

~~11624-818~~

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année MASTER



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et traitement de surface



Présenté par
Houamria Selma

**Etude du tube catalytique du four de reforming
primaire : l'unité d'ammoniac**

Sous la Direction de :

M^{me} Bouressace Zina

Année Universitaire : 2012/2013

سورة الفاتحة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الَّذِينَ نَعْبُدُ وَإِيَّاكَ
نَسْتَعِينُ
الْمُسْتَقِيمِ
أَنْعَمْتَ عَلَيْهِمْ غَيْرِ الْمَغْضُوبِ
عَلَيْهِمْ وَلَا الضَّالِّينَ

Remerciements

**Nous tenons à remercier sincèrement et
profondément au
Premier lieu notre Dieu « Allah »
Qui nous a donné la vie, la force et la patience
nécessaires pour
Mener le présent travail à terme.**

Et à notre prophète « Mohamed » ﷺ

**Nous remercions aussi, notre
Encadreur
M^r Bouessada**

**Mes remerciements vont aussi aux : Directeur
Général, le Directeur Technique, les Ingénieurs
et les Techniciens de l'unité de production
d'ammoniac du complexe FERTIAL, pour leur
accueil chaleureux et leur rôle essentiel dans
l'aboutissement de ce sujet de recherche.**

Je tiens à remercier profondément M^r

Sadeke pour son soutien

**Nous remercions également tous les
Enseignants du Département de
Génie de procédé, et tous les étudiants
Promotion 2013**

**A tous ceux qui nous ont aidés à
réaliser ce travail.**

Merci à tous.....

Dédicace

Ce travail de longue haleine n'aurait jamais abouti sans l'aide des personnes que j'aime beaucoup, que je respecte et pour lesquelles je dédie ce projet.

Tout d'abord, j'offre cette œuvre à mon père : Lakhdar et ma mère : Nadjatte qui n'ont pas cessé de m'encourager tout au long de mes études pour que j'arrive à ce jour. Ils sont les plus chers à mon cœur, avec toute ma gratitude.

À mon grand-père.

À mes frères : Elhadi et Mouad.

À mes chers et fidèles amis : Amina, Sara, Samira, Wafa, Houd, Ismahon, Nuhramen khawter, Farida, Imen, Asma, Basma, Salihu

À celles que j'adore énormément : Hana, Khaoula, Selma.

Et toute la famille Houamria et Bahroun

Selma Houamria

<http://maomao520.yeah.net>

SOMMAIRE

	Page
Liste de figure	
Liste des tableaux	

Introduction Générale

CHAPITRE I. PROCÉDÉ DE FABRICATION D'AMMONIAC

I-1 Présentation du FERTIAL (SPA)	1
I-1.1- Directions de plate forme.....	2
I-1.2Présentation de la plate forme- ANNABA.....	2
I-1.3.Principales activités	3
I-1.4.Les objectifs de l'entreprise	4
I-1.5. Les unités.....	5
I-1.6 .Aspects relatifs à la pollution dans certaines villes d'Algérie	6
I- 2. Sécurité Industrielle.....	7
I-2.1.Introduction.....	7
I-2.2 .Prévention technique.....	7
I-2.3.Prévention appliquée à l'homme.....	7
I-2.4.Sécurité industrielle.....	7
I-2.4.1. Feu et explosion.....	8
I-2.4.2. Métiers dangereux.....	8
I-2.4.3. Electricité.....	8
I-2.4.4. Travail en hauteur.....	8
I-2.4.5. Machines tournantes et outils.....	9
I-2.4.6. Le rôle de chacun.....	9
I-2.4.7.Matériels de protection individuelle.....	10
I-3. Les dangers rencontrés dans l'unité d'ammoniac.....	10
I-3.1. L'ammoniac.....	11
I-3.2. Purge de fours.....	11
I-3.3. Bruit.....	11
I-3.4. Pollution atmosphérique.....	11
I-3.5. Lutte contre les accidents.....	11
I3.6. Risque d'incendie et d'explosion	12
I-4. Description du procédé de fabrication l'ammoniac	12
I-4.1.Introduction	12
I-4.2.La production industrielle par synthèse	12
I-4.3.Matières premières.....	13
I-4.4. Caractéristiques de procédé.....	13
I-4.5. Produits obtenus.....	14
I-4.6.Application de l'ammoniac.....	14
I-4.7. Description de circulation.....	15
I-4.8. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac.....	15

I-4.8.1. Préparation de matières brutes d'alimentation.....	15
I-4. 8.1.1. Compression et désulfuration du gaz naturel	15
I-4.8.1.2. Reforming primaire.....	16
I-4.8.1.3. Reforming secondaire.....	17
I-4.8.1.4. Conversion de CO en CO ₂ (réaction de Shift).....	19
I-4.8.2. Purification du gaz de synthèse.....	20
I-4. 8.2.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique).....	20
I-4.8.2.2. Méthanisation.....	21
I-4.8.3. Synthèse d'ammoniac.....	22
I-4.8.3.1. Compression du gaz de synthèse purifié	22
I-4.8.3.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.....	23
I-4.8.3.3. Réfrigération.....	26
I-4.8.3.4. Stockage de l'ammoniac.....	26
I-4.9. Consommation et utilité de la matière première.....	27

CHAPITRE II.

LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE DANS LE TUBE CATALYTIQUE PAR REFORMAGE À LA VAPEUR DU GAZ NATUREL.

II -1. INTRODUCTION.....	30
II -2. Equipement du reformage	31
II -3. Conception du four de reformage.....	32
II -3.1. Tube de reformage	32
II -3.2. Support des tubes.....	33
II -3.3. Les liaisons	34
II -3.4. Les brûleurs.....	34
II -3.5. Zone de convection	35
II -3.6. Technologie du four de reformage	35
II -3.7. Le four Pullman Kellogg	36
II -3.8. Catalyseur	37
II -4. Réaction de reformage du méthane	38
II -5. Corrosion des tubes catalytiques par le gaz de synthèse	39
II -5.1. Introduction.....	39
II -5.2. Disposition des tubes catalytiques du four de reforming primaire 101B.....	39
II-5.3. Prévention des tubes catalytiques et du catalyseur	41
II-5.4. Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène.....	42
II -5.5. La fragilisation par l'hydrogène recouvre plusieurs phénomènes.....	43
II -5.6. Propriétés du hydrogène et risques associés	43
II -5.7. Génération accidentelle d'hydrogène	44
II-5.7.1. Corrosion des aciers.....	44
II-5.7.2 Formation de gaz à l'eau.....	45
II-5.7.3 Réactions impliquant des hydrures.....	46

II-5.7.4. Réaction avec le chlore.....	46
--	----

CHAPITRE III.

LES CATALYSEURS DE REFORMAGE DU MÉTHANE

III-1. Introduction.....	47
III -2.Catalyse et catalyseur	47
III-3. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	47
III -3.1 .L'activité	47
III -3.2. La sélectivité	48
III -3.3 .La stabilité	48
III-4. Reformage du gaz naturel (méthane).....	49
III -5. Désactivation des catalyseurs	50
III-5.1. Formation de carbone	50
III-5.2. Désactivation par poison.....	51
III-5.3. Le frittage	52
III-4.4. Désactivation par dépôt de coke.....	52
III-6.La réaction en catalyse hétérogène.....	53
III-6.1.Diffusion des réactifs et des produits	54
III -6.2. Adsorption des réactifs.....	55
III .6.3 Désorption des produits	56
III-7.Action de l'hydrogène sur le catalyseur.....	56

CHAPITRE IV.

BILAN MATIÈRE DE REFORMING PRIMAIRE

IV-1.Introduction.....	57
IV-2. Matières premières	58
IV -3. Analyse le gaz par chromatographie	59
IV -4. Méthodologie d'analyse chromatographique	60
IV-5. Données	62
IV-5. 1 .composition des charges à traiter : design	62
IV-5.1.2.Composition du gaz naturel	62
IV-5.1.3.Calcul des quantités de matière au niveau des réacteurs	64
IV-5.1.4. Bilan matière sortie de reforming primaire.....	64
IV-5 .2.Bilan réel.....	69
IV-5 .2.1.Composition des charge a traité (réelle).....	69
IV.6. Comparaison des valeurs (design et réel):.....	72
Conclusion générale	75
Bibliographie	

ABRÉVIATIONS

UAN : Urée acide nitrique

SSP : Super simple phosphate

MEA : Monoethanolamine

CAN : Nitrate d'Ammonium Calcique

TSP : Triple simple phosphate

HTS : Section haute température

LTS : Section lente température

Séparateur (F) :

116F : Séparateur (section désulfuration) .

102F : Séparateur (section de conversion de CO en CO₂).

101F : Séparateur (section de décarbonatation).

104F : Séparateur (section de méthanisation).

105F -106F-109F- 110F-111F- 112F: Séparateur (section de synthèse d'NH₃).

Réacteur(D) :

102D : Désulfuration.

103D : Réacteur (RII).

106D : Méthanateur (section de méthanisation).

Compresseur (J) :

101J : Compresseur (RII).

102J : Compresseur (Désulfuration).

103J : Compresseur (section de méthanisation).

105J : Compresseur (section de synthèse d'NH₃).

Echangeur (C) :

101C - 102C : Chaudières (refroidi) (RII).

103C - 104 C : Chaudières de récupération T (section de conversion de CO en CO₂).

105C A - 105CB : Chaudières de récupération T (section de conversion de CO en CO₂(LTS)).

105CA-111CA : Rebouilleurs pour le stripper 102EA.

105CB - 111CB : Rebouilleurs pour le stripper 102EB.

110CA- 110CB : Condenseur (pour refroidissement).

110C : Condenseur (refroidi (section de décarbonatation)).

136C-104C : Chaudières de récupération T (section de méthanisation).

114C-115C-117C -118C-119C-120C-121C- 122C -125C-126C- 129C : (section de synthèse d'NH₃).

Absorbeur (E) :

101E: Absorbeur CO₂(section de décarbonatation).

102EA-102EB : Absorbeur CO₂et MEA (section de décarbonatation).

101T : Stockage NH₃

LISTE DES FIGURES

N° :	Titres des figures :	N° de page :
Chapitre I		
		17
Figure I-1	Schéma du four	17
Figure I-2	Compresseur (101J)	18
Figure I-3	Conception du reformeur secondaire	18
Figure I-4	Catalyseur au Nickel	18
Figure I-5	Compresseur d'air	19
Figure I-6	Réacteur	19
Figure I-7	Catalyseur Fe-Cr pour HT (320-350°C) Cu-Zn-Alumine (BT) (200-210°C)	21
Figure I-8	Exemples de colonnes de décarbonatation	21
Figure I-9	A : Catalyseur : Ni sur support B : Réacteur (106_D)	22
Figure I-10	Compresseur (103_D)	23
Figure I-11	A. Séparateur 106F B. catalyseur à base d'oxyde de fer (Fe ₃ O ₄)	25
Figure I-12	Réacteur (105_D)	25
Figure I-13	Réfrigération	27
Figure I-14	Le bac de stockage	28
Figure I-15	Schéma de principe de production de l'ammoniac	29
Figure I-16	Schéma de principe d'une installation de production d'ammoniac fonctionnant par reformage du gaz naturel (procédé PULLMAN KELLOG).	
Chapitre II		
Figure II-1	Schéma du reforming primaire	32
Figure II-2	Des tubes catalytiques de reformage à la vapeur	33
Figure II-3	Section radiante du four Pullman Kellogg	36
Figure II-4	Catalyseur Ni	37
Figure II-5	Disposition des tubes catalytiques du four de reforming primaire 101B	41
Figure II-6	fragilité du tube catalytique par l'hydrogène	45
Figure II-7	corrosion des aciers du tube catalytique	46
Figure II-8	Réaction le chlore avec hydrogène à la paroi du tube catalytique	46

Chapitre III		
Figure III -1	<i>Etape de reformage du méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à de base Ni.</i>	49
Figure III -2	<i>Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène</i>	53
Figure III -3	<i>Influence de la diffusion sur la concentration du catalyseur et sur la température dans un grain sphérique</i>	54
Figure III -4	<i>Courbes d'énergie pour l'adsorption de l'hydrogène sur une surface de nickel</i>	55
Chapitre IV		
FigureIV -1	<i>Dispositif utilise pour d'analyser des mélanges gazeux</i>	60
Figure IV -2	<i>Schéma de principe d'un chromatographe</i>	60
FigureIV -3	<i>Tube catalytique du reforming primaire</i>	64

LISTE DES TABLEAUX :

N° :	Titre des tableaux :	N° de page :
Chapitre I		
Tableau I-1	<i>Production de l'entreprise</i>	4
Tableau I-2	<i>L'exportation des productions</i>	5
Tableau I-3	<i>la pollution dans certaines villes d'Algérie</i>	6
Chapitre II		
Tableau II-1	<i>Consommation relative d'énergie</i>	31
Chapitre IV		
Tableau IV -1	<i>Composition de charge sortante de la section 2</i>	61
Tableau IV -2	<i>Condition opératoire</i>	61
Tableau IV -3	<i>Composition du mélange Gaz Naturel – Vapeur (Alimentation)</i>	62
Tableau IV -4	<i>Composition du gaz purge</i>	63
Tableau IV -5	<i>Carbone totale, sortie reforming primaire</i>	64
Tableau IV -6	<i>Bilan d'H₂ dans le gaz</i>	67
Tableau IV -7	<i>Bilan matière sortie reforming primaire</i>	68
Tableau IV -8	<i>Analyse des matières chimiques (reforming primaire)</i>	69
Tableau IV -9	<i>Bilan d'H₂ dans le gaz</i>	71
Tableau IV -10	<i>Bilan matière sortie de R-I</i>	72
Tableau IV -11	<i>Bilan matière design</i>	73
Tableau IV -12	<i>Bilan matière réel</i>	73

Introduction Générale

Introduction générale

Les industries chimiques et pétrochimiques ont pour objectif de fabriquer, à partir de matières brutes, toute une variété des matières élaborées qui sont ensuite utilisées par les industries mécaniques, électriques, textiles, alimentaire, etc.

Un procédé de fabrication est l'ensemble de toutes les opérations auxquelles une matière est soumise avant de devenir produit fini. Il se compose des opérations successives se déroulant dans des machines et appareils appropriés.

A long terme, la meilleure solution pour augmenter la production alimentaire, dans certains pays en voie de développement consiste à améliorer le rendement agricole à partir des techniques modernes d'agriculture. L'utilisation des engrais, le développement de certaines variétés de semences, les investissements élevés qu'exercent les productions agricoles (serres, chauffage, eau d'arrosage, main d'œuvre ...) sont autant de facteurs qui doivent inciter les producteurs à rechercher la rentabilité de leur production.

Ce résultat est en grande partie conditionné par la qualité et productivité des plantes cultivées qui dépendent dans une large mesure de la qualité des terres.

Ces terres appauvries en leurs éléments nutritifs naturels à cause d'une agriculture intensive moderne, ne peuvent assurer à elles seules une productivité satisfaisante.

Le complexe d'engrais phosphaté et azoté a été construit dans le but de permettre la valorisation des ressources nationales et ~~par~~ delà, satisfaire les besoins en engrais phosphatés et azotés sans croissant et l'agriculture algérienne.

Le complexe a été édifié le 7 mars 1969 à Annaba, sa plate-forme couvre une superficie de 108 Hectares.

La présente invention concerne la production d'ammoniac à partir d'hydrocarbures tels que le gaz naturel et a trait de manière spécifique, à la production de gaz de synthèse pour ammoniac d'hydrogène et d'azote avec des besoins réduits en gaz combustible, rendus possible par la suppression du four de reformage primaire tubulaire à chauffage direct habituellement employé dans la pratique industrielle.

Le reforming primaire qui est un équipement très important et complexe, accomplissant le rôle d'échangeur de chaleur et de réacteur est utilisé dans plusieurs procédés chimiques, tel que le procédé d'ammoniac. Cet important four est constitué de plusieurs centaines de tubes catalytiques sont fabriqués par une nuance d'aciers austénitiques : 1.4852 Micro (25%Cr ; 35%Ni/Nb/Mo) de diamètre (110x91x9, 5) mm, normalement résistant à la corrosion. Les tubes catalytiques dans lesquels le gaz naturel (méthane) et la vapeur d'eau sont portés à hautes température et pression pour réagir (steam reforming) et fournir l'hydrogène, matière essentielle pour la synthèse de l'ammoniac. L'ammoniac est synthétisé en combinant chimiquement l'hydrogène et l'azote sous pression, en présence d'un catalyseur à base de Nickel. Les catalyseurs à basse de nickel sont les plus actifs et les plus sensibles et dépôt de carbone.

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

Dans ce cadre notre mémoire présente reprend la démarche et la chronologie de cette étude selon plusieurs chapitres qui sont :

- ✱ Le premier chapitre constitue une revue ^{du} procédé de fabrication d'ammoniac
- ✱ Le second chapitre est consacré à la production de gaz de synthèse (à l'hydrogène) dans le tube catalytique par reformage à la vapeur.
- ✱ Le troisième chapitre traite la mise au point ~~de~~ bibliographique sur les catalyseurs de reformage du méthane
- ✱ Le quatrième chapitre expose le bilan des matières d'un tube catalytique de reforming primaire
- ✱ La conclusion générale représente les points les plus marquants apparus tout au long de ce mémoire

CHAPITRE I.
PROCÉDÉ DE FABRICATION D'AMMONIAC.

Chapitre I.

Procédé de fabrication d'ammoniac.

I-1. Présentation du FERTIAL (SPA) : [1]

À l'aube de l'indépendance, la situation du secteur de l'industrie des produits chimiques montrait une faiblesse notable dans les capacités de production installées qui se limitait à de petites unités de fabrication vétustes, utilisant des procédés archaïques. C'est pourquoi la SONATRACH (société mère) a mis en œuvre une stratégie de développement globale connue à sa création, en 1972 sous le nom du Complexe d'Engrais Phosphatés de Bône (CEPB) – puis ASMIDAL en septembre 1984.

Cet ensemble industriel, qui a une importance majeure dans le développement du pays, a répondu dans les faits à la stratégie de croissance ébauchée préalablement aux décisions en 1966 sur la nationalisation des ressources minières du pays et de leur valorisation. En 1977, a été une année charnière dans la vie de l'entreprise «SONATRACH-CEPB», a vu sa restriction avec le délestage des activités secondaires et recentrage sur son métier de base à savoir la fabrication de l'ammoniac et des engrais.

La réalisation du complexe des engrais phosphatés et azotés de ANNABA entre dans le cadre de la politique du développement de l'industrie pétrochimique et principalement la promotion de l'agriculture algérienne qui représente un outil indispensable dans l'indépendance du pays.

