Le débit d'oxygène nécessaire à la combustion est de 619,26 Kmol/hr donc le débit d'air sera :

$$m_{air} = 5 \times m_{O_2} \text{ (TOTAL)}$$

$$m_{air} = 3273,4 \text{ Kmol/hr}$$

Pour un excès d'air de 20% ; le débit total d'air sera

$$m_{air} = (0,2 + 1) \times 3273,4$$

$$m_{air} = 3928,10 \text{ Kmol/hr}$$

Le débit d'oxygène sera :  $m_{O_2} = 1/5 m_{air} \leftrightarrow m_{O_2} = 785,62 \text{ Kmol/hr}$ .

$$m_{N_2} = 4/5 m_{air} \leftrightarrow m_{N_2} = 3142,48 \text{ Kmol/hr}$$

#### Oxygène en excès

$$\begin{aligned} m_{O_2} \text{ en excès} &= m_{O_2} \text{ (à l'entrée)} - m_{O_2} \\ &= 785,62 - 654,68 \end{aligned}$$

$$m_{O_2} \text{ en excès} = 130,9367 \text{ Kmol/hr}$$

#### Azote en excès

$$m_{N_2} \text{ (TOTAL)} = m_{N_2} + m_{N_2} \text{ en excès}$$

$$m_{N_2} \text{ (TOTAL)} = 3142,48 + 34,09$$

$$m_{N_2} \text{ (TOTAL)} = 3176,57 \text{ Kmol/hr}$$

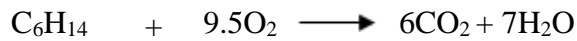
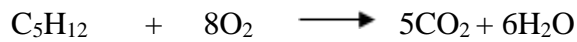
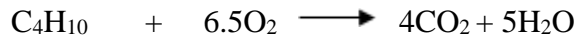
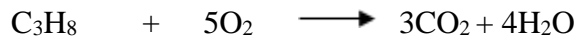
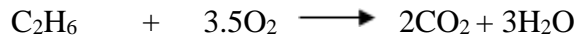
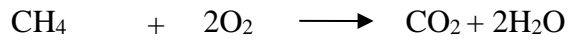
La composition totale des fumées est donnée par le tableau IV.7

Tableau IV.7: composition des fumées des émanant brûleurs principaux

Composition	Débit (Kmol/hr)	Composition %
O <sub>2</sub>	130,937	2,9
N <sub>2</sub>	3176,573	71,2
CO <sub>2</sub>	254,182	5,7
H <sub>2</sub> O	899,490	20,2
<b>Total</b>	<b>4461,182</b>	<b>100</b>

#### IV.4.1.4. La composition des fumées des brûleurs auxiliaires

La combustion du gaz naturel conduit aux réactions suivantes :



Pour un débit de gaz naturel brûlé de  $m_{GN} = 36,83$  Kmol/hr, les débits des réactifs et des produits sont récapitulés dans le tableau IV.8 :

Tableau IV.8 : débits des réactifs et des produits de combustion du gaz naturel

Composition n	y <sub>i</sub>	débit réactifs (Kmol/hr)	Débit O <sub>2</sub> (Kmol/hr)	Débit CO <sub>2</sub> (Kmol/hr)	Débit H <sub>2</sub> O (Kmol/hr)	Débit N <sub>2</sub> (Kmol/hr)
N <sub>2</sub>	0,058	2,136	-	-	-	2,136
CH <sub>4</sub>	0,837	30,827	61,653	30,827	61,653	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,073	2,689	9,410	5,377	8,066	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,02	0,737	3,683	2,210	2,946	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,007	0,258	1,676	1,031	1,289	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,002	0,074	0,589	0,368	0,442	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,001	0,037	0,350	0,221	0,258	-
CO <sub>2</sub>	0,002	0,074	-	0,074	-	-
<b>Total</b>	<b>1</b>	<b>36,83</b>	<b>77,361</b>	<b>40,108</b>	<b>74,654</b>	<b>2,136</b>

Le débit du gaz brûlé = 36,83 Kmol/hr

Le débit d'oxygène brûlé est  $m_{O_2} = 77,361$  Kmol/hr

Le débit d'air sera  $m_{air} = 5 \times m_{O_2} \Rightarrow m_{air} = 386,807$  Kmol/hr

Le débit des fumées pour un excès d'air de 20% sera :

$m_{air} = (0.2 + 1) \times 386,807 \Rightarrow m_{air} = 464,168$  Kmol/hr

La composition de l'air sera :

$m_{O_2} = 1/5 \times m_{air} = 92,834$  Kmol/hr

$m_{N_2} = 4/5 \times m_{air} = 371,335$  Kmol/hr

$m_{O_2}$  (en excès) =  $m_{O_2}(120\%) - m_{O_2} = 15,472$  Kmol/hr

$m_{N_2} = 371,335 + 2,136 = 373,471$  Kmol/hr

#### IV.4.1.5. La composition des fumées totale (bruleurs principaux + bruleurs auxiliaires)

La composition des fumées totales sont récapitulés dans le tableau IV.9 :

Tableau IV.9 : composition des fumées totale (bruleurs principaux + bruleurs auxiliaires)

Composition	$m_i$ (Kmol/hr)	composition
O <sub>2</sub>	146,409	3.2 %
N <sub>2</sub>	3176,573	70.3 %
CO <sub>2</sub>	294,290	6.5 %
H <sub>2</sub> O	899,490	20.0 %
<b>Total</b>	<b>4516,762</b>	<b>100 %</b>

### IV.5 Détermination de la chaleur absorbée en zone de radiation

#### IV.5.1 Méthode de calculs

Une partie de la chaleur absorbée en zone de radiation sert au chauffage de la charge jusqu'à la température de réaction, l'autre partie sera absorbée par les réactions chimiques de steam-reforming qui sont endothermiques Pour effectuer un bilan de la zone de radiation nous allons procéder comme suit :

1. Détermination de la quantité de chaleur absorbée par la charge
  - a. Calcul de la quantité de chaleur des réactifs  $Q_1$
  - b. Calcul de la quantité de chaleur des produits de réaction  $Q_2$
  - c. Calcul de la quantité de chaleur sensible  $Q_s$
2. Détermination de la quantité de chaleur de la réaction



### IV.5.2 Détermination de la quantité de chaleur absorbée en zone de radiation [8]

La quantité de chaleur absorbée dans la zone de radiation est donnée par la formule suivante :

$$Q_{ZR} = Q_R + Q_S$$

ou :

$Q_{ZR}$  est la quantité de chaleur absorbée dans la zone radiation (Kcal/hr)

$Q_R$  est la quantité de chaleur absorbée par la réaction (Kcal/hr)

