



1
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche
Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed
BOUDIAF



Faculté de Chimie

Département de Génie Chimique

Polycopié

Cours de Pétrochimie 2

**Destiné aux étudiants de Licence et Master en Industrie
Pétrochimique**

Réalisé par :

Dr. ELMAMOUNI Elhachemia

2021-2022

Préambule

Les produits pétrochimiques occupent actuellement une grande place dans le marché mondial vu leur importance et leur indispensabilité dans la vie courante moderne. Ainsi, l'industrie pétrochimique ne cesse de se développer davantage notamment dans les pays industrialisés. Dans ce contexte l'Algérie, un pays pétrolier et gazier, veut se lancer dans ce domaine pour transformer une grande partie de sa richesse de pétrole et gaz naturel en produits pétrochimiques pour répondre d'abord à la demande nationale et recourir à l'exportation qui génère au pays un potentiel important de réserve monétaire en devise.

Il est à signaler que l'Algérie a observé un grand retard jusqu'à l'heure actuelle concernant les investissements dans le domaine pétrochimique, dont la quasi-totalité de son pétrole et gaz est orientée vers le secteur énergétique ou vendue à l'état brute, avec une faible quantité transformée en dérivés pétroliers par fractionnement, ou en ammoniac et engrais azotés pour le gaz naturel. De ce fait, et pour rattraper le retard, le gouvernement algérien a lancé divers projets de pétrochimie par la SONATRACH et d'autres firmes multinationales et privées afin de diversifier les gammes de produits pétrochimiques et augmenter leur production.

Pour satisfaire ces exigences, le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique a ouvert ces dernières années des parcours de formation de Licence et Master dans la filière « Industrie Pétrochimique », dont leurs programmes contiennent essentiellement la matière « Pétrochimie » qui constitue le noyau et l'enseignement de base de ces formations.

La matière d'enseignement de « pétrochimie » est dédiée au étudiants de la filière « Industrie pétrochimique » et d'autres spécialités de formation pour les industries utilisant les produits pétrochimiques comme intrants pour les transformer en produits finaux, tels que le plastique, les polymères, les gels, les cosmétiques, la peinture, les additives organiques et tout autre produit organique à base de gaz ou dérivées de pétrole. Ainsi, ce polycopié est conçu pour servir cette catégorie d'étudiants comme support de cours de la matière « Pétrochimie » et comme document bibliographique pour des travaux dans le domaine de pétrochimie. Nous avons tenu à ce que ce polycopié traite le contenu du programme ministériel de la formation avec une méthodologie explicite afin qu'il soit à la portée de l'étudiant quelque soit son palier d'étude.

Le polycopié est scindé en quatre chapitres. Le premier chapitre présente des généralités sur la pétrochimie en abordant l'importance et l'application des produits intermédiaires et finis dans l'industrie pétrochimique, tandis que le deuxième est consacré au traitement et préparation de la matière première de l'industrie pétrochimique. Le troisième chapitre fait l'objet d'une étude sur la production du gaz de synthèse et le quatrième s'intéresse essentiellement à la production de l'ammoniac.

Table des matières

Chapitre I : Importance des produits intermédiaires et finis dans l'industrie chimique

I. INTRODUCTION	2
II. INDUSTRIE PÉTROCHIMIQUE.....	7
III. PRODUITS PETROCHIMIQUES	11
III.1. PRODUITS PETROCHIMIQUES PRIMAIRES	13
III.2. PRODUITS CHIMIQUES A PARTIR D'HYDROCARBURES OLEFINIQUES	14
III.2.1. <i>Produits chimiques à partir d'éthylène</i>	14
III.2.2. <i>Produits chimiques à partir de propylène</i>	16
III.2.3. <i>Produits chimiques à partir de butylène</i>	18
III.3. PRODUITS CHIMIQUES A PARTIR D'HYDROCARBURES AROMATIQUES	19
III.3.1. <i>Produits chimiques à partir du benzène</i>	19
III.3.2. <i>Produits chimiques à partir du toluène</i>	22
III.3.3. <i>Produits chimiques à partir des isomères de xylène</i>	23
III.4. PRODUITS ET UTILISATION FINALE	25
REFERENCES BEBLOGRAPHIQUES	27

Chapitre II : Préparation de la matière première de la synthèse pétrochimique

I. INTRODUCTION	29
II. FLUX DE GAZ.....	31
II.1. SOURCES.....	32
II.1.1. <i>Flux de gaz provenant du gaz naturel</i>	34
II.1.2. <i>Liquides de gaz naturel et gaz de pétrole liquéfié</i>	35
II.1.3. <i>Flux de gaz provenant du pétrole brut</i>	37
II.2. TRAITEMENT DU GAZ	42
II.2.1. <i>Élimination des gaz acides</i>	44
II.2.2. <i>Récupération des dérivés d'hydrocarbures condensables</i>	57
II.2.3. <i>Élimination de l'eau</i>	64
II.2.4. <i>Élimination de l'azote</i>	69
II.2.5. <i>Processus Claus</i>	69
III. FLUX DE PÉTROLE.....	73
III.1. CONFIGURATION DE LA RAFFINERIE	75
III.2. PROCESSUS DE CRAQUAGE	78
III.2.1. <i>Processus de craquage thermique</i>	78
III.2.2. <i>Processus de craquage catalytique</i>	83
III.2.3. <i>Processus de déshydrogénation</i>	85
III.2.4. <i>Processus de déshydrocyclisation</i>	89
REFERENCES BEBLOGRAPHIQUES	90

Chapitre III : Gaz de synthèse

I. GAZ DE SYNTHESE	92
II. PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE	95
II.1. MATIERES PREMIERES	96
II.2. PROCESSUS	99
II.2.1. <i>Reformage à la vapeur</i>	99
II.2.2. <i>Reformage Autothermique</i>	104
II.2.3. <i>Reformage Combiné</i>	106
II.2.4. <i>Oxydation partielle</i>	106
II.3. PRODUITS ET QUALITE DES PRODUITS	108
II.3.1. <i>Produits</i>	108
II.3.2. <i>Qualité des produits</i>	109
REFERENCES BEBLOGRAPHIQUES	113

Chapitre IV : Production de l'ammoniac

I. INTRODUCTION	116
II. DEVELOPPEMENT HISTORIQUE	118
III. PROCESSUS DE PRODUCTION D'AMMONIAC	121
III.1. PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE	121
III.1.1. <i>Prétraitement des matières premières et production de gaz brut</i>	123
III.1.2. <i>Conversion de Shift de monoxyde de carbone</i>	130
III.1.3. <i>Purification de gaz</i>	134
III.2. COMPRESSION	138
III.3. SYNTHESE D'AMMONIAC	143
III.3.1. <i>Configurations de la boucle de synthèse</i>	144
III.3.2. <i>Formation d'ammoniac dans le convertisseur</i>	146
III.3.3. <i>Utilisation de la chaleur résiduelle et refroidissement</i>	149
III.3.4. <i>Récupération d'ammoniac de la boucle de synthèse d'ammoniac</i>	151
III.3.5. <i>Gestion des gaz inertes et des gaz de purge</i>	152
IV. CINETIQUE DU PROCEDES	157
REFERENCES BEBLOGRAPHIQUES	165

CHAPITRE I

Généralités sur la pétrochimie : Importance des produits intermédiaires et finis dans l'industrie chimique.

I. INTRODUCTION

La demande constante de produits hydrocarbonés tels que les carburants liquides est l'un des principaux moteurs de l'industrie pétrolière. Cependant, l'autre moteur est un groupe important de produits hydrocarbonés (pétrochimie) qui sont à la base d'une industrie importante. Il existe une myriade de produits qui ont évolué au cours de la courte durée de vie de l'industrie pétrolière, soit sous forme de fractions en vrac, soit sous forme de produits hydrocarbonés uniques (Tableaux I.1. et I.2.). Et les complexités de la composition des produits ont correspondu à l'évolution des produits. En fait, c'est la complexité de la composition du produit qui a bien servi l'industrie et, en même temps, a eu un effet négatif sur l'utilisation du produit.

Tableau I.1. Les différentes fractions de distillation du pétrole

Produit	Indice de C inférieur^a	Indice de C supérieur^a	Pb °C^a inférieur	Pb °C^a supérieur	Pb °F^a inférieur	Pb °F^a supérieur
Gaz de pétrole liquéfié	C3	C4	-42	-1	-44	31
Naphta	C5	C17	36	302	97	575
Kérosène	C8	C18	126	258	302	575
Gazole léger	C12	>C20	216	421	>345	>650
Gazole lourd	>C20		>345		>650	
Résidu	>C20		>345		>660	

^a L'indice de carbone et le point d'ébullition sont difficiles à évaluer avec précision en raison des variations des paramètres de production d'une raffinerie à l'autre et sont insérés à titre indicatif seulement.

Un produit pétrochimique est un produit chimique élaboré à partir du pétrole qui est devenu un élément essentiel de l'industrie chimique moderne (Tableau I.3.). L'industrie chimique est, en fait, l'industrie de transformation chimique par laquelle une variété de produits chimiques sont fabriqués. L'industrie des procédés chimiques est, en fait, subdivisée en d'autres catégories qui sont : (a) les industries chimiques et de produits connexes dans lesquelles les produits chimiques sont fabriqués à partir d'une variété de matières premières et peuvent ensuite être réutilisés, (b) le caoutchouc et les industries de produits divers qui se concentrent sur la fabrication de caoutchouc et de matières plastiques, et (c) le raffinage du pétrole et les industries connexes qui, sur la base des chapitres suivants de ce texte, s'expliquent maintenant d'eux-mêmes. Ainsi, l'industrie pétrochimique relève de la sous-catégorie des industries pétrolières et connexes.

Tableau I.2. Propriétés des produits d'hydrocarbures du pétrole

	Masse moléculaire	Gravité spécifique	Point d'ébullition °F	Température d'allumage °F	Point d'éclair °F	Limites d'inflammabilité dans l'air % v/v
Benzène	78.1	0.879	176.2	1,040	12	1.35–6.65
<i>n</i> -Butane	58.1	0.601	31.1	761	–76	1.86–8.41
isobutane	58.1		10.9	864	–117	1.80–8.44
<i>n</i> -Butène	56.1	0.595	21.2	829	Gas	1.98–9.65
isobutène	56.1		19.6	869	Gas	1.8–9.0
Gazole	170–198	0.875			100–130	
Ethane	30.1	0.572	–127.5	959	Gas	3.0–12.5
Ethylène	28.0		–154.7	914	Gas	2.8–28.6
Fioul No. 1		0.875	304–574	410	100–162	0.7–5.0
Fioul No. 2		0.920		494	126–204	
Fioul No. 4	198.0	0.959		505	142–240	
Fioul No. 5		0.960			156–336	
Fioul No. 6		0.960			150	
Essence	113.0	0.720	100–400	536	–45	1.4–7.6
<i>n</i> -Hexane	86.2	0.659	155.7	437	–7	1.25–7.0
<i>n</i> -Heptane	100.2	0.668	419.0	419	25	1.00–6.00
Kérosène	154.0	0.800	304–574	410	100–162	0.7–5.0
Méthane	16.0	0.553	–258.7	900–1,170	Gas	5.0–15.0
Naphtalène	128.2		424.4	959	174	0.90–5.90
Néohexane	86.2	0.649	121.5	797	–54	1.19–7.58
Néopentane	72.1		49.1	841	Gas	1.38–7.11
<i>n</i> -Octane	114.2	0.707	258.3	428	56	0.95–3.2
isooctane	114.2	0.702	243.9	837	10	0.79–5.94
<i>n</i> -Pentane	72.1	0.626	97.0	500	–40	1.40–7.80
isopentane	72.1	0.621	82.2	788	–60	1.31–9.16
<i>n</i> -Pentène	70.1	0.641	86.0	569	—	1.65–7.70
Propane	44.1		–43.8	842	Gas	2.1–10.1
Propylène	42.1		–53.9	856	Gas	2.00–11.1
Toluène	92.1	0.867	321.1	992	40	1.27–6.75
Xylène	106.2	0.861	281.1	867	63	1.00–6.00

La définition des produits pétrochimiques exclut les produits pétroliers, les lubrifiants, l'asphalte et le coke de pétrole, mais inclut les produits chimiques produits à partir d'autres matières premières telles que le charbon, les schistes bitumineux et la biomasse, qui pourraient bien être les sources de produits chimiques dans l'avenir. Ainsi, les produits pétrochimiques sont, au sens le plus strict, différents des produits pétroliers dans la mesure où les produits pétrochimiques sont les briques de base de l'industrie chimique. Les produits pétrochimiques se retrouvent dans des produits aussi divers que les plastiques, les polymères, le caoutchouc

synthétique, les fibres synthétiques, les détergents, les produits chimiques industriels et les engrais (Tableau I.3.). Les produits pétrochimiques sont utilisés pour la production de plusieurs matières premières et de monomères et précurseurs de monomères. Les monomères après le processus de polymérisation créent plusieurs polymères, qui sont finalement utilisés pour produire des gels, des lubrifiants, des élastomères, des plastiques et des fibres.

Tableau I.3. Exemples de produits de l'industrie pétrochimique

Groupe	Domaines d'utilisation
Plastiques et polymères	Gestion de l'eau agricole
	Emballage
	Voitures
	Télécommunications
	La santé et l'hygiène
	Transport
Caoutchouc synthétique	Industrie du transport
	Électronique
	Adhésifs
	Scellants
	Revêtements
Fibres synthétiques	Textile
	Transport
	Tissus industriels
Détergents	La santé et l'hygiène
Produits chimiques industriels	Médicaments
	Pesticides
	Explosifs
	Revêtement de surface
	Teintures
	Additifs d'huile de graissage
	Adhésifs
	Produits chimiques pour champs pétrolifères
	Antioxydants
	Encre à imprimer
	Des peintures
	Inhibiteurs de corrosion

A titre de définition et de clarification en ce qui concerne l'industrie pétrochimique et chimique, les matières premières primaires sont des substances d'origine naturelle qui n'ont pas subi de modifications chimiques après avoir été récupérées. Actuellement, à travers une variété d'intermédiaires, le pétrole et le gaz naturel sont les principales sources de matières premières car ils sont les moins chers, les plus facilement disponibles et peuvent être transformés le plus facilement en produits pétrochimiques primaires. Un produit pétrochimique aromatique est également un composé chimique organique, mais qui contient ou est dérivé du système cyclique benzénique de base.

Les produits pétrochimiques primaires comprennent :

- Les dérivés d'oléfines tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène
- Les dérivés aromatiques tels que le benzène, le toluène et les isomères du xylène (BTX)
- Le méthanol

Cependant, bien que le pétrole contienne différents types de dérivés d'hydrocarbures, tous les dérivés d'hydrocarbures ne sont pas utilisés dans la production de produits pétrochimiques. L'analyse pétrochimique a permis d'identifier quelques principaux dérivés d'hydrocarbures utilisés dans la production de produits pétrochimiques. Parmi la multitude de dérivés d'hydrocarbures, les dérivés d'hydrocarbures servant de matières premières principales utilisées par les industries pétrochimiques dans la production de produits pétrochimiques sont :

- Les matières premières obtenues à partir du traitement du gaz naturel telles que le méthane, l'éthane, le propane et le butane
- Les matières premières issues des raffineries de pétrole telles que le naphta et le gazole
- Les matières premières telles que le benzène, le toluène et les isomères du xylène obtenus lors de l'extraction du reformat (le produit des processus de reformage à travers des catalyseurs appelés reformeurs catalytiques dans les raffineries de pétrole.

Ainsi, les produits pétrochimiques sont des produits chimiques dérivés du pétrole et du gaz naturel et, pour faciliter leur identification, les produits pétrochimiques peuvent être divisés en deux groupes (Figure I.1.) :

- Produits pétrochimiques primaires
- Intermédiaires et dérivés

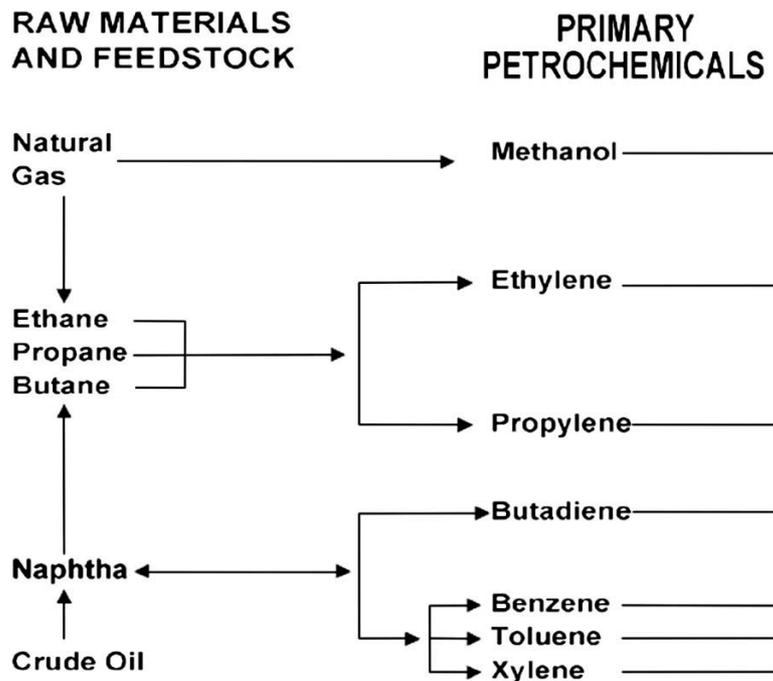


Figure I.1. Produits pétrochimiques primaires

Les produits pétrochimiques primaires comprennent : les oléfines (éthylène, propylène et butadiène), les aromatiques (benzène, toluène et xylènes) et le méthanol. Les intermédiaires pétrochimiques sont généralement produits par conversion chimique de produits pétrochimiques primaires pour former des produits dérivés plus complexes. Les dérivés pétrochimiques peuvent être fabriqués de diverses manières :

- Directement à partir de produits pétrochimiques primaires ;
- Par des produits intermédiaires qui ne contiennent encore que du carbone et de l'hydrogène
- Par des intermédiaires qui incorporent du chlore, de l'azote ou de l'oxygène dans le dérivé fini.

Dans certains cas, ce sont des produits finis ; dans d'autres, plus d'étapes sont nécessaires pour arriver à la composition souhaitée.

De plus, les matières premières pétrochimiques peuvent être classées en plusieurs groupes généraux : oléfines, aromatiques et méthanol ; un quatrième groupe comprend les composés inorganiques et les gaz de synthèse (mélanges de monoxyde de carbone et d'hydrogène). Dans de nombreux cas, un produit chimique spécifique inclus parmi les produits pétrochimiques peut également être obtenu à partir d'autres sources, telles que le charbon, le coke ou des produits végétaux. Par exemple, des matériaux tels que le benzène et le naphthalène peuvent être fabriqués à partir de pétrole ou de charbon, tandis que l'alcool éthylique peut être d'origine pétrochimique ou végétale.

Ainsi, les produits pétrochimiques primaires ne sont pas des produits finis, mais les éléments constitutifs chimiques d'une large gamme de matériaux chimiques et manufacturés. Par exemple, les

intermédiaires pétrochimiques sont généralement produits par conversion chimique de produits pétrochimiques primaires pour former des produits dérivés plus complexes.

Certains intermédiaires pétrochimiques typiques sont :

- L'acétate de vinyle ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) pour la peinture, le papier et les revêtements textiles ;
- Chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) pour le polychlorure de vinyle (PVC) ;
- L'éthylène glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) pour les fibres textiles de polyester ;
- Le styrène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$), qui est important dans la fabrication du caoutchouc et du plastique.

De tous les procédés utilisés, l'un des plus importants est la polymérisation. Elle est utilisée dans la production de plastiques, de fibres et de caoutchouc synthétique, les principaux dérivés pétrochimiques finis.

II. INDUSTRIE PÉTROCHIMIQUE

L'industrie pétrochimique, comme son nom l'indique, est basée sur la production de produits chimiques à partir du pétrole. Cependant, l'industrie ne se limite pas aux produits pétroliers. L'industrie pétrochimique traite également des produits chimiques fabriqués à partir des sous-produits du raffinage du pétrole, tels que le gaz naturel, les liquides de gaz naturel et d'autres matières premières telles que le charbon, le schiste bitumineux et la biomasse. La structure de l'industrie est extrêmement complexe, impliquant des milliers de produits chimiques et de processus et il existe de nombreuses interrelations au sein de l'industrie, les produits d'un processus étant les matières premières de nombreux autres. Pour la plupart des produits chimiques, la voie de production de la matière première aux produits finis n'est pas unique, mais comprend de nombreuses alternatives possibles. Aussi compliqué que cela puisse paraître ; cependant, cette structure est compréhensible, au moins sous sa forme générale.

Au début de la chaîne de production se trouvent les matières premières brutes : pétrole, gaz naturel et matières premières carbonées alternatives goudron. A partir de ceux-ci sont produits un nombre relativement petit de blocs de construction importants qui comprennent principalement, mais pas exclusivement, les oléfines à bas point d'ébullition et les dérivés aromatiques, tels que l'éthylène, le propylène, les butylènes, le butadiène, le benzène, le toluène et les isomères du xylène. Ces blocs de construction sont ensuite convertis en un ensemble complexe de milliers de produits chimiques intermédiaires. Certains de ces intermédiaires ont une valeur commerciale en eux-mêmes et d'autres sont des composés purement intermédiaires dans les chaînes de production. Les produits finaux de l'industrie pétrochimique ne sont généralement pas consommés directement par le public, mais sont utilisés par d'autres industries pour fabriquer des biens de consommation.

Ainsi, sur une base scientifique, comme on pouvait s'y attendre, l'industrie pétrochimique est concernée par la production et le commerce de produits pétrochimiques qui ont une large influence sur les modes de vie à travers la production de produits chimiques de base et de spécialités chimiques qui ont une influence marquée sur les modes de vie :

Pétrole/gaz naturel \longrightarrow Produits chimiques de base \longrightarrow Produits chimiques de spécialité

La base de l'industrie pétrochimique et, par conséquent, de la production pétrochimique se compose de deux étapes : (a) la production de matières premières à partir de sources d'énergie primaires en matières premières et (b) la production pétrochimique à partir de matières premières.