Aujourd'hui FERTIAL en tant que (EPE) SPA a été créée le 01/03/2001.

Le 04/08/2005 FERTIAL a été organisée sous la forme d'une société par action (SPA) : 66% groupe espagnol Vilar Mir, 34% ASMIDAL –FERTIAL - Algérie qui représente un capital social de 17.697.000.00000 DA, sa durée de vie est de 99ans.

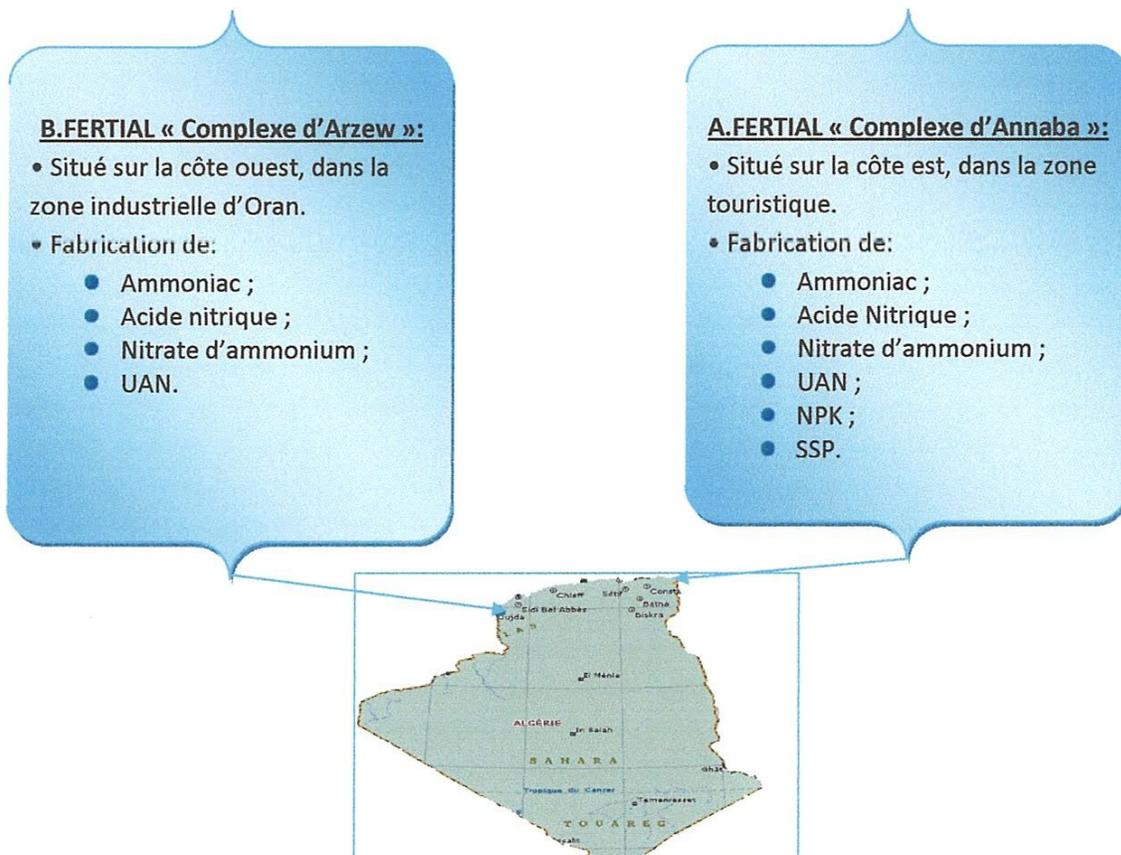
Elle est inscrite dans le registre de commerce sous le N°036322B01 et son N° d'identification statistique 0001305053906 dont le siège social de la direction générale est situé à la plate forme ANNABA route des salines - BP 3088.

I-1.1. Directions de plate forme:

Il y a deux pôles industriels:

a. Plate forme ANNABA : complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés et de l'ammoniac (NH_3 :1000 T/J et 1000 T/J de Nitrate d'ammonium).

b. Plate forme ARZEW : complexe fabriquant des engrais azotés et de l'ammoniac (NH_3 :1000 T/I et 1500 T/I de Nitrate d'ammonium)



I-1.2. Présentation de la plate forme- ANNABA:

Elle est dirigée par un directeur et emploie environ 800 travailleurs répartis comme suit:

- Cadres supérieures : aux environs de 50.

- maîtrises: aux environs de 400.

Dans le complexe, il a lieu de distinguer deux zones ; la zone sud qui comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972 «engrais phosphatés » et la zone Nord « engrais azotés» qui comprend les ateliers dits nouveaux et le démarrage remonte à 1982.

- **ZONE SUD:** «Engrais phosphatés»: Composé de trois ateliers principaux:
 - Atelier d'engrais: NPK et UAN liquide.
 - Ateliers super simple phosphate: SSP.
 - Centrale utilités 1.
- **ZONE NORD:** «Engrais azotés»: cette zone comprend également cinq ensembles:
 - Atelier acide nitrique
 - Atelier nitrate d'ammonium
 - Atelier d'ammoniac (NH_3)
 - L'installation de manutention et de stockage.
 - Centrale utilités 2.

I-1.3.Principales activités :

Liste des produits fabriqués ou vendus par FERTIAL :

FERTIAL d'Annaba présente plusieurs activités, nous pouvons citer les activités les plus importantes

- Production d'ammoniac (NH_3): capacité 1000 T/J.
- production d'ammonium ou/et Nitrate d'Ammonium Calcique à 27% d'azote (CAN) : 02 lignes de 500T/J chacune.
- Production d'Acide nitrique: 02 lignes de 400 T/J chacune.
- Production des engrais phosphatés: 1000 T/J.

- NPK 15 15.15 S.

- NPK 15.15 15C.

- PK 04.20.25.

- TSP 0.46.0.

- SSP (super simple phosphate): capacité 1200 T/J.
- UAN (urée acide nitrique): capacité 600 T/j.
- Des engrais azotés:
 - Nitrique d'ammoniac.
 - UAN 32%.
 - Urée 46%(importée).
 - Sulfate d'ammonium (importée).

Une partie du nitrate et de l'ammoniac, est autoconsommée par FERTIAL pour la production d'autres produits

Tab I -1: Production de l'entreprise

Unités	Capacité (tonnes/an)
Engrais phosphatés (NPK-TSP)	550 000
Super simple phosphate SSP	40 000
Ammoniac NH ₃	361 700
Acide nitrique NHO ₃	264 000
Nitrate d'ammoniac NH ₄ NO ₃	3300

I-1.4. Les objectifs de l'entreprise :

Dans le cadre national du développement économique et social du pays, l'entreprise est chargée de:

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais et produits phytosanitaires.

- Exploiter gérer et rentabiliser les moyens humains, matériels et financiers dont elle dispose.
- En vue de satisfaire les besoins du marché national et international.
- Favoriser l'épanouissement de l'esprit d'imagination et l'initiative et faire appel aux moyens locaux.
- Développer la coopération dans le cadre de la politique nationale en la matière.

Tab 1 -2 :L'exportation des productions

Production	Pays
NH ₃	- Espagne ; France ; Italie ; Grèce ; Belgique ; Cuba ; Gr Bretagne.
Nitrate	-Tunisie ; Maroc.
VAN	- France ; Espagne ; USA.
SSP	Maroc ; Grèce ; France ; Italie ; Brésil

I-1.5. Les unité :

- Unité Acide Nitrique ;
- Unité Nitrate D'Ammonium ;
- Unité SSP : destiné pour fabriquer 2 types d'engrais SSP (simple super phosphate) et TSP (Triple simple phosphate) ;
- Unité NPK ;
- Unité d'ammoniac (qui est bien détaillé dans ^{la} partie technologie)

L'installation est prévue pour la production de 1000 T/J D'AMMONIAC (NH₃) liquide dont les composants sont le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air.

Le produit est obtenu par la méthode dite de reforming KELLOG à haute pression.

Les risques en cours sont la pollution de l'atmosphère par un produit irritant, dangereux et à forte concentration. Le processus technologique employé est complexe qui nécessite des connaissances techniques très poussées, et une maintenance préventive vigilante.

L'unité d'ammoniac est composée de plusieurs sections:

- Reforming 1.
- Reforming 2.
- Shift d'oxyde de carbone
- Décarbonatation
- Méthanisation
- Synthèse et réfrigération
- Bac de stockage

I-1.6 .Aspects relatifs à la pollution dans certaines villes d'Algérie :

Le rapport d'expertise sur l'évaluation du niveau de pollution enregistré au niveau de certaines villes du pays, réalisé dans le cadre du plan national d'action gouvernementale, fait ressortir une estimation des concentrations moyennes annuelles (mg/m^3) pour certains polluants, résultats que nous reproduisons ci-après et qui se passent de tout commentaire.

Tab I-3 : la pollution dans certaines villes d'Algérie

VILLE	NO _x	CO	SO ₂	Pb
ALGER	11,8	1089	5	2
CONSTANTINE	63	470	127	0,5
ORAN	83	539	2	0,5
ANNABA	28	275	0	0,15

I- 2. Sécurité Industrielle:[2]

I- 2.1.Introduction

Le problème de la sécurité pendant le travail doit être envisagé sous trois points de vue (économique, social et humain), un accident peut avoir des conséquences grave : Le blessé souffre physiquement et moralement, il subit une perte financière, avec toutes les répercussions que vous imaginez sur sa vie familiale.

Il faut donc se protéger des conséquences de ces accidents par des méthodes de prévention :

I-2.2 Prévention technique:

Cette notion englobe les installations, les dispositifs et les moyens divers destinés à garantir la sécurité des ouvriers et des équipements (soupapes de sécurité, casques, . . . et autres protections)

I-2.3. Prévention appliquée à l'homme:

Celle-ci a pour but d'introduire un esprit de sécurité à toute personne, grâce à des actions à plusieurs niveaux:

Educatifs, psychologiques, discipline et organisation générale.

Tout doit être fait pour créer chez l'ouvrier cet esprit de prévention contre les accidents: (Informations, propagande, réunion, films, ...etc.).

I -2.4.Sécurité industrielle:

La sécurité doit être l'œuvre, pour y participer il faut:

- Connaître les risques.
- Connaître son rôle.
- Connaître les moyens de protection.
- Connaître les mesures à prendre en face d'un danger.

I-2.4.1. Feu et explosion:

Les risques majeurs dans l'industrie pétrolière demeurent l'explosion et l'incendie non par leurs fréquences ; mais par la gravité des conséquences.

Les vapeurs d'hydrocarbures forment avec l'air des mélanges inflammables pouvant entraîner des incendies et des explosions. Toute personne travaillant dans l'industrie du pétrole ou de la pétrochimie doit avoir la hantise du feu; une fausse manœuvre dans la conduite des unités, un détail négligé au cours des travaux peut compromettre à la fois des vies humaines et la destruction des installations.

I-2.4.2. Métiere dangereux:

Parmi les produits rencontrés dans notre industrie et qui peuvent causer des dommages graves s'ils sont absorbés par les voies respiratoires nous citerons:

L'ammoniac, l'acide sulfurique. La pénétration des poussières peut aussi causer des dépôts à l'intérieur des réservoirs, etc.

Les vapeurs d'hydrocarbures non toxiques par elle-même créent des vertiges qui peuvent entraîner des chutes.

Certains autres produits que nous devons manipuler sont dangereux et il convient d'éviter le contact et l'absorption .On doit notamment faire une toilette soignée, laver les mains et ongles en particulier avant les repas .Nous citerons en exemple : la soude, la potasse, les acides et certains additifs...

I-2.4.3. Electricité:

Le matériel sous tension peut entraîner des brûlures ou la mort par électrocution en cas de contact direct ou par l'intermédiaire d'un matériau insuffisamment isolé .Il peut être le cas de l'arrosage avec un jet d'eau d'un matériel sous tension.

I-2.4.4. Travail en hauteur:

Risque de chute soit des personnes soit d'objets.

I-2.4.5. Machines tournantes et outils:

Tous les organes en mouvement présentent un danger si on entre accidentellement en contact avec eux.

Dans notre industrie, un risque important est constitué par les accouplements des pompes.

Chocs -chute -efforts:

Ils peuvent se produire en de nombreuses circonstances au cours du travail.

Inaptitude physique permanente ou temporaire:

A la suite par exemple d'un accident, d'une maladie, d'intempérance ou de colère.

I-2.4.6. Le rôle de chacun:

• *Les cadres:* ils doivent

- ◆ fournir à leur personnel la possibilité de travailler en sécurité en particulier par la mise en place et l'entretien des dispositifs de protection.
- ◆ Donner l'exemple.
- ◆ Contrôler l'application des mesures de sécurité.
- ◆ Une motion spéciale doit être faite pour ceux qui ont la responsabilité des études et des approvisionnements
- ◆ L'installation, la construction et l'utilisation du matériel doivent tenir compte des prescriptions officielles et obligatoires des codes en vigueur dans notre industrie ainsi que des règles intérieures de sécurité.

• *Les ouvriers:*

- ◆ faire remarquer les dangers qu'ils découvrent.
- ◆ éviter les manœuvres dont ils ne sont pas absolument certains (en particulier manœuvre de vannes).
- ◆ demander avis à leur contremaître chaque fois qu'il y a un doute.

• *Service de sécurité:*

- ◆ étudier et diffuser les consignes de sécurité.

- ◆ Maintenir la vigilance et parfaire l'éducation par les affiches, les conférences, les projections, les cours c.-à-d. par tous les moyens susceptibles d'orienter les experts vers le but à atteindre.
- ◆ Etudier les différents accidents.
- ◆ Renseigner les services en ce qui concerne l'aménagement des postes de travail et les précautions à prendre pour des travaux particuliers.
- ◆ Examiner les projets de réalisations nouvelles sous l'angle de la sécurité.

I-2.4.7. Matériels de protection individuelle:

• **Masque anti-poussière:** Il comporte un filtre destiné à protéger les poumons des poussières de tout ordre, ces masques doivent être utilisés en particulier dans les travaux suivant: Manipulation ou manutention catalyseur et criblage, tous les nettoyages développant d'abondantes poussières etc.

• **Protection de la tête:** Les blessures à la tête peuvent provenir de chutes d'objet de choc contre un objet fixe, à la suite d'une chute ou d'un faux mouvement. Un casque assure la protection dans tous les cas, il n'est ni lourd ni gênant et il est recommandé de le porter pendant toute la durée du travail.

• **La protection des mains:** Les mains sont parmi les parties du corps les plus exposées, leurs protection est assurée par le port des gants.

• **protection des pieds:** Les pieds se trouvent naturellement sur le chemin de l'objet laissé tombé et les pièces reçues peuvent être lourdes par exemple les brides ... etc. C'est pour cette raison que le port de chaussures de sécurité possédant une coquille en acier pour la protection des orteils est vivement recommandé et obligatoire à certains poste de travail.

I-3. Les dangers rencontrés dans l'unité d'ammoniac:

L'exploitation d'une unité d'ammoniac présente certains dangers .Ceci étant, sauf si des simples précautions sont prises.

Ces précautions comprennent en général, l'élimination du danger ou la protection de l'installation et du personnel contre les risques toujours existants et faisant partie de l'exploitation.

Parmi les dangers existants dans l'unité il y a :

I-3.1. L'ammoniac:

C'est un gaz extrêmement irritant pour les muqueuses, il provoque aussi des atteintes oculaires qui se manifestent par des larmoiements, conjonctivites et détérioration de la cornée. Son inhalation provoque l'initiation des voies respiratoires ainsi que l'enflure des poumons. En cas de projection sur le corps ou sur les yeux, le travailleur doit se laver avec une grande quantité d'eau étant donné que c'est un gaz très soluble dans l'eau.

I-3.2. Purge de fours:

L'un des problèmes les plus connus qui existent dans l'unité est l'accumulation des gaz combustibles dans le four à l'arrêt.

Ces gaz doivent être extraits avant de tenter l'allumage d'un brûleur faute de quoi, il pouvait s'ensuivre une explosion capable d'endommager le four et blesser le personnel.

I-3.3. Bruit:

L'excès de bruit provoque la fatigue et dans des cas extrêmes, il est dangereux pour la sécurité.

Des protèges tympan qui atténuent considérablement le bruit sur une gamme importante de fréquence doivent être portés par le personnel.

I-3.4. Pollution atmosphérique:

Parmi les gaz polluants qui peuvent s'échapper des différents organes de l'unité, il y a le CO₂ et le CO (du haut de l'absorbeur et des strippers), l'NH₃ (tuyauterie et bac de stockage), gaz non brûlés et les NO_x (s'échappant par la cheminée du four 101B).

I-3.5. Lutte contre les accidents:

La prévention représente le meilleur moyen de lutte contre ces dangers, et ceci ne peut s'accomplir qu'avec un développement de l'esprit de sécurité chez l'ensemble des travailleurs.

Plusieurs moyens préventifs (information du personnel, affichage de sécurité) sont déployés dans l'unité afin de faire connaître aux travailleurs:

- ◆ le fonctionnement des appareils ainsi que le danger qu'ils peuvent représenter (compresseur, four).
- ◆ l'utilisation des appareils de sécurité (casque, gant, antibruit, lunette, ...).
- ◆ les mesures de sécurité à prendre en cas de danger.

I-4 .Description du procédé de fabrication l'ammoniac : [3]

I -4 .1.Introduction :

Il consiste à faire réagir en présence d'un catalyseur, l'hydrogène et l'azote de l'air. La production d'hydrogène s'effectue principalement par reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau puis conversion par la vapeur d'eau du monoxyde de carbone produit.

L'hydrogène est purifié de tous les composés oxygénés qui l'accompagnent avant d'être introduit dans le réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac.

Les réactions principales mises en œuvre sont les suivantes:

- Reformage de l'hydrogène (endothermique):



- Conversion de l'oxyde de carbone:



- Synthèse (exothermique) de l'ammoniac:



I -4.2.La production industrielle par synthèse :

Jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, l'ammoniac industriel était un produit secondaire de la cokéfaction de la houille qui contient jusqu'à 20% d'azote. Lors de la distillation sèche de la houille, presque tout l'azote se dégage à l'état d'ammoniac et des sels d'ammonium.

Au début du 20^{ème} siècle, on a élaboré de nouveaux procédés industriels de fabrication de l'ammoniac fondés sur la fixation de l'azote atmosphérique.