$Q_S$  est la quantité de chaleur sensible des produits

#### IV.5.2.1. Détermination de la quantité de chaleur absorbée par la réaction

La quantité de chaleur absorbée par la réaction est calculée à partir de la formule suivante :

$$Q_R = |Q_2 - Q_1|$$

ou

$Q_1$  : quantité de chaleur des réactifs (Kcal/hr)

$Q_2$  : quantité de chaleur des produits (Kcal/hr)

#### IV.5.2.2 Détermination de la quantité de chaleur des réactifs $Q_1$

La quantité de chaleur des réactifs est déterminée par la formule suivante :

$$Q_1 = m_{(GN+vapeur)} \times \Delta H_{réactifs}$$

Ou :

$m_{(GN+vapeur)}$  : Débit total de la charge composée de gaz process et de vapeur d'eau (Kmol/hr)

$\Delta H_{réactifs}$  : enthalpie des réactifs (annexe IV.2)

Tel que

$$\Delta H_{réactifs} = \sum_f (\Delta H_f^\circ + \int_{298K}^{633K} C_{p,réactifs} dt + \int_{633K}^{1023K} C_{p,réactifs} dt) \quad i$$

$C_{p,réactifs}$  : la chaleur spécifique molaire à pression constante des constituants (annexe IV.1)

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

$\Delta H_f^\circ$  : l'enthalpie standard de formation des réactifs

$i$  : composé

La composition de la charge de steam-reforming est représentée dans le tableau IV.10

Tableau IV.10 : composition de la charge de steam reforming

<i>Composant</i>		<i>Pourcentage molaire</i>
Azote	<b>N<sub>2</sub></b>	1,3 %
Dioxyde d carbone	<b>CO<sub>2</sub></b>	0,1 %
Monoxyde de carbone	<b>CO</b>	0 %
Hydrogène	<b>H<sub>2</sub></b>	0,8 %
Méthane	<b>CH<sub>4</sub></b>	17,6 %
Ethane	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	1,5 %
Propane	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,4 %
Isobutane	<b>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,1 %
n-Butane	<b>nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,1 %
Iso pentane	<b>iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,001 %
N pentane	<b>nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,001 %
Hexane	<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	0,001 %
Vapeur d'eau	<b>H<sub>2</sub>O</b>	78,1 %

Les résultats du calcul de  $\Delta H_{\text{réactifs}}$  sont donnés dans le tableau IV.11 :

Tableau IV.11 : résultats des calculs de la chaleur des réactifs

<b>Composant</b>	<b>y<sub>i</sub></b>	<b><math>\Delta H_f^\circ</math> (Kcal/Kmole)</b>	<b><math>\Delta H_{633K}</math> (Kcal/Kmole)</b>	<b><math>\Delta H = \int_{633k}^{1023k} C_p dt</math> (Kcal/Kmole)</b>	<b><math>\Delta H_{1023^\circ K}</math> (Kcal/Kmole)</b>	<b><math>Y_i \cdot \Delta H_{1023K}</math> <math>\times 10^3</math> (Kcal/Kmole)</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	0,013	0	2400,135	3096,563	5496,698	68,831
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,001	-94052	-90676,699	4409,031	-86267,668	-86,062
<b>CO</b>	0,000	-26416	-24003,243	3101,706	-20901,537	-7,407
<b>H<sub>2</sub></b>	0,008	0	2329,961	2823,878	5153,839	42,979
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,176	-17889	-14196,996	6552,673	-7644,323	-1341,987
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0,015	-20236	-14411,431	9793,429	-4618,002	-70,279
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0,004	-24820	-16638,315	12897,000	-3741,315	-15,607
<b>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,001	-31452	-20752,504	16381,468	-4371,036	-2,727
<b>nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0,001	-29812	-18976,926	17090,352	-1886,573	-1,577
<b>iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,000	-36920	-23664,195	19944,227	-3719,968	-0,774
<b>nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0,000	-35000	-21600,054	21060,541	-539,513	-0,112
<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	0,000	-39960	-24017,895	24604,451	586,556	0,122
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,781	-57798	-55337,753	2464,855	-52872,898	-41281,017
<b>Total</b>	1,000					-42695,617

D'après les résultats du tableau IV.11, la chaleur des réactifs :  $\Delta H_{\text{réactifs}} = - 42695,61$  Kcal/Kmole

La quantité de chaleur des réactifs :

$$Q_1 = m_{(GN+vapeur)} \times \Delta H_{réactifs}$$

Tel que  $m_{(GN+Vapeur)} = 2596,19 \text{ Kmole/hr}$  et  $\Delta H_{réactifs} = - 42,7 \times 10^3 \text{ Kcal/Kmole}$

D'où la quantité de chaleur des réactifs est égale :

$$Q_1 = -110,8 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

#### IV.5.2.3 Détermination de la quantité de chaleur des produits Q<sub>2</sub>

La quantité de chaleur des produits est déterminée par la formule suivante :

$$Q_2 = m_{(GS)} \times \Delta H_{produits}$$

Ou :

$m_{(GS)}$  : Débit total du gaz de synthèse à la sortie du four (Kmol/hr)

$\Delta H_{produits}$  : enthalpie des produits (annexe IV.2)

tel que

$$\Delta H_{produits} = \sum_f (\Delta H_f^\circ + \int_{298K}^{2023K} C_{p, produits} dt)$$

Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau IV.12 :

Tableau IV.12 : résultats des calculs de la chaleur des produits

	$y_i$	$\Delta H_f^\circ$ (Kcal/Kmole)	$\int_{298^{\circ}k}^{1023^{\circ}k} C_p dt$ (Kcal/Kmole)	$\Delta H_{1023}$ (Kcal/Kmole)	$Y_i \cdot \Delta H_{1023K}$ (Kcal/Kmole)
<b>N<sub>2</sub></b>	0,010	0	5513,722	5513,722	54,442
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,064	-94052	7710,571	-86341,429	-5535,604
<b>CO</b>	0,089	-26416	4998,422	-21417,578	-1914,111
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,032	-17889	10271,405	-7617,595	-244,019
<b>H<sub>2</sub></b>	0,478	0	5162,272	5162,272	2465,206
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,327	-57798	4902,865	-52895,135	-17300,184
<b>Total</b>	1				-22474,270

D'après les résultats du tableau IV.12, la chaleur des produits :  $\Delta H_{produits} = - 22474,27$

Kcal/Kmole

Donc la quantité de chaleur des produits :

$$Q_2 = m_{(GS)} \times \Delta H_{produits}$$

Tel que  $m_{(GS)} = 3714,85$  Kmole/hr et  $\Delta H_{\text{produits}} = - 22,474 \times 10^3$  Kcal/Kmole

