

DEVELOPPEMENT D'UNE CORRELATION POUR LE CALCUL DE LA QUANTITE DE CHALEUR ECHANGEES LORS DU REFORMING PRIMAIRE (FOUR DE L'INDUSTRIE D'AMMONIAC)

Reçu le 07/05/2003 – Accepté le 01/06/2004

Résumé

Dans ce travail, nous proposons une corrélation développée pour la détermination de la quantité de chaleur nécessaire au fonctionnement des tubes catalytiques du reforming primaire (four de l'industrie d'ammoniac). Lorsque l'on utilise du gaz naturel algérien ou un gaz similaire, il est possible d'estimer la quantité de chaleur pour un tube catalytique de façon analytique. En effet, la concordance entre les résultats obtenus auprès de l'unité de production d'ammoniac à Arzew (Algérie) et ceux obtenus par simulation (programme informatique développé en FORTRAN) et par la corrélation est très bonne.

Mots clés: Reforming Primaire, Ammoniac, Quantité de Chaleur, Corrélation, Simulation, Gaz Naturel.

Abstract

This study presents a developed empirical methodology to determine the heat required to achieve the reforming reaction in an ammonia steam reformer. The model is valid for the Algerian natural gas as well as for other types of gases having similar properties.

The results enable us to validate the proposed model, as the theoretical results are in good agreement with the real life results obtained from the Algerian ammonia plants.

Keywords: Primary Reforming, ammonia, Heat Correlation, Simulation, Natural Gas.

**R. GOMRI
M. BOUMAZA**

Département de Génie Climatique
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Université Mentouri
Constantine, Algérie

ملخص

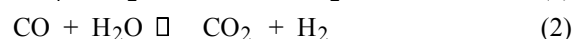
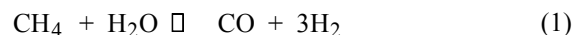
من خلال هذه الدراسة تم اقتراح علاقة رياضية تمكن من حساب كمية الحرارة اللازمة لتشغيل فرن مكون من مجموعة من الأنابيب مملوءة بحفاز (وسيط) ويستعمل لا نتاج الهيدروجين من خلال تفاعل كيميائي بين الغاز الطبيعي وبخار الماء. الهيدروجين الناتج يستعمل في صناعة غاز الأمونيا.

المقارنة بين النتائج المتحصل عليها باستعمال العلاقة المقترحة والنتائج المستخلصة من برنامج المحاكاة على الحاسب الآلي (برنامج اعلام ألي أعد خلال هذه الدراسة) والنتائج المتحصل عليها من وحدة انتاج غاز الأمونيا بـ أرزيو - ولاية وهران- الجزائر- تبين مدى التوافق الجيد بين هذه النتائج عند استعمال الغاز الطبيعي الجزائري أو غاز طبيعي له نفس المواصفات.

الكلمات المفتاحية: فرن، أمونيا، كمية الحرارة، علاقة رياضية، برنامج المحاكاة، غاز طبيعي.

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

Pour définir les conditions de fonctionnement du four de reformage du gaz naturel par la vapeur d'eau, on s'appuie sur les deux réactions suivantes [1-7] :



Les conditions opératoires désirées étant fixées (à savoir pression, température du gaz réformé souhaitée, rapport molaire vapeur d'eau/carbone, débit du gaz, température du mélange réactionnel à l'entrée du four), on définit, par le calcul, la composition du gaz réformé, ainsi que la quantité d'énergie thermique échangée.

I- BILAN THERMIQUE ET MASSIQUE D'UN TUBE DE REFORMING PRIMAIRE

En régime permanent, le bilan thermique d'un tube de reforming primaire est donné par l'équation (3):

$$Q = m_1 \sum_{i=1}^{i=n} x_{i1} \cdot h_{i1} - m_2 \sum_{i=1}^{i=n} x_{i2} \cdot h_{i2} \quad (3)$$

m_1, m_2 : Débit molaire total à l'entrée et à la sortie du tube (four) respectivement,

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

h_i : l'enthalpie du constituant i .

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

$$h_i = h_{fi}^0 + \int_{T_0}^{T_s} C_{pi} dT \quad (4)$$

h_{fi}^0 : l'enthalpie standard de formation du constituant i ,

T_s : Température finale du fluide,

C_{pi} : Capacité thermique du constituant i ,

Les valeurs de l'enthalpie standard ainsi que les relations permettant le calcul des capacités thermiques sont tirées des références [8-11].