Le premier procédé élaboré en 1904 fût le procédé cyanamide, il était fondé sur l'aptitude de l'azote à réagir à haute température avec le carbure de calcium CaC_2 en formant du cyanamide calcique $CaCN_2$ suivant la réaction:



La cyanamide calcique est une poudre dont la teinte - gris fond est due au charbon qui s'y trouve à titre d'impureté, soumis à l'action de la vapeur, la cyanamide calcique se décompose et donnant de l'ammoniac et du carbonate de calcium:



La première usine de fabrication de l'ammoniac à partir du CaCN_2 a été mise en exploitation en 1906 en Italie, a débutée en 1913, utilisant le procédé Haber-Bosch: le procédé de synthèse directe d'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote qui fait l'objet de notre présente étude.

I -4.3. Matières premières:

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Environ 90 % de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour des raisons économiques. coût de matière première, coût d'investissement et d'exploitation.

I-4 .4.Caractéristiques de procédé:

Sur le principe du reformage des hydrocarbures, divers procédés de production d'ammoniac relativement proches les uns des autres, se sont développés .Mais les réactions mises en œuvre sont toujours les mêmes. La recherche de l'économie d'énergie est la caractéristique la plus remarquable des procédés modernes de fabrication d'ammoniac.

Certaines sociétés dont la réputation s'est répandue à travers le monde, associent leur nom à toute la ligne de fabrication: il s'agit souvent des sociétés d'ingénieries ou de fabrication de catalyseurs. Les plus importantes sont:

- I.C.I (Imperial Chemical Industries) en Grande-Bretagne, elle produit de l'ammoniac et fabrique des catalyseurs.

- KELLOGC au Etats-Unis, c'est une société d'ingénieries qui a réalisé une grande partie des unités modernes existant dans le monde, en utilisant à l'origine le procédé d'ICI et notamment les installations d'ASMIDAL (Annaba et Arzew).
- H. TOPSOE au Danemark fabricant de catalyseurs et inventeur d'un four de reformage et d'un réacteur de synthèse.
- BROWN et ROOT BRAUN aux Etats-Unis, société d'ingénierie qui a développé un arrangement original de la préparation de gaz de synthèse utilisant une purification cryogénique.

I-4.5. Produits obtenus:

L'ammoniac est produit à l'état liquide anhydre, généralement à la température de -33°C , ce qui permet son stockage dans des réservoirs à pression atmosphérique. La quantité standard généralement obtenue, contient:

NH_3 : 99,5 % en masse, minimum.

H_2O : 0,5 % en masse, maximum.

Incondensable : 0,5 % en volume.

Huile : 05 % PPM (5,1 0 en masse).

I-4.6 .Application de l'ammoniac:

Le gaz ammoniac est principalement utilisé par l'industrie des engrais, en application directe et ^{e^} tant que matière pour la synthèse des engrais azotés comme l'urée, le nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium et les engrais azotés en solution.

On l'utilise aussi pour la synthèse de l'acide nitrique et dans les industries des fibres et des plastiques, pour la production de caprolactames, d'acrylonitrile, d'hexaméthylène diamine.

Ses autres usages moins répandus sont:

- La fabrication des explosifs, comme frigorigène dans des systèmes à compression et absorption, dans l'industrie des pâtes et papiers.

- Pour des opérations de traitement des métaux, comme la nitruration des aciers, ~~pour~~ et l'extraction de certains métaux de leurs minerais, comme le cuivre, le nickel et le molybdène.
- Pour la régulation de PH, ~~pour~~ l'élimination des oxydes d'azote et des oxydes de soufre, des gaz de combustion, comme inhibiteur de la corrosion dans les raffineries de pétrole et des usines à gaz naturel, dans l'industrie des aliments et des boissons, comme agent de traitement pour la fabrication de cuir, dans l'industrie pour la production des produits pharmaceutiques et cosmétiques, etc.

I-4.7. Description de circulation:

La description faite ~~plus~~ avant sur les objectifs du procédé donne, dans un ordre général, les paliers compris dans le procédé. Cette section décrira en détails la circulation relative au gros appareillage, à la tuyauterie et à l'instrumentation de l'installation.

I.4.8. Description du procédé :

Le procédé de fabrication de l'ammoniac utilisé à ASMIDAL est calculé pour la production de 1000 tonnes par journée d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming KELLOG à haute pression et dans l'ordre suivant:

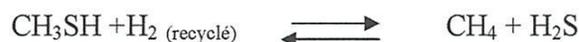
I -4.8.1. Préparation de matières brutes d'alimentation:

I -4.8.1.1. Compression et désulfuration du gaz naturel:

Le gaz naturel arrivant avec une pression de 19 bars effectif et une température de 42°C max, est comprimé dans le compresseur 102J jusqu'à 41 bars effectif après avoir éliminé toute trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur 116F.

Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 399°C, puis envoyé au réacteur de désulfuration 102D qui est constitué de 2 lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes:

- **Premier lit:** Il est formé d'un volume ^{de} 6m³ de catalyseur d'hydrogénation à base de cobalt molybdène (Co-Mo) sur alumine.



• **Deuxième lit:** Ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbeur du composé sulfureux; d'un volume de 9,9 m³:

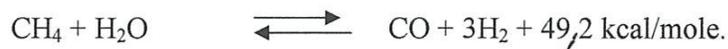


Dans cette section, la teneur du soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm.

I-4.8.1.2. Reforming primaire:

Le gaz désulfuré est mélangé avec la vapeur moyenne pression dans un rapport Ve/GN= 3,1/1. Puis préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à 524°C avant d'être distribué dans les 378 tubes du four du reforming primaire.

Ces tubes sont remplis de catalyseur à base de Nickel et dans lesquels s'effectuent les réactions suivantes:



Réaction globale:



La réaction globale étant endothermique, 200 brûleurs sont prévus pour assurer l'apport d'énergie nécessaire à la réaction qui s'effectue à une température de 822°C, en utilisant comme carburant l'oxygène de l'air.

A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58% en CH₄) est collecté dans des collecteurs de sortie ensuite remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de 847°C, puis le gaz est envoyé dans le réacteur du reforming secondaire.

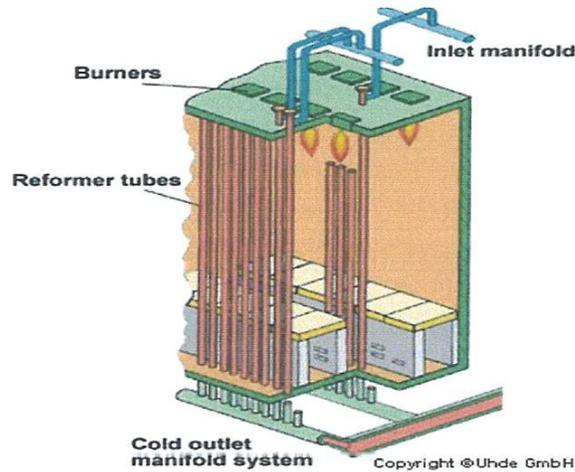


Fig I-1 : Schéma du four

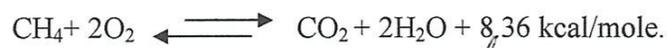
I -4.8.1.3. Reforming secondaire:



Fig I-2 : Vue d'un reformeur

Le gaz entrant avec une température d'environ 822°C et contenant les 9.58% de CH₄ non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur 103D. L'air du procédé qui provient du compresseur (101J) et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 468 °C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrant dans la chambre de combustion de (103D), où ils se combinent avec le gaz, et permettent aux réactions de se produire en moyennant deux lits fixes des catalyseurs:

- **Premier lit:**



Ce lit est en $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,03 de volume.

• **Deuxième lit:**



Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de Nickel (NiO) de 24,31 m³ de volume.

Ces réactions produisent un complément de CO, CO₂ et H₂, l'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H₂/N₂ nécessaire pour le gaz de synthèse.

L'effluent contenant 0,33% de CH₄ est refroidi dans deux chaudières de récupération 101C et 102C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section conversion.

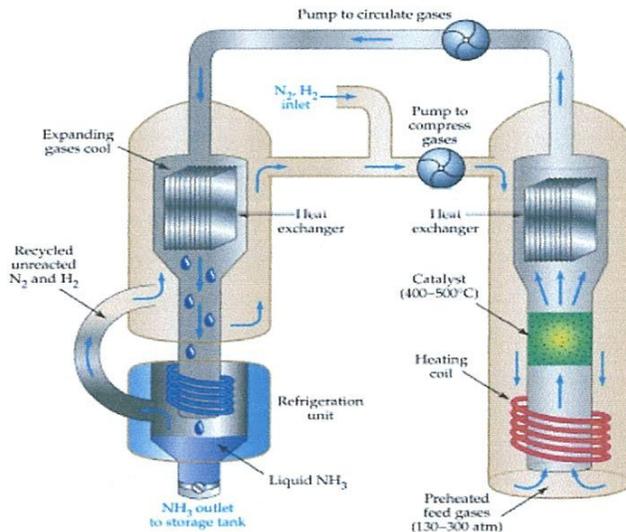


Fig I-3 : Conception du reformeur secondaire



Fig I-4 : Catalyseur au Nickel



Fig I-5 : Compresseur d'air

I-4.8.1.3. Conversion de CO en CO₂ (réaction de Shift):

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur shift pour transformer la majeure partie de CO en CO₂. Ce convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées



Fig I -6 : Réacteur



Fig I -7 : Catalyseur Fe-Cr pour HT (320-350°C) Cu-Zn-Alumine (BT) (200-210°C)

• **Première section HTS:** Conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% suivant la réaction:



Le catalyseur utilisé est à base de Fe₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃ de 58.3 m³ de volume. Les produits de la réaction sortants avec une température de 431°C sont refroidis dans deux chaudières de récupération 103C et 104 C jusqu'à 242°C et introduits dans la section LTS.

• **Deuxième section LTS:** Dans cette section, la teneur en CO est réduite de 3.11% à 0.5% en utilisant deux lits de catalyseurs:

1er lit: On utilise un adsorbant (ZnO) de 16.6 m³ pour éliminer le soufre encore présent suivant la réaction:



2^{ème} lit:

Le catalyseur utilisé est à base de CuO, ZnO/Al₂O₃.

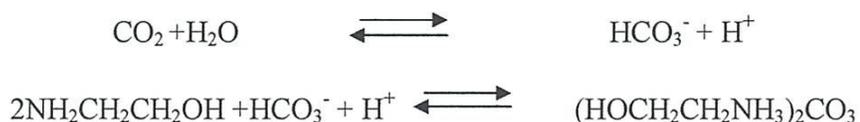
L'effluent sortant avec une température de 254°C et une pression de 27,3 bars effectif est refroidi jusqu'à 177°C par les condensats provenant du séparateur 102F, ensuite jusqu'à 63°C dans les rebouilleurs 105C A et 105CB par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section décarbonatation.

I-4.8.2. Purification du gaz de synthèse:

Dans cette partie de l'unité, le gaz de synthèse brut venant de 102F à 27 bars et à 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle d'oxyde de carbone et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur.

I-4.8.2.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique):

La décarbonatation a pour but de réduire la teneur de CO₂ de 18,5% à 0.01% dans l'absorbeur 101F en utilisant le MEA (Monoethanolamine) à 20% en poids. Le gaz riche en CO₂ entre par le bas de la colonne garnis de 20 plateaux perforés où va s'effectuer l'absorption à contre courant par les réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en CO₂ sort par le haut de la colonne 101E et entre dans la section méthanisation après passage à travers le séparateur 118F.

Le MEA riche en CO₂ provenant de la base de l'absorbeur est régénéré dans deux strippers à 17 plateaux (102EA) et (102EB).

Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête 110CA et 110CB, de deux rebouilleurs (105CA, 111CA) pour le stripper 102EA et (105CB et 111CB) pour le stripper 102EB, et d'un vaporisateur de MEA 113C.

Le CO_2 sortant du haut du stripper, passe dans le condenseur 110C pour condenser la solution MEA entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103F et le CO_2 est évacué à l'atmosphère.



Fig I-8 : Exemples de colonnes de décarbonation

I -4.8.2..2. Méthanisation:

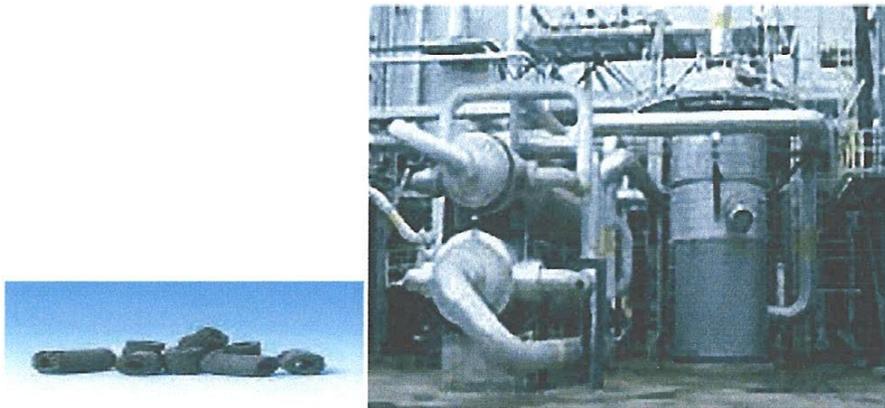


Fig I-9 : A : Catalyseur : Ni sur support

B : Réacteur (106_D)

Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur 101E passe dans la calandre de l'échangeur 136C où il est chauffé jusqu'à 111°C par le produit de refoulement du compresseur 103J puis dans la calandre du préchauffeur de charge du méthanateur 104C ou il est chauffé jusqu'à 316°C par l'effluent de la section HTS avant d'entrer dans le méthanateur 106D.

Le méthanateur est un réacteur catalytique, prévu pour réduire les oxydes de carbone à au moins 10 ppm suivant les réactions:



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de Nickel $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3 /1 et environ 1.34% de gaz inerte composé de CH_4 , Ar et He.

Le gaz du méthanateur à une température de 359°C à la chaleur libérée par la réaction, va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs 114C, 115C et 142C, jusqu'à 38°C , puis il est envoyé vers le ballon de séparation (104F) pour séparer l'eau formée du gaz de synthèse.

I-4.8.3. Synthèse d'ammoniac

I-4.8.3.1. Compression du gaz de synthèse purifié :



Fig I -10 : Compresseur (103_D)

Le gaz de synthèse purifiée venant du séparateur (104F), est introduit dans l'étage basse pression du compresseur 103J à 24,6 bars et 38°C où il est comprimé jusqu'à 63 bars et 187°C .

La chaleur créée par la compression est éliminée en faisant passer le gaz comprimé dans les échangeurs 136C, par la charge du méthaniseur, dans le réfrigérant intermédiaire 116C, par la suite dans le réfrigérant intermédiaire du compresseur 129C, et le gaz de synthèse.

Le gaz refroidi à 8°C passe d'abord par le séparateur 105F, avant d'être aspiré par le deuxième étage du compresseur avec le gaz recyclé venant de la réaction de synthèse de l'ammoniac à une pression de 134 bars et une température de 43°C.

Le mélange des gaz refoûlés du deuxième étage à 150bars et une température de 74°C est refroidi à l'eau jusqu'à 35°C dans l'échangeur 124C, puis il est divisé en deux courants:

- Un courant est refroidi à -9°C dans l'échangeur 120C, et par le gaz qui sort du ballon de séparation 106F, à 23°C.
- L'autre courant est refroidi jusqu'à 19°C dans l'échangeur 117C, par échange avec l'ammoniac à 13°C puis jusqu'à -2°C dans l'échangeur 118C, par échange avec l'ammoniac à -7°C.

Le mélange des deux courants qui donne une température de -6°C est soumis à un dernier refroidissement à -23°C dans l'échangeur 119C, par échange avec l'ammoniac à -33°C.

I-4.8.3.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac:

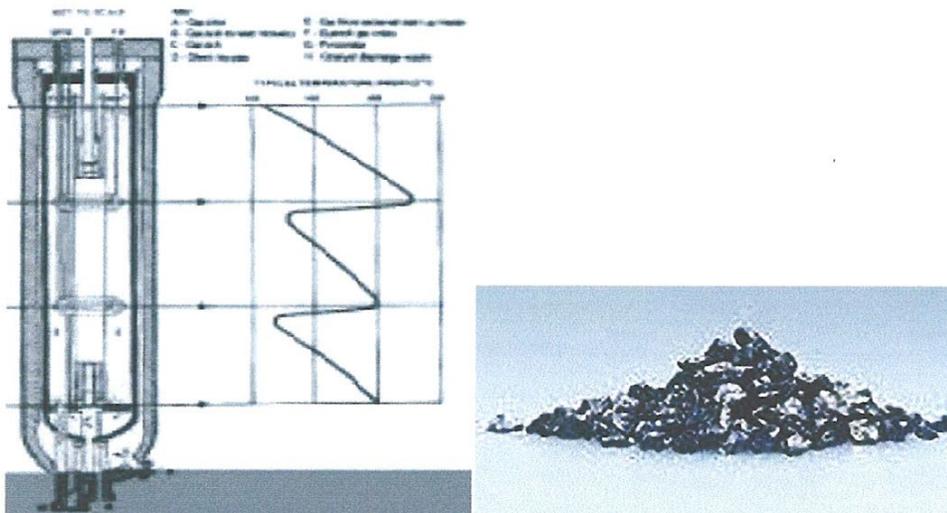


Fig. I-11 : A. Séparateur 106F B. catalyseur à base d'oxyde de fer (Fe_3O_4)

Synthèse de l'ammoniac : Après une série de refroidissements et une séparation dans le séparateur 106F, le gaz de synthèse est chauffé dans deux échangeurs 120C et 121C jusqu'à 144°C et introduit par la partie inférieure du réacteur de synthèse.

Le réacteur de synthèse est formé d'une enveloppe à haute pression qui contient une section catalytique et un échangeur de chaleur.

Le gaz de synthèse entrant à une température de 144°C et une pression de 148 bars effectif remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil, il passe ensuite par l'échangeur 122C pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend par les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer (Fe_3O_4) de différents volumes:

1^{er} lit : 9,16 m³.

2^{ème} lit: 11,94 m³.

3^{ème} lit: 17,83 m³.

4^{ème} lit: 25,25 m³.

Où se déroule la réaction de synthèse:



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit pour favoriser la réaction de synthèse, ensuite le gaz à 12% d' NH_3 remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans l'échangeur 122C.