D'où la quantité de chaleur des réactifs est égale :

$$Q_2 = - 83,49 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

Après avoir calculé  $Q_1$  et  $Q_2$ , on calcule la chaleur absorbée par la réaction à partir de la formule suivante :

$$Q_R = |Q_2 - Q_1|$$

$$Q_R = 27,36 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

### IV.5.3. Détermination de la quantité de chaleur sensible des produits

La chaleur sensible des produits est donnée par la formule suivante :

$$\Delta H_s = \int_{1023K}^{1093K} C_{p \text{ produits}} dt$$

Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau IV.13 :

Tableau IV.13 : résultats des calculs de la chaleur sensible

	$Y_i$	$\Delta H_s$ (Kcal/Kmole)	$Y_i * \Delta H_s$ (Kcal/Kmole)
<b>N<sub>2</sub></b>	0,010	606,696	5,990
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,064	774,627	49,664
<b>CO</b>	0,089	511,873	45,747
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,032	1458,724	46,728
<b>H<sub>2</sub></b>	0,478	527,693	251,996
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,327	375,425	122,789
<b>Total</b>	1		522,914

D'après les résultats du tableau IV.13, la chaleur sensible :  $\Delta H_s = 522,914$  Kcal/Kmole

Donc la quantité de chaleur sensible est :

$$Q_s = m_{(GS)} \times \Delta H_s$$

Tel que  $m_{(GS)} = 3714,85$  Kmole/hr et  $\Delta H_s = 0.522 \times 10^3$  Kcal/Kmole

D'où la quantité de chaleur sensible est égale à :

$$Q_s = 1,94 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

La quantité de chaleur absorbée consommée dans la zone de radiation est de :

$$Q_{ZR} = Q_R + Q_S$$

$$Q_{ZR} = 29,30 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

## IV.6 Calcul de la quantité de chaleur absorbée au niveau de la zone de convection

### IV.6.1 Quantité de chaleur absorbée par le F205 (chaudière à circulation naturelle)

On suppose que la quantité de chaleur nécessaire à la production de la vapeur HP est égale à la chaleur absorbée en négligeant les pertes à travers les parois

$$Q_{F205} = -m_{fumées} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{fumées}} dT$$

$$C_{p_{fumées}} = 6,931 + 8,759 \cdot 10^{-4}T + 12,591 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$T_1 = 1223^\circ\text{K} \quad T_2 = 1063^\circ\text{K}$$

$$Q_{F205} = 6,92 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

### IV.6.2 Quantité de chaleur absorbée par le F204 (Réchauffeur de GN)

$$Q_{F204} = m_{GN} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{GN}} dT$$

$$m_{GN} = 508,479 \text{ Kmol/hr}$$

$$C_{p_{GN}} = 4,487 + 1,554 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,023 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$T_1 = 303^\circ\text{K}, \quad T_2 = 673^\circ\text{K}$$

$$Q_{F204} = 2,96 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

### IV.6.3 Quantité de chaleur absorbée par le F206 (Réchauffeur d'eau vers F208)

$$Q_{F206} = m_{eau} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{eau}} dT$$

$$m_{eau} = 61600 \text{ Kg/hr} = 3422,22 \text{ Kmol/hr}$$

$$C_{p_{eau}} = 7,7 + 4,594 \cdot 10^{-4}T + 25,209 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$= 376^\circ\text{K} \quad T_2 = 569^\circ\text{K}$$

$$Q_{F206} = 5,6 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

#### IV.6.4 Quantité de chaleur absorbée par le F203 (Surchauffeur de vapeur HP)

$$Q_{F203} = m_{vapeur} \int_{T_1}^{T_2} C_{peau} dT$$

$$m_{vapeur} = 61600 \text{ Kg/hr} = 3422,22 \text{ Kmol/hr}$$

$$C_{peau} = 7,7 + 4,594 \cdot 10^{-4} T + 25,209 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$T_1 = 569^\circ \text{K} \quad T_2 = 753^\circ \text{K}$$

$$Q_{F203} = 5,73 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

Donc la quantité de chaleur absorbée au niveau de la zone de convection est de :

$$Q_{convection} = Q_{F205} + Q_{F204} + Q_{F203} + Q_{F206} + Q_{F205}$$

$$Q_{convection} = 21,21 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

#### IV.7 Calcul du rendement thermique de four

Le rendement thermique du four est déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$\eta = \frac{Q_{radiation} + Q_{convection}}{Q_F}$$

##### IV.7.1 Application:

$$Q_{radiation} = 29,30 \times 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$Q_{convection} = 21,21 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

$$Q_F = 76,03 \times 10^6 \text{ Kcal/h}$$

$$\eta = 66.43\%$$



## IV.8 Résultats et interprétations

Les résultats trouvés ainsi que les données du design sont résumées dans le tableau IV.14 :

Tableau IV.14: Récapitulatif des chaleurs échangées au niveau du four (cas actuel et design)

	<i>Cas actuel</i>	<i>cas design</i>
	Kcal/hr	Kcal/hr
$Q_F$	$76,03 \times 10^6$	$71,8 \times 10^6$
$Q_{abs}$	$29,3 \times 10^6$	$33,81 \times 10^6$
$Q_{F205}$	$6,92 \times 10^6$	$7,27 \times 10^6$
$Q_{F203}$	$5,73 \times 10^6$	$8,79 \times 10^6$
$Q_{F204}$	$2,96 \times 10^6$	$2,66 \times 10^6$
$Q_{F206}$	$5,6 \times 10^6$	$5,52 \times 10^6$
$Q_{F207}$	<i>hors service</i>	$0,31 \times 10^6$
<b>Rendement</b>	<b>66,43%</b>	<b>80,85 %</b>

En comparant les résultats trouvés avec les données du design on conclue que :

- La chaleur libérée par le four est supérieure à la chaleur du design par le constructeur ce qui implique une surconsommation en gaz combustible et cela pour un même taux de marche. Cette surconsommation est nécessaire afin de maintenir le taux de conversion du méthane inférieure à 4%.
- La chaleur absorbée en zone de radiation est inférieure à la valeur du design, cela est dû à une température de sortie du gaz de synthèse inférieure à celle du design ce qui explique cet écart.
- La chaleur totale consommée par le circuit de génération de vapeur (F206, F205, F203) est inférieure à la valeur du design, cela est dû à l'abaissement de la pression de service, conçus pour générer de la vapeur a 92 bars, le circuit fonctionne actuellement à 81 bars.
- Le rendement calculé est inférieur au rendement du design à cause de la zone auxiliaire de la zone de convection qui est hors service, ainsi qu'à cause de la chaleur libérée qui est supérieure à celle du design.