En régime permanent, le bilan massique d'un tube de reforming primaire est donné par l'équation (5):

$$\Delta m_i = R_{i,tot} \quad (5)$$

m_i : Débit massique du constituant chimique i .

$R_{i,tot}$: Taux de production du constituant chimique i par réactions chimiques à l'intérieur du tube catalytique.

Sachant que les Constantes d'équilibre des réactions (1) et (2) sont données par les équations (6) et (7), respectivement :

$$K_{p_{CH_4}} = \frac{P_{CO} \cdot (P_{H_2})^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (6)$$

$$K_{p_{CO}} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (7)$$

P_{CO} , P_{H_2} , P_{CO_2} , P_{CH_4} et P_{H_2O} représentent la pression partielle dans le mélange sortant du reforming primaire, respectivement de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau.

Les constantes $K_{p_{CH_4}}$ et $K_{p_{CO}}$ sont calculées en fonction de la température du mélange gazeux, à la sortie du tube catalytique, par les relations suivantes [11]:

$$K_{p_{CH_4}} = 1.198 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{26830}{T_s}\right)$$

$$K_{p_{CO}} = 1.767 \exp\left(\frac{4400}{T_s}\right)$$

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

$K_{p_{CH_4}}$: Constante d'équilibre de la réaction (1) de reformage du méthane.

$K_{p_{CO}}$: Constante d'équilibre de la réaction (2) de conversion de l'oxyde de carbone.

Soit X et Y les taux de participation des réactions (1) et (2) tel que :

X : Nombre de mole de CH_4 converties par la réaction (1).

Y : Nombre de mole de CO convertis par la réaction (2).

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

$$K_{p_{CH_4}} = \frac{(X-Y)(3X+Y+Debim_{H_2})^3}{(M(1+Z)+2X+D)^2 (M-X)(MZ-X-Y)} P^2 \quad (10)$$

$$K_{p_{CO}} = \frac{(3X+Y+Debim_{H_2})(Y+Debim_{CO_2})}{(X-Y)(MZ-X-Y)} \quad (11)$$

D : Nombre de moles des gaz qui ne participent pas aux réactions chimiques.

$$D = Debim_{CO_2} + Debim_{H_2} + Debim_{N_2} + Debim_{H_e} + Debim_{Ar} \quad (12)$$

M : nombre de moles de Carbone (hydrocarbures) dans le débit d'alimentation,

Z : le nombre de moles de vapeur d'eau par moles de Carbone dans le débit de l'alimentation,

$Debim_{CO_2}$, $Debim_{H_2}$, $Debim_{N_2}$, $Debim_{H_e}$, $Debim_{Ar}$ représentent le nombre de moles dans le débit d'alimentation, respectivement de dioxyde de carbone, d'Hydrogène, d'Azote, d'Hélium et d'Argon.

Afin de déterminer X et Y , on réorganisera les équations (10) et (11) de manière à obtenir un système d'équations non linéaires à deux variables (X, Y). Pour résoudre, ce système on fera appel à la méthode de Newton [13].

II- RESULTATS

L'algorithme utilisé pour calculer la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire est le suivant :

- Initialisation de : la température, la pression, la composition, et les débits d'alimentation (entrée du four de reforming primaire).
- Initialisation de la température à la sortie du four de reforming primaire.
- Calcul des constantes d'équilibre.
- Calcul des taux de conversion (X et Y) des réactions 1 et 2 respectivement.
- Calcul de la composition du gaz de synthèse à la sortie du tube catalytique.
- Calcul de la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire.

A. Validation du modèle

Les résultats obtenus de la quantité de chaleur et de la composition du mélange gazeux à la sortie d'un tube de reforming primaire ont été comparés avec les résultats collectés auprès de l'unité ASMIDAL d'Arzew-Algérie [14].

La comparaison des quantités de chaleur nécessaires obtenues par simulation avec celles collectées auprès d'ASMIDAL montre une très bonne concordance pour tous les cas étudiés. L'erreur relative est comprise entre 0.23% et 3.7 %.