Le gaz sortant du convertisseur est ensuite refroidi dans deux échangeurs 123C et 121C jusqu'à 24°C et divisé en deux parties:

La première partie est recyclée vers le deuxième étage du compresseurs 103J, la deuxième partie est refroidie dans les échangeurs 139C, 125C jusqu'à -23°C et séparée dans les séparateurs 108F et 107F, les gaz incondensables sortants des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire, et le liquide est refroidi d'avantage jusqu'à -33.3°C avant d'être acheminé vers le bac de stockage 101T.

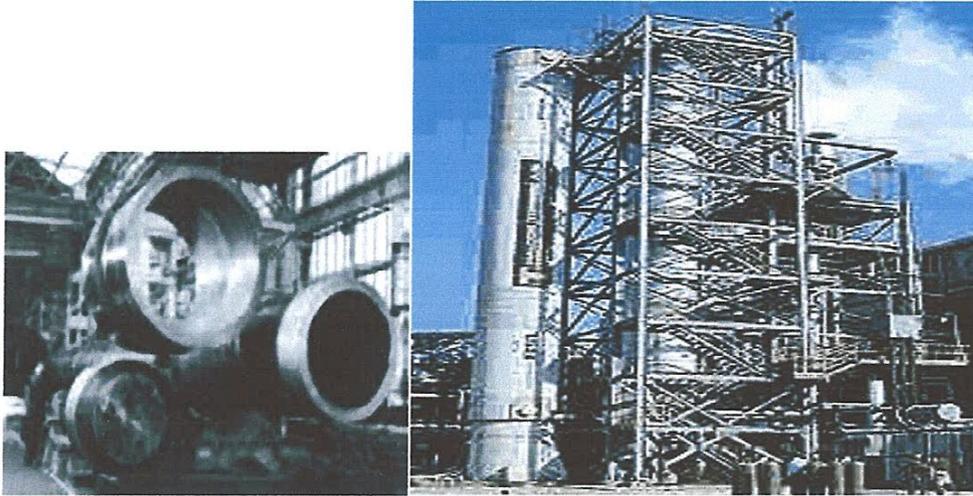


Fig I-12 : Réacteur (105_D)

I.4.8.3.3. Réfrigération:



Fig I-13 : Réfrigération

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur 112F sont comprimées dans le compresseur 105J ensuite condensées dans le condenseur 127°C et accumulées dans le ballon 109F où les gaz inertes sont enlevés après passage à travers l'échangeur 126C, ensuite l' NH_3 liquide du fond de 109F est détendu dans le ballon de flash 110F jusqu'à 5,9 bars effectif et 13.3°C

Le liquide du fond du ballon 110F traverse les échangeurs 117C, 126C et 129C pour refroidir les charges chaudes qui les traversent.

Les vapeurs produites dans 117C retournent au ballon 111F avec la charge liquide du ballon 110F où elles seront détendues jusqu'à 2,2 bars effectifs et $-7,2^{\circ}\text{C}$.

Les gaz issus de la détente passent dans le premier étage du compresseur 105J alors que le liquide est divisé en deux parties:

Une partie refroidit les gaz de synthèse dans l'échangeur 118C et l'autre partie est détendue jusqu'à 0 bars effectif et $-33,3^{\circ}\text{C}$ dans le ballon 112F avant d'être pompée vers le bac de stockage 101T.

I -4.7.4. Stockage de l'ammoniac:

L' NH_3 liquide arrivant de la section réfrigération avec une température de $-33,3^{\circ}\text{C}$ et une pression 0 bar effectif alimente le bac de stockage par sa partie supérieure sous forme de pluie pour liquéfier une partie des vapeurs dégagées, la partie non liquéfiée est comprimée dans le premier étage des compresseurs 101A, 101B et 101C jusqu'à 3,15 bars effectif ensuite refroidie jusqu'à -2°C dans le ballon d'aspiration 101V par contact avec l' NH_3 liquide.

Les gaz sortants de 101V sont comprimés dans le deuxième étage des compresseurs 101A, 101B et 101C puis condensés par l'eau de mer dans les condenseurs 103A et 103B, ensuite dirigés vers le réservoir de recette de l' NH_3 (102V) avec 13,8 bars effectif et 38°C avant de passer dans le ballon 101V où ils sont détendus jusqu'à 3 bars et -2°C .

Le liquide dans le ballon 101V sera utilisé comme agent de refroidissement des gaz en provenance du premier étage des compresseurs 101A, 101B et 101C; après avoir été détendu l' NH_3 liquide est renvoyé vers le bac 101T.

Le bac 101T a été construit par la société Japonaise T.K.K et possède les caractéristiques suivantes:

- Capacité de stockage : 20 000 tonnes
- Diamètre : 52 220 mm
- Hauteur : 7220 mm
- Hauteur de remplissage : 4540 mm

La pression à l'intérieur du bac de stockage ne doit pas dépasser 70 mbars.



Fig I-14 : Le bac de stockage

I-4.8. Consommation et utilité de la matière première:

Une unité moderne de production d'ammoniac à partir du gaz naturel doit présenter certaines performances.

Pour une production d'une tonne d'ammoniac, la consommation en gaz naturel, en énergie et en eau ne doit pas dépasser les valeurs suivantes:

- Gaz de procédé 5140 tonnes (T/h)
- Gaz de chauffage 1554 tonnes(T/h)
- Energie électrique 16 KWh
- Eau de refroidissement 210 Tonnes à $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Eau déminéralisée d'appoint 1,2 Tonnes.

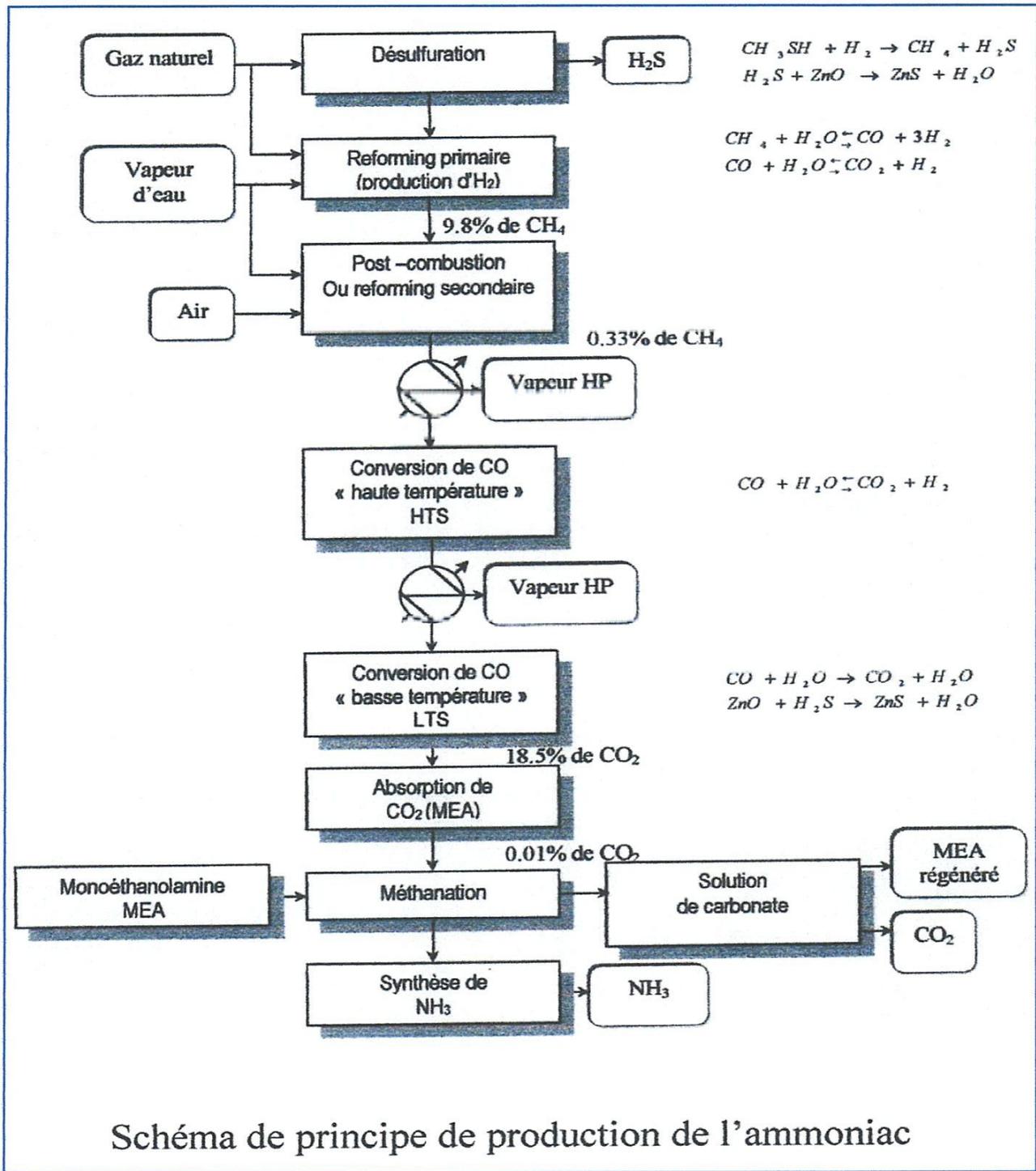


Fig I-15 : Schéma de principe de production de l'ammoniac

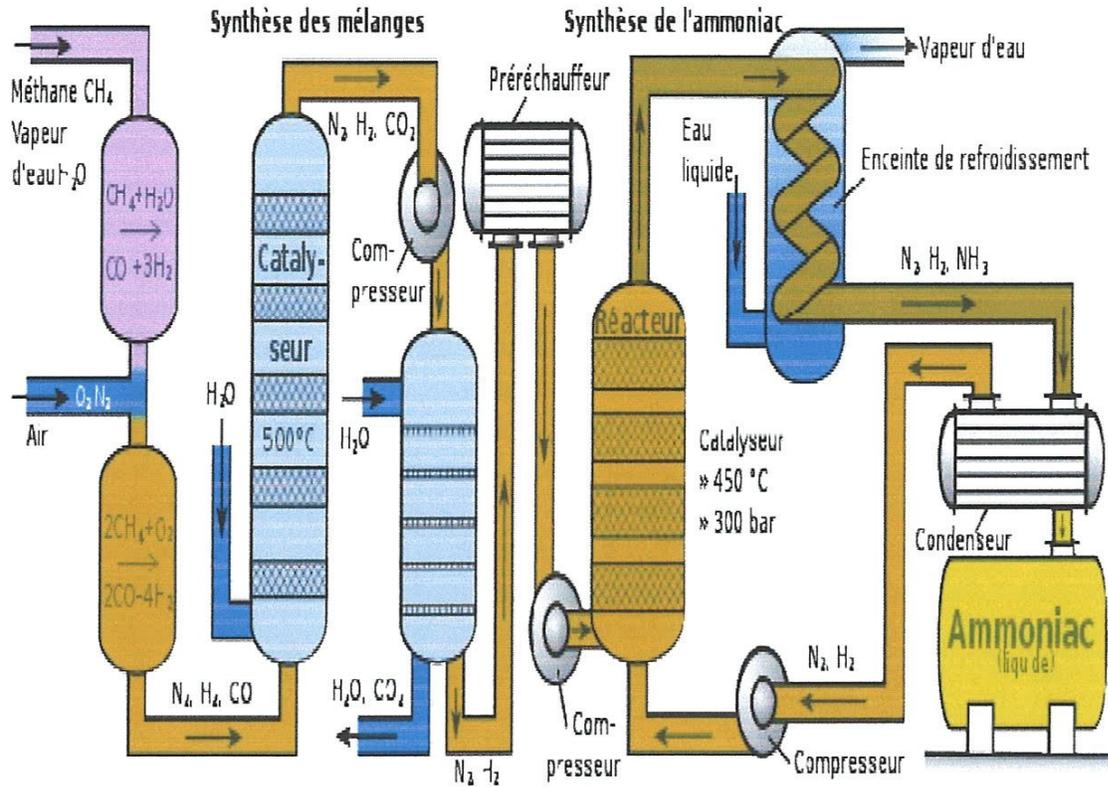


Fig I -16 : Schéma de principe d'une installation de production d'ammoniac fonctionnant par reformage du gaz naturel (procédé PULLMAN KELLOG).

CHAPITRE II.

LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE DANS LES TUBES CATALYTIQUE PAR REFORMAGE À LA VAPEUR DU GAZ NATUREL.

Chapitre II.

La production de gaz de synthèse dans le tube catalytique par reformage à la vapeur du gaz naturel.

II -1.INTRODUCTION

Environ 85% de la production mondiale d'ammoniac est basée sur le concept de reformage à la vapeur (vaporeformge) [4].

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Ainsi 80 % de la production d'ammoniac est obtenu à partir de gaz naturel [4, 5, 6], cela essentiellement pour une raison économique : coûts de la matière première, coûts d'investissement et d'exploitation.

Le gaz naturel a totalement dépassé le naphta comme matière première de l'industrie d'ammoniac. Les fuels lourds, relativement abondants et peu coûteux, sont utilisés, mais à moindre échelle, car leur mise en œuvre par des procédés d'oxydation partielle à l'oxygène conduit à des installations coûteuses et peu faciles à exploiter [7]. De même la production du gaz de synthèse à partir du charbon (sauf en Afrique du Sud ou en Chine) reste marginale [8, 9].

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

Une comparaison de la consommation relative d'énergie (par rapport au gaz naturel) entre le gaz naturel, l'huile lourde et le charbon, pour une unité moderne standard est donnée dans le tableau II-1 [4, 10]:

Tab II-1 : Consommation relative d'énergie

Production d'ammoniac	Gaz naturel	Huile lourde	Charbon
La consommation d'énergie	1	1.3	1.7
Le coût d'investissement	1	1.4	2.4
Le coût de production	1	1.2	1.7

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

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

Le soufre contenu dans le gaz naturel (comme H₂S) est réduit grâce à la désulfuration à un taux en dessous de 280 micro-grammes par mètre cube pour empêcher l'empoisonnement du catalyseur de nickel dans le reforming primaire [11].

II -2.Equipement du reformage

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

Les tubes portes catalyseurs sont disposés verticalement, la circulation du fluide réactionnel s'effectue du haut vers le bas.

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

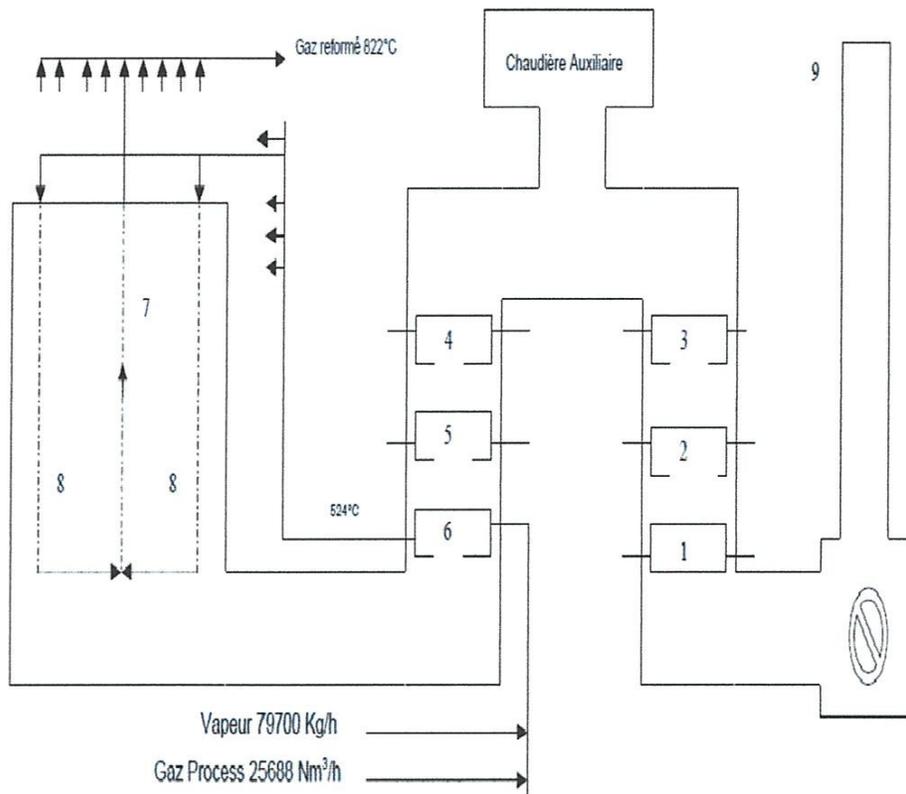


Fig II-1: Schéma du reforming primaire

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

II -3. Conceptions du four de reformage

II -3.1. Tube de reformage

Les tubes utilisés dans les fours de reformage sont toujours des tubes centrifugés en acier allié. Les diamètres communément vont de 70 à 160 mm, les épaisseurs de 10 à 20 mm et les longueurs de 6 à 12 m [12, 13].

Le tube doit d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais il sert également de milieu de transmission de chaleur. À l'intérieur le tube contient un mélange de (vapeur d'eau, CH_4 , CO , CO_2 et H_2) et à l'extérieur, il est exposé aux produits de combustion oxydants.

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

Les matériaux des tubes sont des alliages mis en œuvre par centrifugation. L'acier du type 698 HK40 (25% Cr/20% Ni), classiquement utilisé dans les alliages de reformage, a été remplacé ces 15 dernières années par des alliages présentant une plus forte résistance aux hautes températures du fait de teneurs en Ni et Cr plus élevées et d'addition de Niobium. Citons l'alliage Manaurite 36X et le IIP 40 mod. (25Cr/35Ni/Nb) ; ces alliages permettent de diminuer l'épaisseur des tubes, d'admettre un flux thermique plus élevé et de réduire ainsi la surface totale d'échange.