## Chapitre V : Etude de la faisabilité du remplacement de la section économiseur F207 par une section de surchauffe de la charge du steam reforming

### V.1 Données de l'étude

#### V.1.1 Données du gaz process

Les données du gaz de process sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : données du gaz de process

Composé du mélange		Fraction molaire		
N <sub>2</sub>		0,013		
CO <sub>2</sub>		0,001		
CO		0,0004		
H <sub>2</sub>		0,008		
CH <sub>4</sub>		0,176		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0,015		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0,004		
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0,001		
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0,001		
iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0,0002		
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0,0002		
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		0,0002		
H <sub>2</sub> O		0,781		
<b>Total</b>		<b>1,000</b>		
Propriétés		Entrée	Sortie	Moyenne
<i>T</i>	(°C)	369	460	414,5
<i>μ</i>	(Kg/m.s)	1,91.10 <sup>-5</sup>	2,217.10 <sup>-5</sup>	2.063.10 <sup>-5</sup>
<i>ρ</i>	(kg/m <sup>3</sup> )	8,341	7,233	7,79
<i>C<sub>P</sub></i>	(kj/Kmol.°C)	43,63	45,40	44.51
<i>λ</i>	(W/m.°K)	6,237.10 <sup>-2</sup>	7,366.10 <sup>-2</sup>	6,801
<i>M<sub>w</sub></i>	(g/mole)	18,11	18,11	18,11
<i>Débit</i>	(Kmol/hr)	2596,20	2596,20	2596,20

#### V.1.2 Données des fumées

$$C_{p\text{mélange fumées}} = 6,931 + 8,759 \cdot 10^{-4}T + 12,591 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ (Annexe D)}$$

$$\text{Débit : } m_{\text{Fumées}} = 4516,762 \text{ Kmol/hr}$$

Section de passage : 16,25 m<sup>2</sup> (8,55 × 1,9 m) (Référence : Plan de construction du four)

Température d'entrée : T<sub>1</sub> = 500°C



### V.1.3 Données de l'économiseur

Surface des tubes nus	: 139,5 m <sup>2</sup>	(Annexe C)
Surface d'échange disponible (avec ailettes)	: 949 m <sup>2</sup>	(Annexe C)
Nombre de tubes	: 64 tubes	(Annexe C)
Nombre de passes	: 32 passes	(Annexe C)
Dimensions (L × l)	: 8077 × 1310 (mm)	(Annexe C)
Diamètre extérieur	: 88,9 mm (3 pouces)	(Annexe C)
Epaisseur des tubes	: 7,62 mm	(Annexe C)
Pression de service	: 92 bars	(Annexe C)
Surface des murs réfractaires (casing)	: 23 m <sup>2</sup>	(Référence : Plan de construction du four)
Disposition des tubes :	: carrée	(Annexe C)
Longueur :	: 8077 mm	(Annexe C)

### V.2 Description de la modification proposée

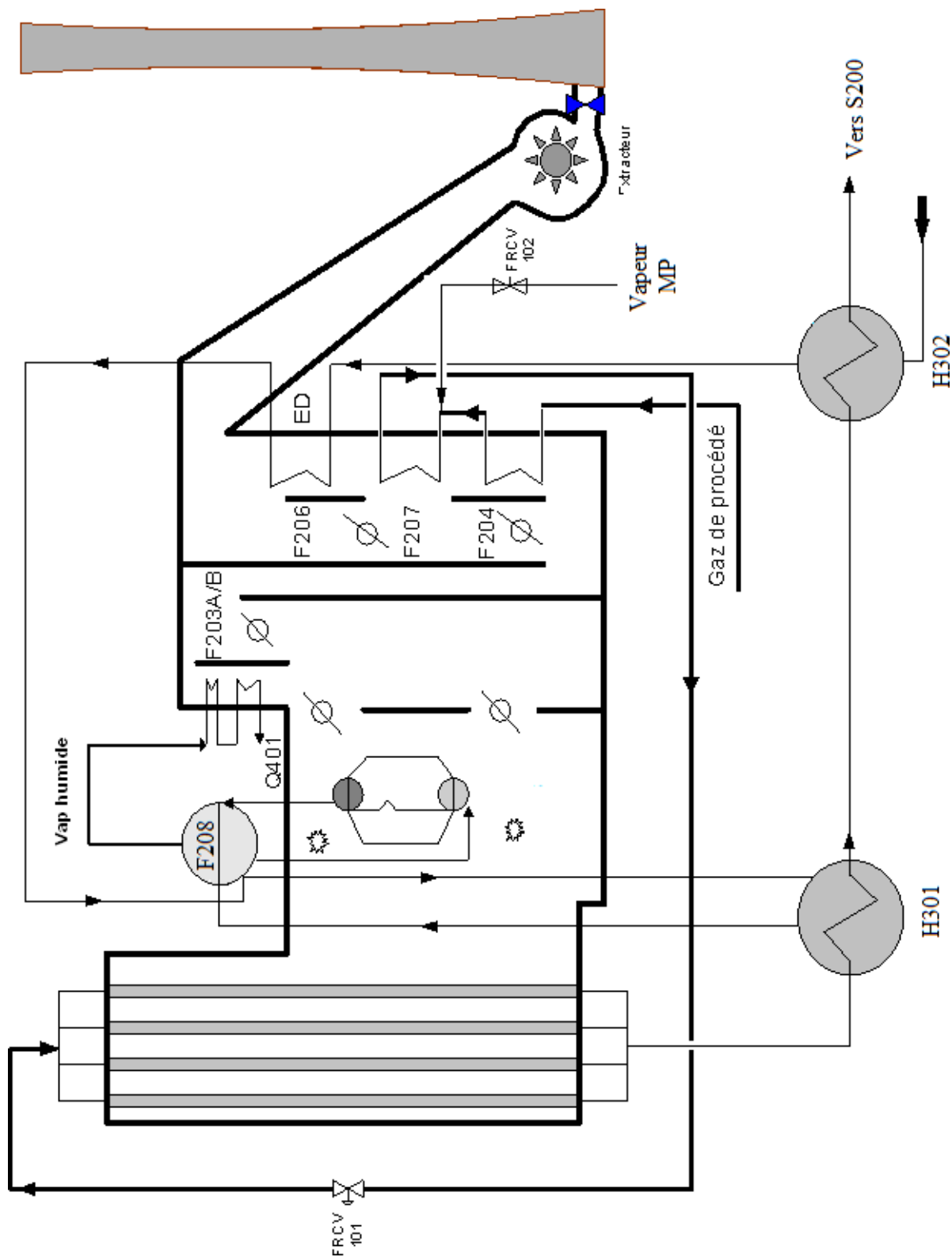
Le gaz naturel passant initialement par l'économiseur F204 pour ensuite être mélangé avec de la vapeur d'eau pour qu'il s'écoule ensuite vers le collecteur d'entrée du four de reforming (F201) à une température d'environ 360°C sera redirigé en aval de la zone de mélange vers l'entrée de l'économiseur F207 pour subir une deuxième préchauffe jusqu'à une température de 460°C.