Pétrole/gaz naturel \longrightarrow Production de matières premières \longrightarrow Produits pétrochimiques

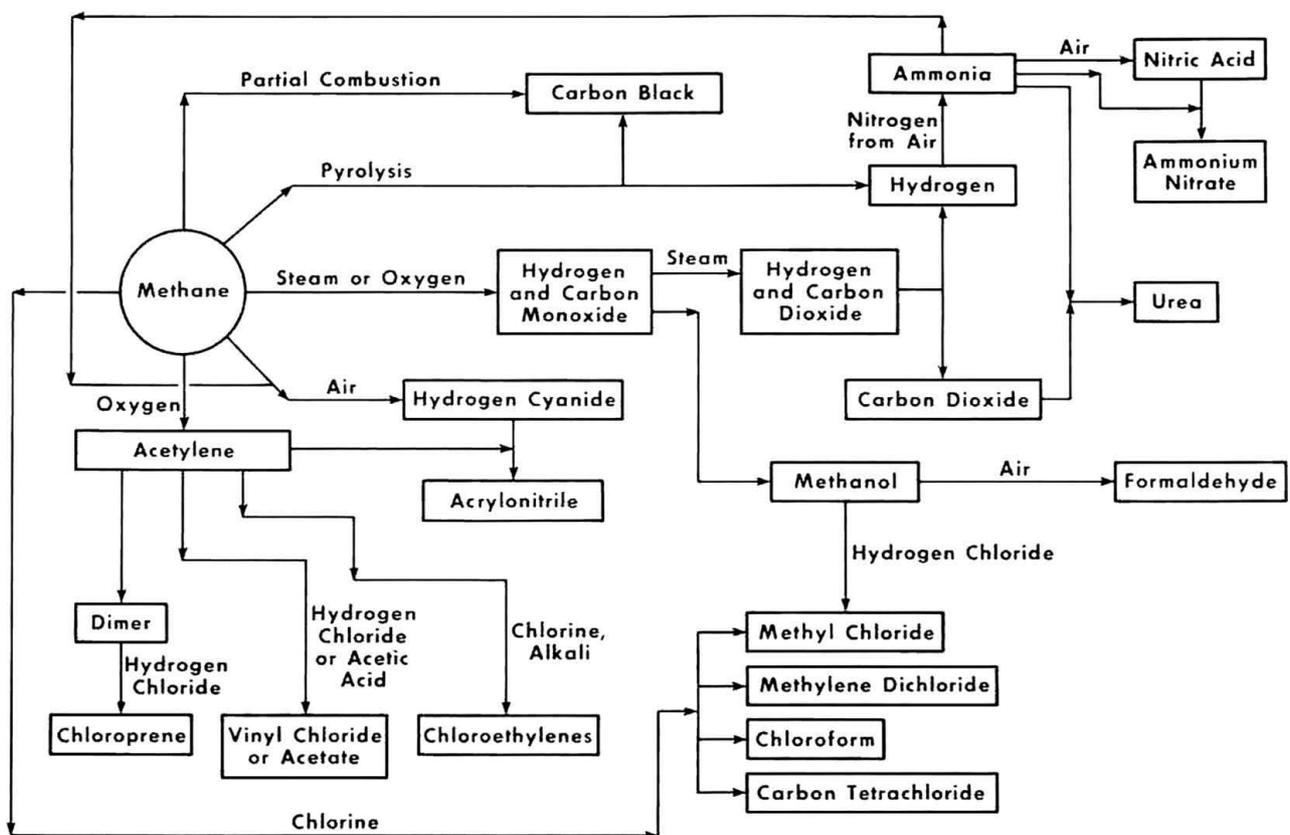


Figure I.2. Produits chimiques issus du méthane.

Dans l'industrie pétrochimique, les produits chimiques organiques produits dans les plus gros volumes sont le méthanol (alcool méthylique, CH_3OH), l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), le propylène ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), le butadiène $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, le benzène (C_6H_6), le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) et les isomères du xylène ($\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). L'éthylène, le propylène et le butadiène, ainsi que les butylènes, sont collectivement appelés oléfines, qui appartiennent à une classe de dérivés d'hydrocarbures aliphatiques insaturés ayant la formule générale C_nH_{2n} . Les dérivés d'oléfinés contiennent une ou plusieurs doubles

liaisons ($>C=C<$), qui les rendent chimiquement réactifs et, par conséquent, les matières premières de nombreux produits. Le benzène, le toluène et les xylènes, communément appelés aromatiques, sont des dérivés d'hydrocarbures cycliques insaturés contenant un ou plusieurs cycles.

Comme indiqué ci-dessus, certains des produits chimiques et composés produits dans une raffinerie sont destinés à un traitement ultérieur et comme matières premières pour l'industrie pétrochimique à croissance rapide. Ces utilisations non énergétiques des produits pétroliers bruts sont parfois appelées ses utilisations non énergétiques. Les produits pétroliers et le gaz naturel fournissent deux des points de départ de base de cette industrie : le méthane (Figure I.2.), le naphta, y compris le benzène, le toluène et les isomères du xylène (Figure I.6.) et les gaz de raffinerie qui contiennent des dérivés d'oléfines tels que l'éthylène (Figure I.4.), le propylène (Figure I.5.) et, potentiellement, tous des isomères du butylène (Figure I.5.).

Les intermédiaires pétrochimiques sont généralement produits par conversion chimique de produits pétrochimiques primaires pour former des produits dérivés plus complexes. Les produits dérivés de la pétrochimie peuvent être fabriqués de diverses manières : directement à partir de produits pétrochimiques primaires ; par des produits intermédiaires qui ne contiennent encore que du carbone et de l'hydrogène ; et, par des intermédiaires qui incorporent du chlore, de l'azote ou de l'oxygène dans le dérivé fini. Dans certains cas, ce sont des produits finis ; dans d'autres, plus d'étapes sont nécessaires pour arriver à la composition souhaitée.

Les produits finaux se comptent par milliers, certains servant d'intrants à l'industrie chimique pour un traitement ultérieur. Les produits les plus courants fabriqués à partir de produits pétrochimiques comprennent les adhésifs, les plastiques, les savons, les détergents, les solvants, les peintures, les médicaments, les engrais, les pesticides, les insecticides, les explosifs, les fibres synthétiques, le caoutchouc synthétique, les revêtements de sol et les matériaux isolants.

Les produits pétrochimiques comprennent des articles tels que les plastiques, les savons et les détergents, les solvants, les médicaments, les engrais, les pesticides, les explosifs, les fibres synthétiques et les caoutchoucs, les peintures, les résines époxy, les revêtements de sol et les matériaux isolants. Les produits pétrochimiques se trouvent dans des produits aussi divers que l'aspirine, les bagages, les bateaux, les automobiles, les avions, les vêtements en polyester et les disques et bandes d'enregistrement.

L'industrie pétrochimique s'est développée avec l'industrie pétrolière et est considérée par certains comme une industrie mature. Cependant, comme c'est le cas avec les dernières tendances en matière d'évolution des types de pétrole brut, il doit également évoluer pour répondre à l'évolution des besoins technologiques. La fabrication de produits chimiques ou d'intermédiaires chimiques à partir de diverses matières premières est bien établie. Et l'utilisation du pétrole et du gaz naturel est un excellent exemple de

la conversion de ces matières premières en produits plus précieux. Les produits chimiques individuels fabriqués à partir du pétrole et du gaz naturel sont nombreux et comprennent des produits chimiques industriels, des produits chimiques ménagers, des engrais et des peintures, ainsi que des intermédiaires pour la fabrication de produits, tels que le caoutchouc synthétique et les plastiques.

Les produits pétrochimiques sont généralement considérés comme des composés chimiques dérivés du pétrole, soit par fabrication directe, soit par fabrication indirecte, en tant que sous-produits de la variété de procédés utilisés lors du raffinage du pétrole. L'essence, le kérosène, le fioul, l'huile lubrifiante, la cire, l'asphalte, etc. sont exclus de la définition des produits pétrochimiques, car ils ne sont pas à proprement parler des composés chimiques mais sont en fait des mélanges intimes de dérivés d'hydrocarbures.

La classification des matériaux en tant que produits pétrochimiques est utilisée pour indiquer la source des composés chimiques, mais il ne faut pas oublier que de nombreux produits pétrochimiques courants peuvent être fabriqués à partir d'autres sources, et la terminologie est donc une question d'identification de la source.

Les matières premières pour l'industrie pétrochimique sont obtenues à partir du pétrole brut de l'une des deux manières générales. Ils peuvent être présents dans le pétrole brut et, en tant que tels, sont isolés par des méthodes physiques, telles que la distillation ou l'extraction par solvant. D'autre part, ils peuvent être présents, voire inexistant, à l'état de traces et sont synthétisés lors des opérations de raffinage. En effet, les dérivés d'hydrocarbures insaturés (oléfines), qui ne sont généralement pas présents dans le pétrole brut, sont presque toujours fabriqués comme intermédiaires au cours des différentes séquences de raffinage.

La fabrication de produits chimiques à partir du pétrole est basée sur la réponse immédiate des différents types de composés aux réactions chimiques de base, telles que l'oxydation, l'halogénéation, la nitration, l'addition de déshydrogénation, la polymérisation et l'alkylation. Les paraffines et les oléfines de bas poids moléculaire, comme on les trouve dans le gaz naturel et les gaz de raffinerie, et les dérivés d'hydrocarbures aromatiques simples ont jusqu'à présent été les plus intéressants car ce sont des espèces individuelles qui peuvent être facilement isolées et traitées. Une large gamme de composés est possible, beaucoup sont en cours de fabrication et nous progressons maintenant vers le stade où un groupe important de produits est préparé à partir des fractions les plus lourdes du pétrole. Par exemple, les différentes réactions des constituants des asphaltènes indiquent que ces matériaux peuvent être considérés comme contenant des fonctions chimiques et sont donc différents et sont capables de participer à de nombreuses conversions chimiques ou physiques en, peut-être, matériaux plus utiles. L'effet global de ces modifications est la production de matériaux qui donnent soit des cokes aromatiques de bonne qualité relativement facilement, soit la formation de produits portant des groupes fonctionnels qui peuvent être utilisés comme matériau non combustible.

Les produits pétrochimiques sont fabriqués ou récupérés à partir de toute la gamme des fractions pétrolières, mais la majeure partie des produits pétrochimiques est formée à partir des gaz d'hydrocarbures plus légers (C1-C4) en tant que matières premières. Ces matières se présentent généralement sous forme de gaz naturel, mais elles sont également récupérées à partir des flux gazeux produits lors des opérations de raffinage, notamment de craquage. Les gaz de raffinerie sont également particulièrement intéressants car ils contiennent des quantités substantielles d'oléfines qui, en raison des doubles liaisons, sont beaucoup plus réactives que les dérivés d'hydrocarbures saturés (paraffines). Les dérivés d'hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et xylène) qui sont obtenus dans de rares cas à partir du pétrole brut et, plus probablement, des divers flux de produits, sont également importants en tant que matières premières. Au moyen du processus de reformage catalytique, les dérivés d'hydrocarbures non aromatiques peuvent être convertis en aromatiques par déshydrogénation et cyclisation.

Une proportion très importante de ces produits pétrochimiques de base est convertie en plastiques, caoutchoucs synthétiques et fibres synthétiques. Ensemble, ces matériaux sont connus sous le nom de polymères, car leurs molécules sont des composés de poids moléculaire élevé constitués d'unités structurales répétées qui se sont combinées chimiquement. Les principaux produits sont le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle et le polystyrène, tous dérivés de l'éthylène, et le polypropylène, dérivé du propylène monomère. Les principales matières premières pour les caoutchoucs synthétiques comprennent le butadiène, l'éthylène, le benzène et le propylène. Parmi les fibres synthétiques, les polyesters, qui sont une combinaison d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique (à base de xylène), sont les plus largement utilisés. Ils représentent environ la moitié de toutes les fibres synthétiques. La deuxième fibre synthétique majeure est le nylon ; c'est la matière première la plus importante étant le benzène. Les fibres acryliques, dans lesquelles la matière première principale est l'acrylonitrile dérivé du propylène, constituent la majeure partie du reste des fibres synthétiques.

III. PRODUITS PETROCHIMIQUES

Il existe quatre types généraux de produits pétrochimiques :

- Les composés aliphatiques
- Les composés aromatiques
- Les composés inorganiques
- Les gaz de synthèse (monoxyde de carbone et hydrogène)

Le gaz de synthèse est utilisé pour fabriquer de l'ammoniac (NH_3) et du méthanol (alcool méthylique, CH_3OH) ainsi que divers autres produits chimiques (Figure I.3.). L'ammoniac est principalement utilisé pour former du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), une source d'engrais. Une grande partie du méthanol

produit est utilisée dans la fabrication de formaldéhyde (HCHO). Le reste est utilisé pour fabriquer des fibres de polyester, des plastiques et du caoutchouc de silicone.

Un composé pétrochimique aliphatique est un composé organique qui a une chaîne ouverte d'atomes de carbone, qu'elle soit normale (droite), par exemple, *n*-pentane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ou ramifiée, par exemple, isopentane [2-méthylbutane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$]. Les composés insaturés, les oléfines, comprennent des matières premières importantes telles que l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), le propylène ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), le butène-1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), l'isobutène (2-méthylpropène [$\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$]), et le butadiène ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$).

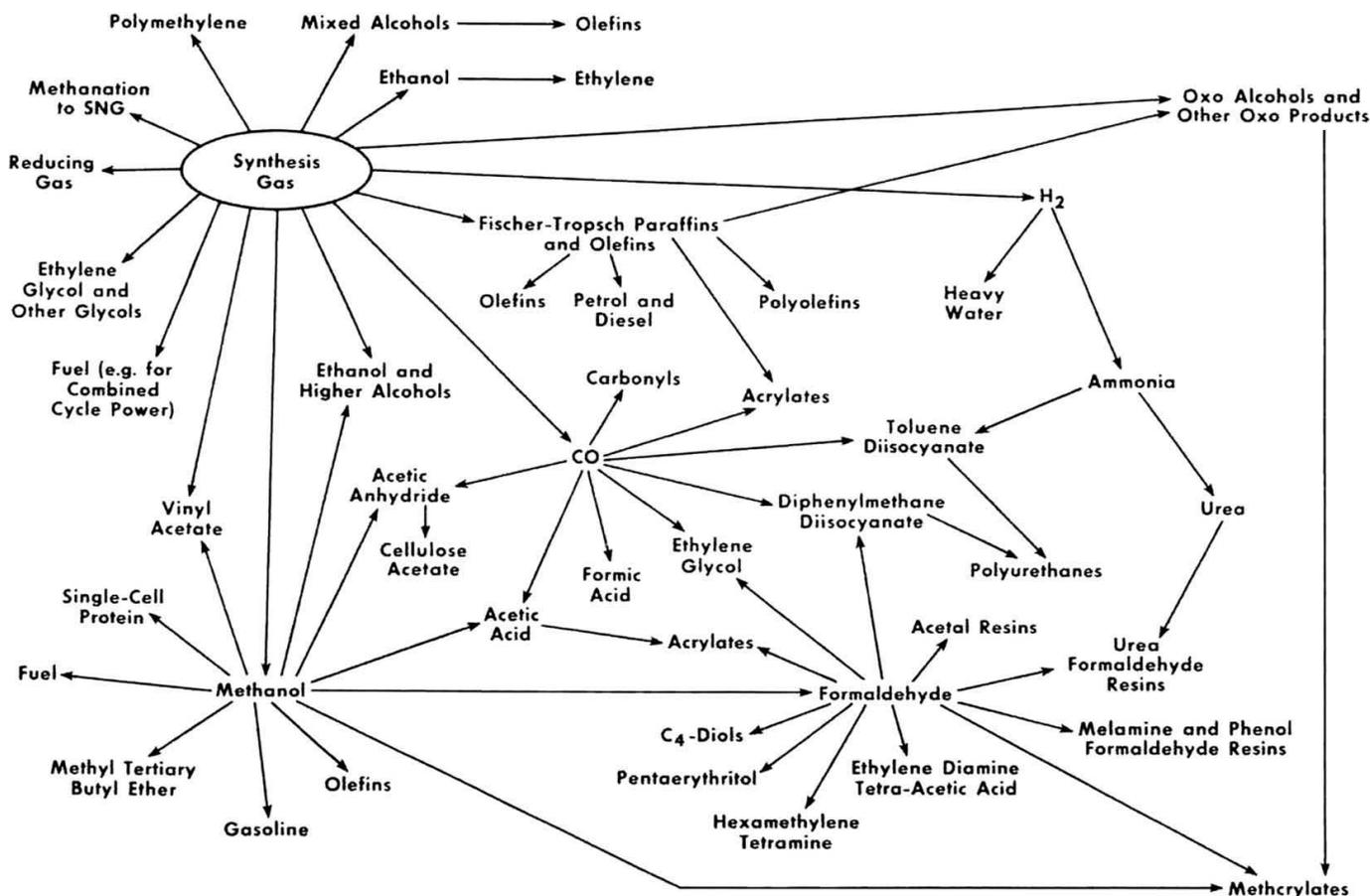


Figure I.3. Production de produits chimiques à partir de gaz de synthèse.

Comme déjà défini, un produit pétrochimique est tout produit chimique (par opposition aux carburants et produits pétroliers) fabriqué à partir de pétrole (et de gaz naturel ainsi que d'autres sources carbonées) et utilisé à diverses fins commerciales. La définition, cependant, a été élargie pour inclure toute la gamme des produits chimiques organiques aliphatiques, aromatiques et naphthéniques, ainsi que le noir de carbone et des matières inorganiques telles que le soufre et l'ammoniac. L'essence, le kérosène, le fioul, l'huile lubrifiante, la cire, l'asphalte, etc. sont exclus de la définition des produits pétrochimiques, car ils ne sont pas à proprement parler des composés chimiques mais sont en fait des mélanges intimes de dérivés d'hydrocarbures. La classification des matériaux en tant que produits pétrochimiques est utilisée pour

indiquer la source des composés chimiques, mais il ne faut pas oublier que de nombreux produits pétrochimiques courants peuvent être fabriqués à partir d'autres sources et que la terminologie est donc une question d'identification de la source.

Le pétrole et le gaz naturel sont constitués (principalement) de constituants hydrocarbonés, qui sont constitués d'un ou plusieurs atomes de carbone, auxquels sont attachés des atomes d'hydrogène - dans certains cas, le pétrole contient une proportion considérable de constituants non hydrocarbonés tels que des composés organiques contenant un ou plusieurs hétéroatomes (tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et les métaux). Actuellement, à travers une variété d'intermédiaires, le pétrole et le gaz naturel sont les principales sources de matières premières car ils sont les moins chers, les plus facilement disponibles et peuvent être transformés le plus facilement en produits pétrochimiques primaires. Un produit pétrochimique aromatique est également un composé chimique organique, mais qui contient ou est dérivé du système cyclique benzénique de base. De plus, les produits pétrochimiques sont souvent fabriqués en grappes d'usines dans la même zone. Ces usines sont souvent exploitées par des sociétés distinctes, et ce concept est connu sous le nom de fabrication intégrée. Des groupes de matériaux connexes sont souvent utilisés dans des usines de fabrication adjacentes, pour utiliser une infrastructure commune et minimiser le transport.

III.1. Produits pétrochimiques primaires

Les produits pétrochimiques primaires ne sont pas les matières premières de l'industrie pétrochimique. Les matières premières primaires sont des substances naturelles qui n'ont pas été soumises à des modifications chimiques après avoir été récupérées. Le gaz naturel et le pétrole brut sont les matières premières de base pour la fabrication de produits pétrochimiques. Les matières premières secondaires, ou intermédiaires, sont obtenues à partir de gaz naturel et de pétrole brut par le biais de différents schémas de traitement. Les produits chimiques intermédiaires peuvent être des composés d'hydrocarbures à bas point d'ébullition tels que le méthane et l'éthane, ou des mélanges d'hydrocarbures plus lourds tels que le naphta ou le gazole. Le naphta et le gazole sont tous deux des fractions de pétrole brut avec des plages d'ébullition différentes. Le charbon, le schiste bitumineux et la biomasse sont des matières premières carbonées complexes et de futures sources potentielles d'énergie et de produits chimiques. Cependant, ils doivent subir un traitement long et approfondi avant de produire des carburants et des produits chimiques similaires à ceux produits à partir de pétrole brut (gaz naturel de substitution (GNS) et bruts synthétiques à partir de charbon, de schiste bitumineux et de bio-pétrole). Le terme pétrochimie primaire est plus spécifique et inclut les oléfines (éthylène, propylène et butadiène), les aromatiques (benzène, toluène et les isomères du xylène) et le méthanol à partir desquels les produits pétrochimiques sont fabriqués.

Les deux classes pétrochimiques les plus courantes sont les dérivés d'oléfines (dont l'éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et le propylène, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) et les dérivés aromatiques tels que le benzène (C_6H_6), le toluène

($C_6H_5CH_3$) et les isomères du xylène ($H_3CC_6H_4CH_3$). Les dérivés d'oléfines et les dérivés aromatiques sont généralement produits dans une raffinerie de pétrole brut par craquage catalytique fluide des différentes fractions de distillat de pétrole brut. Les oléfines sont également produites par vapocraquage du méthane (CH_4), de l'éthane (CH_3CH_3) et du propane ($CH_3CH_2CH_3$) et des dérivés aromatiques sont produits par reformage à la vapeur du naphta. Les dérivés d'oléfines et les dérivés aromatiques sont les produits chimiques intermédiaires qui conduisent à un nombre substantiel (certains observateurs diraient un nombre incalculable) de produits tels que les solvants, les détergents, les plastiques, les fibres et les élastomères.

Dans de nombreux cas, un produit chimique spécifique inclus parmi les produits pétrochimiques peut également être obtenu à partir d'autres sources, telles que le charbon, le coke ou des produits végétaux. Par exemple, des matériaux tels que le benzène et le naphtalène peuvent être fabriqués à partir de pétrole ou de charbon, tandis que l'alcool éthylique peut être d'origine pétrochimique ou végétale.

III.2. Produits chimiques à partir d'hydrocarbures oléfiniques

III.2.1. Produits chimiques à partir d'éthylène

L'éthylène (éthène, C_2H_4), le premier membre de la série des oléfines ($RCH=CH_2$, où R peut être un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle commençant par le groupe méthyle, CH_3), est un gaz incolore à odeur sucrée. Il est légèrement soluble dans l'eau et l'alcool. L'éthylène est un composé oléfinique normalement gazeux ayant un point d'ébullition d'environ $-104^\circ C$ ($-155^\circ F$). Il peut être manipulé sous forme liquide à très hautes pressions et basses températures.

L'éthylène est un produit chimique de départ précieux car il est la source d'une vaste gamme de produits chimiques commerciaux. Cette position unique de l'éthylène parmi les autres intermédiaires hydrocarbonés est due à certaines propriétés favorables inhérentes à la molécule d'éthylène telles que :

- Une structure simple avec une réactivité élevée
- Un composé relativement peu coûteux
- Facilement produit à partir de n'importe quelle source d'hydrocarbures par vapocraquage et avec des rendements élevés
- Moins de sous-produits générés à partir de réactions d'éthylène avec d'autres composés qu'à partir d'autres dérivés d'oléfine.

L'éthylène est un constituant des gaz de raffinerie, notamment ceux issus des unités de craquage catalytique. L'éthylène est normalement fabriqué en craquant une charge d'éthane ou de naphta dans un four à haute température et en l'isolant ensuite des autres composants par distillation. Les principales utilisations de l'éthylène sont dans la production d'oxyde d'éthylène, de dichlorure d'éthylène et de polymères de

polyéthylène. D'autres utilisations incluent la coloration des fruits, des produits en caoutchouc, de l'alcool éthylique et des médicaments (anesthésiques).

L'éthylène est un composé hautement actif qui réagit facilement en s'ajoutant à de nombreux réactifs chimiques. Par exemple, l'éthylène avec de l'eau forme de l'alcool éthylique. L'addition de chlore à l'éthylène produit du dichlorure d'éthylène (1,2-dichloroéthane, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$), qui est craqué en chlorure de vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), qui est un précurseur important pour la fabrication des plastiques.



L'éthylène est également un agent alkylant actif. Par exemple, l'alkylation du benzène avec l'éthylène produit de l'éthylbenzène (EB, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$), qui est déshydrogéné en styrène. Le styrène est un monomère utilisé dans la fabrication de nombreux polymères et copolymères commerciaux. L'éthylène peut être polymérisé en différentes qualités de dérivés de polyéthylène $[\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}]$ ou copolymérisé avec d'autres dérivés d'oléfine. L'oxydation catalytique de l'éthylène produit de l'oxyde d'éthylène, qui est hydrolysé en éthylène glycol. L'éthylène glycol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$) est un monomère pour la production de fibres synthétiques.

L'éthylène réagit en s'ajoutant à de nombreux réactifs peu coûteux tels que l'eau, le chlore, le chlorure d'hydrogène et l'oxygène pour produire des produits chimiques précieux (Figure I.4.). Il peut être initié par des radicaux libres ou par des catalyseurs de coordination pour produire du polyéthylène, le polymère thermoplastique le plus volumineux. Il peut également être copolymérisé avec d'autres dérivés d'oléfines produisant des polymères aux propriétés améliorées. Par exemple, lorsque l'éthylène est polymérisé avec du propylène, un élastomère thermoplastique est obtenu.