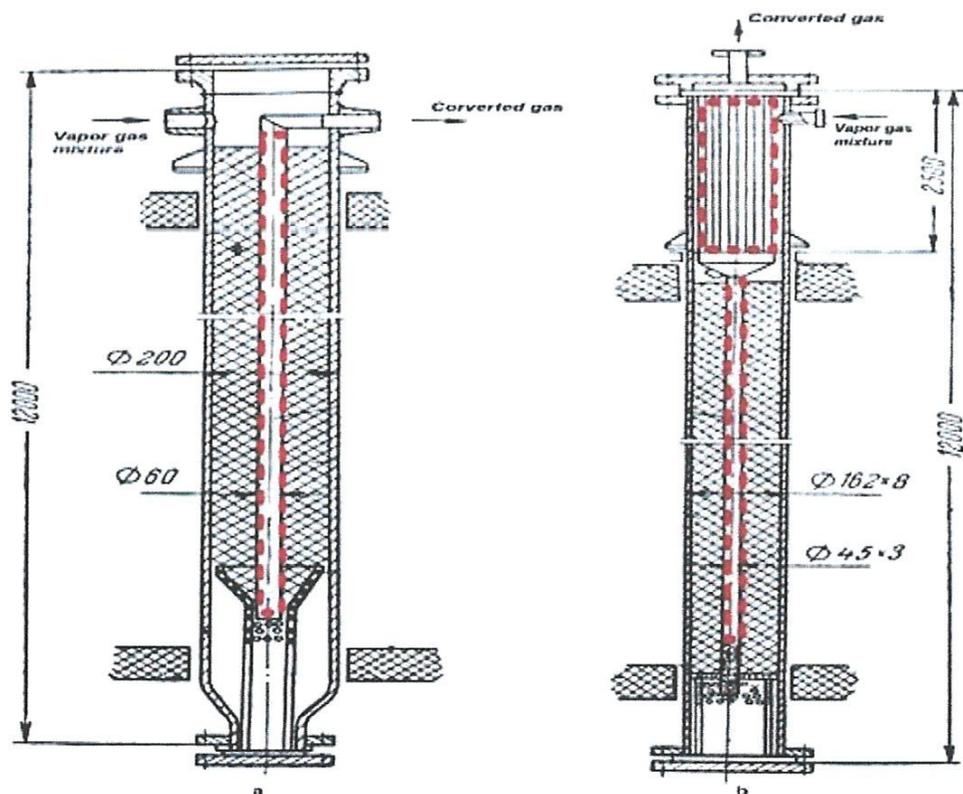


Fig II-2 : Des tubes de reformage à la vapeur catalytique

II -3 .2 .Support du tube

Le supportage des tubes est un élément capital de la conception du four. Sous l'action des variations des températures, les tubes se dilatent ou se contractent de plusieurs

centimètres. Il faut donc obligatoirement des liaisons semi-flexibles en haut ou en bas, avec des contre poids ou des ressorts de suspension pour rattraper les dilatations.

II -3.3 .Les liaisons

Il s'agit des différents collecteurs de distribution du gaz de charge et du gaz reformé. Les collecteurs d'entrée sont généralement en acier inoxydable austénitique du type 316, y compris les lyres de dilatation.

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

Les collecteurs de grand diamètre, communément appelé ligne de transfert, sont en acier briqueté intérieurement. Ce briquetage réfractaire est constitué de briques d'alumine (100 % Al_2O_3) exemple la silice. L'enveloppe métallique en acier au carbone comporte parfois une double enveloppe d'eau de refroidissement.

II -3.4 .Les brûleurs

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

On distingue deux types de brûleurs :

- les brûleurs radiants à flamme plate, disposé en nombre important (jusqu'à 500 et plus pour un atelier d'ammoniac de 1000 tonne/jour) sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes.
- Les réfractaires à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (environ 40 pour un atelier d'ammoniac de 1000 tonnes/jour), et dont la flamme irradie directement les tubes.
- Il existe aussi, dans certains types de fours, des brûleurs à flamme longue disposés sur les parois; ces brûleurs sont soit à air induit soit à air forcé.

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

II -3.5. Zone de convection

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

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

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

II -3.6 .Technologie du four de reformage

Il existe de nombreuses conceptions du four de reformage, et ceci suivant les dispositions des tubes, des brûleurs, des collecteurs et des zones de convection.

On ne peut dire qu'il y a une disposition prépondérante ; les résultats d'exploitation, les coûts d'entretien dans l'une ou l'autre des technologies mises en œuvre sont très semblables. Le rapport qualité prix sera toujours le critère essentiel du choix, mais le nombre des références industrielles est aussi un facteur déterminant.

Parmi les technologies de fours, on trouve :

- Les fours à brûleurs en voûte
- Les fours à brûleurs multiples latéraux.
- Fours à brûleurs en sole

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

A l'origine il y avait les fours de conception ICI. De nombreuses sociétés ont conçu des fours originaux à partir de cette conception de base comme par exemple, la société Kellogg.

Les fours à brûleurs multiples latéraux : ces fours sont constitués d'une rangée de tubes ou de deux rangées de tubes disposés en quinconce entre deux murs, habituellement en 5 ou 6 rangées; chacun de ces brûleurs, couvrant environ 1 m² de surface plate, chauffe la paroi réfractaire qui irradie les tubes.

On trouve selon cette conception les fours Topsoe.

Fours à brûleurs en sole : ces fours comportent des rangées des tubes disposées perpendiculairement à l'axe du four, les rangées des brûleurs étaient de part et d'autre des rangées des tubes. Ces fours sont moins utilisés.

Dans ce qui suit nous ne nous intéressons qu'au four à brûleurs en voûte fonctionnant au gaz naturel.

II -3.7. Le four Pullman Kellogg

Le four le plus utilisé dans la plus part des installations d'ammoniac utilisant le reforming du méthane est celui développé par la firme Pullman Kellogg illustré par la **Fig II -3.**

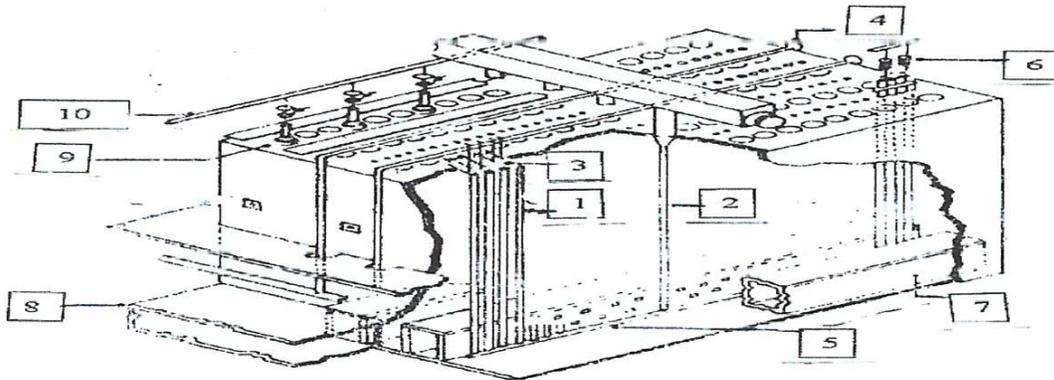


Fig II -3: Section radiante du four Pullman Kellogg

- 1- Tube catalytique.
- 2- Tubes d'aspiration «risers».
- 3- Eléments de connections pouvant se dilater «pig tails».
- 4- Distributeur de gaz de processus «Inlet manifolds».
- 5- Collecteur de gaz de processus « Outlet manifolds».
- 6- Support du tube catalytique.
- 7- Conduite pour gaz de combustion.
- 8- Conduite pour gaz de combustion vers la section convection.
- 9- Brûleurs
- 10- Alimentation des brûleurs en gaz

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

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

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

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

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

II -3.8. Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de réaction sans être consommée au cours de celle-ci Mais ils n'affecteront pas l'équilibre de la réaction [14]. C'est dire que le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation chimique. Par contre, il intervient dans le mécanisme réactionnel et son action résulte en une diminution de l'énergie d'activation.

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

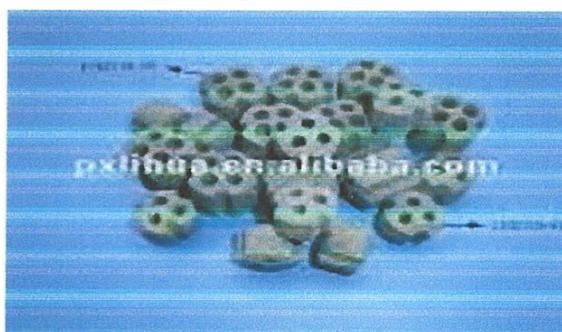
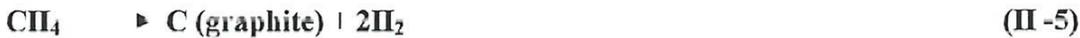


Fig II -4 : Catalyseur Ni

II.4. Réaction de reformage du méthane : [15]

Le reformage du gaz naturel peut se définir globalement par les réactions du méthane avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbones.

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

Les réactions (II -5) conduisent à la formation de noir de carbone (graphite) par décomposition du méthane et des oxydes de carbone. Dans la pratique, on cherchera à éviter ce dépôt de carbone par le choix des conditions approprié de température, de pression et en imposant une valeur minimale du rapport eau/carbone.

Les équations (II -2) et (II -4) suffisent à définir complètement le système méthane - vapeur à l'équilibre, si les conditions de température, de pression et de teneur en vapeur d'eau évitent la formation de carbone.

La composition, des gaz sortants des tubes de reformage, correspond pratiquement à l'équilibre des réactions de reformage du méthane et de la conversion de CO aux températures et pression considérée. Donc pour définir les conditions de fonctionnement du four de reformage primaire s'en appuie sur les constantes d'équilibres des équations (II -2) et (II -4) [13, 15-16].

CH_4 , H_2O , CO , CO_2 et H_2 sont les seuls composés chimiques pouvant résulter du mélange et de la mise en réaction du gaz naturel et de la vapeur d'eau aux températures

élevées rencontrées dans la section de reforming. Ceci présume l'absence de formation de dépôt de carbone sur le catalyseur. La petite quantité d'hydrocarbures lourds présente dans le gaz naturel sera rapidement craquée en composés simples tel le méthane. Par conséquent, les seules réactions possibles sont les suivantes :



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

II -5. Corrosion des tubes catalytiques par le gaz de synthèse : [15]

II -5.1. Introduction :

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal et une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. L'atome d'hydrogène (H) est la seule espèce capable de diffuser à travers les métaux. La forme moléculaire H_2 ne diffuse pas. Ainsi, seule la forme atomique de l'hydrogène peut détériorer un métal.

II -5.2. Disposition des tubes catalytiques du four de reforming primaire 101B :

Le gaz désulfuré qui contient moins de 0,25 ppm de soufre est alimenté au reforming primaire après mélange à la vapeur surchauffé et ensuite préchauffé jusqu'à 524°C dans le serpentin de mélange à convection du reforming 101B par le gaz de carneau. Ce gaz est alimenté par 9 collecteurs de distribution alimentant chacun 42 tubes en alliages et remplis de catalyseur.

Catalyseur de volume $15,29 \text{ m}^3$ de reforming C11,C et C1 à base de nickel à support réfractaire ,fourni sous forme d'anneaux Rasching de 16×16 ou $16 \times 10 \text{ mm}$ dont le poids volumétrique est de $0,8 \text{ kg/litre}$.

Les points de chaleur ou partie chaude sur les tubes indiquent quelquefois des vides ou des colmatages dans les catalyseurs ou des dépôts carbonés sur le catalyseur ou bien est du à une mauvaise chauffe par les bruleurs.

Le catalyseur est très sensible à la présence de soufre qui donne NiS : moins de 1 atome de S pour 1000 atome de Ni suffit pour empoisonner le catalyseur. Le gaz naturel doit être désulfuré à moins de $0,1 \text{ ppm}$ de S.

les tubes catalytiques sont fabriqués par une nuance d'aciers austénitiques : 1.4852 Micro (25%Cr ; 35%Ni/Nb/Mo) de diamètre (110x91x9, 5) mm, normalement résistant à la corrosion.

La corrosion par H₂S en présence d'hydrogène ce qui est le cas des unités de désulfuration, de reforming et d'hydrocracking catalytique ; dans ce cas il y a un effet synergétique de H₂S en présence de H₂ qui accroît la corrosion.

Des essais effectués en laboratoire montrent que la pression partielle de H₂S n'influence la vitesse de corrosion de l'acier que jusqu'à 0,4 bars, au-delà, cette vitesse de corrosion ne dépend plus que de la température.

Ici aussi les produits de corrosion peuvent entraîner des bouchages ce qui peut présenter de gros inconvénients car ils peuvent entraîner le colmatage des lits de catalyseur. Le taux de corrosion doit être maintenu en-dessous de 0,3 mm/an.

La pénétration de l'hydrogène gazeux s'effectue grâce à une adsorption des molécules à la surface de la paroi, suivie d'une dissociation de ces dernières en atomes, provoquée par une action catalytique du métal. L'hydrogène pénètre ensuite sous forme atomique. La dissociation des molécules d'H₂ en atomes est d'autant plus sensible que la température est élevée.

Le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau (problème de la pureté de l'eau de chaudière) crée l'instabilité du métal en présence de concentrations élevées en Cl⁻.

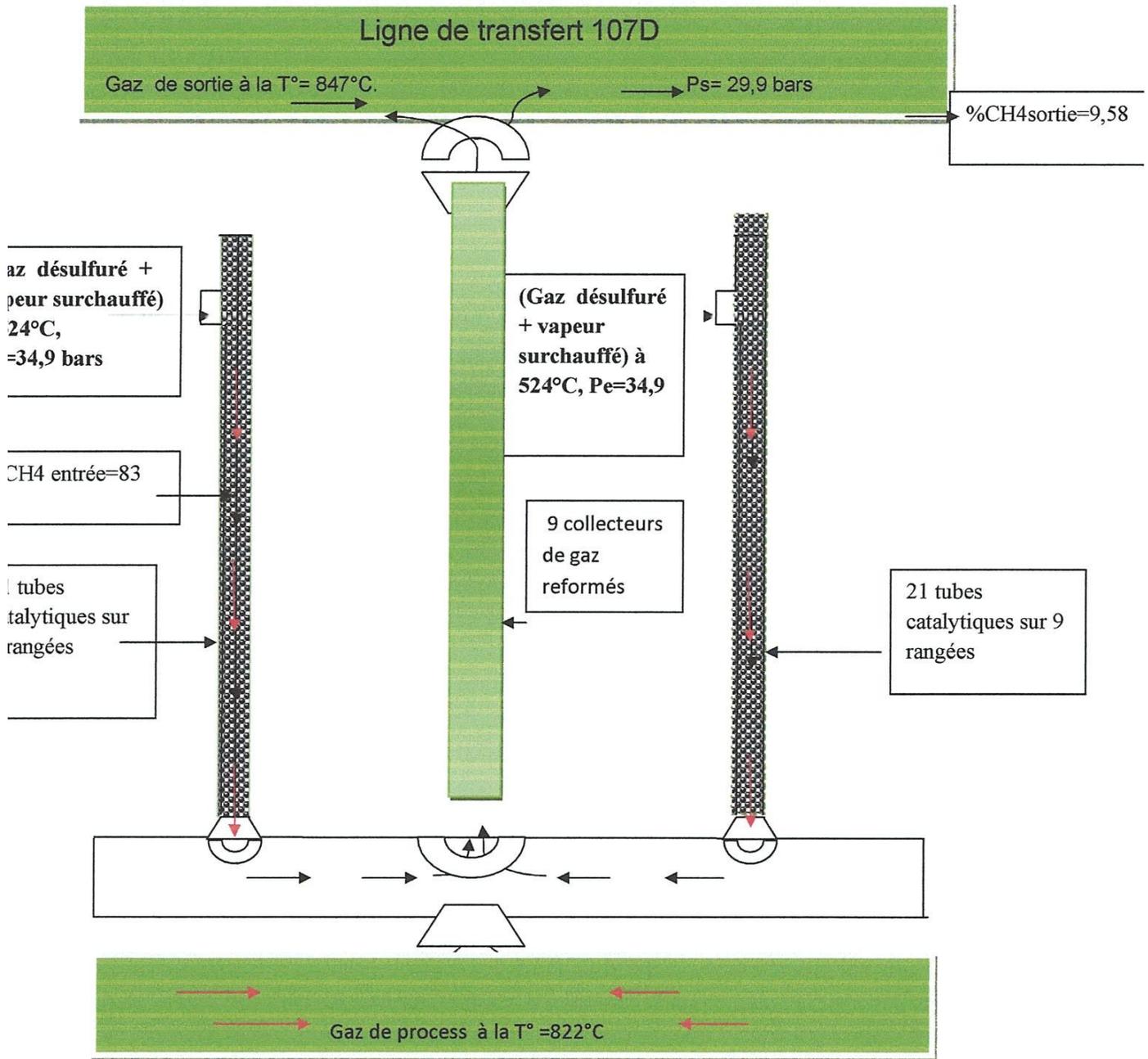


Fig II-5: Disposition des tubes catalytiques du four de reforming primaire 101B

II -5.3. Prévention des tubes catalytiques et du catalyseur :

- Contrôle des tubes catalytiques par un pyromètre et remédier la surchauffe des tubes par le contrôle des brûleurs.

-éviter les vides au cours du chargement des catalyseurs sujets des points de chaleur ou parties chaudes.

- Une prise d'échantillon prévu au bas de 102D pour le contrôle du niveau de soufre dans le gaz d'alimentation (désulfuré à moins de 0,1 ppm de S).

-Les pressions d'entrée et de sortie de l'ordre de 34,09 et de 29,09 bars effet.

-Contrôle de la teneur en méthane à environ 10% du gaz en partie traité dans le reforming, aux lignes de transfert, est enregistrée par l'analyseur AR 1-1.

-Disponibilité de vapeurs en quantité suffisante pour éviter la carbonisation du catalyseur. (L'augmentation du rapport vapeur-gaz naturel transposera les deux réactions d'équilibrage vers la droite avec effet de méthane et oxyde de carbone réduit, et hydrogène et gaz carbonique augmenté dans le gaz du reforming) selon la réaction suivante :



-Analyser l'effluent pour H_2S qui doit être inférieur à 1 ppm, et pour les fuites de méthane à environ 10% et 0,3% respectivement à la sortie du reforming primaire et du reforming secondaire.

-Analyser la pureté de l'eau de chaudière et sa conductivité.

II -5.4. Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène

La dégradation des métaux et alliages exposés de façon continue à l'hydrogène peut provoquer des fuites de substances ou des ruptures franches d'équipements. Deux modes de dégradation sont ainsi distingués pour les aciers : la fragilisation par l'hydrogène (FPH) et l'attaque par l'hydrogène.

D'un point de vue théorique, la compréhension des mécanismes de base de ces phénomènes reste complexe et encore incomplète. Sommairement, il s'agit de la diffusion d'hydrogène (atomique ou non selon les cas) dans les matériaux et notamment au niveau des cavités, joints de grains ou interfaces. La recombinaison des atomes (en H_2 dans le cas de la fragilisation et en méthane (CH_4) à température élevée dans le cas de l'attaque par l'hydrogène) exerce une pression dans la matrice qui endommage le matériau de manière irréversible.