A la sortie de l'économiseur F207 le mélange sera directement acheminé vers le collecteur d'entrée du four de reforming (F201).

La figure (V.1) représente un schéma de la modification proposée :

### V.2.1 Schéma de l'économiseur du four et modification proposée

Figure V.1 : Schéma de la modification proposée



### V.3. Calcul de la chaleur absorbée par l'économiseur F207

La chaleur spécifique moyenne de gaz de process est donnée par la formule suivante :

$$C_{p_{moy}} = 7,019 + 18,07 \cdot 10^{-4} T - 6,38 \cdot 10^{-7} T \quad (\text{Annexe D})$$

$$m_{(\text{gaz} + \text{vap})} = 2596,19 \text{ kmol/hr}$$

$$T_1 = 360^\circ\text{C} = 633^\circ\text{K} \quad T_2 = 460^\circ\text{C} = 733^\circ\text{K}$$

$$Q_{F207} = m_{(\text{gaz} + \text{vap})} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{moy}} dT$$

$$Q_{F207} = 2,06 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

#### V.3.1 Détermination de la température de sortie des fumées

On suppose que la chaleur cédée par les fumées est égale à celle absorbée par le gaz process (gaz process + vapeur d'eau)

$$Q_{\text{Fumées}} = Q_{F207}$$

$$-m_{\text{fumée}} \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{fumée}}} dT = 2,06 \times 10^6 \text{ Kcal/hr}$$

Avec

$$m_{\text{fumée}} : \text{débit des fumées} = 4516,762 \text{ Kmole/hr}$$

$$T_1 : \text{température d'entrée des fumées} (T_1 = 773 \text{ K} = 500^\circ\text{C})$$

$$T_2 : \text{température de sortie des fumées}$$

$$m_{\text{fumées}} \times C_{p_{\text{fumées}}} \times (T_2 - T_1) = Q_{F207} \Rightarrow T_2 = T_1 + \frac{Q_{F207}}{m_{\text{fumées}} \times C_{p_{\text{fumées}}}}$$

Après calculs, on trouve une température de sortie coté fumées  $T_2 = 444^\circ\text{C}$

### V.4 Vérification de la surface d'échange pour la surchauffe de la charge Gaz-Vapeur

Connaissant la chaleur nécessaire à l'augmentation de la température de la charge ( $Q_{F207}$ ), qui est égale à :

$$Q_{F207} = A \times U_s \times \text{DTLM}$$

Tel que :

A : surface d'échange calculée (m<sup>2</sup>)

Us : coefficient global d'échange sale (kcal/h.m<sup>2</sup>.°C)

DTLM : différence de température logarithmique moyenne

#### IV.4.1 Calcul de DTLMcc

On suppose que la circulation des fluides est un contre-courant pur

$$DTLMcc = \frac{\Delta T_{ch} - \Delta T_{fr}}{\ln \frac{\Delta T_{ch}}{\Delta T_{fr}}}$$

avec:

$$\Delta T_{ch} = (T1 - t2) \quad \text{et} \quad \Delta T_{fr} = (T2 - t1)$$

Et

$$\begin{aligned} T1 &= 500^\circ\text{C} \\ T2 &= 444^\circ\text{C} \\ t1 &= 360^\circ\text{C} \\ t2 &= 460^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Après calculs, on trouve une **DTLMcc = 59,3°C**

#### V.4.2. Détermination du coefficient global d'échange

Le coefficient global est calculé à l'aide de la formule suivante :

On suppose que la résistance à travers le tube qui est considéré comme une paroi plane

$$\frac{1}{Us} = \frac{1}{hg} + \frac{1}{hf} + \frac{e}{\lambda} + R_{encrassement}$$

Tel que :

hg : Coefficient de transfert coté tubes, (Kcal/h.m<sup>2</sup>.°C)

hf : Coefficient de transfert des gaz de combustion (coté fumées), (Kcal/h.m<sup>2</sup>.°C)

Pour ce faire, il nous faut calculer hg et hf

##### V.4.2.1. Calcul du coefficient de transfert coté gaz process hg (fluide froid) [9]

En régime turbulent :

$$h_g = 0,023 * \frac{\lambda}{D} * R^{0,8} * P^{0,33}$$

a) Calcul Nombre de Reynolds

$$Re = \frac{G \cdot D}{\mu} = \frac{m \cdot D}{a \cdot \mu} = \frac{4 \cdot m \cdot D_i}{\pi \cdot \mu \cdot D^2} = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot \mu \cdot D}$$

G : la vitesse massique.

La viscosité moyenne :  $\mu_{moy} = 2,063 \cdot 10^{-2}$  cp

La conductivité thermique moyenne :  $\lambda_{moy} = 6,801 \cdot 10^{-2}$  W/m.°K

Le débit de gaz : Q = 48708 kg/h = 13,53 kg/s

Le débit se divise en deux sections de l'économiseur F207

$$Re = \frac{4 \cdot 13,53}{2 \cdot \pi \cdot 2,063 \cdot 10^{-2} \cdot 73,66 \cdot 10^{-3}}$$

$$Re = 5,67 \cdot 10^6$$

b) Calcul de Prandtl Pr

$$Pr = \frac{Cp \cdot \mu}{\lambda}$$

$$Pr = \frac{2,4 \cdot 10^3 \cdot 2,063 \cdot 10^{-2}}{6,801 \cdot 10^{-2}}$$

$$Pr = 0,728$$

$$h_g = 0,023 \cdot \frac{6,801 \cdot 10^{-2}}{73,66 \cdot 10^{-3}} (5,67 \cdot 10^6)^{0,8} (0,728)^{0,33}$$

$$h_g = 4835 \text{ W/m}^2\text{°K} = 4164,11 \text{ Kcal/h.m}^2\text{.°C}$$

V.4.2.2. Calcul du coefficient de transfert coté fumées  $h_g$  (fluide chaud)

Le coefficient de transfert coté gaz process (gaz naturel + vapeur) est calculée par la corrélation