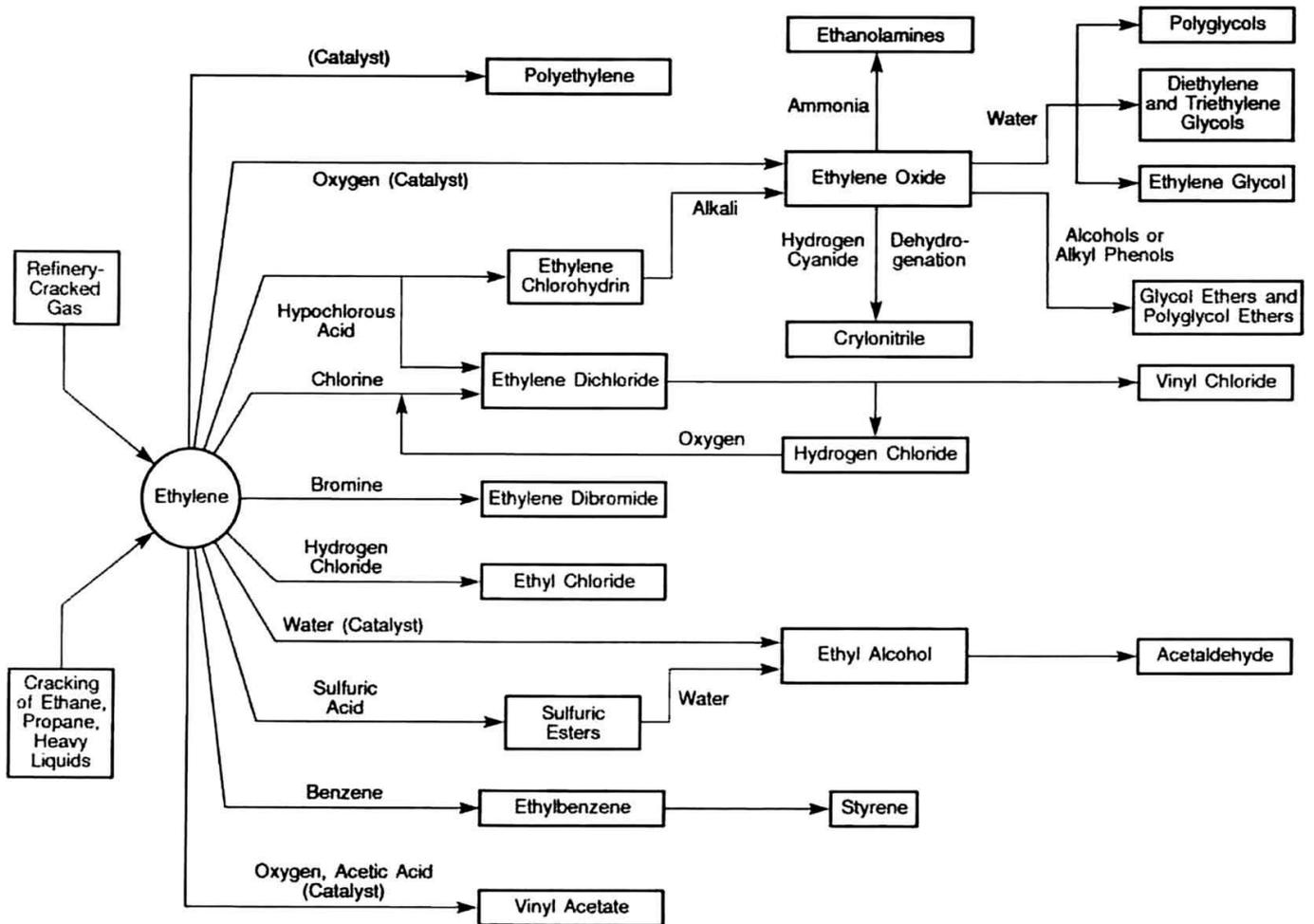


Figure I.4. Produits chimiques issus de l'éthylène.

III.2.2. Produits chimiques à partir de propylène

Le propylène est un hydrocarbure organique insaturé (C_3H_6 , $CH_3CH=CH_2$) qui possède une double liaison et est un gaz incolore. C'est un sous-produit du raffinage du pétrole brut et du traitement du gaz naturel.

Les utilisations du propylène comprennent l'essence (80%), le polypropylène, l'isopropanol, les trimères et les tétramères pour les détergents, l'oxyde de propylène, le cumène et la glycérine. Le propylène peut être polymérisé seul ou copolymérisé avec d'autres monomères tels que l'éthylène. De nombreux produits chimiques importants sont à base de propylène tels que l'isopropanol, l'alcool allylique, le glycérol et l'acrylonitrile. Le propylène est utilisé comme matière première pour une large gamme de polymères, de produits intermédiaires et de produits chimiques. Les principaux dérivés du propylène comprennent le polypropylène, l'acrylonitrile, l'oxyde de propylène, les dérivés d'oxoalcool et le cumène. En tant qu'oléfine, le propylène est un composé réactif qui peut réagir avec de nombreux réactifs couramment utilisés avec l'éthylène tels que l'eau, le chlore et l'oxygène pour produire une variété de produits chimiques (figure I.5.).

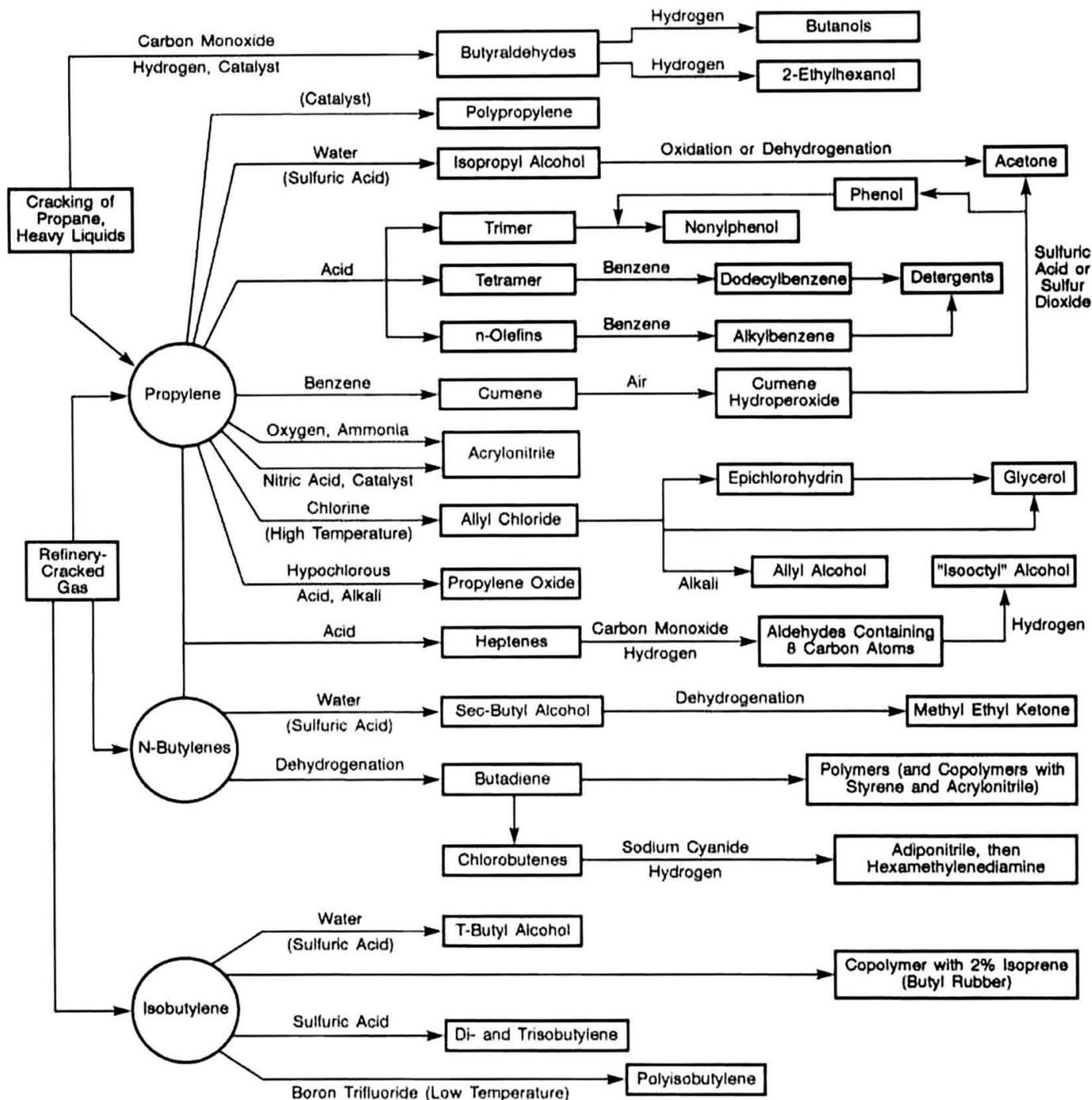


Figure I.5. Produits chimiques issus de propylène et de butylène.

Cependant, les différences structurales entre ces deux dérivés d'oléfinés entraînent une réactivité différente vis-à-vis de ces réactifs. Par exemple, l'oxydation directe du propylène à l'aide d'oxygène ne produit pas d'oxyde de propylène comme dans le cas de l'éthylène. Au lieu de cela, un aldéhyde insaturé, l'acroléine, est obtenu. Cela pourrait être attribué à la facilité d'oxydation des hydrogènes allyliques dans le propylène. Semblable à la réaction d'oxydation, la chloration catalysée directe du propylène produit du chlorure d'allyle par substitution d'hydrogènes allyliques par du chlore. La substitution des hydrogènes vinyliques dans l'éthylène par le chlore, cependant, ne se produit pas dans des conditions normales. La

demande chimique actuelle en propylène représente un peu plus de la moitié de celle en éthylène. Ceci est quelque peu surprenant car la complexité supplémentaire de la molécule de propylène (due à la présence d'un groupe méthyle) devrait permettre un plus large éventail de produits finaux et de marchés. Cependant, une telle différence peut conduire à la production de sous-produits indésirables, et c'est souvent le cas. Cela peut expliquer l'utilisation relativement limitée du propylène par rapport à l'éthylène. Néanmoins, de nombreux produits chimiques importants sont produits à partir du propylène.

L'acroléine (2-propenal) est un aldéhyde insaturé à l'odeur désagréable. Lorsqu'il est pur, c'est un liquide incolore qui est très réactif et polymérise facilement s'il n'est pas inhibé. La principale voie de production d'acroléine est l'oxydation catalysée à l'air ou à l'oxygène du propylène.



L'ammoxydation fait référence à une réaction dans laquelle un groupe méthyle avec des hydrogènes d'allyle est converti en un groupe nitrile en utilisant de l'ammoniac et de l'oxygène en présence d'un catalyseur à base d'oxyde mixte. Une application réussie de cette réaction produit de l'acrylonitrile à partir de propylène.



L'acrylonitrile est principalement utilisé pour produire des fibres acryliques, des résines et des élastomères. Les copolymères d'acrylonitrile avec du butadiène et du styrène sont les résines ABS et ceux avec du styrène sont les résines styrène-acrylonitrile qui sont des plastiques importants. La majeure partie de la production a été utilisée pour les résines ABS et les fibres acryliques et mono-acryliques. L'acrylonitrile est également un précurseur de l'acide acrylique (par hydrolyse) et de l'adiponitrile (par une électrodimérisation). L'adiponitrile est un intermédiaire important pour la production de nylon 66. Il existe d'autres voies pour sa production. Le moyen de produire de l'adiponitrile via le propylène est l'électrodimérisation de l'acrylonitrile.

III.2.3. Produits chimiques à partir de butylène

Le butylène, également connu sous le nom de butène (C₄H₈), est une série de dérivés d'alcènes et le mot butylène (butène) peut désigner l'un des composés individuels ou un mélange de ceux-ci. Ce sont des gaz incolores présents dans le pétrole brut en tant que constituant mineur en quantités trop faibles pour une extraction viable.

Le mélange de *n*-butylènes (1-butylène et les isomères 2-butylène) peut être oxydé en différents produits selon les conditions de réaction et le catalyseur. Les trois produits d'oxydation commercialement importants sont l'acide acétique, l'anhydride maléique et la méthyléthylcétone. Du fait de la présence d'une

double liaison terminale dans le 1-butylène, l'oxydation de cet isomère par voie de chlorhydrination est similaire à celle utilisée pour le propylène.



Les isomères *cis* et *trans* du 2-butylène (après séparation du 1-butylène) peuvent être oligomérisés en phase liquide sur un système catalytique hétérogène pour donner principalement des dérivés d'oléfines en C₈ et des dérivés d'oléfines en C₁₂.

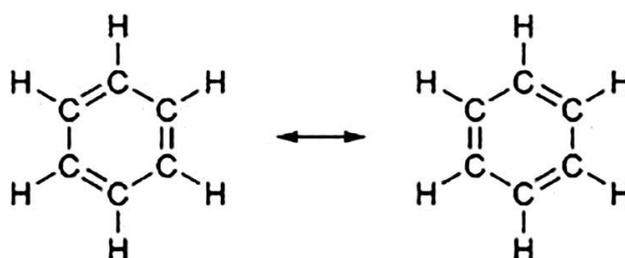
Le n-butylène pourrait être isomérisé en isobutylène en utilisant le catalyseur Shell FER qui est actif et sélectif. Le mélange de n-butylène issu de l'unité de vapocraquage ou de l'unité de craquage catalytique fluide après élimination des dérivés d'oléfines en C₅ via l'étape d'hydrogénation sélective passe dans l'unité d'isomérisation. Il a été proposé qu'après la formation d'un carbocation butyle, un carbocation cyclopropyle se forme qui donne un ion carbénium primaire qui produit de l'isobutylène.

L'oxyde de butylène, comme l'oxyde de propylène, est produit par la chlorhydrination du 1-butylène avec HOCl suivie d'une époxydation. L'oxyde de butylène peut être hydrolysé en butylène glycol, qui est utilisé pour fabriquer des plastifiants. L'oxyde de 1,2-butylène est un stabilisant pour les solvants chlorés et également un intermédiaire dans la synthèse organique comme dans les tensioactifs et les produits pharmaceutiques.

III.3. Produits chimiques à partir d'hydrocarbures aromatiques

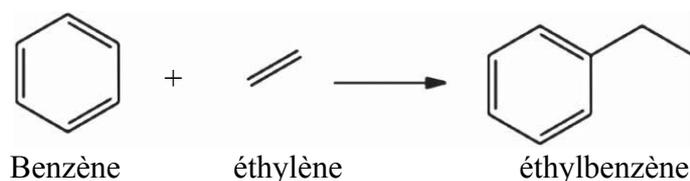
III.3.1. Produits chimiques à partir du benzène

Le benzène (C₆H₆) est l'hydrocarbure aromatique le plus simple et de loin le plus utilisé. Avant 1940, la principale source de benzène et de benzène substitué était le goudron de houille. Actuellement, il est principalement issu du reformage catalytique. D'autres sources sont les essences de pyrolyse et les liquides de charbon. Le benzène a une structure unique en raison de la présence de six électrons pi délocalisés qui englobent les six atomes de carbone du cycle hexagonal. Ainsi, le benzène, un cycle hydrocarboné à six chaînons conjugués à double liaison, peut être représenté par deux structures équivalentes en énergie :

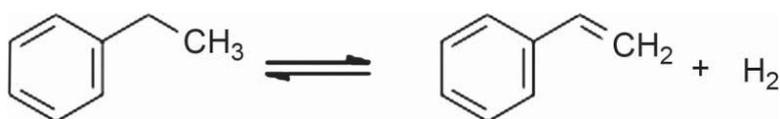


Le benzène est principalement utilisé comme intermédiaire (ou matière première) pour fabriquer d'autres produits chimiques, surtout l'éthylbenzène, le cumène, le cyclohexane, le nitrobenzène et

l'alkylbenzène. Le procédé prédominant est la fabrication d'éthylbenzène ($C_6H_5CH_2CH_3$) qui est un précurseur du styrène ($C_6H_5CH=CH_2$) à partir duquel les polymères et les plastiques sont fabriqués.



La production de styrène a considérablement augmenté au cours des années 1940, lorsqu'il a été utilisé comme matière première pour le caoutchouc synthétique. Dans le processus de fabrication du styrène, l'éthylbenzène est mélangé en phase gazeuse avec 10 à 15 fois son volume de vapeur à haute température, puis passé sur un lit de catalyseur solide.



Le benzène (C_6H_6) est l'hydrocarbure aromatique le plus important. C'est le précurseur de nombreux produits chimiques qui peuvent être utilisés comme produits finis ou intermédiaires. Presque tous les composés dérivés directement du benzène sont convertis en d'autres produits chimiques et polymères. Par exemple, l'hydrogénation du benzène produit du cyclohexane. L'oxydation du cyclohexane produit du cyclohexanone, qui est utilisé pour fabriquer du caprolactame pour la fabrication de nylon. En raison de la stabilisation de la résonance du cycle benzénique, il n'est pas facilement polymérisé. Cependant, les produits dérivés du benzène tels que le styrène, le phénol et l'anhydride maléique peuvent polymériser en produits commerciaux importants en raison de la présence de groupes fonctionnels réactifs. Le benzène peut être alkylé par différents agents alkylants, hydrogéné en cyclohexane, nitré ou chloré.

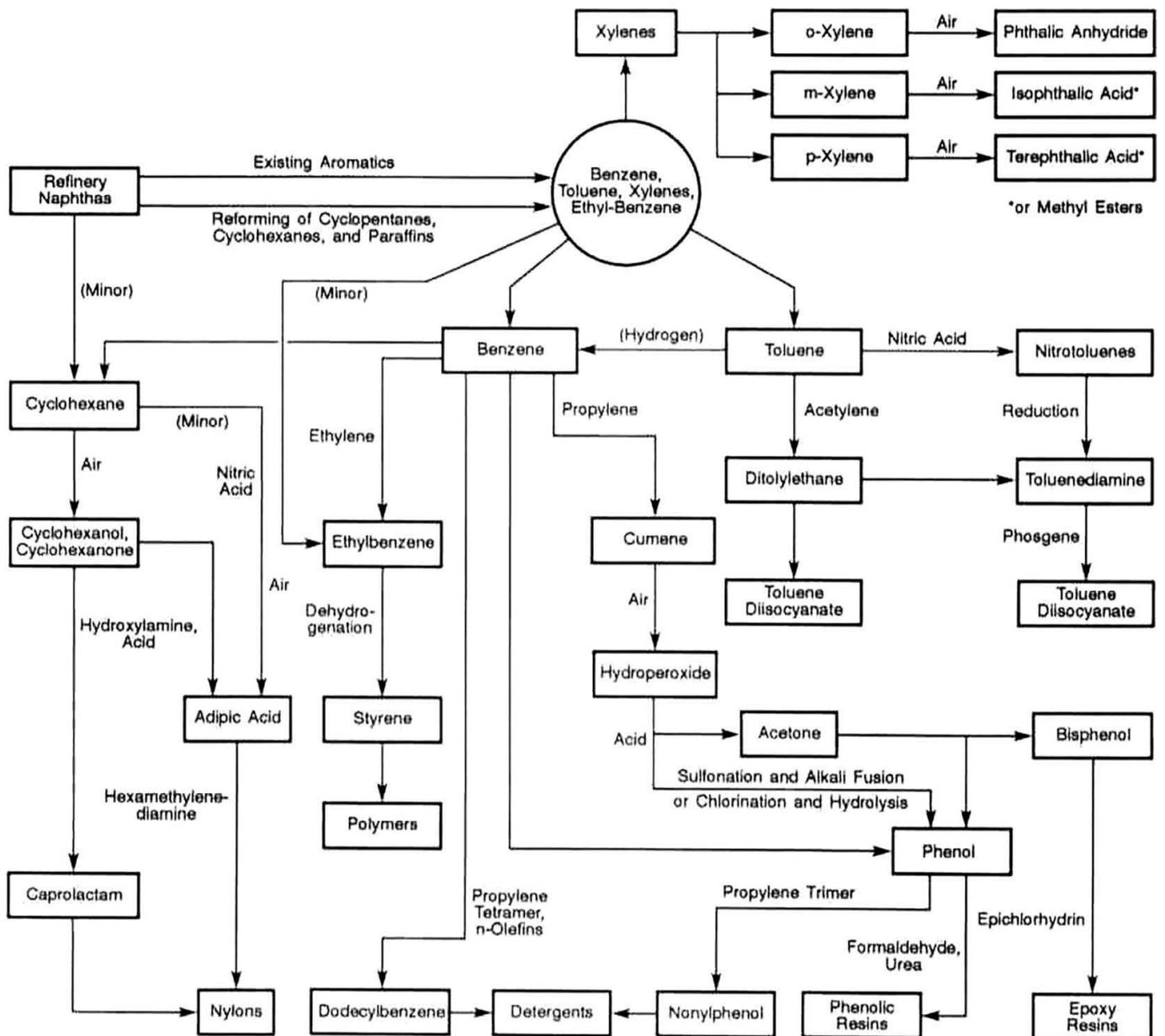
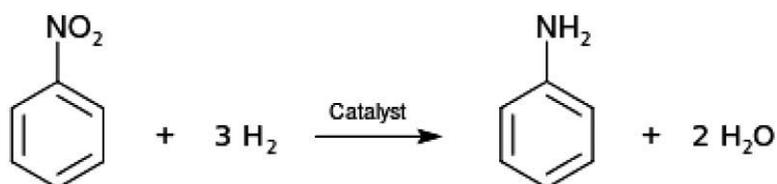


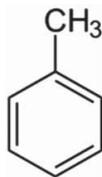
Figure I.6. Produits chimiques issus du benzène, du toluène et des isomères du xylène.

Semblable à l'alkylation et à la chloration du benzène, la réaction de nitration est une substitution électrophile d'un hydrogène benzénique (un proton) par un fragment nitronium (NO_2) pour produire du nitrobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). La majeure partie du nitrobenzène produit est utilisée pour fabriquer de l'aniline. D'autres utilisations incluent la synthèse de quinoléine, de benzidine et comme solvant pour les éthers de cellulose.



III.3.2. Produits chimiques à partir du toluène

Le toluène (le nom systématique IUPAC est méthylbenzène), est un hydrocarbure aromatique incolore et insoluble dans l'eau. C'est un dérivé monosubstitué du benzène, constitué d'un groupe méthyle (CH_3) attaché au cycle. Le toluène est principalement utilisé comme matière première industrielle et comme solvant.

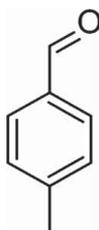


Toluène

En plus des réactions impliquant les atomes de carbone du cycle, le groupe méthyle du toluène est également susceptible de réagir. Par exemple, le toluène réagit avec le permanganate de potassium pour donner de l'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) et aussi avec le chlorure de chromyle pour donner du benzaldéhyde ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$). D'autres réactions du groupe méthyle comprennent l'halogénéation telle que la réaction avec le N-bromosuccinimide en présence d'azobisisobutyronitrile (en abrégé AIBN), $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})_2\text{N}_2]$ pour donner du bromure de benzyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$). La même conversion peut être obtenue en utilisant du brome élémentaire (Br_2) en présence de lumière ultraviolette (UV) ou même de la lumière du soleil. Le toluène peut également être bromé en le traitant avec du bromure d'hydrogène (HBr) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence de lumière :

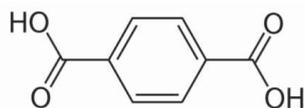


La réaction de carbonylation du toluène avec du monoxyde de carbone en présence de catalyseur HF/BF_3 produit du *p*-tolualdéhyde. Un rendement élevé en résulte (96 % à base de toluène et 98 % à base de CO).



p-Tolualdéhyde (4-méthylbenzaldéhyde)

Le *p*-tolualdéhyde ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$) peut être oxydé en acide téréphtalique [$1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$], un monomère important pour les polyesters.