II -5.5. La fragilisation par l'hydrogène recouvre plusieurs phénomènes :

- **cloquage par l'hydrogène:** absorption d'hydrogène atomique à la surface des matériaux généralement à faible résistance provoquant la formation de cloques.
- **fragilisation par l'hydrogène:** absorption d'hydrogène atomique dans des matériaux à forte résistance provoquant la baisse de la ductilité du matériau et une augmentation des tensions internes.
- **fissuration sous hydrogène:** forme de cloquage par l'hydrogène pouvant affecter l'intégrité du matériau, notamment en présence de contraintes.

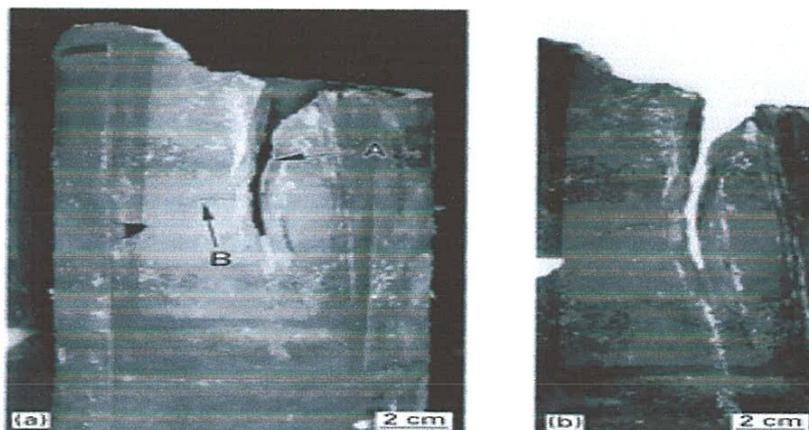


Fig II- 6 : fragilité du tube catalytique par l'hydrogène

II -5.6. Propriétés de l'hydrogène et risques associés :

L'attaque par l'hydrogène à haute température conduit à une perte de résistance et de ductilité du matériau résultant de fissurations internes et de la décarburation du matériau dues à la réaction de l'hydrogène absorbé avec les carbures du matériau.

A noter que les deux modes de dégradation précités dépendent d'un grand nombre de paramètres et notamment du matériau (état, composition, microstructure...), du milieu environnant (gazeux, aqueux, température...) et des conditions de sollicitations mécaniques (statique, dynamique, cyclique...).

L'accidentologie montre que ce phénomène est fréquent au niveau des coudes des conduites ou en présence des contraintes spécifiques.

Différentes mesures de prévention peuvent être étudiées selon le type d'endommagement en cause : choix des matériaux (faible taux d'impuretés, alliages spécifiques tels que les alliages de l'aluminium, l'un des rares métaux peu sensibles aux attaques d'hydrogène...), utilisation de revêtements, élimination des contraintes, réflexion sur la conception et l'agencement...

II -5.7. Génération accidentelle d'hydrogène :

Dans 21 % des 215 accidents de l'échantillon étudié, soit 46 cas, l'hydrogène en cause est généré accidentellement.

Cette situation est d'autant plus dangereuse, que souvent ce risque n'est pas pris en compte ou mal évalué et qu'aucune mesure n'est, en conséquence, mise en œuvre pour y faire face.

Différents phénomènes peuvent générer de l'hydrogène ; l'accidentologie met notamment en évidence :

- la corrosion des aciers,
- les réactions eau / métal,
- la formation de gaz à l'eau,

Comme déjà évoqué, une production même très faible d'hydrogène par ce mécanisme peut être suffisante pour provoquer un accident ; il suffit que la concentration en H₂ dépasse localement la limite d'inflammabilité, par exemple dans un bras mort ou en partie supérieure d'une capacité.

II .5.7.1. Corrosion des aciers:

Décarburation et attaque par l'hydrogène. Dans les unités de conversion utilisant de l'hydrogène à haute pression et haute température, les structures en acier en contact avec la phase gazeuse sont susceptibles de présenter le phénomène de fragilisation par l'hydrogène à chaud (>200°C).

Le principal effet de l'hydrogène à haute température est une décarburation de l'alliage suivant:



Les contraintes de tension, brisent les films protecteurs à la surface du métal et permettent ainsi le démarrage de la corrosion en divers points.

La propagation de la fissure se fait soit par entrée en solution d'ions métalliques, soit par entrée à l'intérieur du métal d'atomes d' H^+ .

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ .

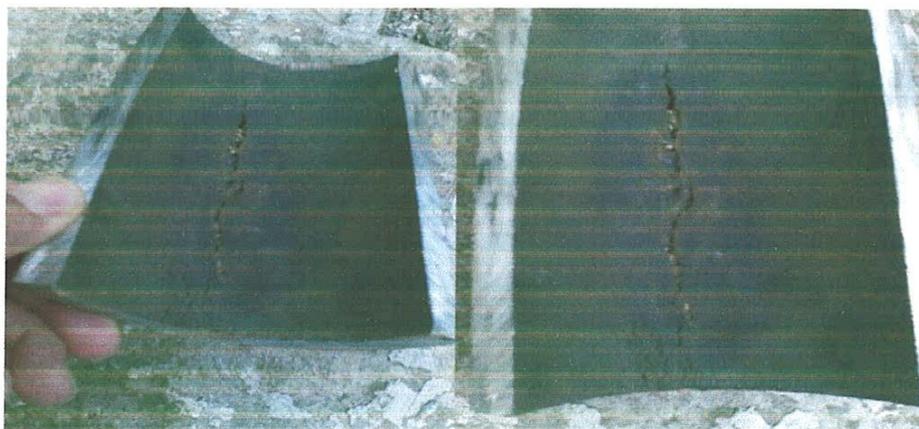


Fig II-7 : corrosion des aciers du tube catalytique

II .5.7.2 Formation de gaz à l'eau

La formation de gaz à l'eau, mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (CO), se produit lors du contact de l'eau avec des matières carbonées portées à très haute température (1 000°C) selon la réaction endothermique suivante :



L'explosion de ce mélange résulte ensuite de sa combustion avec l'oxygène de l'air ($CO + H_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$).

Plusieurs cas de formation accidentelle de gaz à l'eau sont répertoriés dans la base de données; ils concernent tous une intervention des pompiers avec arrosage de matières carbonées portées à très haute température (coke, charbon, copeaux de bois) du fait d'un incendie, entraînant la formation d'un mélange explosif d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ce phénomène parfois ignoré peut aussi survenir en cas d'apport d'humidité sur des feux couvants dans les silos, décharges ou simples capacités de stockage.

La connaissance de ce risque doit permettre de prévoir des moyens de lutte contre l'incendie adaptés aux matières en combustion en évitant notamment l'emploi d'eau (étouffement, recouvrement par des matériaux inertes...)

II .5.7.3. Réaction avec le chlore

Le chlore réagit spontanément avec l'hydrogène selon la réaction



Cette réaction, lente dans l'obscurité, est explosive en présence de lumière ou de chaleur. Elle peut aussi être initiée par l'énergie liée à l'écoulement turbulent du fluide contre les parois d'une canalisation. Dans le cas le plus défavorable, la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène dans le chlore peut s'abaisser jusqu'à 3,1%.

L'élévation de température qui suit l'explosion peut par ailleurs conduire à une combustion chlore/métal, avec disparition de l'équipement (ARIA 26208). En effet, la température limite de tenue du matériau en présence de chlore s'élève à 100 °C pour le plomb, 120 °C pour l'acier doux, 150 °C pour l'acier inoxydable ou le tantale, 200 °C pour l'argent et le cuivre. C'est un paramètre dont il convient de tenir compte dans les installations d'électrolyse mettant en œuvre à la fois du chlore et de l'hydrogène.

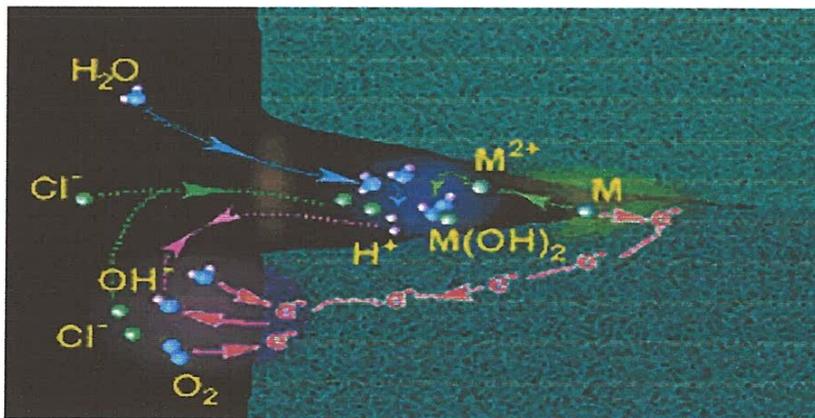


Fig II-8 : Réaction de chlore avec hydrogène à la paroi du tube catalytique

CHAPITRE III.
LES CATALYSEURS DE REFORMAGE DU
MÉTHANE

Chapitre III.

Les catalyseurs de reformage du méthane

III-1. Introduction :

En 1835, J.J. Berzelius a introduit le nom « catalyse », issue des noms grecs : Lysein (casser) et Kata (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques a par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesures des vitesses des réactions et avec les travaux de S. Arrhenius [16-17].

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de par leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

La catalyse a connu des développements considérables, la première application industrielle fut la synthèse de l'ammoniac en 1913 (Haber, prix Nobel en 1919) [18].

III-3. Propriétés fondamentales des catalyseurs:

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

III-3.1 : L'activité :

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction [19]. Traduit par une productivité levée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

Par exemple pour avoir une bonne activité pour le reformage de CH_4 par Ni/MgO co-précipité, les auteurs constatent que la température se situe entre 800 et 1000°C pendant 10h [20].

III-3.2 : La sélectivité :

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions [21]. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires. Si le catalyseur ne peut pas entrer en réaction avec les produits présents, on dit qu'il est inactif.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support [22], soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [23].

III-3.3 : La stabilité :

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

Il est également conditionné par d'autres propriétés qui sont liées à sa mise en œuvre à l'échelle industrielle et qui dépendent du support utilisé :

- ✚ La morphologie (forme et dimension des grains).
- ✚ La résistance mécanique (résistance à l'attrition, dureté).
- ✚ La porosité (grande surface spécifique, volume poreux, distribution en tailles des pores).
- ✚ Les caractéristiques thermiques (une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains et dans un éventuel lit fixe de catalyseur).

D'autres critères essentiels doivent aussi être pris en compte tels que :

- Le prix de revient
- La reproductibilité.

III-4. Reformage du gaz naturel (méthane) :

Les catalyseurs sont constitués d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires, qui sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calcium, soit des aluminates de calcium, soit des oxydes de magnésium et / ou d'aluminium. Les catalyseurs doivent être très actifs, stable, durs mécaniquement et thermiquement et assez perméables pour ne pas créer une

grande pression différentielle. Le catalyseur à Ni est assez actif à la température $T= 750$ à 830°C .

Ces catalyseurs présentent des durées de vie importantes (de 8 à 10 ans). Cependant leur surface de catalyse est relativement faible. De nombreux adjuvants sont utilisés pour améliorer la structure du support du catalyseur, tels que les oxydes d'uranium, de titane et de zirconium.

Les catalyseurs disponibles sur le marché ont une teneur en nickel de 10 à 16 % en masse.

Ces catalyseurs présentent des durées de vie importantes (de 8 à 10 ans). Cependant leur surface de catalyse est relativement faible. De nombreux adjuvants sont utilisés pour améliorer la structure du support du catalyseur, tels que les oxydes d'uranium, de titane et de zirconium.

Les catalyseurs disponibles sur le marché ont une teneur en nickel de 10 à 16 % en masse.

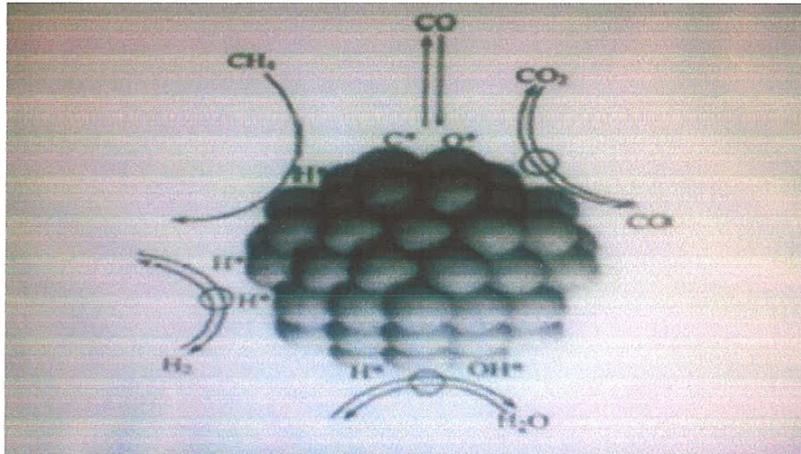


Fig II -1 : Etape de reformage du méthane en gaz de synthèse sur des catalyseurs à base Ni.

III .5. Désactivation des catalyseurs :

Le catalyseur est soigneusement réparti tout au long des tubes. Un soin particulier est apporté à l'équilibrage des pertes de charge dans chaque tube de façon à ce que la distribution du gaz dans tous les tubes soit correcte [24].

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

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

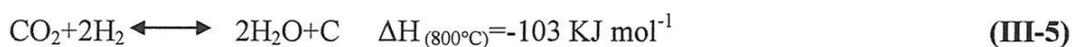
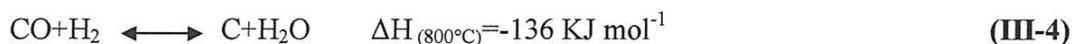
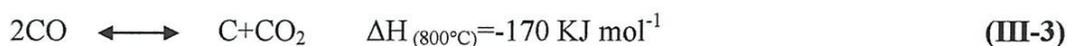
Le catalyseur est très sensible à la présence de soufre qui réagit directement avec le nickel selon la réaction totale :



Moins d'un atome de soufre pour 1000 atomes de nickel est suffisant pour empoisonner le catalyseur, ce qui se traduira par un changement de profil des températures, particulièrement dans la partie du lit catalytique au contact du gaz entrant, qui est la plus exposée à l'empoisonnement. Une autre conséquence sera l'augmentation sensible du méthane non converti. Il est donc absolument nécessaire de désulfurer soigneusement la charge d'hydrocarbure alimentant le four de reformage.

III-5.1 Formation de carbone :

Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone sur la surface du catalyseur entraînant sa désactivation, principalement par réactions de dissociation du méthane (III-2), de l'équation (III-3), ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (III-4) ou à partir de H₂ et CO₂ (Eq III-5)[25]



La réaction (III-2) est favorisée à haute température et à faible pression tandis que la réaction (III-3) est favorisée à faible température et à haute pression [26].

Le carbone ainsi formé contribue à modifier la quantité des sites actifs et d'autre part à masquer une proportion de ceux-ci. Il en résulte une chute rapide de l'activité 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.

III-5.2 Désactivation par poison

Pendant les réactions de méthanisations, d'hydrogénation et de steam –reforming, quelques produits comme les composés de sulfure, H_2S ou composés organiques tel que le thiophène, s'adsorbent sur les sites réactifs par chimisorption, peuvent causer L'empoisonnement du catalyseur [27]. Ces impuretés peuvent induire soit la formation de nouveaux composés [28]; soit un changement de structure géométrique et électronique de la surface d'adsorption [29]. L'empoisonnement dépend principalement des propriétés physico-chimiques des catalyseurs [30].

Les poisons de catalyseurs métalliques du groupe VIII-B (Fe, Ni, Pt, Pd,...) et I-B (Cu, Ag, Au) sont les molécules contenant des éléments du groupe V-A (N, P, As, Sb) et VI-A (O, S, Se, Te) [31]. Même les éléments non volatils, constituent des poisons permanents, tel que l'arsenic, le plomb et le vanadium, et conduisent à la détérioration définitive du catalyseur. Le chlore et le bore présents dans la vapeur d'eau, constituent un empoisonnement temporaire.

L'empoisonnement peut également modifier la nature chimique des sites actifs pour la formation de nouveaux composés. On distingue le type de poison selon les propriétés concernées.

- a) Sélectivité: Lorsque les poisons sont sélectifs quelques sites spécifiques sont concernés et non-sélectifs lorsque la chimisorption du poison se produit d'une façon uniforme sur des sites bien répartis.
- b) Interaction poison/catalyseur: Les poisons sont les substances dont l'interaction avec les sites actifs est très forte et réversible et les inhibiteurs sont les substances faiblement et réversiblement adsorbés sur la surface du catalyseur.
- c) Réversibilité: Les poisons réversibles sont faiblement adsorbés et la régénération du catalyseur se produit par enlèvement du poison des réactifs. C'est le cas, par exemple, des composés oxygénés tels que H_2O et CO_x pour les catalyseurs de synthèse d'ammoniac. Ceux-ci gênent l'adsorption de l'azote, et limitent l'activité du catalyseur. Ils peuvent être éliminés des réactifs. Ainsi la réduction par l'hydrogène détruit l'oxygène adsorbé. Cependant, l'oxydation brute par l'oxygène mène à un changement en volume qui n'est pas facile à inverser. C'est le cas des poisons irréversibles.

III-5.3 Le frittage :

Comme les catalyseurs travaillent à des températures élevées excédant 500°C, des phénomènes thermiques [32], tel que la migration, la diffusion, La dissociation et l'émission d'atomes métalliques, conduisent à leur coalescence. La diminution de la dispersion mène à la désactivation du catalyseur par perte de sites actifs. Ce phénomène est d'autant plus important que la température est haute [33]. L'ajout de certaines espèces telles que C, O, Ba, Ca, Ce et Ge limite la mobilité des atomes. En revanche, Pb, Bi, Cl, F et S favorisent la croissance des particules [34]. Ainsi la forme et la taille des cristallites [35], la rugosité du support, la taille des pores et les impuretés, affectent la stabilité vis-à-vis du frittage des particules métalliques.

III-5.4. Désactivation par dépôt de coke

Le plus important des processus industriels pour la fabrication du gaz de synthèse et l'hydrogène est le vapocraquage du méthane et des hydrocarbures légers [36]. Pendant ces réactions à haute température (entre 500-700 K), des composés lourds se composent sur les centres actifs, désactivent le catalyseur et bloquent même le réacteur [37].