B. Calcul de la quantité de chaleur

L'analyse par la technique de lissage (méthode des moindres carrées) [13] sur 17010 valeurs de la quantité de chaleur a permis de développer la relation suivante:

$$\begin{aligned}
 Q_{TC} = & a_0 \cdot \left((a_{11} \cdot M_g + a_{12} \cdot M_e) T_e + M_e^2 \right. \\
 & + \left[(a_{21} \cdot M_e + a_{22}) \cdot M_g + a_{31} \cdot M_e^2 + a_{32} \cdot M_e \right] P \cdot M_e \\
 & + \left\{ \left[(a_{41} \cdot M_e + a_{42}) \cdot M_g + a_{51} \cdot M_e^2 + a_{52} \cdot M_e \right] P + a_{61} \cdot M_e \right. \\
 & + a_{62} + \left. \left(a_{71} \cdot M_e^3 + a_{72} \cdot M_e^2 \right) \cdot M_g \right\} T_s \cdot M_e \\
 & + \left. \left(a_{81} \cdot M_e^2 + a_{82} \cdot M_e \right) \cdot M_g + a_{91} \cdot M_e^3 \right) \quad (13)
 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

Cette corrélation est valable pour les paramètres suivants:

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

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

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

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

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

La corrélation donnée ci-dessus permet de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour un tube catalytique (Q_{TC}). Des travaux antérieurs ont montré et validé expérimentalement la possibilité d'accomplir l'extrapolation pour tout le réacteur en multipliant simplement par le nombre total de tubes [15]. Ainsi, dans cette étude, pour obtenir la quantité de chaleur utilisée par la totalité des tubes du four de reformage primaire, on doit multiplier le résultat obtenu par la corrélation développée par le nombre de tubes du four.

La comparaison faite sur 17010 valeurs obtenues par simulation et les valeurs calculées par la corrélation (Fig. 1) ainsi que l'étude de la variation de l'erreur relative entre les valeurs simulées et les valeurs corrélées (Fig. 2) permet de conclure qu'il y a une très bonne concordance entre les résultats obtenus par simulation et ceux obtenus en utilisant la corrélation développée.

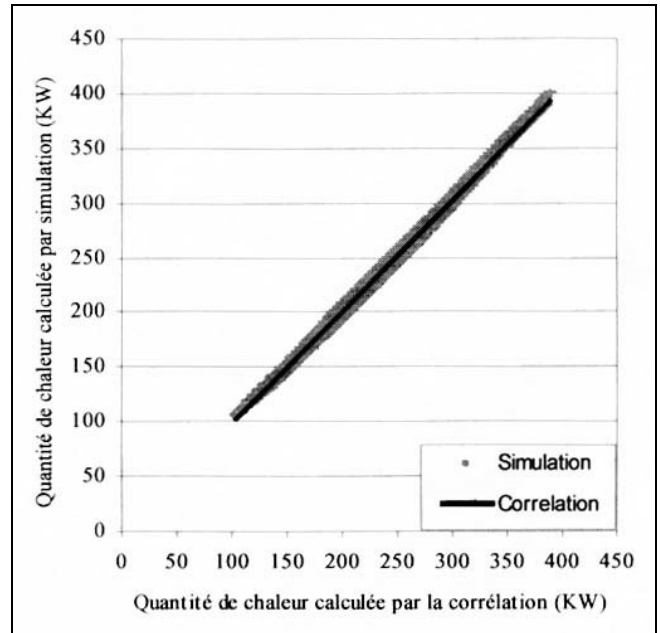


Figure 1: Comparaison des quantités de chaleur calculées par simulation et corrélation.

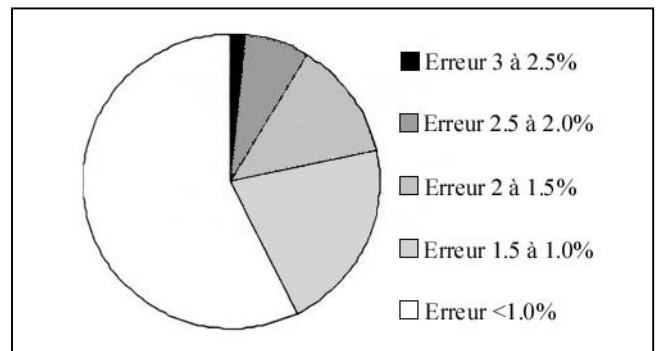


Figure 2: Erreur relative entre les valeurs Q_{TC} simulée et Q_{TC} corrélée [%].