Acide téréphtalique (acide benzène-1,4-dicarboxylique)

Le *p*-tolualdéhyde est également un intermédiaire dans la synthèse de parfums, de colorants et de produits pharmaceutiques.

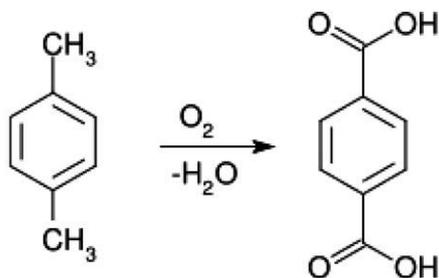
III.3.3. Produits chimiques à partir des isomères de xylène

Les xylènes (dérivés du diméthylbenzène) sont un mélange aromatique composé de trois isomères (*o*-, *m*- et *p*-xylène). Ils sont normalement obtenus à partir d'unités de reformage catalytique et de craquage avec d'autres dérivés aromatiques en C₆, C₇ et C₈. La séparation du mélange aromatique du reformat se fait par des procédés d'extraction-distillation et d'isomérisation.

Le *p*-xylène est le plus important des trois isomères pour produire de l'acide téréphtalique pour fabriquer des polyesters. Le *m*-xylène est le moins utilisé des trois isomères, mais le mélange à l'équilibre obtenu à partir des reformeurs catalytiques a un rapport plus élevé de l'isomère méta. Le *m*-xylène est généralement isomérisé en *p*-xylène plus précieux.

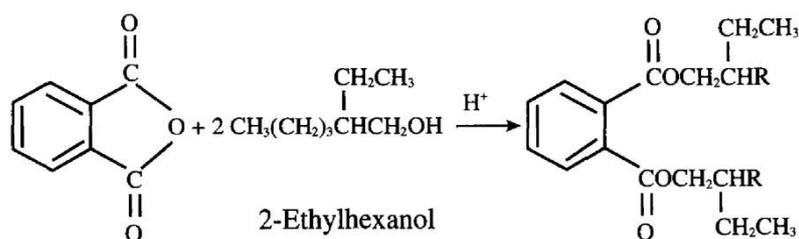
Comme mentionné précédemment, la chimie du xylène est principalement liée aux substituants méthyle, qui se prêtent à l'oxydation. Environ 65 % des xylènes isolés sont utilisés pour fabriquer des produits chimiques. Le reste est soit utilisé comme solvant, soit mélangé avec du naphta pour la fabrication d'essence.

L'oxydation catalysée du *p*-xylène produit de l'acide téréphtalique (*p*-HOOC₆H₄COOH). L'acétate de cobalt activé avec du bromure de sodium (NaBr) ou du bromure d'hydrogène (HBr) est utilisé comme catalyseur dans un milieu d'acide acétique. Les conditions de réaction sont d'environ 200°C (390°F) et 220 psi. Le rendement est d'environ 95 %.



Actuellement, l'anhydride phtalique est principalement produit par oxydation catalysée de l'*o*-xylène. Une variété d'oxydes métalliques sont utilisés comme catalyseurs. L'anhydride phtalique est principalement utilisé pour produire des plastifiants par réaction avec des alcools en C₄ à C₁₀. Le plastifiant

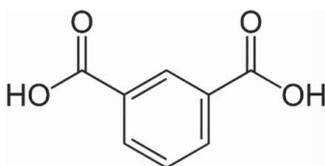
de chlorure de polyvinyle le plus important est formé par la réaction du 2-éthylhexanol (produit via le butyraldéhyde,) et de l'anhydride phtalique :



In the above equation, $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$

L'anhydride phtalique est également utilisé pour fabriquer des résines de polyester et d'alkyde. C'est un précurseur du phtalonitrile par une voie d'ammoxydation utilisée pour produire le phtalimide

L'oxydation du *m*-xylène produit de l'acide isophtalique. La réaction se produit en phase liquide en présence d'un catalyseur tel qu'un catalyseur au cobalt-manganèse.

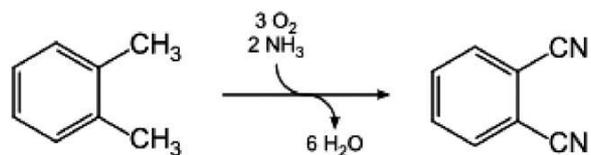


Acide isophtalique

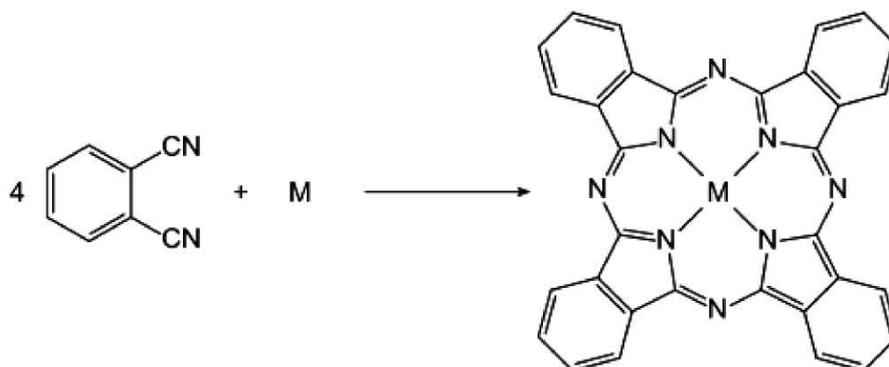
L'acide isophtalique est principalement utilisé dans la production de polyesters qui se caractérisent par une résistance à l'abrasion plus élevée que ceux utilisant d'autres acides phtaliques. Les polyesters issus de l'acide isophtalique sont utilisés pour les applications de moulage sous pression. L'ammoxydation de l'acide isophtalique produit de l'isophtalonitrile, qui sert de précurseur pour les produits chimiques agricoles. Il est facilement hydrogéné en diamine correspondante, qui peut former des polyamides ou être convertie en isocyanates pour la fabrication de polyuréthane.

De même, le phtalonitrile, un composé organique de formule $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$, qui est un solide cristallin blanc cassé à température ambiante, est un dérivé du benzène qui contient deux groupes nitrile adjacents. Le composé est utilisé comme précurseur de la phtalocyanine et d'autres pigments, azurants fluorescents et sensibilisateurs photographiques.

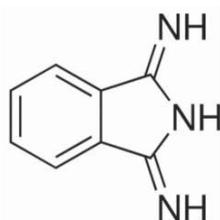
Le phtalonitrile est produit dans un procédé continu en une seule étape, par l'ammoxydation de l'*o*-xylène à 480°C (895°F) en présence d'un catalyseur d'oxyde de vanadium-oxyde d'antimoine ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_4$).



Le phthalonitrile est le précurseur des pigments de phthalocyanine qui sont produits par la réaction du phthalonitrile avec divers précurseurs métalliques. La réaction est effectuée dans un solvant à environ 180°C (355°F).



L'ammonolyse du phthalonitrile donne du diiminoisoindole qui réagit (par condensation) avec les composés méthylène actifs pour donner le pigment jaune 185 et le pigment 139.



Diiminoisoindoline

III.4. Produits et utilisation finale

Les produits pétrochimiques comprennent des articles tels que les plastiques, les savons et les détergents, les solvants, les médicaments, les engrais, les pesticides, les explosifs, les fibres synthétiques et les caoutchoucs, les peintures, les résines époxy, les revêtements de sol et les matériaux isolants (Tableau I.3.). L'utilisation de produits pétrochimiques se retrouve également dans des produits aussi divers que l'aspirine, les bagages, les bateaux, les automobiles, les avions, les vêtements en polyester et les disques et bandes d'enregistrement.

Bien que l'industrie pétrochimique montrait une croissance régulière (certains observateurs diraient une « croissance rapide »), le début de la Seconde Guerre mondiale a augmenté la demande de matériaux synthétiques pour remplacer des produits coûteux et parfois moins efficaces a été un catalyseur pour le

développement de la pétrochimie. Avant les années 1940, il s'agissait d'un secteur expérimental, à commencer par les matériaux de base :

- Le caoutchouc synthétique dans les années 1900 ;
- Bakélite, le premier plastique dérivé de la pétrochimie en 1907 ;
- Les premiers solvants pétrochimiques dans les années 1920 ;
- Le polystyrène dans les années 1930.

Après cela, l'industrie s'est déplacée dans une variété de domaines allant des articles ménagers (appareils de cuisine, textile, meubles) à la médecine (stimulateurs cardiaques, sacs de transfusion), des loisirs (tels que chaussures de course, ordinateurs) à des domaines hautement spécialisés comme l'archéologie ou la détection du crime.

Ainsi, l'industrie pétrochimique s'est développée avec l'industrie pétrolière et est considérée par certains comme une industrie mature. Cependant, comme c'est le cas avec les dernières tendances en matière d'évolution des types de pétrole brut, l'industrie du raffinage doit également évoluer pour répondre à l'évolution des besoins technologiques. La fabrication de produits chimiques ou d'intermédiaires chimiques à partir d'une variété de matières premières est bien établie, l'utilisation du pétrole et du gaz naturel est un excellent exemple de la conversion de ces matières premières en produits plus précieux. Les produits chimiques individuels fabriqués à partir du pétrole et du gaz naturel sont nombreux et comprennent des produits chimiques industriels, des produits chimiques ménagers, des engrais et des peintures, ainsi que des intermédiaires pour la fabrication de produits, tels que le caoutchouc synthétique et les plastiques.

Les industries du pétrole et de la pétrochimie ont révolutionné la vie moderne en répondant aux principaux besoins de base d'une civilisation en croissance rapide, en expansion et hautement technique. Ils fournissent une source de produits tels que des engrais, des fibres synthétiques, des caoutchoucs synthétiques, des polymères, des intermédiaires, des explosifs, des produits agrochimiques, des colorants et des peintures. L'industrie pétrochimique répond à un grand nombre d'exigences, qui incluent des utilisations dans des domaines tels que la fabrication automobile, les télécommunications, les pesticides, les engrais, les textiles, les colorants, les produits pharmaceutiques et les explosifs (Tableau **I.3.**).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Chenier, P.J. 2002. Survey of Industrial Chemicals. 3rd Edition. Springer, New York.
- Favennec, J.-P. (Editor). 2001. Petroleum Refining: Refinery Operation and Management. Editions Technip, Paris, France.
- Gary, J.H., Handwerk, G.E., and Kaiser, M.J. 2007. Petroleum Refining: Technology and Economics. 5th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Goldstein, R.F. 1949. The Petrochemical Industry. E. & F. N. Spon, London, UK.
- Hahn, A.V. 1970. The Petrochemical Industry: Market and Economics. McGraw-Hill, New York.
- Hassani, H., Silva, E.S., and Al Kaabi, A.M. 2017. The Role of Innovation and Technology in Sustaining the Petroleum and Petrochemical Industry. Technological Forecasting and Social Change, 119 (June): 1-17.
- Hsu, C.S., and Robinson, P.R. (Editors). 2017. Handbook of Petroleum Technology. Springer, Cham, Switzerland.
- Katz, D.K. 1959. Handbook of Natural Gas Engineering. McGraw-Hill, New York.
- Kidnay, A.J., and Parrish, W.R. 2006 Fundamentals of Natural Gas Processing. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kohl, A.L., and Nielsen, R.B. 1997. Gas Purification. Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Kohl, A. L., and Riesenfeld, F.C. 1985. Gas Purification. 4th Edition. Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Lee, S., Speight, J.G., and Loyalka, S. 2007. Handbook of Alternative Fuel Technologies. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Maddox, R.N., Bhairi, A., Mains, G.J., and Shariat, A. 1985. In: Acid and Sour Gas Treating Processes. S.A. Newman (Editor). Gulf Publishing Company, Houston, TX. Chapter 8.
- Matar, S., and Hatch, L.F. 2001. Chemistry of Petrochemical Processes. 2nd Edition. Butterworth-Heinemann, Woburn, MA.
- Meyers, R.A. 2005. Handbook of Petrochemicals Production Processes. McGraw-Hill, New York.
- Mokhatab, S., Poe, W.A., and Speight, J.G. 2006. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Naderpour, N. 2008. Petrochemical Production Processes. SBS Publishers, Delhi, India.
- Newman, S.A. 1985. Acid and Sour Gas Treating Processes. Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Parkash, S. 2003. Refining Processes Handbook. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Spitz, P.H. 1988. Petrochemicals: The Rise of an Industry. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Speight, J.G. 1987. Petrochemicals. Encyclopedia of Science and Technology, Vol. 13. 6th Edition. McGraw-Hill, New York, p. 251.
- Speight, J.G. 2002. Chemical Process and Design Handbook. McGraw-Hill, New York.
- Speight, J.G. 2008. Handbook of Synthetic Fuels Handbook: Properties, Processes, and Performance. McGraw-Hill, New York.
- Speight, J.G. 2011. The Refinery of the Future. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Oxford, UK.
- Speight, J.G. 2013. The Chemistry and Technology of Coal. 3rd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Speight, J.G. 2014. The Chemistry and Technology of Petroleum. 5th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Speight, J.G. 2015. Handbook of Petroleum Product Analysis. 2nd Edition. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Speight, J.G. 2016. Handbook of Hydraulic Fracturing. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Speight, J.G. 2017. Handbook of Petroleum Refining. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Steiner, H. 1961. Introduction to Petroleum Chemicals. Pergamon Press, New York.

CHAPITRE II

Préparation de la matière première de la synthèse pétrochimique

I. INTRODUCTION

Une charge d'alimentation est une matière première (matière non transformée) destinée à un traitement ou à une fabrication et qui est un actif essentiel à la production d'autres produits. Par exemple, le gaz naturel et le pétrole brut sont des matières premières de base qui fournissent des produits finis dans l'industrie des carburants. Le terme matière première est utilisé pour désigner un matériau à l'état non traité ou peu traité, tel que le gaz naturel brut, le pétrole brut, le charbon, l'huile de schiste ou la biomasse. Cependant, le charbon, les schistes bitumineux et les sables bitumineux de la biomasse sont des matières premières carbonées complexes et sont de futures sources d'énergie et de produits chimiques mais, comme toutes les matières premières pour la production pétrochimique, ils doivent subir un traitement parfois long et extensif avant de devenir des gaz et des liquides appropriés pouvant être utilisés pour la production de produits pétrochimiques. Il s'agira cependant de gaz de synthèse pouvant servir de précurseur à une gamme de produits pétrochimiques.

Dans tous les cas, les contaminants tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et les métaux doivent être éliminés avant que la charge d'alimentation ne soit envoyée vers une ou plusieurs unités de conversion. Typiquement, dans les industries du gaz naturel et du raffinage (ainsi que dans les industries des schistes bitumineux et de la biomasse), la matière première n'est pas utilisée directement comme combustible ou, dans le contexte actuel, pour la production de produits chimiques. Cela est dû à la nature complexe de la charge d'alimentation et à la présence d'une ou plusieurs des impuretés susmentionnées qui sont corrosives ou toxiques pour les catalyseurs de traitement. Il est donc essentiel que toute matière première destinée à être utilisée dans la production de produits pétrochimiques soit exempte de contaminants lorsqu'elle pénètre dans l'un des divers réacteurs.

L'industrie pétrochimique s'occupe de la production et du commerce de produits pétrochimiques, qu'il s'agisse de la fabrication d'un produit intermédiaire ou de la fabrication d'un produit final (de vente). L'industrie s'interface directement avec l'industrie pétrolière, en particulier le secteur en aval. Une raffinerie de pétrole produit des dérivés d'oléfines et des dérivés aromatiques par des procédés de craquage (tels que des procédés de cokéfaction et des procédés de craquage catalytique fluide). De plus, le craquage de flux de gaz naturel (méthane) produit également des dérivés d'oléfines. Les dérivés aromatiques sont produits par le reformage catalytique du naphta. L'importance des dérivés d'oléfines et des dérivés aromatiques se reflète dans leur utilisation comme éléments constitutifs d'une large gamme de matériaux tels que les solvants, les détergents, les adhésifs, les plastiques, les fibres et les élastomères. De plus, l'importance de la pureté des matières premières peut être testée et assurée par l'application de méthodes de test standard.

En règle générale, les matières premières brutes primaires (gaz naturel et pétrole brut) ont été soumises à des modifications chimiques et/ou physiques (raffinage) après avoir été récupérées. D'autre part, les

matières premières secondaires, ou intermédiaires, sont obtenues à partir du gaz naturel et du pétrole brut à travers différents schémas de traitement. Les intermédiaires peuvent être des dérivés d'hydrocarbures à bas point d'ébullition tels que le méthane (CH₄) et l'éthane (C₂H₆) ou des dérivés d'hydrocarbures à haut point d'ébullition (tels que le propane (C₃H₈), le butane (C₄H₁₀) et le pentane (C₅H₁₂), voire des mélanges tels que le naphta ou le gazole qui sont produits à partir de pétrole brut en tant que fractions de distillation.

Cependant, les matières premières utilisées pour la production pétrochimique sont variées et, à l'état naturel tel qu'elles sont reçues, ne conviennent pas à une utilisation dans la production pétrochimique. Par exemple, le gaz naturel, tel qu'il est utilisé par les consommateurs, est très différent du gaz naturel qui est amené des formations souterraines à la tête de puits (Tableau II.1.). Bien que le traitement du gaz naturel soit à bien des égards moins compliqués que le traitement et le raffinage du pétrole brut, il est également nécessaire avant son utilisation par les utilisateurs finaux d'assurer la qualité des matières premières (ou du produit) aux utilisateurs finaux qu'ils soient des utilisateurs domestiques ou des utilisateurs commerciaux comme c'est le cas avec l'industrie pétrochimique.

Tableau II.1. Constituants du gaz naturel

Nom	Formule	% v/v
Méthane	CH ₄	>85
Ethane	C ₂ H ₆	3–8
Propane	C ₃ H ₈	1–5
Butane	C ₄ H ₁₀	1–2
Pentane ⁺	C ₅ H ₁₂ ⁺	1–5
Dioxyde de carbone	CO ₂	1–2
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	1–2
Azote	N ₂	1–5
Hélium	He	<0.5

Pentane⁺ : pentane et dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire supérieur, y compris le benzène et le toluène.

Le gaz est souvent appelé gaz naturel car il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures d'origine naturelle (qui contient des constituants non hydrocarbures qui peuvent être étiquetés comme des impuretés mais trouvent souvent une utilisation dans d'autres domaines technologiques). Le gaz naturel est majoritairement constitué de méthane, qui est l'hydrocarbure le plus simple mais, néanmoins, un traitement (épuration, raffinage) est nécessaire avant son transport jusqu'au consommateur.

Dans l'industrie du pétrole brut, le naphta est utilisé comme matière première pour le vapocraquage pour produire des produits pétrochimiques (éthylène, propylène) et la production de produits pétrochimiques aromatiques (benzène, toluène et xylènes). En outre, le gazole est utilisé comme matière

première chimique pour le vapocraquage, bien que généralement moins préféré que le naphta et les liquides de gaz naturel (LGN, y compris les gaz de pétrole liquéfiés (GPL)). Alors que le naphta et le gazole produits dans une raffinerie dépendent de la composition du pétrole brut d'alimentation utilisé et de la source régionale de pétrole brut, le pétrole brut extrait des champs pétrolifères des pays du Moyen-Orient a des propriétés (et des quantités de contaminants) différentes de celles du pétrole brut extrait des champs pétrolifères de l'Alaska. Ces différences se reflètent également dans la qualité du naphta et du gazole et des impuretés dans ces deux liquides. De plus, la production de matières premières par la décomposition thermique du charbon, du schiste bitumineux et de la biomasse produira, dans chaque cas, une variété de produits (gaz, liquides et solides) et les contaminants omniprésents qui doivent être éliminés avant un traitement ultérieur. De plus, étant donné que la majorité des charges d'alimentation pétrochimiques pour produire les produits reposent sur l'utilisation d'une charge d'alimentation gazeuse ou à bas point d'ébullition, le chapitre se concentre sur l'épuration du gaz et le raffinage du pétrole.

Ainsi, le but de ce chapitre est de présenter les méthodes par lesquelles diverses matières premières gazeuses et liquides peuvent être traitées et préparées pour la production pétrochimique. Cela nécessite l'élimination des impuretés qui seraient autrement délétères pour la production pétrochimique et l'assurance analytique que les matières premières sont, en effet, exemptes de contaminants délétères.

II. FLUX DE GAZ

Le gaz naturel brut provient de trois types de puits : les puits de pétrole (gaz associé), les puits de gaz (gaz non associé) et les puits à condensats (gaz à condensats mais aussi appelé gaz non associé). Le gaz associé peut exister séparément du pétrole dans la formation (gaz libre), ou dissous dans le pétrole brut (gaz dissous). Quelle que soit la source du gaz naturel, une fois séparé du pétrole brut (s'il est présent), il existe généralement en mélanges avec d'autres dérivés d'hydrocarbures, principalement des isomères d'éthane, de propane, de butane et de pentane (liquides de gaz naturel) ainsi qu'un mélange de dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé (point d'ébullition plus élevé) qui sont souvent appelés essence naturelle (GN). De plus, le gaz naturel brut contient de la vapeur d'eau, du sulfure d'hydrogène (H_2S), du dioxyde de carbone, de l'hélium, de l'azote et d'autres composés. Les liquides de gaz naturel sont vendus séparément et ont une variété d'utilisations différentes, telles que la fourniture de matières premières pour les raffineries de pétrole ou les usines pétrochimiques.

Des traces de composés soufrés dans les produits hydrocarbonés peuvent être nocives pour de nombreux procédés chimiques catalytiques dans lesquels ces produits sont utilisés. Les niveaux maximaux admissibles de soufre total sont normalement inclus dans les spécifications de ces dérivés d'hydrocarbures. Il est recommandé d'utiliser cette méthode d'essai pour fournir une base d'accord entre deux laboratoires

lorsque la détermination du soufre dans les gaz d'hydrocarbures est importante. Dans le cas du gaz de pétrole liquéfié, le soufre volatil total est mesuré sur un échantillon de gaz injecté. Une méthode d'essai (ASTM D3246, 2018) décrit une procédure pour la détermination du soufre dans la plage de 1,5 à 100 mg/kg (ppm w/w) dans les produits d'hydrocarbures qui sont gazeux à température et pression ambiantes normales.

Les constituants acides tels que le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène ainsi que les dérivés de mercaptan (également appelés thiols, RSH) peuvent contribuer à la corrosion des équipements de raffinage, endommager les catalyseurs, polluer l'atmosphère et empêcher l'utilisation de composants d'hydrocarbures dans la fabrication pétrochimique. Lorsque la quantité d'hydrogène sulfuré est élevée, il peut être extrait d'un flux gazeux et converti en soufre ou en acide sulfurique ; une option récente pour l'élimination du sulfure d'hydrogène est l'utilisation de capteurs chimiques. Certains gaz naturels contiennent suffisamment de dioxyde de carbone pour justifier une récupération sous forme de glace sèche.

Les flux de gaz produits lors du raffinage du pétrole et du gaz naturel ne sont pas toujours de nature hydrocarbonée et peuvent contenir des contaminants, tels que des oxydes de carbone (CO_x , où $x = 1$ et/ou 2), des oxydes de soufre (SO_x , où $x = 2$ et/ou 3), ainsi que l'ammoniac (NH_3), le sulfure de carbone (COS) et les dérivés du mercaptan (RSH). La présence de ces impuretés peut éliminer certains des procédés d'adoucissement de l'utilisation puisque certains de ces procédés éliminent des quantités considérables de gaz acide mais pas à une concentration suffisamment faible. D'autre part, il existe des procédés qui ne sont pas conçus pour éliminer (ou incapables d'éliminer) de grandes quantités de gaz acides alors qu'ils sont capables d'éliminer les impuretés des gaz acides à des niveaux très faibles, lorsque les gaz acides ne sont présents qu'en concentration faible à moyenne dans le gaz.