La formation du coke est sensible à la structure du métal. Il a été montré que plus la taille de la particule est grande et plus la vitesse de déposition du coke est importante [38] Par ailleurs, on note que l'interaction entre le métal et le support est le facteur déterminant de la vitesse d'agglomération des particules métalliques. En effet, plus l'interaction entre le support et le métal est grande, moins les particules seront mobiles et moins elles donnent d'agrégats cokants. Le rôle des interactions des interactions métal-support, dans la formation de coke, a également été examiné par Zhang et coll. [39]. Les autres ont montré que la structure de la phase active dépend des interactions métal-support qui sont très aux propriétés du support. Pour les catalyseurs au nickel, la formation des espèces Ni⁰ mobiles, responsables des dépôts de coke, est favorisée lorsque le nickel est faiblement lié au support. En revanche, pour les catalyseurs ; tels que Ni/Mgo et Ni/Al₂O₄, le frittage de la phase métallique est limité. Pour ses solides de structure bien définie, où le nickel est en forte interaction avec Mg ou Al, l'activité catalytique et la résistance contre la formation du coke, dans le reformage du méthane par CO₂ sont améliorées.

Pour donner au catalyseur une longue durée de vie, le dépôt de coke doit être éliminé ou au moins minimisé par les moyens suivants:

- La régénération qui s'effectue par combustion ménagée et qui transforme les dépôts en gaz, CO, gaz carbonique et vapeur d'eau.

- L'incorporation des substances alcalines par différents moyens.
- L'augmentation du rapport H_2O/CH_4 .
- La fabrication de catalyseurs actifs à de basses températures.

Dans les travaux de Cavallaro et al. [40], [41], des résultats obtenus indiquent clairement que l'agglomération du métal et la formation de coke sont les principaux problèmes qu'il faut résoudre. Parmi plusieurs catalyseurs étudiés, ceux de Ni/support ont donné une bonne performance dans les réactions de production d'hydrogène avec le moins de formation de coke.

III.6. La réaction en catalyse hétérogène:[42]

En catalyse hétérogène l'acte catalytique est composé de cinq étapes constitutives (figure2) qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation :

1. Diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. Transformation chimique des espèces adsorbées.
4. Désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. Diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physique de transfert de matière alors que les étapes 2,3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques.

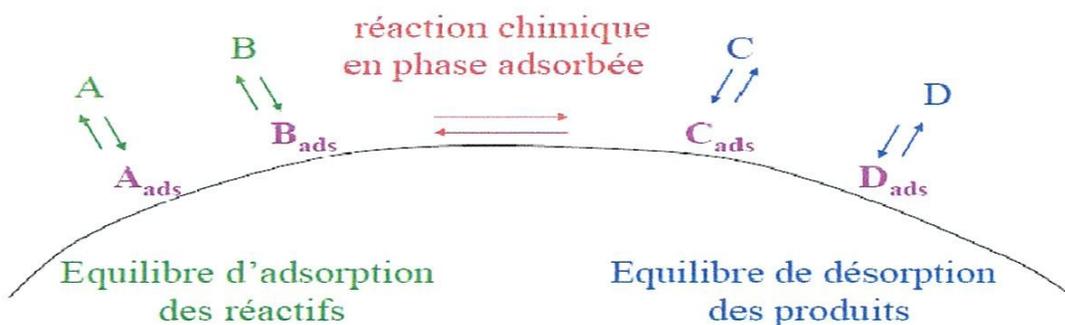


Fig III-2 : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène

III-6.1. Diffusion des réactifs et des produits :

En catalyse hétérogène le déplacement des molécules de la phase gazeux vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de fick). La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est au voisinage de l'interface que la concentration des molécules de réactifs est la plus faible, il s'établit donc un courant diffusionnel vers la surface du catalyseur.

La diffusion des réactifs s'opère en deux étapes :

- **Diffusion interne :**

Cette diffusion se fait à l'intérieur des pores du catalyseur, elle permet au réactif l'accès à la surface interne du solide. Elle est la diffusion la plus complexe et peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur.

Aux transferts de matière, se superposent les transferts de chaleur, c'est en effet sur la surface même du catalyseur que la chaleur est dégagée ou adsorbée selon que la réaction est exothermique ou endothermique.

- **Diffusion externe :**

En régime permanent le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain de catalyseur. Ce film laminaire oppose donc une résistance au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

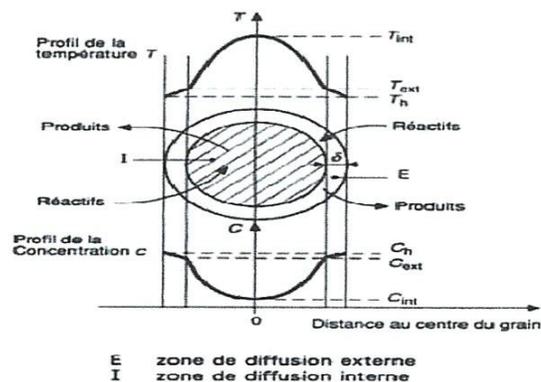


Fig III -3 : Influence de la diffusion sur la concentration du catalyseur et sur la température dans un grain sphérique

III-6.2. 2. Adsorption des réactifs :

Les réactifs une fois qu'ils arrivent à la surface catalytique, ils sont adsorbés, c'est à dire qu'ils réagissent avec la surface du solide catalytique suivant un processus réactionnel énergiquement plus favorable que celui impliqué dans un processus sans catalyseur.

Selon le type de forces mises en jeu au cours de l'interaction entre la surface catalytique et les molécules, il existe deux types d'adsorption :

- **Adsorption physique :**

La physisorption est une interaction physique où les forces mises en jeu sont des forces de Van der Waals du même type que celle qui assurent la cohésion du liquide. Cette adsorption se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible et une réversibilité parfaite. Les liaisons molécule surface sont de faibles énergies, en générale comprises entre 0 et 40 KJ/mol.

- **Adsorption chimique :**

La chimisorption est une interaction chimique, elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrocovalentes. Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface. Si la température devient suffisante, ils activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et, réaction chimique ce déroule.

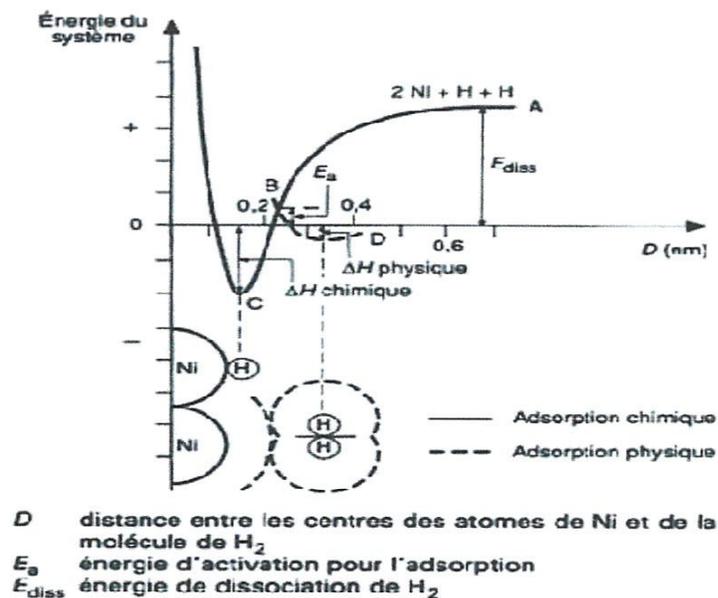


Fig III-4 : Courbes d'énergie pour l'adsorption de l'hydrogène sur une surface de nickel

III-6.3. Désorption des produits :

L'étape de désorption des produits est considérée comme le processus inverse de l'adsorption et donc répond aux mêmes lois que l'adsorption, néanmoins il faut noter que les produits de réaction ne doivent pas être fortement adsorbés sur la surface, Car s'ils occupent celle-ci, il sera difficile aux réactifs d'accéder à cette surface active, jouant ainsi le rôle de poisons. Dans le cas où on chercherait l'obtention d'un produit intermédiaire, il faut que celui-ci se désorbe rapidement pour que les dégradations ultérieures soient minimales.

III.7. Action de l'hydrogène sur le catalyseur :

Lors de la réduction du catalyseur, il y a formation d'un composé organique. En effet, lorsqu'on soumet une quantité importante de catalyseur à l'action de l'hydrogène, on trouve dans l'eau de réduction habituelle un composé organique détecté par chromatographie en phase gazeuse. Ce composé n'a pas encore été identifié.

Ce résultat indique que les carbonates métalliques dans le catalyseur sont susceptibles de conduire à la formation de composés organiques.

CHAPITRE IV.

BILAN MATIÈRE DE REFORMING PRIMAIRE

Chapitre IV.

Bilan matière de reforming primaire

IV-1.Introduction

Les bilans matières sont la base de la conception des procédés industriels. Un bilan matières autour d'un procédé complet déterminera les quantités des matières primaires nécessaires et celle des produits fabriqués. Les matières autour de chaque unité d'un procédé établissent les compositions et les débits de chaque circuit d'un procédé.

Le bilan matière s'établit en prenant pour base la réaction globale principale et les réactions secondaires, suivant le principe de la conservation de la matière, les données du calcul sous forme de masse ou de poids des substances entrant en réaction et des impuretés de toute sorte fournies par l'analyse.

D'après la loi de conservation de masse pour tout système représentant un procédé peut être écrite comme :

Matière à la sortie = Matière à l'entrée + Génération - Consommation - Accumulation.

Le bilan à l'état stable sans réactions chimiques réduit à :

Matière à la sortie = Matière à l'entrée

L'établissement du bilan matière se fait habituellement en calculant la dépense des matières premières utilisées, la quantité des produits secondaires obtenus par unité du produit principal (Kmol, Kg, Tonne) par fois on établit le bilan par unité de temps (heure, Jour, Mois, Année).

Dans notre travail on se base sur le débit de carbone à la sortie à l'entrée = le débit de carbone à l'entrée.

Les débits des éléments α de carbones sont calculés :

$$Q_{\alpha} = X_{\alpha} \cdot Q_c$$

Les débits des autres éléments sont calculés d'après la relation :

$$Q_i = X_i \cdot Q_G$$

Q_i : Débit de l'élément i en Kmol /hr

X_i : Fraction molaire de l'élément i

Q_G : Débit du gaz.

Le bilan se représente sous forme d'un tableau qui comprend les débits des éléments, fraction molaires et le débit total en Kmol/hr.

IV-2. matières premières

La fabrication de l'ammoniac nécessite les matières premières suivantes :

- ✗ L'eau
- ✗ Vapeur d'eau

IV-2.1. L'eau : deux types sont utilisés:

- ✗ L'eau du barrage
- ✗ L'eau de mer

IV-2.2. Vapeur d'eau :

La majeure partie de la vapeur est produite sur place :

- ✗ 132T/J dans 101C et 102C (chaudière de récupération 1.2)
- ✗ 21T/J dans la chaudière de récupération 103C
- ✗ 70T/J dans 105B (chaudière auxiliaire)

L'autre partie provient de la centrale thermique en cas de besoin.

IV-2.3. Gaz naturel :

Il existe deux types :

IV-2.3.1. gaz naturel de convection

Il sert à produire l'hydrogène nécessaire à la synthèse d'ammoniac.

IV-2.3.2. Gaz de combustion :

Divisé en deux parties :

1. Un gaz naturel qui sert à produire l'énergie au niveau des brûleurs de 102B, 103B, 105B.
2. Un mélange de gaz naturel et de gaz de purge (provenant de 126C, et 139C) qui sert à produire l'énergie au niveau des 288 brûleurs du four de reforming primaire (101B).

IV-3. Analyse du gaz par chromatographie :

Pour contrôler le bon déroulement et l'avancement de la production de NH_3 il faut faire un prélèvement après chaque étape du procédé.

Après reforming primaire on analyse un échantillon pour avoir les pourcentages de gaz, H_2 , CO_2 , CO , N_2 , par chromatographie.

IV-3.1. Méthodologie d'analyse chromatographique :

La chromatographie est la principale méthode d'analyse utilisée. La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être portés à l'état vapeur chauffage (sans décomposition). Elle permet d'analyser des mélanges dont les constituants peuvent être très différents par leur nature ou leur volatilité.

- Une colonne de type Carboseive pour séparer les différents constituants du mélange à analyser.
- Un détecteur catharométrique (TCD) de type IGC121ML qui permet de détecter les différents constituants du mélange à analyser
- Un calculateur /enregistreur qui permet d'enregistrer la réponse du détecteur et de la quantifier (de type Shimadzu CR8A).

Les conditions d'analyse opératoires du chromatographe sont :

Température de four = 100°C .

Température de l'injecteur = 100°C .

Température de détecteur = 100°C .

Température des accessoires = 70°C .

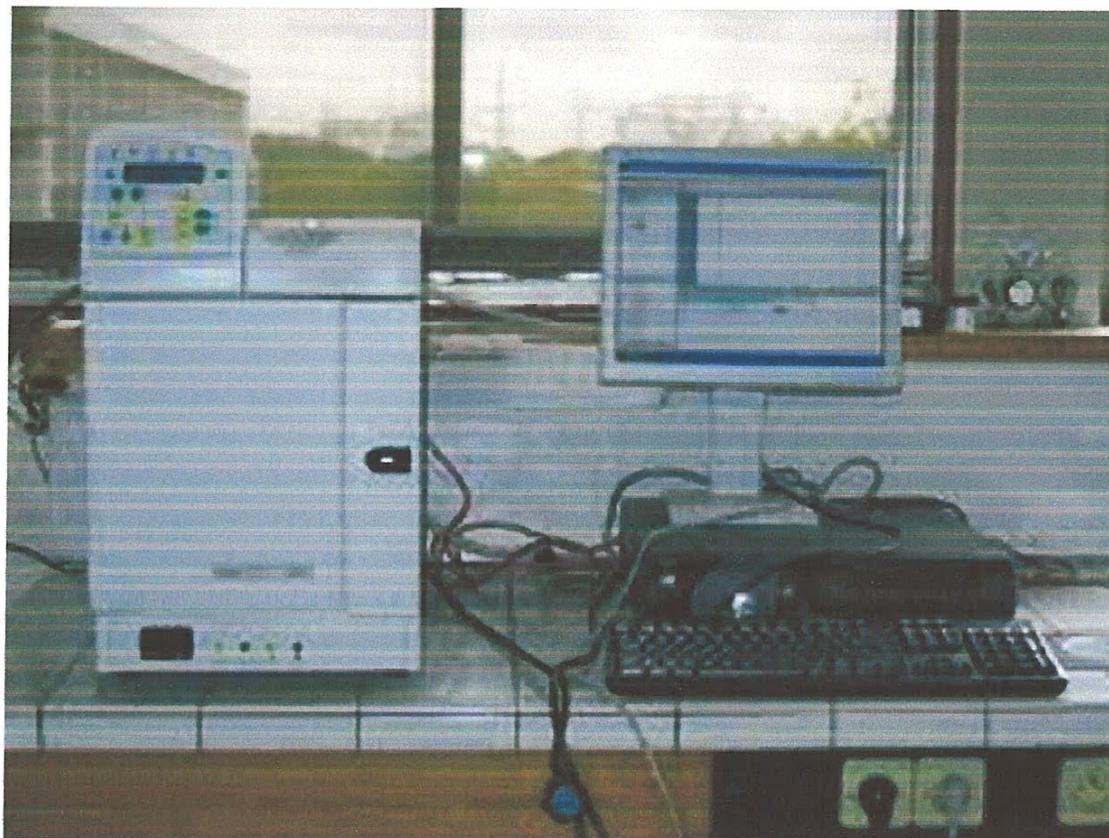


Fig IV -1 : Dispositif utilisé pour analyser des mélanges gazeux

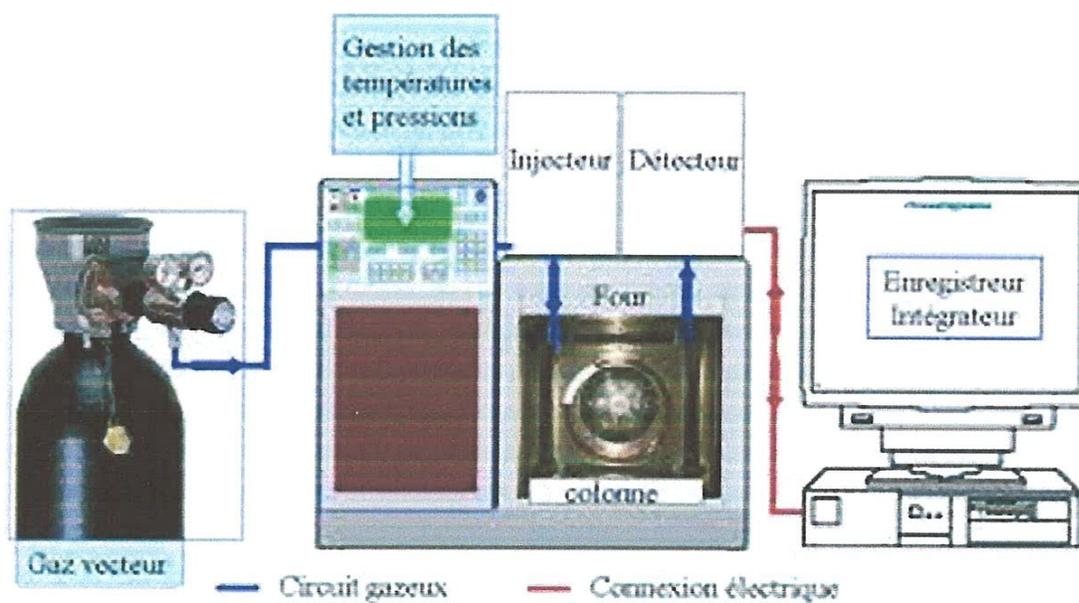


Fig IV -2 : Schéma de principe d'un chromatographe

Le système permet de détecter 8 produits en moins de 3 minutes. L'hydrogène

H₂, l'oxygène O₂, le méthane CH₄ et le monoxyde de carbone CO sont détectés dans cet ordre sur la colonne tamis moléculaire (Tab IV -1) tandis que le dioxyde de carbone

CO₂, l'éthylène C₂H₄, l'éthane C₂H₆ et l'acétylène C₂H₂ sont détectés dans cet ordre sur la colonne Plot U (Tab IV -3)

Tab IV -1. Composition de charge sortante de la section 2

Elément	%
N ₂	1,59
H ₂	68,03
CO ₂	10,18
CO	10,57
CH ₄	9,58
He	0,05
Totale	100

La composition de sortie des gaz est exprimée en pourcentage molaire. Mais travaillant au voisinage de la pression dans le Tab IV -2.

Dans la suite, on utilisera simplement le symbole % pour exprimer la composition en pourcentage d'un gaz, sans précision de l'unité.