Chapitre V : Etude de la faisabilité du remplacement de la section économiseur F207 par une section de surchauffe de la charge du steam reforming de Monrad [9]

$$h_o = \frac{100 + E}{100} (h_c + h_{rg})$$

a) Coefficient de convection pure  $h_c$

$$h_c = 0,018 C_p \frac{(T^{0,3})(G_{max})^{\frac{2}{3}}}{D^{1/3}}$$

$h_c$  : coefficient de convection pure (kcal/h.m<sup>2</sup>.C)  
 $C_p$  : chaleur massique moyenne des fumées, kcal/kg.°C ;  
 $G_{max}$  : vitesse massique des fumées à la section minimale de passage, (kg/h.m<sup>2</sup>)  
 $T$  : température moyenne des fumées (°K) ;  
 $D_o$  : diamètre extérieur des tubes, (m).

$$h_c = 0,018 \times 0,3046 \frac{(745)^{0,3}(11,86 \cdot 10^3)^{\frac{2}{3}}}{(0,0889)^{1/3}}$$

$$h_c = 43,6 \text{ Kcal/h. m}^2. C$$

b) Coefficient de radiation des gaz  $h_{rg}$ [9]

$$h_{rg} = (2,2 \cdot 10^{-2} \times T) - 8$$

$h_{rg}$  : Kcal/h.m<sup>2</sup>.°C  
 $T$  : température moyenne des fumées (°K)

$$h_{rg} = (2,2 \cdot 10^{-2} \times 745) - 8$$

$$h_{rg} = 8,39 \text{ Kcal/h. m}^2. K$$

c) Effet de la radiation des murs[9]

$$E(\%) = 100 \frac{h_m \times A_m}{(h_c + h_{rg} + h_m)A_t}$$

$A_m$  : surface des murs de la zone de convection, m<sup>2</sup>;  
 $A_t$  : surface extérieure des tubes, m<sup>2</sup>;  
 $h_m$  : coefficient de radiation des murs :  $0,195 \times 0,95 \times (T'/100)^3$  (kcal/h.m<sup>2</sup>.°K) [9]  
 $T'$  ; température moyenne des tubes (°K).

$$E(\%) = 100 \frac{69,15 \times 23}{(43,6 + 8,39 + 69,15) 139,5} \Rightarrow E(\%) = 9,41\%$$

d) Coefficient global de film (coté fumées)

$$h_o = \frac{100 + E}{100} (h_c + h_{rg})$$

Chapitre V : Etude de la faisabilité du remplacement de la section économiseur F207 par  
une section de surchauffe de la charge du steam reforming  
 **$h_0 = 56,9 \text{ Kcal/h. m}^2. \text{ C}$**



### V.4.3. Calcul du coefficient global d'échange

Le coefficient global est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{1}{U_s} = \frac{1}{h_g} + \frac{1}{h_f} + \frac{e}{\lambda} + R_{encrassement}$$

$$\frac{1}{U_s} = \frac{1}{4164,11} + \frac{1}{56,9} + \frac{7,62 \cdot 10^{-3}}{42} + 0,0001$$

$$U_s = 55,5 \text{ Kcal/h. m}^2 \cdot \text{K}$$

### V.4.4 Calcul de la surface d'échange :

$$A_{cal} = \frac{Q_{F207}}{U_s \times \text{DTLMcc}} \Rightarrow \frac{2,06 \cdot 10^6}{55,5 \times 59,3}$$

$$A_{cal} = 625,9 \text{ m}^2$$

On remarque que la surface calculée (625,9 m<sup>2</sup>) est inférieure à la surface disponible (949 m<sup>2</sup>)

#### Conclusion :

La surface d'échange trouvée qui est requise pour préchauffer la charge composée de gaz et de vapeur d'eau est inférieure à la surface disponible. On conclue que la surface de l'économiseur F207 est suffisante pour effectuer l'échange thermique donné.

## Conclusions et recommandations

Le phénomène de dépôt de carbone se rencontre souvent et depuis longtemps dans les procédés de steam reforming et dont les conséquences sont la perte d'activité du catalyseur et la détérioration des tubes de reforming à long terme, mais aussi :

- L'augmentation de la perte de charge entre l'entrée et la sortie des tubes du four.
- L'augmentation de la température de peau des tubes
- La désactivation prématurée du catalyseur
- Des pertes financières

Dans notre travail, nous avons établi un bilan thermique complet du four, ce qui nous a permis de conclure que ce dernier surconsomme du combustible pour le même taux de marche et que le rendement global est inférieur au rendement design.

Afin d'améliorer le rendement du four d'un côté, en récupérant une partie de la chaleur perdue à travers les fumées et d'un autre côté de réduire le phénomène de dépôt de coke, nous avons étudié la possibilité d'exploiter un économiseur qui est hors service pour pouvoir améliorer la préchauffe de la charge de steam reforming, à savoir le gaz naturel et la vapeur d'eau.

Les résultats de notre proposition nous indiquent que la modification est faisable en effectuant certaines modifications dont la réduction de la surface d'échange installée.

D'après nos résultats, nous recommandons :

- De veiller à l'application stricte des paramètres opératoires les plus importants notamment le rapport  $H_2O/C$ .
- D'augmenter la température d'entrée de la charge ( $GN + H_2O$ ) afin de créer des conditions défavorables à la formation de coke. Cette action pourra être réalisée par la mise en service de l'économiseur F207 qui fait l'objet de cette étude.
- De faire une étude technico-économique sur la modification proposée (faisabilité, calcul de la perte de charge, modification du tirage, tuyauterie nécessaire ainsi que le cout de l'opération)

Dans le cadre du plan de revamping, en vue d'augmenter la production de méthanol, une unité de pré-reforming pourra être prévue pour éviter la baisse d'activité prématurée du catalyseur en minimisant la formation de dépôts de coke.