II.1. Sources

Les sources des divers flux de gaz qui sont utilisés comme matières premières pétrochimiques sont variées. Cependant, en termes d'épuration des gaz (c'est-à-dire l'élimination des contaminants avant la production pétrochimique), les processus sont en grande partie les mêmes, mais c'est une question de degré. Par exemple, les flux de gaz pour certaines sources peuvent produire des gaz qui peuvent contenir des quantités plus élevées de dioxyde de carbone et/ou de sulfure d'hydrogène et, par conséquent, les processus devront être sélectionnés en conséquence (Tableau II.2.). Les mêmes critères de sélection s'appliquent aux flux liquides, qu'ils proviennent de gaz naturel ou de pétrole brut.

Tableau II.2. Brèves descriptions des opérations de l'unité principale

Unité	Fonction
Séparateur gasoil	Séparation du flux gazeux et du pétrole brut en partie supérieure et inférieure de la virole cylindrique, respectivement, par l'action de la pression en tête de puits où la gravité sépare les dérivés d'hydrocarbures gazeux du pétrole plus lourd.
Séparateur de condensats	Élimination des condensats du flux de gaz par des séparateurs mécaniques en tête de puits. Dans la section de traitement des condensats, deux opérations principales, à savoir le lavage à l'eau et la stabilisation des condensats sont effectuées. En fonction de la qualité de l'eau associée, le condensat peut nécessiter un lavage à l'eau pour éliminer les sels et les additifs.
Déshydrateur	Élimination de la vapeur d'eau à l'aide d'un processus de déshydratation afin que le gaz naturel soit exempt de formation d'hydrates, de problème de corrosion et de point de rosée. Dans ce traitement, un processus d'absorption utilisant de l'éthylène glycol est utilisé pour éliminer l'eau et d'autres particules du flux d'alimentation. Comme autre option, le processus d'adsorption peut également être utilisé pour l'élimination de l'eau à l'aide de tours de déshydratation à lit sec.
Unité d'élimination des gaz acides	L'élimination contamine le gaz sec tel que le CO ₂ , le H ₂ S, une partie de la vapeur d'eau restante, des gaz inertes tels que l'hélium et l'oxygène. L'utilisation d'alcanolamines ou de procédés en solution Benfield est surtout courante pour absorber le CO ₂ et le H ₂ S du gaz d'alimentation.
Extracteur d'azote	Élimination de l'azote du flux en utilisant deux méthodes courantes. Dans le premier type, l'azote est cryogéniquement séparé du flux gazeux par la différence de leur point d'ébullition. Dans le second type, la séparation du méthane de l'azote a lieu en utilisant un processus d'absorption physique. Habituellement, la régénération se fait en réduisant la pression. S'il y avait des traces de gaz inertes comme l'hélium, une unité d'adsorption modulée en pression peut être utilisée pour les extraire du flux de gaz. Aussi appelée unité de rejet d'azote.
Déméthaniseur	Séparation du méthane des liquides du gaz naturel à l'aide de techniques de traitement cryogénique ou d'absorption. Le processus de déméthanisation peut avoir lieu dans l'usine ou comme processus d'extraction d'azote. Par rapport à la méthode d'absorption, la méthode cryogénique est plus efficace pour la séparation des liquides plus légers, tels que l'éthane.
Fractionneur	Séparation des liquides de gaz naturel présents dans le flux de gaz en faisant varier la volatilité des dérivés d'hydrocarbures présents dans le flux. Dans le

fractionnement, les liquides de gaz naturel après le déméthaniseur sont soumis à une élévation à travers des tours et chauffés pour augmenter la température du flux de gaz par étapes, aidant les phases vapeur et liquide à entrer en contact étroit, permettant aux composants de se vaporiser et de se condenser facilement et de se séparer et de s'écouler dans des réservoirs de stockage spécifiques.

II.1.1. Flux de gaz provenant du gaz naturel

En plus de son importance primordiale en tant que carburant, le gaz naturel est également une source de dérivés d'hydrocarbures pour les matières premières pétrochimiques. Bien que le gaz naturel soit principalement considéré comme un combustible « propre » par rapport aux autres combustibles fossiles, le gaz naturel trouvé dans les gisements n'est pas nécessairement « propre » et exempt d'impuretés. De plus, le gaz naturel traité dans les puits aura une gamme de composition différente selon le type, la profondeur et l'emplacement des réservoirs souterrains de dépôt sédimentaire poreux et la géologie de la région. Le plus souvent, le pétrole et le gaz naturel se trouvent ensemble dans un réservoir. Lorsque le gaz naturel est produit à partir de puits de pétrole, il est classé comme associé (dissous dans) de pétrole brut ou non associé. Il est évident que deux puits de gaz produisant à partir du même réservoir peuvent avoir des compositions différentes. De plus, la composition du gaz produit à partir d'un réservoir donné peut différer avec le temps, car les petites molécules d'hydrocarbures (deux à huit carbones) en plus du méthane qui existent à l'état gazeux à des pressions souterraines deviendront liquides (condensent) à la pression atmosphérique normale dans le réservoir. Généralement, ils sont appelés condensats ou liquides de gaz naturel.

Bien que le principal constituant du gaz naturel soit le méthane, il existe des composants tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S) et les dérivés de mercaptan (thiols ; RSH), ainsi que des traces de diverses autres émissions telles que le sulfure de carbone (COS). Le fait que le méthane ait une utilisation finale prévue et intéressante en fait un produit souhaitable, mais dans plusieurs autres situations, il est considéré comme un polluant, ayant été identifié comme un gaz à effet de serre.

En pratique, les réchauffeurs et les épurateurs sont généralement installés au niveau de la tête de puits ou à proximité. Les épurateurs servent principalement à éliminer le sable et d'autres impuretés à grosses particules et les réchauffeurs garantissent que la température du gaz ne chute pas trop bas. Avec du gaz naturel qui contient même de faibles quantités d'eau, des hydrates de gaz naturel ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ont tendance à se former lorsque les températures chutent. Ces hydrates sont des composés solides ou semi-solides, ressemblant à des cristaux de glace. Si les hydrates s'accumulent, ils peuvent entraver le passage du gaz naturel à travers les vannes et les systèmes de collecte. Pour réduire l'apparition d'hydrates, de petites

unités de chauffage au gaz naturel sont généralement installées le long du tuyau de collecte partout où il est probable que des hydrates peuvent se former.

Les hydrates de gaz naturel sont généralement considérés comme des nuisances possibles dans le développement des gisements de pétrole et de gaz, on ne saurait trop insister sur la prudence lors de la manipulation des hydrates en raison de leur tendance à se décomposer de manière explosive. D'autre part, s'ils sont manipulés correctement et avec précaution, les hydrates peuvent être utilisés pour le stockage sûr et économique du gaz naturel. Dans les zones extracôtières éloignées, l'utilisation des hydrates pour le transport du gaz naturel est aussi actuellement considérée comme une alternative économique aux procédés basés soit sur la liquéfaction soit sur la compression.

II.1.2. Liquides de gaz naturel et gaz de pétrole liquéfié

Le gaz naturel provenant directement d'un puits contient des dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé, souvent appelés liquides de gaz naturel, dans la plupart des cas (en fonction de la demande du marché), ont une valeur plus élevée en tant que produits séparés et rendent intéressant l'élimination de ces constituants du flux de gaz. L'élimination des liquides de gaz naturel a généralement lieu dans une usine de traitement relativement centralisée et utilise des techniques similaires à celles utilisées pour déshydrater le gaz naturel. Le traitement des liquides de gaz naturel dans le flux de gaz naturel comporte deux étapes de base. Dans la première étape, les liquides doivent être extraits du gaz naturel et dans la deuxième étape, les liquides du gaz naturel doivent être séparés en constituants de base. Ces deux procédés représentent environ 90 % v/v de la production totale de liquides de gaz naturel.

Les liquides du gaz naturel sont les constituants non méthaniques tels que l'éthane, le propane, le butane et les pentanes et les constituants hydrocarbonés de poids moléculaire plus élevé qui peuvent être séparés sous forme liquide pendant le traitement du gaz (Figures II.1. et II.2.). Les constituants de poids moléculaire plus élevé (c'est-à-dire le produit C₅₊) sont communément appelés condensats de gaz ou essence naturelle. Le gaz riche aura un pouvoir calorifique élevé et un point de rosée d'hydrocarbure élevé. Lorsqu'on se réfère aux liquides de gaz naturel dans le flux de gaz, le terme gallon par millier de pieds cubes est utilisé comme mesure de la teneur en hydrocarbures de poids moléculaire élevé. D'autre part, la composition du gaz non associé (parfois appelé gaz de puits) est déficiente en liquides de gaz naturel. Le gaz est produit à partir de formations géologiques qui ne contiennent généralement pas beaucoup, voire pas du tout, d'hydrocarbures liquides.

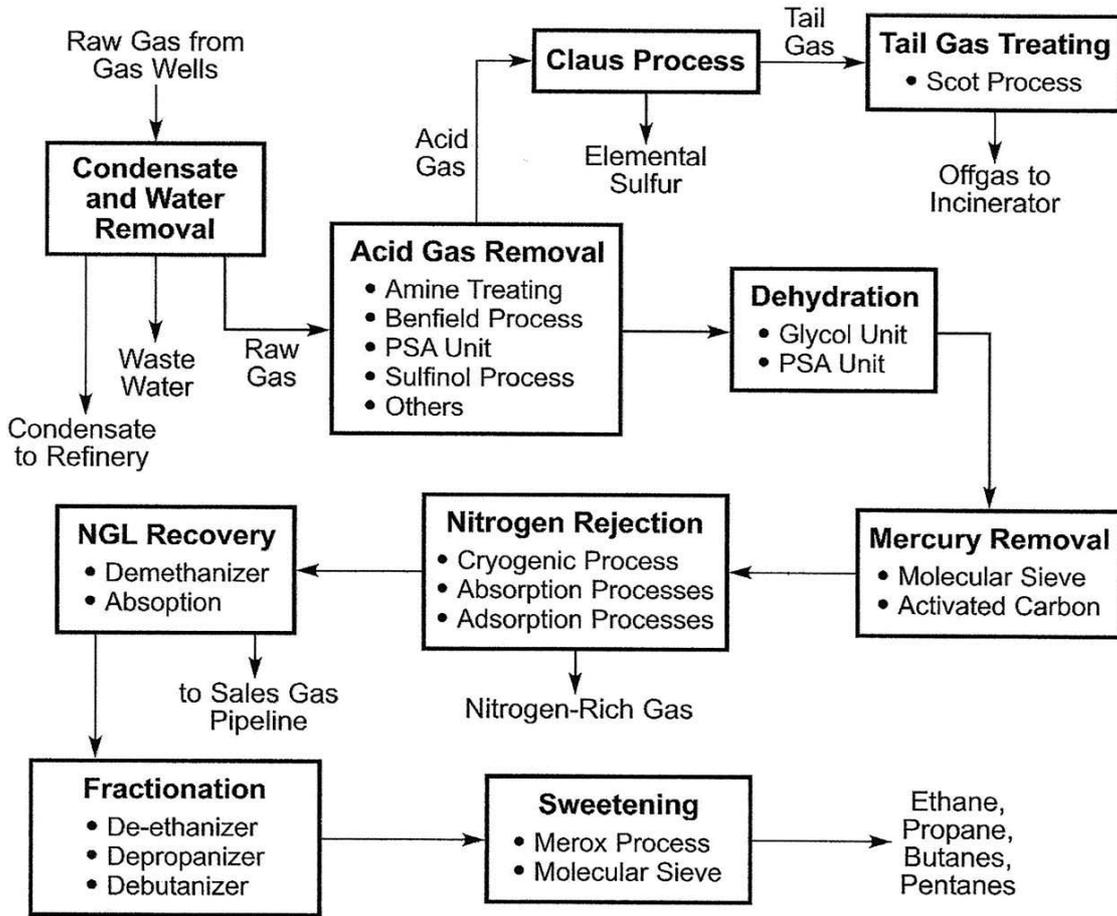


Figure II.1. Diagramme schématique du flux des options de nettoyage du gaz naturel.

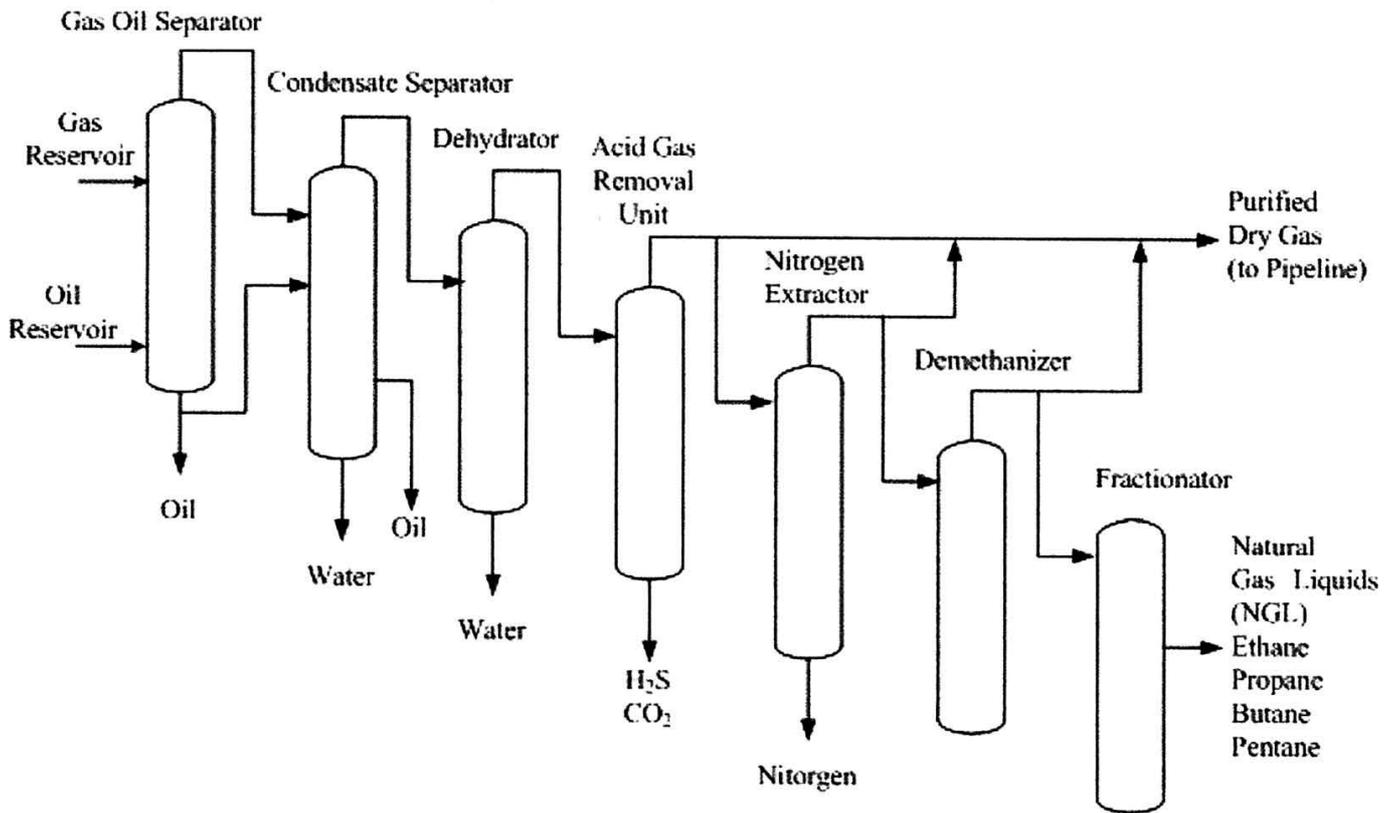


Figure II.2. Représentation des unités de traitement intégrées dans une usine de traitement de gaz.

Généralement, les dérivés d'hydrocarbures ayant un poids moléculaire plus élevé que le méthane ainsi que tous les gaz acides (dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène) sont éliminés du gaz naturel avant l'utilisation du gaz comme carburant. Cependant, étant donné que la composition du gaz naturel n'est jamais constante, il existe des méthodes d'essai standard par lesquelles la composition et les propriétés du gaz naturel peuvent être déterminées et, ainsi, préparées pour l'utilisation. Il n'est pas dans l'intention de couvrir les méthodes d'essai standard en détail dans ce texte puisque les descriptions des méthodes d'essai sont disponibles ailleurs.

II.1.3. Flux de gaz provenant du pétrole brut

Il existe deux grandes catégories de gaz produit à partir du pétrole brut. La première catégorie est le gaz associé qui provient des formations de pétrole brut et aussi des puits à condensats (gaz à condensats mais aussi appelé gaz non associés). Le gaz associé peut exister séparément du pétrole dans la formation (gaz libre) ou dissous dans le pétrole brut (gaz dissous). La deuxième catégorie de gaz produit lors du raffinage du pétrole brut et les termes gaz de raffinerie et gaz de procédés sont également souvent utilisés pour inclure tous les produits et sous-produits gazeux qui émanent d'une variété de procédés de raffinage.

Les composés organiques du soufre et le sulfure d'hydrogène sont des contaminants courants qui doivent être éliminés avant la plupart des utilisations. Le gaz contenant une quantité importante d'impuretés soufrées, comme le sulfure d'hydrogène, est souvent appelé gaz acide. Le gaz naturel traité qui est disponible pour les utilisateurs finaux est insipide et inodore. Cependant, avant que le gaz ne soit distribué aux utilisateurs finaux, il est odorisé en ajoutant de petites quantités de thiols (RSH, également appelés mercaptans) pour aider à la détection des fuites. Le gaz naturel traité est inoffensif pour le corps humain, mais le gaz naturel est un simple asphyxiant et peut tuer s'il déplace l'air au point où la teneur en oxygène ne permet pas la vie.

Une fois la composition d'un mélange déterminée, il est possible de calculer diverses propriétés telles que la densité, la pression de vapeur, le pouvoir calorifique et le point de rosée. Dans le gaz de pétrole liquéfié dont la composition est telle que le point de rosée des hydrocarbures est connu pour être bas, une méthode du point de rosée détectera la présence de traces d'eau.

Typiquement, les échantillons de gaz naturel sont analysés pour la composition moléculaire par chromatographie en phase gazeuse et pour la composition isotopique stable par spectrométrie de masse à rapport isotopique. La composition isotopique du carbone a été déterminée pour le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8) et le butane, en particulier l'isobutane (C_4H_{10}) (ASTM D3246, 2018). Une autre propriété importante des flux gazeux discutés dans ce texte est le point de rosée des hydrocarbures. Le point

de rosée des hydrocarbures est réduit à un niveau tel qu'une condensation rétrograde, c'est-à-dire une condensation résultant d'une chute de pression, ne peut pas se produire dans les pires conditions susceptibles d'être rencontrées dans le système de transport de gaz. De même, le point de rosée de l'eau est réduit à un niveau suffisant pour empêcher la formation d'hydrates C₁-C₄ dans le système. Généralement, les propriétaires de pipelines préfèrent que les spécifications pour le transport de gaz naturel limitent la concentration maximale de vapeur d'eau permise. Un excès de vapeur d'eau peut provoquer des conditions corrosives, dégrader les canalisations et les équipements. L'eau peut également se condenser et geler ou former des hydrates de méthane provoquant des blocages. La teneur en vapeur d'eau affecte également le pouvoir calorifique du gaz naturel, influençant ainsi la qualité du gaz.

Afin de traiter le gaz naturel dissous associé en vue d'une utilisation ultérieure (pétrochimique ou autre), le gaz doit être séparé du pétrole dans lequel il est dissous et est le plus souvent effectué à l'aide d'équipements installés à la tête de puits ou à proximité. Le processus réel utilisé pour séparer le pétrole du gaz naturel, ainsi que l'équipement utilisé, peuvent varier considérablement. Bien que le gaz naturel de qualité par pipeline sec soit pratiquement identique dans différentes zones géographiques, la composition du gaz naturel brut provenant de différentes régions variera (Tableau II.1.) et, par conséquent, les exigences de séparation peuvent intensifier ou diminuer des processus de séparation facultatifs. Dans de nombreux cas, le gaz naturel est dissous dans le pétrole souterrain principalement en raison de la pression de la formation. Lorsque ce gaz naturel et ce pétrole sont produits, il est possible qu'ils se séparent tout seuls et, en général, un séparateur est nécessaire. Le type de séparateur conventionnel est constitué d'un simple réservoir fermé, où la force de gravité sert à séparer les liquides comme le pétrole du gaz naturel.

Dans certains cas, cependant, un équipement spécialisé est nécessaire pour séparer le pétrole et le gaz naturel. Un exemple de ce type d'équipement est le séparateur à basse température. Ceci est le plus souvent utilisé pour les puits produisant du gaz à haute pression avec du pétrole brut léger ou des condensats. Ces séparateurs utilisent des différentiels de pression pour refroidir le gaz naturel humide et séparer l'huile et le condensat. Le gaz humide pénètre dans le séparateur, étant légèrement refroidi par un échangeur de chaleur. Le gaz traverse ensuite un pot d'élimination de liquide à haute pression qui sert à éliminer tous les liquides dans un séparateur à basse température. Le gaz s'écoule ensuite dans ce séparateur à basse température à travers un mécanisme d'étranglement, qui dilate le gaz lorsqu'il pénètre dans le séparateur. Cette détente rapide du gaz permet l'abaissement de la température dans le séparateur. Après élimination des liquides, le gaz sec est renvoyé à travers l'échangeur de chaleur où il est réchauffé par le gaz humide entrant. En faisant varier la pression du gaz dans diverses sections du séparateur, il est possible de faire varier la température, ce qui provoque la condensation du pétrole brut et de l'eau du flux de gaz humide.

D'autre part, le raffinage du pétrole produit des flux de gaz qui contiennent des quantités substantielles de gaz acides tels que le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone. Ces flux gazeux sont produits lors de la distillation initiale du pétrole brut et lors des différents procédés de conversion. Le sulfure d'hydrogène (H₂S) qui résulte de l'hydrodésulfuration et de l'hydrocraquage de matières premières contenant du soufre organiquement lié est particulièrement intéressant :



Le raffinage du pétrole implique, à l'exception du pétrole brut lourd, une distillation primaire qui entraîne une séparation en fractions différant par le nombre de carbones, la volatilité, la densité et d'autres caractéristiques. La fraction la plus volatile qui contient la plupart des gaz généralement dissous dans le brut, est appelée gaz de distillateur ou fractions légères de distillateur et est constituée essentiellement de gaz d'hydrocarbures allant du méthane au butane(s), voire parfois au pentane(s).

Le gaz varie en composition et en volume, en fonction de l'origine du brut et des éventuels ajouts au brut effectués au point de chargement. Il n'est pas rare de réinjecter des dérivés d'hydrocarbures légers tels que le propane et le butane dans le pétrole brut avant expédition par tanker ou pipeline. Cela se traduit par une pression de vapeur du brut plus élevée, mais cela permet d'augmenter la quantité de produits légers obtenus à la raffinerie. Étant donné que les fractions légères sur la plupart des marchés pétroliers ont une prime, alors que dans le champ pétrolier lui-même, le propane et le butane peuvent devoir être réinjectés ou brûlés à la torche, la pratique consistant à doter le pétrole brut de gaz de pétrole liquéfié devient assez courante.

Outre les gaz obtenus par distillation du pétrole, des produits plus volatils résultent du traitement ultérieur du naphta et du distillat moyen pour produire de l'essence. Le sulfure d'hydrogène est produit dans les procédés de désulfuration impliquant le traitement à l'hydrogène du naphta, du distillat et du combustible résiduel ; et de la cokéfaction ou des traitements thermiques similaires des gazoles sous vide (VGO) et des charges lourdes. L'étape de traitement la plus courante dans la production d'essence est le reformage catalytique des fractions d'hydrocarbures dans la gamme de l'heptane (C₇) au décane (C₁₀).