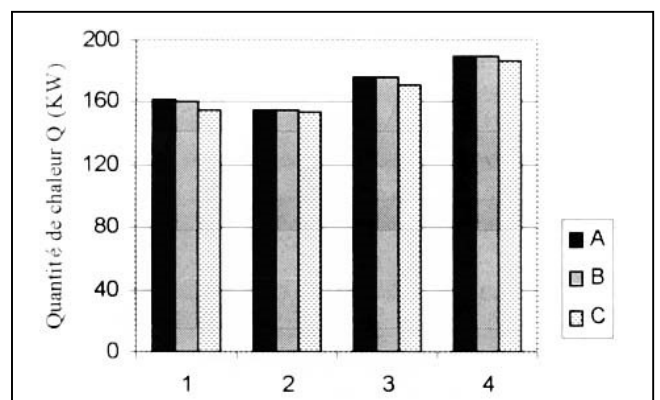


Figure 3: Quantité de chaleur nécessaire pour un tube catalytique.

A : La présente étude (Simulation)

B : La présente étude (Corrélation)

C: D'autres études [14]:

1- SUD CHIMIE CATALYST DIVISION (1998)

2- SUD CHIMIE CATALYST DIVISION (1998)

3- KREBS SPEICHIM (1999)

4- KREBS SPEICHIM (1999)

Les résultats obtenue par la corrélation sont en très bon accord avec les résultats réels ainsi qu'avec ceux obtenus par simulation (Fig. 3).

CONCLUSION

Cette étude a permis d'élaborer un model de calcul permettant de déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour la réaction de reformage dans un tube catalytique d'un four d'une installation d'ammoniac.

Les données de calcul utilisées concernent aussi bien le gaz naturel algérien que d'autre gaz similaire.

Les résultats obtenus montrent la validité du model, car les résultats de simulation sont en très bon accord avec les résultats réels obtenus à partir de l'unité de production d'ammoniac à ARZEW - Algérie.

A partir des résultat obtenus par simulation, une corrélation pour calculer la quantité de chaleur échangée lors du reforming primaire a été développé.

Les résultats obtenus par la corrélation sont en très bon accord avec les résultats réel.

REFERENCES

- [1]- Heinzl A., Vogel B., Hubner P., "Reforming of natural gas - Hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems", *Journal of Power Sources*, 105 (2002), pp.202-207.
- [2]- Rostrup-Nielsen J.R., "Syngas in perspective, *Catalysis Today*, 71 (2002), pp.243-247.
- [3]- Dunn A.J., Yostos J. and Mujta I.M., "Preliminary optimisation of Top-Fired primary steam Reformer using PROMS, 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, 23-27 September (2001).
- [4]- Lababidi H.M.S., Alatiqi I.M., Nayfeh J., "Energy retrofit study of an ammonia plant", *Applied Thermal Engineering*, 20 (2000), pp.1495-1503
- [5]- Ross J.R.H., Van Keulen A.N.J, Hegarty M.E.S, Seshan K., "The catalytic conversion of Natural gas to useful products", *Catalysis Today*, 30 (1996), pp.193-196.
- [6]- Technique de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J5, 480 (1996), pp.1-21.
- [7]- S.C. Tsang S.C., Claridge J.B., Green M.L.H., "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", *Catalysis Today*, 23 (1995), pp.3-15.
- [8]- Chase, M.W., Jr., "NIST-JANAF Thermochemical Tables", Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, (1998), 1951p.
- [9]- Chao J., "Ideal gas thermodynamic of ethane and propane", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 36 (1944), pp.829-831.
- [10]- Scott D.W., "Chemical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Substances. Properties of Hydrocarbons, C1 through C10 in the ideal gas state from 0 to 1500 K", U.S. Bureau of Mines, Bulletin 666 (1974).
- [11]- Chen S.S., "Thermodynamics properties and isomerisation of n-butane and isobutene", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 4 (1975), pp 829-869.
- [12]- Hou. K., Hughes. R., "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst", *Chem. Eng. J.*, 82 (2001), pp.311- 328.
- [13]- Vaissière J.C., Nougier J.P., "Programmes et exercices sur les méthodes numériques", Masson, Paris (1991).
- [14]- Rapport technique de production 1998 et 1999. Service Technique, Unité ASMIDAL (Complexe des Engrais Azotés), Arzew- Algérie.
- [15]- Technique de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J4, 020 (1996), p.26. □