## Bibliographie

- [1] Manuel d'exploitation Vol 1 : « **unité de méthanol** » Octobre 1971
- [2] A.CHAUVEL G.LEFEBVRE L.CASTEX « Chapitre I : l'hydrogène, **Procédés de petrochimie, caractéristiques techniques et économiques Tome 1** ». Editions Technip 1985
- [3] A.V.KRAVTSON E.D.IVANCHINA L.V.KRUPENYA S.A.GALUSHIN « **Reduction of coke formation on Pt-Re gasoline reforming catalysts** ». Tomsk polytechnical university, leninskiy (Russia) 2001
- [4] K.LIU C.SONG V.SUBRAMANI « **Hydrogen and syngas Production and purification technologies** » Editions John Wiley & sons -2010-
- [5] J.P. MAZAUD « **Production des Gaz de Synthèse** » Technique de l'ingénieur J 5 480
- [6] Manuel d'exploitation Vol 2 : « **Four de reforming** » Oct 1971
- [7] P.TRAMBOUZE « Chapitre V fours de procédés, **Le raffinage du pétrole Tome 4 : Matériels et équipements** » Editions Technip 1999.
- [8] M. KARAPETIANTZ « Chapitre XIV : Transformation d'équilibre, **THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE** » Editions MIR- Moscow 1978
- [9] P.WHUITIER « Chapitre 2 : Fours tubulaires, **Le PETROLE : Raffinage et génie chimique Tome 2** ». Editions Technip.1972

## Annexe A : Enthalpies molaires des composés[9] (cal/mol)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} Cp dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$\Delta H = \left[ aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3 \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{CH_4} = [4.75 T + 0.6 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.101 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{C_2H_8} = [1.648 T + 2.062 \cdot 10^{-2} T^2 - 0.51 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{C_3H_8} = [-0.966 T + 3.639 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.252 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{iC_4H_{10}} = [-1.89 T + 4.968 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.832 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{nC_4H_{10}} = [0.945 T + 4.436 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.460 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{iC_5H_{12}} = [-2.273 T + 6.217 \cdot 10^{-2} T^2 - 2.365 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{nC_5H_{12}} = [1.618 T + 5.425 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.788 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{C_6H_{14}} = [1.657 T + 6.595 \cdot 10^{-2} T^2 - 2.281 \cdot 10^{-5} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{N_2} = [6.903 T - 1.876 \cdot 10^{-4} T^2 + 6.433 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{H_2} = [6.952 T - 2.288 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.187 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{CO} = [6.726 T + 2.001 \cdot 10^{-4} T^2 + 4.276 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{CO_2} = [5.316 T + 71.425 \cdot 10^{-4} T^2 - 27.873 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{H_2O} = [7.700 T + 2.297 \cdot 10^{-4} T^2 - 8.403 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{O_2} = [6.085 T + 18.155 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.697 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

$$\Delta H_{air} = [6.713 T + 2.349 \cdot 10^{-4} T^2 + 3.823 \cdot 10^{-7} T^3]_{T_1}^{T_2}$$

## Annexe B : Chaleurs spécifiques molaires à pression constante des composés [9] (cal/mol.°C)

$$C_{pCH_4} = [4.75 + 0.6 \cdot 10^{-2} T + 0.101 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{pC_2H_8} = [1.648 + 2.062 \cdot 10^{-2} T - 0.51 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{pC_3H_8} = [-0.966 + 3.639 \cdot 10^{-2} T - 1.252 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{piC_4H_{10}} = [-1.89 + 4.968 \cdot 10^{-2} T - 1.832 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{pnC_4H_{10}} = [0.945 + 4.436 \cdot 10^{-2} T - 1.460 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{piC_5H_{12}} = [-2.273 + 6.217 \cdot 10^{-2} T - 2.365 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{pnC_5H_{12}} = [1.618 + 5.425 \cdot 10^{-2} T - 1.788 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{pC_6H_{14}} = [1.657 + 6.595 \cdot 10^{-2} T - 2.281 \cdot 10^{-5} T^2]$$