Des gaz supplémentaires sont produits dans les procédés de craquage thermique, tels que les procédés de cokéfaction ou de viscoréduction pour le traitement des charges lourdes. Dans le processus de viscoréduction, le mazout passe à travers des tubes à chauffage externe et subit des réactions de craquage en phase liquide, qui entraînent la formation de composants de mazout plus légers. La viscosité de l'huile est ainsi réduite et certains gaz, principalement de l'hydrogène, du méthane et de l'éthane, se forment. Des quantités substantielles de gaz et de carbone sont également formées dans la cokéfaction (à la fois la cokéfaction fluide et la cokéfaction retardée) en plus du distillat moyen et du naphta. Lors de la cokéfaction d'un fioul résiduel ou d'un gasoil lourd, la charge d'alimentation est préchauffée et mise en contact avec du

charbon chaud (coke) qui provoque un craquage important des constituants de la charge d'alimentation de poids moléculaire plus élevé pour produire des produits de poids moléculaire inférieur allant du méthane au gaz de pétrole liquéfié (es) et naphta, au gasoil et au fioul domestique. Les produits issus des procédés de cokéfaction ont tendance à être insaturés et les composants oléfiniques prédominent dans les gaz résiduels des procédés de cokéfaction.

Un autre groupe d'opérations de raffinage qui contribue à la production de gaz est celui des procédés de craquage catalytique. Ceux-ci consistent en un craquage catalytique en lit fluidisé et il existe de nombreuses variantes de procédé dans lesquelles les charges d'alimentation lourdes sont converties en gaz craqué, gaz de pétrole liquéfié, naphta catalytique, fioul et coke en mettant en contact l'hydrocarbure lourd avec le catalyseur chaud. Les procédés de craquage catalytique et thermique, ce dernier étant désormais largement utilisé pour la production de matières premières chimiques, conduisent à la formation de dérivés hydrocarbonés insaturés, notamment l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), mais aussi le propylène (propène, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), l'isobutylène [isobutène, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$] et les n-butènes ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$) en plus de l'hydrogène (H_2), du méthane (CH_4) et de plus petites quantités d'éthane (CH_3CH_3), du propane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), et les butanes [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$]. Des dérivés dioléfiniques tels que le butadiène ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$) sont également présents.

Une autre source de gaz de raffinerie est l'hydrocraquage, un procédé de pyrolyse catalytique à haute pression en présence d'hydrogène frais et recyclé. La charge d'alimentation est à nouveau du gasoil lourd ou du fioul résiduel, et le procédé est principalement orienté vers la production de distillats moyens supplémentaires et d'essence. Étant donné que l'hydrogène doit être recyclé, les gaz produits dans ce processus doivent à nouveau être séparés en flux plus légers et plus lourds ; tout excédent de gaz de recyclage et le gaz de pétrole liquéfié issu du procédé d'hydrocraquage sont tous deux saturés.

Dans une série de procédés de reformage, commercialisés sous des noms tels que plate-forme, les dérivés d'hydrocarbures de paraffine et de naphène (cycliques non aromatiques) sont convertis en présence d'hydrogène, et un catalyseur est converti en dérivés aromatiques, ou isomérisé en dérivés d'hydrocarbures plus ramifiés. Les procédés de reformage catalytique conduisent ainsi non seulement à la formation d'un produit liquide d'indice d'octane plus élevé, mais produisent également des quantités substantielles de gaz. Ces derniers sont riches en hydrogène, mais contiennent également des dérivés hydrocarbonés du méthane aux butanes, avec une prépondérance de propane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), de n-butane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) et d'isobutane [$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$].

La composition du gaz de traitement varie en fonction de la sévérité du reformage et de la charge d'alimentation du reformeur. Tous les procédés de reformage catalytique nécessitent un recyclage substantiel d'un courant d'hydrogène. Par conséquent, il est normal de séparer le gaz de reformage en un

flux de propane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) et/ou de butane [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ plus $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$], qui devient une partie de la production de gaz de pétrole liquéfié de la raffinerie, et une fraction de gaz plus légère, dont une partie est recyclée. Compte tenu de l'excès d'hydrogène dans le gaz, tous les produits du reformage catalytique sont saturés, et il n'y a généralement pas de gaz oléfiniques présents dans l'un ou l'autre des flux gazeux.

Les gaz des unités d'hydrocraquage et des unités de gaz de reformage catalytique sont couramment utilisés dans les procédés de désulfuration catalytique. Dans ce dernier, des charges d'alimentation allant des gazoles légers aux gazoles sous vide sont passées à des pressions de 500 à 1 000 psi avec de l'hydrogène sur un catalyseur d'hydrorafinage. Cela se traduit principalement par la conversion de composés organiques soufrés en sulfure d'hydrogène :



Ce procédé produit également par hydrocraquage des dérivés légers d'hydrocarbures. Ainsi, les courants de gaz de raffinerie, tout en étant de nature ostensiblement des hydrocarbures, peuvent contenir de grandes quantités de gaz acides tels que le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone. La plupart des usines commerciales utilisent l'hydrogénation pour convertir les composés organiques du soufre en sulfure d'hydrogène. L'hydrogénation est effectuée au moyen de gaz recyclés contenant de l'hydrogène ou d'hydrogène externe sur un catalyseur au molybdate de nickel ou au molybdate de cobalt.

La présence d'impuretés dans les flux gazeux peut éliminer certains des processus d'adoucissement, car certains processus éliminent de grandes quantités de gaz acide mais pas à une concentration suffisamment faible. D'autre part, il existe des procédés qui ne sont pas conçus pour éliminer (ou incapables d'éliminer) de grandes quantités de gaz acides alors qu'ils sont capables d'éliminer les impuretés des gaz acides à de très faibles niveaux lorsque les gaz acides ne sont présents qu'en concentration faible à moyenne dans le gaz.

Enfin, un autre gaz acide, le chlorure d'hydrogène (HCl), bien qu'il ne soit généralement pas considéré comme une émission majeure, est produit à partir de matières minérales et de la saumure qui accompagnent souvent le pétrole pendant la production et est de plus en plus reconnu comme un contributeur aux pluies acides. Cependant, le chlorure d'hydrogène peut exercer des effets locaux graves car il n'a pas besoin de participer à d'autres réactions chimiques pour devenir un acide. Dans des conditions atmosphériques qui favorisent une accumulation d'émissions de cheminée dans les zones où le chlorure d'hydrogène est produit, la quantité d'acide chlorhydrique dans l'eau de pluie pourrait être assez élevée.

En résumé, le gaz de procédé de raffinerie, en plus des dérivés d'hydrocarbures, peut contenir d'autres contaminants, tels que des oxydes de carbone (CO_x , où $x = 1$ et/ou 2), des oxydes de soufre (SO_x , où $x = 2$ et/ou 3), ainsi que l'ammoniac (NH_3), les dérivés du mercaptan (R-SH) et le sulfure de carbonyle (COS). D'un point de vue environnemental, le traitement du pétrole peut entraîner diverses émissions

gazeuses. C'est une question de degré dans la mesure où la composition des émissions gazeuses peut varier d'un procédé à l'autre mais les constituants sont, dans la majorité des cas, les mêmes.

II.2. Traitement du gaz

Le gaz naturel traité se compose principalement de méthane ; les propriétés des deux gaz (gaz naturel et méthane) sont presque similaires. Cependant, le gaz naturel n'est pas du méthane pur et ses propriétés sont modifiées par la présence d'impuretés, telles que l'azote, le dioxyde de carbone et de petites quantités de dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (non gazeux à STP) non récupérés. Une propriété importante du gaz naturel est son pouvoir calorifique : des quantités relativement élevées d'azote et/ou de dioxyde de carbone réduisent le pouvoir calorifique du gaz. Le méthane pur a un pouvoir calorifique de 1009 Btu/pi³. Cette valeur est réduite à environ 900 Btu/pi³ si le gaz contient environ 10 % v/v d'azote et de dioxyde de carbone - le pouvoir calorifique de l'azote ou du dioxyde de carbone est nul. D'autre part, le pouvoir calorifique du gaz naturel pourrait dépasser celui du méthane en raison de la présence de dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé, qui ont des pouvoirs calorifiques plus élevés. Par exemple, le pouvoir calorifique de l'éthane est de 1 800 Btu/pi³ et le pouvoir calorifique d'un gaz produit est fonction des constituants présents dans le mélange. Dans le commerce du gaz naturel, une valeur calorifique de 1 million de Btu équivaut approximativement à 1000 pi³ de gaz naturel.

Pour une utilisation pétrochimique, le méthane doit être purifié et envoyé sur le site de production pétrochimique dans des conditions d'acceptabilité de manière à ne pas interférer (désactiver ou détruire) l'activité de tout catalyseur de procédé. Pour atteindre la condition d'acceptabilité, le méthane doit être le produit final du traitement par une série de procédés qui ont réussi à éliminer les contaminants qui sont présents dans le gaz brut (non traité). Ainsi, le traitement du gaz (appelé aussi épuration du gaz ou raffinage du gaz) consiste à séparer l'ensemble des divers dérivés et fluides hydrocarbonés du gaz naturel pur. Bien que souvent supposés être des dérivés d'hydrocarbures dans la nature, il existe également des composants des produits gazeux qui doivent être éliminés avant la libération des gaz dans l'atmosphère ou avant l'utilisation du gaz dans une autre partie de la raffinerie, c'est-à-dire comme combustible gazeux ou comme matière première de procédé.

Les procédés qui ont été développés pour accomplir la purification des gaz varient d'une simple opération de lavage à passage unique à des systèmes de recyclage complexes à plusieurs étapes. Dans de nombreux cas, les complexités du processus surviennent en raison de la nécessité de récupérer les matériaux utilisés pour éliminer les contaminants ou même de récupérer les contaminants sous leur forme originale ou modifiée. Outre la corrosion des équipements par les gaz acides la fuite dans l'atmosphère de gaz soufrés peut à terme conduire à la formation des constituants des pluies acides, à savoir les oxydes de soufre

(dioxyde de soufre (SO₂) et le trioxyde de soufre (SO₃)). De même, les gaz contenant de l'azote peuvent également conduire à des acides nitreux et nitrique (par la formation des oxydes NO_x, où x = 1 ou 2), qui sont les autres contributeurs majeurs aux pluies acides. Le rejet de dioxyde de carbone et de dérivés d'hydrocarbures en tant que constituants des effluents des raffineries peut également influencer le comportement et l'intégrité de la couche d'ozone.

Le traitement du gaz implique l'utilisation de plusieurs types de processus différents pour éliminer les contaminants des flux de gaz, mais il y a toujours un chevauchement entre les divers concepts de traitement. De plus, la terminologie utilisée pour le traitement du gaz peut souvent prêter à confusion et/ou induire en erreur en raison du chevauchement. Le traitement du gaz est nécessaire pour garantir que le gaz naturel préparé pour le transport (généralement par pipeline) et pour la vente doit être aussi propre et pur que les spécifications l'exigent. Ainsi, le gaz naturel, tel qu'il est utilisé par les consommateurs, est très différent du gaz naturel qui est amené des formations souterraines jusqu'à la tête de puits. De plus, bien que le gaz naturel produit à la tête de puits soit composé principalement de méthane, il n'est en aucun cas pur.

Les procédés qui ont été développés pour accomplir la purification du gaz varient d'une simple opération de type lavage à une seule étape à des systèmes de recyclage complexes à plusieurs étapes. Dans de nombreux cas, les complexités du processus surviennent en raison de la nécessité de récupérer les matériaux utilisés pour éliminer les contaminants ou même de récupérer les contaminants sous leur forme originale ou modifiée. De plus, le domaine d'application précis d'un procédé donné est difficile à définir et plusieurs facteurs doivent être pris en compte : avant la sélection du procédé :

- Les types de contaminants dans le gaz
- Les concentrations de contaminants dans le gaz
- Le degré d'élimination des contaminants souhaité
- La sélectivité d'élimination des gaz acides requise
- La température du gaz à traiter
- La pression du gaz à traiter
- Le volume de gaz à traiter
- La composition du gaz à traiter,
- Le rapport entre le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène dans la matière première du gaz
- L'opportunité de récupérer le soufre en raison de problèmes environnementaux ou des problèmes économiques.

II.2.1. Élimination des gaz acides

En plus de l'élimination de l'eau et des liquides de gaz naturel, l'une des parties les plus importantes du traitement du gaz implique l'élimination du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone, qui sont généralement appelés contaminants. Le gaz naturel de certains puits contient des quantités importantes de sulfure d'hydrogène et de dioxyde de carbone et est généralement appelé gaz acide. Le gaz acide est indésirable car les composés soufrés qu'il contient peuvent être extrêmement nocifs, voire mortels, à respirer et le gaz peut également être extrêmement corrosif. Le processus d'élimination du sulfure d'hydrogène du gaz acide est communément appelé adoucissement du gaz.

Il existe quatre procédés généraux utilisés pour le contrôle des émissions (souvent appelés dans un autre contexte plus spécifique comme la désulfuration des gaz de combustion) :

- L'adsorption physique dans laquelle un adsorbant solide est utilisé
- L'absorption physique dans laquelle un solvant d'absorption sélective est utilisé
- L'absorption chimique, consiste à utiliser un solvant d'absorption sélective
- L'oxydation catalytique et l'oxydation thermique

II.2.1.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel le gaz est concentré à la surface d'un solide ou d'un liquide pour éliminer les impuretés. Il faut souligner que l'absorption diffère de l'adsorption en ce que l'absorption n'est pas un phénomène de surface physico-chimique mais un processus dans lequel le gaz absorbé est finalement distribué dans tout l'absorbant (liquide). Le processus ne dépend que de la solubilité physique et peut inclure des réactions chimiques en phase liquide (chimisorption). Les milieux absorbants couramment utilisés sont l'eau, les solutions aqueuses d'amines, la soude caustique, le carbonate de sodium et les huiles hydrocarbonées non volatiles, selon le type de gaz à absorber.

D'autre part, l'adsorption est généralement une interaction gaz-solide dans laquelle un adsorbant tel que le charbon actif (l'adsorbant ou le milieu adsorbant) peut être régénéré lors de la désorption. La quantité de matière adsorbée est proportionnelle à la surface du solide et, par conséquent, les adsorbants sont généralement des solides granulaires avec une grande surface par unité de masse. Par la suite, le gaz capturé (adsorbé) peut être désorbé avec de l'air chaud ou de la vapeur soit pour la récupération, soit pour la destruction thermique. Les unités d'adsorption sont largement utilisées pour augmenter une faible concentration de gaz avant l'incinération à moins que la concentration de gaz ne soit très élevée dans le flux d'air d'admission et le processus est également utilisé pour réduire les odeurs problématiques (ou les odeurs nauséabondes) des gaz. Il existe plusieurs limitations à l'utilisation des systèmes d'adsorption, mais il est généralement vrai que la principale limitation est la nécessité de minimiser les particules et/ou la

condensation de liquides (par exemple, la vapeur d'eau) qui pourraient masquer la surface d'adsorption et réduire considérablement son efficacité.

Dans ces procédés, un solide avec une surface élevée est utilisé. Les tamis moléculaires (zéolithes) sont largement utilisés et sont capables d'adsorber de grandes quantités de gaz. En pratique, plus d'un lit d'adsorption est utilisé pour un fonctionnement continu. Un lit est utilisé tandis que l'autre est en cours de régénération. La régénération est accomplie en faisant passer du gaz combustible sec chaud à travers le lit. Les tamis moléculaires ne sont compétitifs que lorsque les quantités d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone sont faibles. Les tamis moléculaires sont également capables d'adsorber de l'eau en plus des gaz acides.

Des procédés commerciaux remarquables utilisés sont les procédés Selexol, Sulfinol et Rectisol. Dans ces procédés, aucune réaction chimique ne se produit entre le gaz acide et le solvant. Le solvant, ou absorbant, est un liquide qui absorbe sélectivement les gaz acides et laisse de côté les hydrocarbures. Dans le procédé Selexol, par exemple, le solvant est l'éther diméthylque de polyéthylène glycol. Le gaz naturel brut passe à contre-courant du solvant descendant. Lorsque le solvant devient saturé de gaz acides, la pression est réduite et le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone sont désorbés. Le solvant est ensuite recyclé vers la tour d'absorption.

II.2.1.2. Absorption

L'absorption se fait par dissolution (un phénomène physique) ou par réaction (un phénomène chimique). En plus des enjeux ou contraintes économiques, les solvants utilisés pour le traitement du gaz doivent avoir:

- Une forte capacité en gaz acide
- Une faible tendance à dissoudre l'hydrogène
- Une faible tendance à dissoudre les dérivés hydrocarbonés de bas poids moléculaire
- Une faible pression de vapeur aux températures de fonctionnement pour minimiser les pertes de solvant
- Une faible viscosité
- Une faible stabilité thermique
- Une absence de réactivité vis-à-vis des composants gazeux
- Une faible tendance à l'encrassement
- Une faible tendance à la corrosion
- Économiquement acceptable

Les procédés utilisant l'éthanolamine et le phosphate de potassium sont maintenant largement utilisés. Le procédé à l'éthanolamine, connu sous le nom de procédé Girbotol, élimine les gaz acides (sulfure d'hydrogène et dioxyde de carbone) des dérivés d'hydrocarbures liquides ainsi que des gaz naturels et des gaz de raffinerie. Le procédé Girbotol utilise une solution aqueuse d'éthanolamine ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) qui

réagit avec l'hydrogène sulfuré à basse température et libère de l'hydrogène sulfuré à haute température. La solution d'éthanolamine remplit une tour appelée absorbeur à travers laquelle le gaz acide est barboté. Le gaz purifié quitte le haut de la tour et la solution d'éthanolamine quitte le bas de la tour avec les gaz acides absorbés. La solution d'éthanolamine pénètre dans une tour de réactivation où la chaleur chasse les gaz acides de la solution. La solution d'éthanolamine, restaurée dans son état d'origine, quitte le bas de la tour de réactivation pour aller au sommet de la tour d'absorption, et des gaz acides sont libérés par le haut du réactivateur.

Le procédé utilisant le phosphate de potassium est connu sous le nom de désulfuration du phosphate, et il est utilisé de la même manière que le procédé Girbotol pour éliminer les gaz acides des dérivés d'hydrocarbures liquides ainsi que des flux gazeux. La solution de traitement est une solution aqueuse de phosphate de potassium (K_3PO_4), qui circule dans une tour d'absorption et une tour de réactivation de la même manière que l'éthanolamine circule dans le procédé Girbotol ; la solution est régénérée thermiquement.

II.2.1.3. Chimisorption

Les procédés d'absorption chimique se caractérisent par une grande capacité d'absorption de grandes quantités de gaz acides. Ils utilisent une solution d'une base relativement faible, telle que la monoéthanolamine (MEA). Le gaz acide forme une liaison faible avec la base qui peut être facilement régénérée. Les dérivés de mono- et diéthanolamine (DEA) sont fréquemment utilisés à cette fin. La concentration en amine se situe normalement entre 15 et 30 %. Le gaz naturel traverse la solution d'amine où se forment des sulfures, des carbonates et des bicarbonates. La diéthanolamine est un absorbant préféré en raison de son taux de corrosion plus faible, de son potentiel de perte d'amine plus faible, de ses besoins en services publics moins nombreux et de ses besoins de récupération minimaux. La diéthanolamine réagit également de manière réversible avec 75 % des sulfures de carbonyle (COS), tandis que la mono-réagit de manière irréversible avec 95 % du sulfure de carbonyle et forme un produit de dégradation qui doit être éliminé d'une manière écologiquement acceptable.

Le traitement du gaz pour éliminer les constituants acides du gaz (sulfure d'hydrogène et dioxyde de carbone) est le plus souvent réalisé par contact du gaz naturel avec une solution alcaline. Les solutions de traitement les plus couramment utilisées sont les solutions aqueuses d'éthanolamine ou de carbonates alcalins, bien qu'un nombre considérable d'autres agents de traitement aient été développés ces dernières années. La plupart de ces nouveaux agents de traitement reposent sur l'absorption physique et la réaction chimique. Lorsque seul le dioxyde de carbone doit être éliminé en grandes quantités ou lorsque seule une élimination partielle est nécessaire, une solution de carbonate chaude ou l'un des solvants physiques est le choix le plus économique.

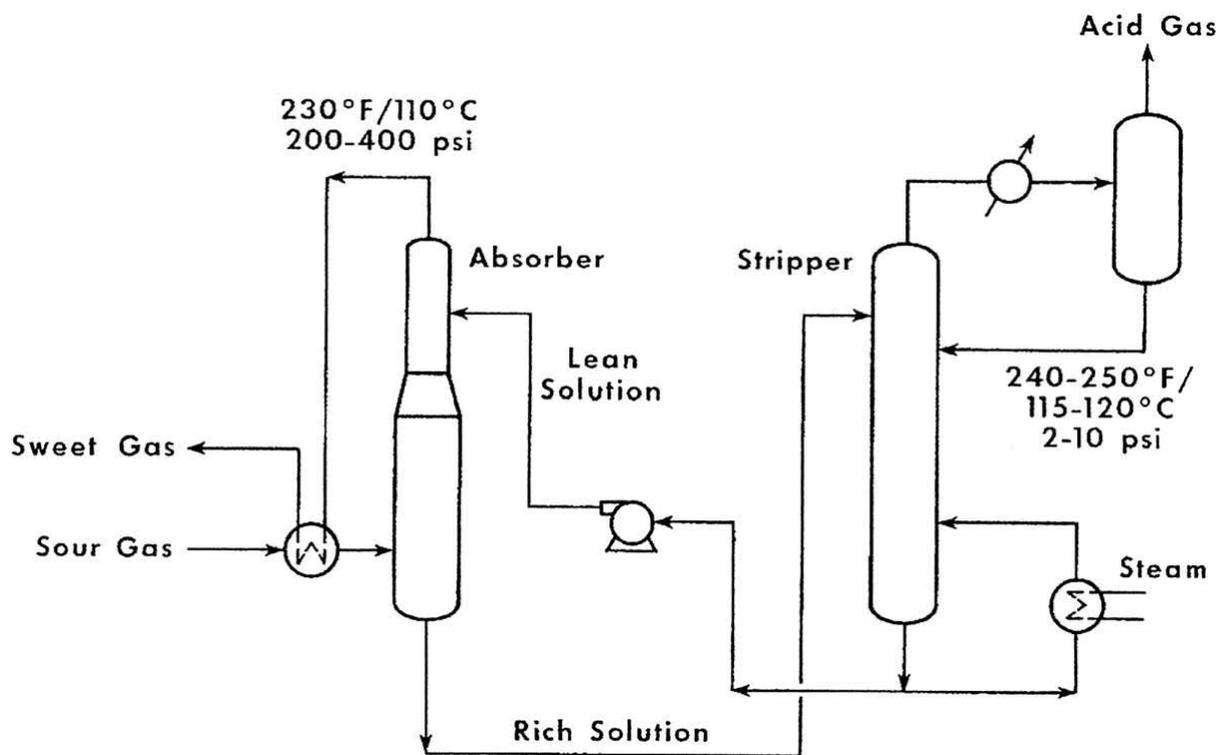


Figure II.3. Le procédé aux amines

Le procédé principal (Figure II.3.) d'adoucissement du gaz naturel acide utilise une solution d'amine (olamine) pour éliminer le sulfure d'hydrogène (procédé aux amines). Le gaz acide passe dans une tour qui contient la solution d'olamine. Deux solutions d'amines principales sont utilisées, la monoéthanolamine et la diéthanolamine. L'un ou l'autre de ces composés, sous forme liquide, absorbera les composés soufrés du gaz naturel lors de son passage. Le gaz effluent est pratiquement exempt de composés soufrés et perd ainsi son statut de gaz acide. À l'instar du procédé d'extraction des liquides du gaz naturel et de la déshydratation du glycol, la solution d'amine utilisée peut être régénérée pour être réutilisée. Bien que la plupart des adoucisseurs de gaz acides impliquent le processus d'absorption des amines, il est également possible d'utiliser des dessiccants solides comme l'éponge de fer pour éliminer le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone.