Tab IV -2 .Condition opératoire

Pression à l'entrée	Pression à la sortie
34,86bar	29,93 bar

IV-5. Données :**IV-5. 1 .composition des charges à traiter : design :****IV -5.1.2.Composition du gaz naturel :**

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbure saturé dans lequel domine le méthane (tab III-3).Après épuration le gaz naturel 83% de méthane (tab III-3), et contient aussi des alcanes des composés oxygénés, azotés ou sulfures en proportions variables.

Tab IV -3. Composition du mélange Gaz Naturel –Vapeur (Alimentation)

Elément	Valeur %
CH ₄	83.00
N ₂	5.8
He	0.19
CO ₂	0.21
C ₃ H ₈	2.25
nC ₄ H ₁₀	0.60
iC ₅ H ₁₀	0.12
nC ₅ H ₁₂	0.15
C ₆ H ₁₄	0.18
C ₂ H ₆	7.10
iC ₄ H ₁₀	0.40

Débit du gaz naturel = 25688 Nm³/hr

Débit vapeur d'eau = 99243 Nm³/hr

Débit totale = 124931 Nm³/hr

Poids moléculaire de mélange gaz –vapeur = 18,198 Kg/mol

Débit total (Kg/hr) = Débit total (Kmol/hr) × Poids moléculaire de mélange

$$= \frac{124931}{22,4} \times 18,198 = 101494,06 \text{ Kg/hr}$$

Par chromatographie en phase gazeuse, nous avons identifié la formation des produits suivants (voir résultats Tab IV -4) :

- produits liquides : l' NH₃, l'eau.
- produits gazeux : l'oxyde de carbone. H₂, CH₄, Ar, He

Tab IV -4. Composition du gaz purge

Elément	%
N ₂	20,06
H ₂	60,19
CH ₄	12,67
NH ₃	2,76
Ar	3,81
He	0,51
Débit de gaz de purge	9438 Nm ³ /hr

Le bilan de carbone permet de comparer la quantité de carbone présente initialement dans le méthane avec celle qui se retrouve en sortie dans les différents produits carbonés.

Les produits carbonés que nous avons pu détecter en sortie du reforming primaire sont ; le méthane CH₄ qui n'a pas réagi, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂.

Tab IV-5. Carbone totale, sortie du reforming primaire

Elément	%
CO	10,18
CO ₂	10,57
CH ₄	9,58
Débit d'air	36182

IV-5.1 .3 .Calcul des quantités de matière au niveau des réacteurs

IV-5.1.3 .1. Bilan matière sortic de reforming primaire

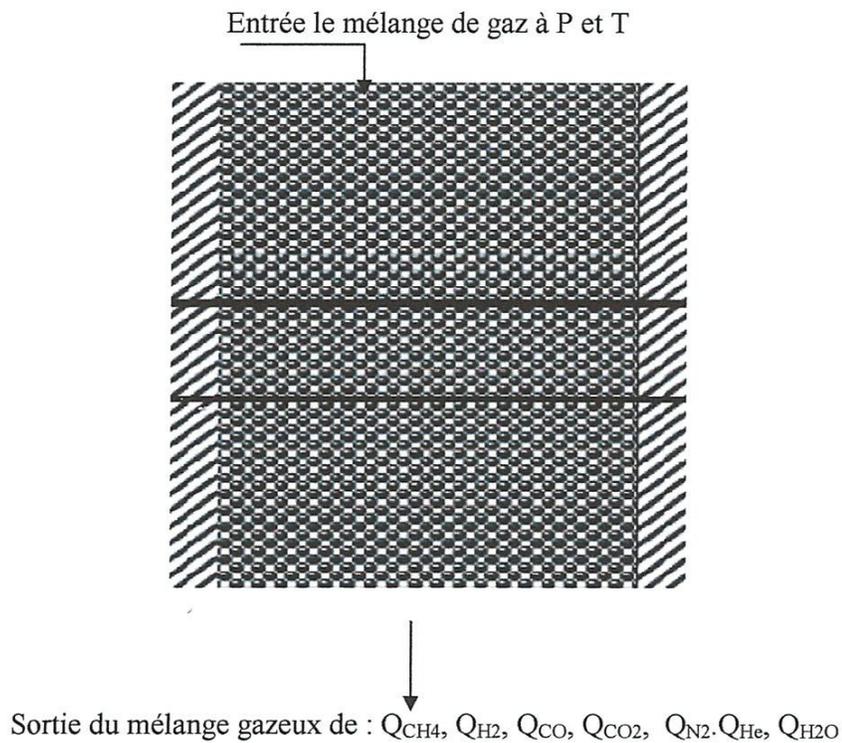


Fig IV -3: Tube catalytique du reforming primaire

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

T : Température du mélange gazeux à l'entrée d'un tube en (°C)

Q_{CH_4} : Débit molaire du méthane [Kmol/hr]

Q_{H_2} : Débit molaire de l'hydrogène [Kmol/hr]

Q_{CO} : Débit molaire du monoxyde de carbone [Kmol/hr]

Q_{CO_2} : Débit molaire dioxyde de carbone [Kmol/hr]

Q_{N_2} : Débit molaire de l'azote [Kmol/hr]

Q_{He} : Débit de molaire d'hélium

Q_{H_2O} : Débit de molaire de la vapeur d'eau [Kmol/hr]

Le nombre totale de carbone=30,33%

$$\text{Débit molaire du gaz} = \frac{25688}{22,4} = 1146,79 \text{ Kmol/hr}$$

$$\text{Débit de vapeur} = \frac{99243}{22,4} = 4430,49 \text{ Kmol /hr}$$

On calcule l'indice de carbone :

$$I_c = \frac{83 \times 1 + 2 \times 7,1 + 3 \times 2,25 + 4 \times 1 + 5 \times 0,27 + 6 \times 0,19 + 1 \times 0,21}{100}$$

$$I_c = 1,106$$

$$\text{Débit} = I_c \times \text{Débit du gaz}$$

$$\text{Débit} = 1,106 \times 1146,78 = 1268,33 \text{ Kmol /hr carbone}$$

Pour calculer les quantités des matières on utilise la formule suivante :

$$Q_i = Q_G \times X_i$$

Q_G = débit molaire du gaz

Q_i = débit d'élément i

X_i = fraction molaire de i

Bilan CO, CO₂, CH₄, N₂, He

$$\text{CO} = \frac{1268,33 \times 10,18}{30,33} = 425,70 \text{ Kmol}$$

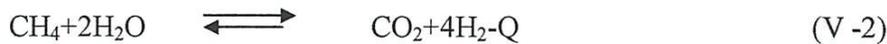
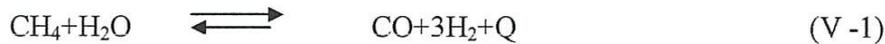
$$\text{CO}_2 = \frac{1268,33 \times 10,57}{30,33} = 442,01 \text{ Kmol}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{1268,33 \times 9,58}{30,33} = 400,61 \text{ Kmol}$$

$$\text{N}_2 = \frac{1146,79 \times 1,59}{100} = 18,23 \text{ Kmol}$$

$$\text{He} = \frac{1146,79 \times 0,19}{100} = 2,18 \text{ Kmol}$$

Bilan H₂O



D'après (V-1) : 1 Kmol de CO \longrightarrow 1 Kmol H₂O

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1268,33 \times 10,18}{30,33} = 425,70 \text{ Kmol}$$

D'après (V-2) : 1 Kmol de CO₂ \longrightarrow 2 Kmol H₂O

$$\text{H}_2\text{O} = 2 \times \text{débit CO}_2$$

Mais on a 0,21% de CO₂ dans la composition du gaz

$$\text{CO}_2 = 2,66 \text{ Kmol}$$

$$\text{Donc CO}_{2(\text{produit})} = 442,01 - 2,66 = 439,35 \text{ Kmol}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 2 \times 439,35 = 878,7 \text{ Kmol}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{réagit})} = 878,70 + 425,70 = 1304,40 \text{ Kmol}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } H_2O_{(\text{sortie R-I})} &= H_2O_{(\text{entrée R-I})} - H_2O_{(\text{réagit})} \\ &= 4430,49 - 1304,40 = 3126,09 \text{ Kmol} \end{aligned}$$

Bilan H_2 : 1 Kmol de $H_2O \longrightarrow$ 1 Kmol H_2

$$H_2 = 1304,40 \text{ Kmol}$$

Tab IV -6. Bilan d' H_2 dans le gaz

Elément	% mol	Kmol H_2
CH_4	83	$\frac{1146,78 \times 83}{100} \times 2 = 1903,65$
C_2H_6	7,1	$\frac{1146,78 \times 7,1}{100} \times 3 = 244,26$
C_3H_8	2,25	$\frac{1146,78 \times 2,25}{100} \times 4 = 103,21$
C_4H_{10}	1	$\frac{1146,78 \times 1}{100} \times 5 = 57,34$
C_5H_{12}	0,27	$\frac{1146,78 \times 0,27}{100} \times 6 = 18,56$
C_6H_{14}	0,18	$\frac{1146,78 \times 0,18}{100} \times 7 = 14,45$
Total		2341,47

$$\text{Donc } H_{2(\text{sortie R-I})} = 1304,40 + 2341,47 - 2 \times 400,61 = 2844,6 \text{ Kmol}$$

D'après les calculs nous avons vu qu'il ya une grande quantité d'hydrogène formé au niveau de reforming primaire.

Débit de gaz sec	4180,85 Kmol/hr
Débit H ₂ O	3126,32 Kmol/hr
Débit total	7307,17 Kmol/hr
Poids moléculaire de mélange G/V	18,193 g/mol

Tab IV -7. Bilan des matières de la sortie du reforming primaire

Sortie de reforming primaire			
Composition	Kmol	%mol	Air%
H ₂	2844,6	68,02	
CH ₄	400,61	9,58	
CO ₂	442,01	10,57	
CO	425,70	10,18	
N ₂	18,23	1,59	78
O ₂			21
He	2,18	0,05	1

IV.5 .2. Bilan réel

Les analyses chromatographiques des composés chimiques (RI) les résultats obtenus sont reportés dans le Tab IV -8

Tab IV -8. Analyse des composés chimiques (reforming primaire)

Élément	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO
%	8.35	70.58	11.80	9.87

Débit Vapeur = 4131,97 Kmol /hr

Débit gaz = 989,66 Kmol /hr

Débit air = 1428 Kmol /hr

Poids moléculaire de mélange gaz- vapeur = 18,193 kg /mol

Débit de mélange gaz- vapeur = 5121,59 Kmol /hr

= 93177,08 Kg /hr

T = 46°C

A_{absorbeur} = 25 bar

Débit gaz de purge = 344,53 Kmol /hr

IV-5 .2.1. Composition des charges traitées (réelles) :

Le tableau IV-9 montre la variation de la quantité d'hydrogène (H₂) produite en fonction du débit de gaz

Bilan matière sortie reforming primaire

Débit en Kmol/hr carbone :

Débit = I_c × Débit du gaz

Débit G = 989,66 × 1,106 = 1094,56 Kmol/hr carbone

Bilan CO, CO₂, CH₄, N₂, He .

$$\text{CO} = \frac{1094,56 \times 9,87}{30,02} = 359,87 \text{ Kmol}$$

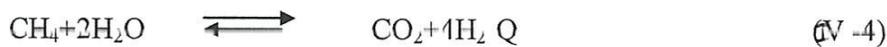
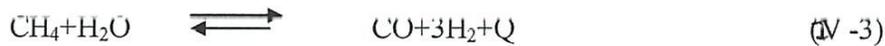
$$\text{CO}_2 = \frac{1094,56 \times 11,80}{30,02} = 430,24 \text{ Kmol}$$

$$\text{CH}_4 = \frac{1094,56 \times 8,35}{30,02} = 304,45 \text{ Kmol}$$

$$\text{N}_2 = \frac{989,66 \times 5,8}{100} = 57,40 \text{ Kmol}$$

$$\text{He} = \frac{989,66 \times 0,19}{100} = 1,88 \text{ Kmol}$$

Bilan H₂O



D'après (V - 3) : 1 Kmol de CO \longrightarrow 1 Kmol H₂O

$$\text{H}_2\text{O} = 359,87 \text{ Kmol}$$

D'après (V - 2) : 1 Kmol de CO₂ \longrightarrow 2 Kmol H₂O

$$\text{H}_2\text{O} = 2 \times \text{débit CO}_2$$

Mais on a 0,21% de CO₂ dans la composition du gaz

$$\text{CO}_2 = \frac{1094,56 \times 0,21}{100} = 2,30 \text{ Kmol}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 855,88 \text{ Kmol}$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(\text{réagit})} = 878,70 + 359,87 = 1238,57 \text{ Kmol}$$

$$\text{Donc } \text{H}_2\text{O}_{(\text{sortie R-I})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{entré R-I})} - \text{H}_2\text{O}_{(\text{réagit})}$$

$$= 4131,97 - 1238,57 = 2893,4 \text{ Kmol}$$

Tab IV-9: Bilan d'H₂ dans le gaz

Elément	% mol	Kmol H ₂	Elément
CH ₄	83	$\frac{989,66 \times 83}{100} \times 2 =$	11642,82
C ₂ H ₆	7,1	$\frac{989,66 \times 7,1}{100} \times 3 =$	210,78
C ₃ H ₈	2,25	$\frac{989,66 \times 2,25}{100} \times 4 =$	89,04
C ₄ H ₁₀	1	$\frac{989,66 \times 1}{100} \times 5 =$	49,45
C ₅ H ₁₂	0,27	$\frac{989,66 \times 0,27}{100} \times 6 =$	16,02
C ₆ H ₁₄	0,18	$\frac{989,66 \times 0,18}{100} \times 7 =$	12,46
Total	2341,47		2020,57 Kmol

Bilan H₂: 1 Kmol de H₂O \longrightarrow 1 Kmol H₂

H₂ = 1238,57 Kmol

H₂(sortie R-I) = 2020,57 + 1238,57 - 2 × 304,45 = 2650,24 Kmol

Débit gaz sec	3645,42 Kmol/hr
Débit H ₂ O	2953,9 Kmol/hr
Débit total	6599,32 Kmol/hr
Débit air	1428 Kmol/hr
Poids moléculaire de mélange G/v	14,127

Tab IV-10. Bilan matière sortie de R-I

Composition	Kmol	% mol	%air
H ₂	2491,84	70,58	
N ₂	57,40	1,57	78
CO	299,15	9,87	
CO ₂	441,75	11,80	
CH ₄	353,4	8,35	
Ar	/		1
He	1,88	0,05	
O ₂			21

IV-6. Comparaison des valeurs (design et réel):

Les tableaux IV-11 et Tab IV-12 montrent la comparaison des valeurs de la composition du mélange gazeux sec à la sortie du four (d'un tube) obtenue par bilan matière (design) avec les valeurs collectées auprès de l'unité fertial d'Annaba (réel)

Tab IV-11 : Bilan matière design

Elément	Entré R-I (% mol)	Sortie R-I (% mol)
H ₂	/	68,03
N ₂	5,8	1,59
CO		8,20
CO ₂	0,21	12,04
CH ₄	83	9,05
Ar	/	/
He	0,19	0,05
Débit de gaz (Kmol)	1146,79	4180,85
Débit H ₂ O(Kmol)	4430,49	3126,32
Débit totale (Kmol)	5577,21	7307,17

Tab IV-12 : Bilan matière réel

Elément	Entré R-I (% mol)	Sortie R-I (% mol)
H ₂	/	68
N ₂	5,8	1,57
CO		8,20
CO ₂	0,21	12,04
CH ₄	83	9,05
Ar	/	/

He	0,19	0,05
Débit de gaz (Kmol)	989,66	3645,42
Débit H ₂ O(Kmol)	4131,97	2953,9
Débit totale (Kmol)	9321,59	6599,32

La concordance entre les valeurs réelles ou analysées dans laboratoire et les valeurs design (théorique) est très bonne pour tous les cas étudiés.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce projet nous a permis de faire un constat visuel à l'œil nu d'une importante industrie chimique ^{VR} à grande envergure, et de renforcer nos connaissances malgré un temps relativement court.

✱ Lorsque l'alimentation de l'installation est réduite, le séjour dans les tubes catalytiques se trouve augmenté, ce qui donne davantage de reforming avec effet similaire à une augmentation de température à la sortie des tubes.

Il est donc nécessaire de réduire la chauffe du reforming avant toute réduction sensible d'alimentation tout en suivant l'analyseur AR -1-1 pour maintenir les mêmes conditions de reforming, voire la teneur en méthane dans le gaz de sortie.

Eviter la formation de noir de carbone (graphite) par décomposition du méthane et des oxydes de carbone en respectant les conditions opératoires de température, de pression et de teneur en vapeur d'eau.

Rien respecter le rapport vapeur /gaz de 3 /1, c'est-à-dire rapport molaire H_2O/C supérieur ou égale à 3. Nécessité de choisir un rapport vapeur/Carbone dans l'alimentation pour minimiser les dimensions du four et éliminer la formation de noir de carbone. Ce carbone peut désactiver le catalyseur en se déposant sur les sites actifs, bloquant les pores de catalyseur ou entraînant le métal (Nickel) à se séparer du support. En outre, le carbone peut obturer les espaces inter-particule, augmentant la chute de pression dans le lit de catalyseur et bloquant par la suite l'écoulement de gaz.

Cet affaiblissement de l'activité du catalyseur baisse le taux de réaction et peut causer l'échauffement local (des bandes chaudes) dans les tubes du four de reformage qui ont pour résultat une défaillance prématurée des parois des tubes et diminution de la quantité de méthane non converti (qui ne participe pas à la réaction et augmente la production d'hydrogène).

✱ Nous avons estimé les quantités de matière qui contribuent dans la production de l'ammoniac à base des données suivantes :

- Les données d'alimentation.
- Les analyses théoriques ainsi que celles réalisées au niveau du laboratoire de ~~fi~~trial.

Nous avons procédé à la confection de deux bilans matière de la production de l'ammoniac, les résultats sont donnés sous forme de tableaux, chaque tableau montre les quantités de matière à la sortie du reforming primaire. Sur la base de ces résultats et vu le bon accord entre les valeurs design et les valeurs réelles on peut confirmer la validité du modèle utilisé pour le reforming primaire et justifier l'utilisation des différents paramètres.

✱ Ce dernier bilan reflète l'image réelle de l'unité d'ammoniac.

✱ En générale .Ce stage nous a permis d'évaluer nos connaissances théoriques,

Comme il nous a ouvert une issue dans le domaine de la pratique qui est complémentaire à la théorie ainsi de connaître comment fonctionner une unité industrielle, les différentes étapes de fabrication de l'ammoniac et leur importance dans le domaine industriel.