$$C_{pN_2} = [6.903 - 1.876 \cdot 10^{-4} T + 6.433 \cdot 10^{-7} T^2]$$

$$C_{pH_2} = [6.952 - 2.288 \cdot 10^{-4} T + 3.187 \cdot 10^{-7} T^2]$$

$$C_{pCO} = [6.726 + 2.001 \cdot 10^{-4} T + 4.276 \cdot 10^{-7} T^2]$$

$$C_{pCO_2} = [5.316 + 71.425 \cdot 10^{-4} T - 27.873 \cdot 10^{-7} T^2]$$

$$C_{pH_2O} = [7.700 + 2.297 \cdot 10^{-4} T - 8.403 \cdot 10^{-7} T^2]$$

$$C_{pO_2} = [6.085 + 18.155 \cdot 10^{-4} T - 5.697 \cdot 10^{-7} T^2]$$

$$C_{p_{air}} = [6.713 + 2.349 \cdot 10^{-4} T + 3.823 \cdot 10^{-7} T^2]$$

# Annexe C : Fiche technique de l'économiseur

EQ P 2007-05		F 206		Rev. 1		
<b>EQUITHERM</b> <i>Etudes - Ingénieries - Expertises - Formation</i> <i>Equipements Thermiques</i> <i>Echangeurs tous fluides</i>		<b>CLIENT</b> Customer: <b>CAMOM</b>				Rev. 0 Date: 16/06/2007 Etabli par: CHL Vérifié par: AH
<b>SITE</b> Plant location: <b>ENIP CP1/Z - ARZEW</b>		<b>SPECIFICATION THERMIQUE</b> Specification sheet				Rev. 1 Date: 27/07/2007 Etabli par: CHL Vérifié par: as built
<b>UNITE</b> Unit: <b>METHANOL</b>		<b>SERVICE DE L'UNITE</b> Service unit: <b>Faisceaux de four - Economiseur Réchauffage eau d'alimentation chaudière</b>				REFERENCE Item n°: <b>F 206</b>
<b>DIMENSIONS</b> Size: <b>1310 x 8077</b> mm		(DIOY/VERI) (Dscr/Vscr) Orientation: <b>Horizontal</b>		SURFACE TUBES/TUBES (Base Surface (ft)) Surface: <b>139.5</b> m²		
<b>APPAREILS / UNITE</b> Iluminant: <b>1</b> MONTÉES EN PARALLÈLES (Connected in Parallel)		SÉRIÉS (Series)		SURFACE EFFICACE ACHETÉE (Extended designed surface) Surface: <b>949</b> m²		
<b>CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT / PERFORMANCE OF UNIT</b>						
<b>EMPLACEMENT DU FLUIDE</b> Fluid allocation:		COTE CASINO (Casing Side) <b>Fumées de four</b>		COTE TUBE (Tube Side) <b>Eau alimentation chaudière</b>		
<b>NATURE DU FLUIDE</b> Fluid name:		<b>Fumées de four</b>		<b>Eau alimentation chaudière</b>		
<b>DEBIT TOTAL</b> Fluid quantity total:		<b>122600</b> kg/h		<b>60000</b> kg/h		
<b>VAPEUR ENTREE / SORTIE</b> Vapor (In/Out):		<b>122600</b> kg/h				
<b>LIQUIDE</b> Liquid:						
<b>VAPEUR D'EAU</b> Steam:						
<b>EAU</b> Water:				<b>60000</b> kg/h		
<b>INCONDENSABLE</b> Non condensable:				<b>60000</b> kg/h		
<b>TEMPÉRATURE (ENTREE / SORTIE)</b> Temperature (In/Out):		<b>501</b> °C		<b>335</b> °C		
<b>MASSE VOLUMIQUE</b> Density:		<b>0.484</b> kg/m³		<b>0.627</b> kg/m³		
<b>VISCOSITE</b> Viscosity:		<b>0.034</b> cPo		<b>0.029</b> cPo		
<b>POIDS MOLECULAIRE VAPEUR</b> Molecular Weight Vapor:		<b>31.5</b>		<b>31.5</b>		
<b>POIDS MOLECULAIRE INCONDENSABLE</b> Molecular Weight non condensable:						
<b>CHALEUR SPECIFIQUE</b> Specific Heat:		<b>0.276</b> kcal/kg °C		<b>0.265</b> kcal/kg °C		
<b>CONDUCTIVITE THERMIQUE</b> Thermal conductivity:		<b>0.047</b> kcal/h.m °C		<b>0.554</b> kcal/h.m °C		
<b>CHALEUR LATENTE</b> Latent Heat:						
<b>PRESION A LA SORTIE ABSOLUE</b> Outlet pressure Absolute:		<b>1.018</b> bar G		<b>92.5</b> bar G		
<b>VITESSE</b> Velocity:		<b>17.8</b> m/s		<b>2.52</b> m/s		
<b>PERTE DE CHARGE ADMISE / CALCULEE</b> Pressure drop allow / calc:		<b>45 mm H2O</b>		<b>3.38</b> mm H2O		
<b>RESISTANCE THERMIQUE (MTR)</b> Fouling resistance (mtr):		<b>0.0001</b> m² °C h/kcal		<b>0.0002</b> m² °C h/kcal		
<b>CHALEUR ECHANGE</b> Heat Exchanged:		<b>5 521 000</b> kcal/h		DTLR (Design) MTD (corrected): <b>144</b> °C		
<b>Coefficient de transfert, service</b> Transfer Rate Service:		<b>40.2</b>		PROPRE (Clean): <b>47.1</b> kcal/h.m² °C		
<b>CONDITIONS MECANQUES / MECHANICAL CONSTRUCTION</b>						
<b>PRESION DE CALDA / D'ENTREE</b> Design / Test Pressure:		COTE CASINO (Casing Side): <b>ATA</b>		COTE TUBE (Tube Side): <b>109 / 163.5</b>		
<b>TEMPERATURE DE CALCUL</b> Design Temperature:				<b>370</b> °C		
<b>NOMBRE DE PASSER</b> No Passes:		<b>1</b>		<b>32</b>		
<b>MARGE PAUSEUR DE CORROSION</b> Corrosion Allowance:				<b>1</b> mm		
<b>LENGUEUR</b> Length:				<b>8077</b> mm		
<b>DIAMETRE</b> Diameter:				<b>80</b> mm		
<b>MATIERE TUBE</b> Tube material:		<b>P11</b>		<b>High fins</b>		
<b>MATIERE ALLETTE</b> Fin material:		<b>P11</b>		<b>12.7</b> mm		
<b>MATIERE CASINO</b> Casing material:						
<b>PLAQUE TUB. FIXE</b> Tube Sheet - Stationary:		LARGUEUR x LONGUEUR (Width x Length): <b>1310 x 8546</b> mm		NOMBRE D'ALLETES (Fin Number): <b>5</b> by inch		
		<b>Collecteur de 4"</b>		<b>Collecteur de 4"</b>		

SCHEMA  
Sketch (bundle / nozzle orientation)

## Annexe D : Chaleur spécifique des gaz utilisés

### a) Le gaz naturel

Le gaz naturel pénètre au collecteur du gaz de combustion à une température égale à 25°C :

<i>Composition</i>	<i>y<sub>i</sub></i>	<i>a</i>	<i>b</i> ×10 <sup>2</sup>	<i>c</i> ×10 <sup>5</sup>
<b>N<sub>2</sub></b>	0.058	6.903	-0.038	0.193
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.002	5.316	1.429	-0.836
<b>CH<sub>4</sub></b>	0.837	4.750	1.200	0.303
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	0.073	1.648	4.124	-1.530
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	0.020	-0.966	7.279	-3.755
<b>iC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0.003	-1.890	9.936	-5.495
<b>nC<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	0.004	0.945	8.873	-4.380
<b>iC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0.001	-2.273	12.434	-7.097
<b>nC<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	0.001	1.618	10.850	-5.365
<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	0.001	1.657	13.190	-6.844
<b>Somme</b>	<b>1</b>	<b>4.487</b>	<b>1.554</b>	<b>0.023</b>

$$C_p = a + b \cdot 10^{-2} + c \cdot 10^{-5}$$

$$C_{pGN} = 4.487 + 1.554 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0.023 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

### b) mélange des deux fumées (principale et auxiliaire)

<b>Composition</b>	<b>Y<sub>i</sub></b>	<b>a</b>	<b>b.10<sup>4</sup></b>	<b>c.10<sup>7</sup></b>
<b>O<sub>2</sub></b>	0,032	6,085	36,31	-17,09
<b>N<sub>2</sub></b>	0,703	6,903	-3,753	19,3
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,065	5,316	142,85	-83,62
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,199	7,7	4,594	25,21
<b>Somme</b>	1,000	6,931	8,759	12,591

$$C_{p\text{mélange fumées}} = 6,931 + 8,759 \cdot 10^{-4} T + 12,591 \cdot 10^{-7} T^2$$

c) Mélange (gaz + vapeur)

	<b>Y</b>	<b>a</b>	<b>b.104</b>	<b>c.107</b>
<b>N2</b>	0,013	0,0864	-0,0235	0,0806
<b>CO2</b>	0,001	0,0053	0,0713	-0,0278
<b>CO</b>	0,0004	0,0024	0,0007	0,0015
<b>H2</b>	0,008	0,0580	-0,0191	0,0266
<b>CH4</b>	0,176	0,8339	10,5332	1,7731
<b>C2H6</b>	0,015	0,0251	3,1380	-0,7761
<b>C3H8</b>	0,004	-0,0040	1,5180	-0,5223
<b>iC4H10</b>	0,001	-0,0012	0,3100	-0,1143
<b>nC4H10</b>	0,001	0,0008	0,3708	-0,1220
<b>iC5H12</b>	0,0002	-0,0005	0,1293	-0,0492
<b>nC5H12</b>	0,0002	0,0003	0,1128	-0,0372
<b>C6H14</b>	0,0002	0,0003	0,1372	-0,0474
<b>H2O</b>	0,781	6,0118	1,7934	-6,5607
<b>Σ</b>	1,000	7,019	18,07	-6,38