La diglycolamine (DGA) est un autre solvant aminé utilisé dans le procédé Econamine (Figures II.1. et II.2.). L'absorption des gaz acides se produit dans un absorbeur contenant une solution aqueuse de diglycolamine, et la solution riche chauffée (saturée en gaz acides) est pompée vers le régénérateur. Les solutions de diglycolamine sont caractérisées par des points de congélation bas, ce qui les rend adaptées à une utilisation dans les climats froids.

Le procédé d'élimination du sulfure d'hydrogène le plus connu est basé sur la réaction du sulfure d'hydrogène avec de l'oxyde de fer (souvent également appelé procédé à l'éponge de fer ou méthode de la boîte sèche) dans laquelle le gaz est passé à travers un lit de copeaux de bois imprégnés d'oxyde de fer.

Le procédé à l'oxyde de fer (qui a été mis en œuvre au XIXe siècle et également appelé procédé à l'éponge de fer) est le procédé par lots le plus ancien et toujours le plus largement utilisé pour adoucir le gaz naturel et les liquides de gaz naturel. Au cours du processus (Figure II.4.), le gaz acide descend à travers le lit. Dans le cas où une régénération continue doit être utilisée, une faible concentration d'air est ajoutée au gaz acide avant qu'il ne soit traité. Cet air sert à régénérer en continu l'oxyde de fer, qui a réagi avec le sulfure d'hydrogène, ce qui sert à prolonger la durée de vie d'une tour donnée mais sert probablement à diminuer la quantité totale de soufre qu'un poids de lit donné éliminera.

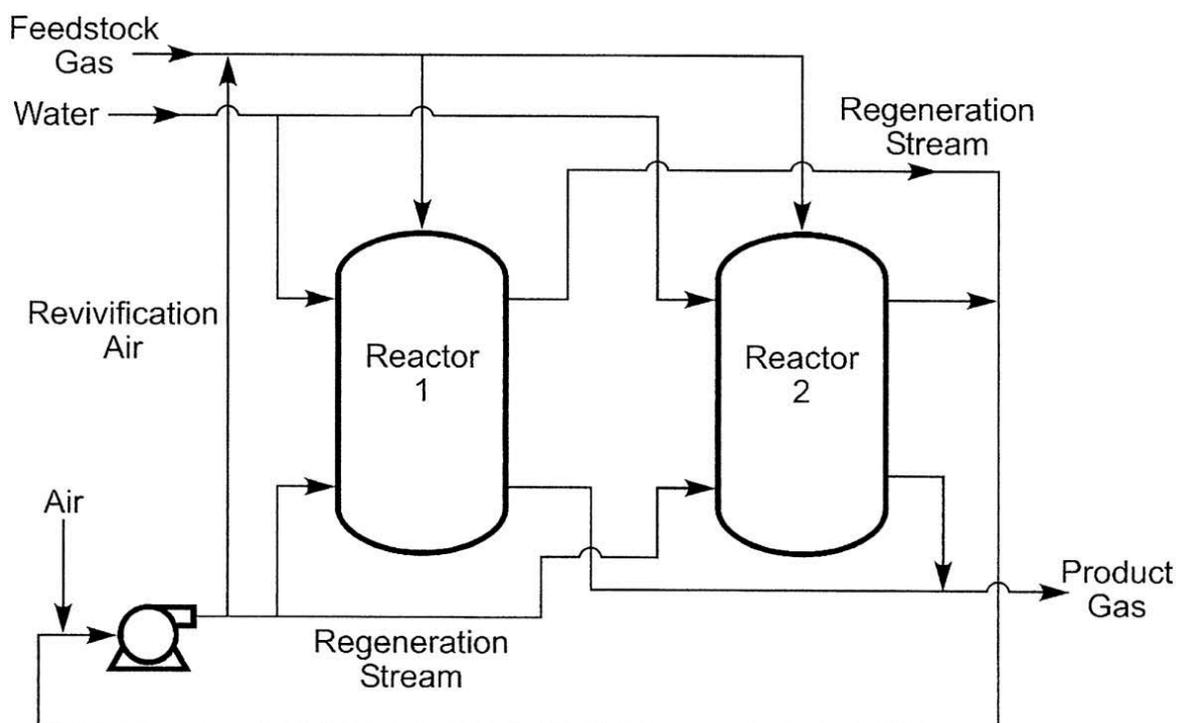


Figure II.4. Procédé à l'oxyde de fer.

Le procédé est généralement mieux appliqué aux gaz contenant des concentrations faibles à moyennes (300 ppm) de sulfure d'hydrogène ou de dérivés de mercaptan. Ce processus a tendance à être très sélectif et n'élimine normalement pas des quantités importantes de dioxyde de carbone. En conséquence, le courant de sulfure d'hydrogène provenant du procédé est généralement d'une pureté élevée. L'utilisation du procédé à l'oxyde de fer pour adoucir les gaz acides est basée sur l'adsorption des gaz acides à la surface de l'agent adoucissant solide suivie d'une réaction chimique de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) avec le sulfure d'hydrogène :



La réaction nécessite la présence d'eau légèrement alcaline et une température inférieure à 43 °C (110 °F) et l'alcalinité du lit (pH + 8 à 10) doit être vérifiée régulièrement, généralement quotidiennement. Le niveau de pH doit être maintenu par l'injection de soude caustique avec l'eau. Si le gaz ne contient pas suffisamment de vapeur d'eau, il peut être nécessaire d'injecter de l'eau dans le flux de gaz d'admission.

Le sulfure ferrique produit par la réaction du sulfure d'hydrogène avec l'oxyde ferrique peut être oxydé avec de l'air pour produire du soufre et régénérer l'oxyde ferrique :



L'étape de régénération est exothermique et l'air doit être introduit lentement afin que la chaleur de réaction puisse être dissipée. Si de l'air est introduit rapidement, la chaleur de réaction peut enflammer le lit. Une partie du soufre élémentaire produit dans l'étape de régénération reste dans le lit. Après plusieurs cycles, ce soufre formera un gâteau sur l'oxyde ferrique, diminuant la réactivité du lit. Typiquement, après dix cycles, le lit doit être retiré et un nouveau lit doit être introduit dans le vaisseau.

Le procédé à l'oxyde de fer est l'un des nombreux procédés à base d'oxyde métallique qui éliminent le sulfure d'hydrogène et les composés organiques du soufre (dérivés de mercaptan) des flux gazeux par des réactions avec l'adsorbant chimique à base solide. Ils sont généralement non régénérables, bien que certains soient partiellement régénérables, perdant leur activité à chaque cycle de régénération. La plupart des processus sont régis par la réaction d'un oxyde métallique avec du sulfure d'hydrogène pour former le sulfure métallique. Pour la régénération, l'oxyde métallique est mis à réagir avec de l'oxygène pour produire du soufre élémentaire et l'oxyde métallique régénéré. En plus de l'oxyde de fer, le principal oxyde métallique utilisé pour les procédés de sorption à sec est l'oxyde de zinc.

Dans le procédé à l'oxyde de zinc, les particules de support d'oxyde de zinc sont des cylindres extrudés de 3 à 4 mm de diamètre et de 4 à 8 mm de longueur et réagissent facilement avec l'hydrogène sulfuré :



À des températures élevées (205°C-370°C, 400°F-700°F), l'oxyde de zinc a une vitesse de réaction rapide, fournissant ainsi une zone de transfert de masse courte, résultant en une courte longueur de lit inutilisé et une efficacité améliorée.

L'élimination de plus grandes quantités de sulfure d'hydrogène des flux gazeux nécessite un procédé continu, tel que le procédé Ferrox ou le procédé Stretford. Le procédé Ferrox est basé sur la même chimie que le procédé à l'oxyde de fer, sauf qu'il est fluide et continu. Le procédé de Stretford utilise une solution contenant des sels de vanadium et de l'acide anthraquinone disulfonique.

La plupart des procédés d'élimination du sulfure d'hydrogène restituent le sulfure d'hydrogène inchangé, mais si la quantité impliquée ne justifie pas l'installation d'une usine de récupération de soufre (généralement une usine Claus), il est nécessaire de choisir un procédé qui produit directement du soufre élémentaire. Dans le procédé Beavon-Stretford, un réacteur d'hydrotraitement convertit le dioxyde de

soufre dans le gaz d'échappement en sulfure d'hydrogène qui est mis en contact avec une solution de Stretford (un mélange de sel de vanadium, d'acide anthraquinone disulfonique, de carbonate de sodium et d'hydroxyde de sodium) dans un absorbeur liquide-gaz. Le sulfure d'hydrogène réagit progressivement avec le carbonate de sodium et l'acide anthraquinone disulfonique pour produire du soufre élémentaire, le vanadium servant de catalyseur. La solution passe dans un réservoir où de l'oxygène est ajouté pour régénérer les réactifs. Un ou plusieurs réservoirs de mousse ou de boue sont utilisés pour écumer le soufre produit de la solution, qui est recirculé vers l'absorbeur.

II.2.1.4. Autres processus

Il existe une série de procédés alternatifs qui impliquent :

- L'utilisation de réactions chimiques pour éliminer les contaminants des flux gazeux
- Ou l'utilisation d'équipements spécialisés pour éliminer physiquement les contaminants des flux gazeux

Comme exemple de la première catégorie, c'est-à-dire l'utilisation de réactions chimiques pour éliminer les contaminants des flux gazeux, les solutions basiques fortes sont des solvants efficaces pour les gaz acides. Cependant, ces solutions ne sont normalement pas utilisées pour traiter de gros volumes de gaz naturel car les gaz acides forment des sels stables, qui ne se régénèrent pas facilement. Par exemple, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène réagissent avec de l'hydroxyde de sodium aqueux pour donner respectivement du carbonate de sodium et du sulfure de sodium.



Cependant, une solution caustique forte est utilisée pour éliminer les mercaptans des flux gazeux et liquides. Dans le procédé Merox, par exemple, un solvant caustique contenant un catalyseur tel que le cobalt, capable de convertir les mercaptans (RSH) en disulfures caustiques insolubles (RSSR), est utilisé pour les flux riches en mercaptans après élimination du H₂S. L'air est utilisé pour oxyder les mercaptans en disulfures. La solution caustique est ensuite recyclée pour la régénération. Le procédé Merox est principalement utilisé pour le traitement des flux de gaz de raffinerie.

En tant que l'un des principaux contaminants dans les alimentations en gaz naturel, le dioxyde de carbone doit être éliminé de manière optimale car il réduit le contenu énergétique du gaz et affecte le prix de vente du gaz naturel. De plus, il devient acide et corrosif en présence d'eau susceptible d'endommager la canalisation et le système d'équipement. En outre, lorsque la question du transport du gaz naturel à une très grande distance est une préoccupation, l'utilisation de pipelines sera trop coûteuse de sorte que le gaz naturel liquéfié (GNL), le gaz à l'état liquide et les produits chimiques sont considérés comme une option

alternative. Dans une usine de traitement de gaz naturel liquéfié, tout en refroidissant le gaz naturel à une température très basse, le CO₂ peut être gelé et bloquer les systèmes de canalisation et causer des problèmes de transport. Par conséquent, la présence de CO₂ dans le gaz naturel reste l'un des problèmes de séparation de gaz difficiles dans l'ingénierie des procédés pour les systèmes CO₂/CH₄. Par conséquent, l'élimination du CO₂ du gaz naturel par les procédés de purification est vitale pour une amélioration de la qualité du produit.

Le lavage à l'amine des émissions de gaz implique une réaction chimique de l'amine avec tout gaz acide avec libération d'une quantité appréciable de chaleur et il est nécessaire de compenser l'absorption de chaleur. Des dérivés aminés tels que l'éthanolamine (monoéthanolamine), la diéthanolamine, la triéthanolamine, la méthyl diéthanolamine (MDEA), la diisopropanolamine (DIPA) et la diglycolamine ont été utilisés dans des applications commerciales. La chimie du procédé aux amines (également appelé procédé à l'olamine) peut être représentée par des équations simples pour les faibles pressions partielles des gaz acides :



A haute pression partielle de gaz acide, les réactions conduiront à la formation d'autres produits :



La réaction est extrêmement rapide et l'absorption du sulfure d'hydrogène n'est limitée que par le transfert de masse (ce n'est pas le cas pour le dioxyde de carbone) et la réaction est également plus complexe que ces équations ne l'indiquent et peut conduire à une série de réactions secondaires indésirables et de sous-produits. La régénération de la solution d'amine (olamine) conduit à une désorption presque complète du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène. Une comparaison entre la monoéthanolamine, la diéthanolamine et la diisopropanolamine montre que la monoéthanolamine est la moins chère des trois olamines mais présente la chaleur de réaction et de corrosion la plus élevée. D'autre part, la diisopropanolamine est la plus chère des trois olamines mais présente la chaleur de réaction la plus faible avec une plus faible propension à la corrosion.

Le lavage au carbonate est un procédé alcalin doux (généralement l'alcalin est le carbonate de potassium, K₂CO₃) pour le traitement du gaz pour l'élimination des gaz acides (comme le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène) des flux gazeux et utilise le principe selon lequel le taux d'absorption du dioxyde de carbone par le carbonate de potassium augmente avec la température. Il a été démontré que le procédé fonctionne mieux près de la température de réversibilité des réactions :



Le procédé Fluor utilise du carbonate de propylène pour éliminer le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, le sulfure de carbone, l'eau et les dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (C_2^+) du gaz naturel.

Le lavage à l'eau, en termes de résultat, est presque analogue (mais souvent moins efficace) au lavage au carbonate de potassium, et il est également possible de réaliser l'étape de désorption par réduction de pression. L'absorption est purement physique et il y a aussi une absorption relativement élevée de dérivés hydrocarbonés, qui sont libérés en même temps que les gaz acides.

Dans les processus de conversion chimique, les contaminants dans les émissions de gaz sont convertis en composés qui ne sont pas répréhensibles ou qui peuvent être éliminés du flux plus facilement que les constituants d'origine. Par exemple, un certain nombre de procédés ont été développés pour éliminer le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de soufre des flux gazeux par absorption dans une solution alcaline.

L'oxydation catalytique est un processus de conversion chimique qui est principalement utilisé pour la destruction des composés organiques volatils et du monoxyde de carbone. Ces systèmes fonctionnent dans un régime de température de l'ordre de 205 °C à 595 °C (400 °F à 1 100 °F) en présence d'un catalyseur. En l'absence du catalyseur, le système nécessiterait une température de fonctionnement plus élevée. Les catalyseurs utilisés sont typiquement une combinaison de métaux nobles déposés sur une base céramique dans une variété de configurations (par exemple, en forme de nid d'abeilles) pour améliorer un bon contact de surface. Les systèmes catalytiques sont généralement classés sur la base de types de lits tels que lit fixe (ou lit garni) et lit fluidisé (lit fluidisé). Ces systèmes ont généralement des efficacités de destruction très élevées pour la plupart des composés organiques volatils, entraînant la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de quantités variables de chlorure d'hydrogène (à partir de dérivés d'hydrocarbures halogénés). La présence dans les émissions de produits chimiques tels que les métaux lourds, le phosphore, le soufre, le chlore et la plupart des halogènes dans le flux d'air entrant agit comme un poison pour le système et peut encrasser le catalyseur. Les systèmes d'oxydation thermique, sans l'utilisation de catalyseurs, impliquent également une conversion chimique (plus exactement, une destruction chimique) et fonctionnent à des températures supérieures à 815°C (1 500°F) ou 220 °C-610°C (395°F- 1 100°F) plus élevé que les systèmes catalytiques.

D'autres procédés incluent le procédé Alkazid pour l'élimination du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone en utilisant des solutions aqueuses concentrées d'acides aminés. Le procédé au carbonate de potassium à chaud diminue la teneur en acide du gaz naturel et du gaz de raffinerie de jusqu'à 50 % à aussi bas que 0,5 % et fonctionne dans une unité similaire à celle utilisée pour le traitement aux

amines. Le procédé Giammarco-Vetrocoke est utilisé pour l'élimination du sulfure d'hydrogène et/ou du dioxyde de carbone. Dans la section d'élimination de l'hydrogène sulfuré, le réactif est constitué de carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou de carbonate de potassium (K_2CO_3) ou d'un mélange des carbonates qui contient un mélange de dérivés d'arsénite et de dérivés d'arséniate ; la section d'élimination du dioxyde de carbone utilise une solution aqueuse chaude de carbonate alcalin activée par du trioxyde d'arsenic (As_2O_3) ou de l'acide sélénique (H_2SeO_3) ou de l'acide tellureux (H_2TeO_3). Un mot d'avertissement pourrait être ajouté au sujet des trois derniers produits chimiques qui sont toxiques et peuvent impliquer des protocoles d'élimination stricts liés à l'environnement.

Les tamis moléculaires sont hautement sélectifs pour l'élimination du sulfure d'hydrogène (ainsi que d'autres composés soufrés) des flux gazeux et pour une efficacité d'absorption continuellement élevée. Ils sont également un moyen efficace d'élimination de l'eau et offrent ainsi un procédé pour la déshydratation et la désulfuration simultanées du gaz. Le gaz qui a une teneur en eau excessivement élevée peut nécessiter une déshydratation en amont. Le processus de tamis moléculaire est similaire au processus d'oxyde de fer. La régénération du lit est obtenue en faisant passer du gaz propre chauffé sur le lit. Lorsque la température du lit augmente, il libère le sulfure d'hydrogène adsorbé dans le flux de gaz de régénération. Le gaz de régénération de l'effluent acide est envoyé vers une torchère et jusqu'à 2 % v/v du gaz contenu peut être perdu dans le processus de régénération. Une partie du gaz naturel peut également être perdue par adsorption de composants hydrocarbonés par le tamis.

Dans ce procédé, les composants hydrocarbonés insaturés, tels que les dérivés d'oléfines et les dérivés aromatiques, ont tendance à être fortement adsorbés par le tamis moléculaire. Les tamis moléculaires sont susceptibles d'être empoisonnés par des produits chimiques tels que les glycols et nécessitent des méthodes de nettoyage des gaz approfondies avant l'étape d'adsorption. En variante, le tamis peut se voir offrir un certain degré de protection par l'utilisation de lits de garde dans lesquels un catalyseur moins coûteux est placé dans le flux gazeux avant le contact du gaz avec le tamis, protégeant ainsi le catalyseur d'un empoisonnement. Ce concept est analogue à l'utilisation de lits de garde ou de catalyseurs d'attrition dans l'industrie pétrolière. D'autres procédés dignes de mention sont :

- Le procédé Selexol
- Le procédé Sulfinol
- Le procédé LOCAT
- Le procédé Sulferox

Le procédé Selexol utilise un mélange d'éther diméthylque de propylène glycol comme solvant. Il n'est pas toxique et son point d'ébullition n'est pas assez élevé pour la formulation d'amine. La sélectivité du solvant pour l'hydrogène sulfuré (H_2S) est beaucoup plus élevée que celle pour le dioxyde de carbone

(CO₂), il peut donc être utilisé pour éliminer sélectivement ces différents gaz acides, en minimisant la teneur en dioxyde de carbone dans le flux d'hydrogène sulfuré envoyé vers la récupération de soufre (SRU) et permettant la régénération du solvant pour la récupération du dioxyde de carbone par flashage économique. Dans le processus, un flux de gaz naturel est injecté dans le bas de la tour d'absorption fonctionnant à 1 000 psi. Le solvant riche est flashé dans un ballon flash (réacteur flash) à 200 psi où le méthane est flashé et recyclé vers l'absorbeur et rejoint le flux de gaz doux (à faible teneur en soufre ou sans soufre). Le solvant est ensuite flashé à pression atmosphérique et les gaz acides sont flashés. Le solvant est ensuite extrait par de la vapeur pour régénérer complètement le solvant, qui est recyclé vers l'absorbeur. Tous les dérivés d'hydrocarbures sont condensés et tous les gaz acides restants sont évacués du tambour du condenseur. Ce procédé est utilisé lorsque la pression partielle de gaz acide est élevée et qu'il n'y a pas de dérivés d'hydrocarbures lourds. La diisopropanolamine peut être ajoutée à ce solvant pour éliminer le dioxyde de carbone à un niveau approprié pour le transport par pipeline.

Le procédé Sulfinol utilise un solvant qui est un solvant composite, constitué d'un mélange de diisopropanolamine (30 à 45 % v/v) ou de MDEA, de sulfolane (dioxyde de tétrahydrothiophène) (40 à 60 % v/v) et d'eau (5 à 15% v/v). La charge en gaz acides du solvant Sulfinol est plus élevée et l'énergie nécessaire à sa régénération est inférieure à celles des solvants purement chimiques. Dans le même temps, il présente l'avantage par rapport aux solvants purement physiques que les spécifications sévères des produits peuvent être satisfaites plus facilement et que la co-absorption des dérivés d'hydrocarbures est relativement faible.

Les composés aromatiques, les dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé et le dioxyde de carbone sont solubles dans une moindre mesure. Le procédé est généralement utilisé lorsque le rapport soufre d'hydrogène/dioxyde de carbone est supérieur à 1:1 ou lorsque l'élimination du dioxyde de carbone n'est pas requise dans la même mesure que l'élimination du soufre d'hydrogène. Le procédé utilise un cycle d'absorption et de régénération de solvant conventionnel dans lequel les composants du gaz acide sont éliminés du gaz d'alimentation par contact à contre-courant avec un courant de solvant pauvre sous pression. Les impuretés absorbées sont ensuite éliminées du solvant riche par entraînement à la vapeur dans une colonne de régénération chauffée. Le solvant pauvre chaud est ensuite refroidi pour être réutilisé dans l'absorbeur. Une partie du refroidissement peut se faire par échange thermique avec le solvant riche pour une récupération partielle de l'énergie thermique. Le récupérateur de solvant est utilisé dans une petite installation auxiliaire pour récupérer les composants du solvant des produits à point d'ébullition plus élevé de la dégradation des alcanolamines ou d'autres impuretés solides ou à point d'ébullition élevé.

Le procédé LOCAT utilise une solution extrêmement diluée de chélates de fer. Une petite partie de l'agent chélatant est épuisée dans certaines réactions secondaires et est perdue avec le soufre précipité. Dans

ce processus, le gaz acide est mis en contact avec le réactif chélatant dans l'absorbeur et le H₂S réagit avec le fer dissous pour former du soufre élémentaire.



Le soufre est retiré du régénérateur pour centrifugation et fusion. L'application de chaleur n'est pas nécessaire en raison de la réaction exothermique. L'ion fer réduit est régénéré dans le régénérateur par soufflage d'air :



Dans le procédé Sulferox, les composés chélatants du fer sont au cœur du procédé. Sulferox est une technologie redox, tout comme le LOCAT ; cependant, dans ce cas, une solution de fer concentrée est utilisée pour oxyder le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire. Des agents chélatants sont utilisés pour augmenter la solubilité du fer dans la solution opératoire. En raison des concentrations élevées de fer dans la solution, la vitesse de circulation du liquide peut être maintenue faible et, par conséquent, l'équipement est petit. Comme dans le processus LOCAT, il y a deux réactions de base ; le premier a lieu dans l'absorbeur et le second a lieu dans le régénérateur, comme en réaction. La clé de la technologie Sulferox est le ligand utilisé dans le procédé qui permet au procédé d'utiliser des concentrations élevées de fer total (> 1 % w/w) dans le procédé, le gaz acide pénètre dans le contacteur, où le sulfure d'hydrogène est oxydé pour produire des éléments soufre. Le gaz traité et la solution Sulferox s'écoulent vers le séparateur, où le gaz doux sort par le haut et la solution est envoyée au régénérateur où le fer ferreux (Fe²⁺) est oxydé par l'air en fer ferrique (Fe³⁺) et la solution est régénérée et envoyée retour au contacteur. Le soufre se dépose dans le régénérateur et est acheminé du fond à la filtration, où le gâteau de soufre est produit. Au sommet du régénérateur, l'air vicié est libéré. Une solution d'appoint Sulferox est ajoutée pour remplacer la dégradation des ligands. La maîtrise de cette vitesse de dégradation et la purge des produits de dégradation assurent le bon fonctionnement du procédé.

À titre d'exemple de la deuxième catégorie, c'est-à-dire l'utilisation d'équipements spécialisés pour éliminer physiquement les contaminants des flux gazeux, l'élimination des particules (contrôle de la poussière) des flux gazeux est une nécessité absolue si le flux doit être purifié pour être utilisé comme matière première pour la production pétrochimique. Historiquement, le contrôle des particules a été l'une des principales préoccupations des industries, puisque l'émission de particules est facilement observée par le dépôt de cendres volantes et de suie ainsi que par la dégradation de la visibilité. Différents degrés de contrôle peuvent être obtenus en utilisant divers types d'équipement, mais la sélection de l'équipement de traitement, qui dépend de la caractérisation appropriée des particules émises par un processus spécifique, l'équipement approprié peut être sélectionné, dimensionné, installé et performances testées. Les classes générales de dispositifs de contrôle des particules sont classées comme suit :

- Collecteurs à cyclone
- Filtres en tissu
- Épurateurs humides

Les collecteurs à cyclone sont les plus courants de la classe des collecteurs inertiels et sont efficaces pour éliminer les fractions plus grossières de particules et fonctionnent en mettant en contact les particules dans le flux de gaz avec un liquide. En principe, les particules sont incorporées dans un bain liquide ou dans des particules liquides beaucoup plus grosses et donc plus facilement collectées. Dans le processus, le flux de gaz chargé de particules pénètre tangentiellement dans une section cylindrique supérieure et descend à travers une section conique. Les particules migrent par la force centrifuge générée en fournissant un chemin pour que le gaz porteur soit soumis à une rotation de type vortex. Les particules sont forcées contre la paroi et sont éliminées par un joint au sommet du cône inversé. Un vortex de sens inverse se déplace vers le haut à travers le cyclone et se décharge à travers une ouverture centrale supérieure. Les cyclones sont souvent utilisés comme collecteurs primaires en raison de leur efficacité relativement faible (50 % à 90 % est habituel).

Les filtres en tissu sont généralement conçus avec des sacs filtrants non jetables. Lorsque les émissions gazeuses (contenant de la poussière) traversent le média filtrant (généralement du coton, du polypropylène, de la fibre de verre ou du téflon), les particules sont collectées à la surface du sac sous forme de gâteau de poussière. Les filtres en tissu fonctionnent avec des rendements de collecte allant jusqu'à 99,9 %, bien que d'autres avantages soient évidents, mais plusieurs problèmes surviennent lors de l'utilisation d'un tel équipement.

Les épurateurs humides sont des dispositifs dans lesquels un liquide de pulvérisation à contre-courant est utilisé pour éliminer les particules d'un flux d'air. Les configurations de dispositifs comprennent des laveurs à plaques, des laveurs à lit garni, des laveurs à orifices, des laveurs à venturi et des tours de pulvérisation, individuellement ou en diverses combinaisons. Les épurateurs humides peuvent atteindre des rendements de collecte élevés au détriment des chutes de pression prohibitives. Le laveur à mousse est une modification d'un laveur humide dans lequel le gaz chargé de particules passe à travers un générateur de mousse, où le gaz et les particules sont enfermés par de petites bulles de mousse.

D'autres méthodes incluent l'utilisation d'épurateurs venturi à haute énergie ou d'épurateurs électrostatiques, où des particules ou des gouttelettes d'eau sont chargées et d'épurateurs à force de flux/condensation, où un gaz chaud et humide est mis en contact avec un liquide refroidi ou où de la vapeur est injectée dans un gaz saturé. Dans ce dernier laveur, le mouvement de la vapeur d'eau vers la surface de l'eau froide entraîne les particules avec lui (diffusiophorèse), tandis que la condensation de la vapeur d'eau sur les particules fait augmenter la taille des particules, facilitant ainsi la collecte des fines particules.

Les précipitateurs électrostatiques fonctionnent sur le principe de conférer une charge électrique aux particules dans le flux d'air entrant, qui sont ensuite collectées sur une plaque de charge opposée à travers un champ à haute tension. Les particules de haute résistivité créent le plus de difficultés de collecte. Des agents de conditionnement tels que le trioxyde de soufre (SO₃) ont été utilisés pour réduire la résistivité. Les paramètres importants incluent la conception des électrodes, l'espacement des plaques de collecte, la minimisation de la canalisation de l'air et les techniques de frappe des électrodes de collecte (utilisées pour déloger les particules). Les techniques à l'étude comprennent l'utilisation d'une énergie d'impulsion à haute tension pour améliorer la charge des particules, l'ionisation par faisceau d'électrons et un large espacement des plaques. Les précipitateurs électriques sont capables d'un rendement supérieur à 99 % dans des conditions optimales, mais les performances sont encore difficiles à prévoir dans de nouvelles situations.

II.2.2. Récupération des dérivés d'hydrocarbures condensables

Les dérivés d'hydrocarbures qui ont un poids moléculaire plus élevé que le méthane qui sont présents dans les gaz naturels sont des matières premières précieuses et des combustibles importants. Ils peuvent être récupérés par extraction d'huile pauvre. La première étape de ce schéma consiste à refroidir le gaz traité par échange avec du propane liquide. Le gaz refroidi est ensuite lavé avec un liquide hydrocarboné froid, qui dissout la plupart des hydrocarbures condensables. Le gaz non condensé est du gaz naturel sec et se compose principalement de méthane avec de petites quantités d'éthane et de dérivés d'hydrocarbures plus lourds. Les dérivés d'hydrocarbures condensés ou liquides de gaz naturel sont extraits du solvant riche, qui est recyclé. Le gaz naturel sec peut alors être utilisé soit comme combustible, soit comme matière première chimique. Une autre façon de récupérer les liquides de gaz naturel consiste à utiliser le refroidissement cryogénique (refroidissement à des températures très basses de l'ordre de -100°C à -115°C (-150°F à -175°F)), qui est obtenu principalement en abaissant les températures en dessous du point de rosée.

Pour éviter la formation d'hydrates, le gaz naturel peut être traité avec des glycols, qui dissolvent efficacement l'eau. L'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol (DEG) et le triéthylène glycol (TEG) sont des solvants typiques pour l'élimination de l'eau. Le triéthylène glycol est préférable dans les procédés en phase vapeur en raison de sa faible pression de vapeur, ce qui entraîne moins de pertes de glycol. L'unité d'absorption de triéthylène glycol contient généralement 6 à 12 plateaux à capsules pour accomplir l'absorption d'eau. Cependant, plusieurs étapes de contact peuvent être nécessaires pour atteindre des points de rosée inférieurs à -40°F. Les calculs pour déterminer le nombre de plateaux ou de pieds d'emballage, la concentration de glycol requise ou le taux de circulation du glycol nécessitent des données d'équilibre vapeur-liquide. La prédiction de l'interaction entre le triéthylène glycol et la vapeur d'eau dans le gaz naturel sur une large plage permet de concevoir des applications à point de rosée ultra bas.

Une alternative à l'utilisation de plateaux à capsules est la détente adiabatique du gaz d'admission. Le gaz d'admission est d'abord traité pour éliminer l'eau et les gaz acides, puis refroidi par échange de chaleur et réfrigération. Un refroidissement supplémentaire du gaz est effectué par des turbodétendeurs et le gaz est envoyé vers un déméthaniseur pour séparer le méthane des dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (souvent appelés liquides de gaz naturel, LGN). Une meilleure récupération des dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé pourrait être obtenue grâce à de meilleures stratégies de contrôle et à l'utilisation de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

Les processus de séparation par membrane sont très polyvalents et sont conçus pour traiter une large gamme de matières premières et offrent une solution simple pour l'élimination et la récupération des dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (liquides de gaz naturel) du gaz naturel. Le procédé de séparation est basé sur des membranes à haut flux qui imprègnent sélectivement les dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (par rapport au méthane) et sont récupérées sous forme liquide après recompression et condensation. Le flux résiduel de la membrane est partiellement appauvri en dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé, et est ensuite envoyé au flux de gaz de vente. Les membranes de perméation aux gaz sont généralement réalisées avec des polymères vitreux qui présentent une bonne sélectivité mais, pour être efficace, la membrane doit être très perméable vis-à-vis du procédé de séparation.

II.2.2.1. Extraction

Il existe deux techniques principales pour éliminer les liquides de gaz naturel du flux de gaz naturel : la méthode d'absorption et le procédé d'expansion cryogénique. Dans le processus, un turbodétendeur est utilisé pour produire la réfrigération nécessaire et des températures très basses et une récupération élevée des composants légers, tels que l'éthane et le propane, peuvent être atteintes. Le gaz naturel est d'abord déshydraté à l'aide d'un tamis moléculaire suivi d'un refroidissement du flux sec (Figure II.5.). Le liquide séparé contenant la plupart des fractions lourdes est ensuite déméthanisé et les gaz froids sont détendus à travers une turbine qui produit le refroidissement souhaité pour le procédé. La sortie du détendeur est un flux diphasique qui alimente le haut de la colonne de déméthanisation. Celui-ci sert de séparateur dans lequel :

- Le liquide est utilisé comme reflux de la colonne et les vapeurs du séparateur combinées aux vapeurs strippées dans le déméthaniseur sont échangées avec le gaz d'alimentation
- Le gaz chauffé, qui est partiellement recomprimé par le compresseur détendeur, est ensuite recomprimé à la pression de distribution souhaitée dans un compresseur séparé.

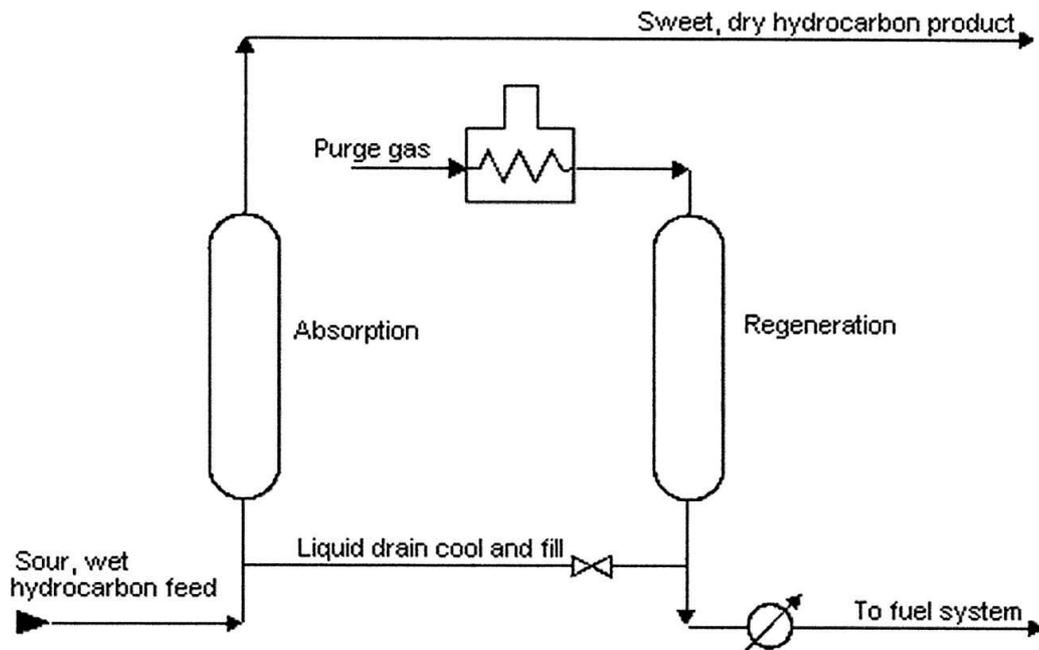


Figure II.5. Séchage à l'aide d'un tamis moléculaire.

L'extraction de liquides de gaz naturel du flux de gaz naturel produit à la fois un gaz naturel plus propre et plus pur, ainsi que les précieux dérivés d'hydrocarbures qui sont les liquides de gaz naturel eux-mêmes. Ce processus permet la récupération d'environ 90 à 95 % v/v de l'éthane à l'origine dans le flux de gaz. De plus, la turbine de détente est capable de convertir une partie de l'énergie libérée lorsque le flux de gaz naturel est détendu en recomprimant l'effluent gazeux de méthane, économisant ainsi les coûts énergétiques associés à l'extraction d'éthane.

II.2.2.2. Absorption

La méthode d'absorption de récupération de poids moléculaire élevé des dérivés d'hydrocarbures est très similaire à l'utilisation de l'absorption pour la déshydratation. La principale différence est que, dans l'absorption des liquides du gaz naturel, l'huile absorbante est utilisée par opposition au glycol. Cette huile absorbante a une affinité pour les liquides du gaz naturel de la même manière que le glycol a une affinité pour l'eau. Avant que le pétrole n'ait capté des liquides de gaz naturel, il est appelé huile d'absorption pauvre.

Le processus d'absorption d'huile implique le contact à contre-courant de l'huile pauvre (ou épurée) avec le gaz humide entrant avec les conditions de température et de pression programmées pour maximiser la dissolution des composants liquéfiables dans l'huile. L'huile d'absorption riche (parfois appelée huile grasse), contenant des liquides de gaz naturel, sort de la tour d'absorption par le bas. C'est maintenant un mélange d'huile d'absorption, de propane, de butanes, de pentanes et d'autres dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé. L'huile riche est introduite dans des alambics à huile pauvre, où le mélange est chauffé à une température supérieure au point d'ébullition des liquides du gaz naturel mais inférieure à celle

de l'huile. Ce procédé permet de récupérer environ 75 % v/v des isomères de butane et 85 à 90 % v/v des isomères de pentane et des constituants à point d'ébullition plus élevé du flux de gaz naturel.

Le processus d'absorption de base est sujet à des modifications qui améliorent l'efficacité du processus et même pour cibler l'extraction de liquides de gaz naturel spécifiques. Dans la méthode d'absorption d'huile réfrigérée, où l'huile pauvre est refroidie par réfrigération, la récupération du propane peut être de l'ordre de 90 %+ v/v et environ 40 % v/v de l'éthane peuvent être extraits du flux de gaz naturel. L'extraction des autres dérivés d'hydrocarbures du gaz naturel à point d'ébullition plus élevé est généralement quasi-quantitative à l'aide de ce procédé.

Le procédé AET pour la récupération du gaz de pétrole liquéfié utilise une absorption non cryogénique pour récupérer l'éthane, le propane et les constituants à point d'ébullition plus élevé des flux de gaz naturel. Les gaz absorbés dans le solvant riche du bas de la colonne d'absorption sont fractionnés dans la colonne régénérateur de solvant qui sépare les gaz (en tant que fraction de tête) et le solvant pauvre (en tant que fraction de fond). Après récupération de chaleur, le solvant pauvre est pré-saturé en gaz de tête absorbants. Le solvant refroidi s'écoule en tête de la colonne d'absorption. Les gaz séparés sont envoyés au stockage.

II.2.2.3. Fractionnement

Les procédés de fractionnement sont très similaires aux procédés classés comme procédés d'élimination des liquides mais apparaissent souvent plus spécifiques en termes d'objectifs ; d'où la nécessité de placer les processus de fractionnement dans une catégorie distincte. Les processus de fractionnement sont les processus qui sont utilisés :

- Pour éliminer d'abord le flux de produit le plus important
- Ou pour éliminer toutes les fractions légères indésirables des produits liquides à point d'ébullition plus élevé

Dans la pratique générale du traitement du gaz naturel, la première unité est un dé-éthaniseur suivi d'un dépropaniseur puis d'un débutaniseur et enfin d'un fractionneur de butane. Ainsi, chaque colonne peut fonctionner à une pression de plus en plus basse, permettant ainsi aux différents flux gazeux de s'écouler de colonne en colonne grâce au gradient de pression, sans nécessairement recourir à des pompes.

La purification des gaz d'hydrocarbures par l'un de ces procédés est une partie importante des opérations de raffinage, en particulier en ce qui concerne la production de gaz de pétrole liquéfié. Il s'agit en fait d'un mélange de propane et de butane, qui est un combustible domestique important, ainsi qu'une matière intermédiaire dans la fabrication de produits pétrochimiques. La présence d'éthane dans le gaz de pétrole liquéfié doit être évitée en raison de l'incapacité de cet hydrocarbure plus léger à se liquéfier sous

pression à température ambiante et de sa tendance à enregistrer des pressions anormalement élevées dans les conteneurs de gaz de pétrole liquéfié. D'autre part, la présence de pentane dans le gaz de pétrole liquéfié doit également être évitée, car cet hydrocarbure particulier (un liquide aux températures et pressions ambiantes) peut se séparer à l'état liquide dans les conduites de gaz.

En règle générale, les liquides de gaz naturel sont fractionnés pour produire trois flux distincts :

- Un flux riche en éthane, qui est utilisé pour produire de l'éthylène
- Le gaz de pétrole liquéfié, qui est un mélange propane-butane qui est principalement utilisé comme carburant ou comme matière première chimique et qui évolue en une matière première importante pour la production d'oléfines
- L'essence naturelle est principalement constituée de dérivés d'hydrocarbures C_{5+} qui sont ajoutés à l'essence pour augmenter sa pression de vapeur qui évolue également en une matière première importante pour la production d'oléfines.

Les liquides du gaz naturel peuvent contenir des quantités importantes de cyclohexane, un précurseur du nylon. La récupération du cyclohexane à partir de liquides de gaz naturel par distillation conventionnelle est difficile et peu économique car des isomères d'heptane (C_7H_{16}) sont également présents, qui bout à des températures presque identiques à celles du cyclohexane - un procédé de distillation extractive est préféré pour la récupération du cyclohexane.

Ainsi, après séparation des liquides de gaz naturel du flux de gaz naturel, ils doivent être séparés (fractionnés) en leurs constituants individuels avant la vente. Le processus de fractionnement (qui est basé sur les différents points d'ébullition des dérivés d'hydrocarbures qui constituent les liquides du gaz naturel) se déroule par étapes, chaque étape impliquant la séparation des dérivés d'hydrocarbures en tant que produits individuels. Le processus commence par l'élimination des dérivés d'hydrocarbures à bas point d'ébullition de la charge d'alimentation. Les fractionneurs particuliers sont utilisés dans l'ordre suivant :

- Le déséthaniseur, qui est utilisé pour séparer l'éthane du courant de liquides de gaz naturel
- Le dépropaniseur, qui est utilisé pour séparer le propane du flux dé-éthanisé
- Le débutaniseur, qui est utilisé pour séparer les isomères de butane, laissant les isomères de pentane et les dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé dans le courant
- Le séparateur de butane ou le désisobutaniseur, qui est utilisé pour séparer le n-butane et l'isobutane.

Après la récupération des liquides de gaz naturel, le gaz naturel sec sans soufre (méthane) peut être liquéfié pour être transporté par camions-citernes cryogéniques. Un traitement supplémentaire peut être nécessaire pour réduire la vapeur d'eau en dessous de 10 ppm et le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène à moins de 100 et 50 ppm, respectivement. Deux méthodes sont généralement utilisées pour liquéfier le gaz naturel : le cycle détenteur et la réfrigération mécanique. Dans le cycle de détente, une

partie du gaz est détendu d'une pression de transmission élevée à une pression plus basse. Cela abaisse la température du gaz. Par échange de chaleur, le gaz froid refroidit le gaz entrant, qui de la même manière refroidit davantage de gaz entrant jusqu'à ce que la température de liquéfaction du méthane soit atteinte.

Dans la réfrigération mécanique, un réfrigérant à plusieurs composants composé d'azote, de méthane, d'éthane et de propane est utilisé à travers un cycle en cascade. Lorsque ces liquides s'évaporent, la chaleur requise est obtenue à partir du gaz naturel, qui perd de l'énergie/température jusqu'à ce qu'il se liquéfie. Les gaz réfrigérants sont recomprimés et recyclés.

II.2.2.4. Enrichissement

Le produit de gaz naturel introduit dans un système de production pétrochimique doit répondre à des mesures de qualité spécifiques afin que le réseau de canalisations fonctionne correctement. Par conséquent, le gaz naturel produit à la tête de puits, qui dans la plupart des cas contient des contaminants et des liquides de gaz naturel, doit être traité, c'est-à-dire nettoyé, avant de pouvoir être livré en toute sécurité aux pipelines haute pression et longue distance qui transportent le produit vers le public consommateur. Le gaz naturel qui ne se situe pas dans certaines densités, pressions, plage de teneur en Btu ou niveaux de teneur en eau entraînera des problèmes de fonctionnement, une détérioration du pipeline ou peut même provoquer une rupture du pipeline. Ainsi, le but de l'enrichissement est de produire du gaz naturel pour la vente et du pétrole de réservoir enrichi. L'huile de réservoir contient plus d'hydrocarbures liquides légers que le pétrole naturel, et le gaz résiduel est plus sec (plus pauvre, c'est-à-dire qu'il contient moins de dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé). Par conséquent, le concept du procédé est essentiellement la séparation des hydrocarbures liquides du méthane pour produire un gaz sec et pauvre.

Le gaz naturel reçu et transporté doit (surtout aux États-Unis et dans de nombreux autres pays) répondre aux normes de qualité spécifiées par pipeline. Ces normes de qualité varient d'un pipeline à l'autre et sont généralement en fonction :

- De la conception du réseau de pipelines,
- De la conception de tout pipeline d'interconnexion en aval
- Des exigences du client

En général, ces normes spécifient que le gaz naturel doit :

- Être dans une plage de teneur en Btu spécifique, généralement $1035 \text{ Btu ft}^3 \pm 50 \text{ Btu ft}^3$,
- Être livré à un niveau de température de point de rosée d'hydrocarbure spécifié pour empêcher tout gaz liquide vaporisé dans le mélange provenant de la condensation à la pression du pipeline,
- Ne contient pas plus que des traces d'éléments tels que le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de carbone, l'azote, la vapeur d'eau et l'oxygène,

- Être exempt de particules solides et d'eau liquide qui pourraient être préjudiciable au pipeline ou à son équipement d'exploitation auxiliaire. L'équipement de traitement du gaz, que ce soit sur le terrain ou au stade du traitement/usines de traitement, garantit que ces spécifications peuvent être respectées.

Dans la plupart des cas, les installations de traitement extraient les contaminants et les dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé du flux gazeux mais, dans certains cas, les transformateurs de gaz mélangent des dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé dans le flux gazeux afin de le ramener à des niveaux de Btu acceptables. Par exemple, dans certaines régions, si le gaz produit (y compris le méthane de houille (CBM)) ne répond pas (est inférieur) aux exigences en Btu de l'exploitant du pipeline, auquel cas un mélange de gaz naturel à plus forte teneur en Btu ou d'un mélange propane-air est injecté pour enrichir la teneur en chaleur (valeur en Btu) avant la livraison au pipeline. Dans d'autres cas, comme dans les installations d'importation de gaz naturel liquéfié où la teneur en chaleur du gaz regazéifié peut être trop élevée pour la réception par pipeline, de l'azote vaporisé peut être injecté dans le flux de gaz naturel pour abaisser sa teneur en Btu.

En bref, et parce qu'il est parfois combiné avec du gaz naturel à base de pétrole à des fins de traitement, le méthane de houille est le terme générique donné au méthane contenu dans le charbon et libéré ou produit lorsque la pression de l'eau dans le charbon enfoui est réduite par pompage à partir de trous de surface verticaux ou inclinés vers la surface horizontale. Le méthane de houille thermogénique se forme principalement au cours du processus de houillage au cours duquel la matière organique est lentement transformée en charbon en augmentant la température et la pression à mesure que la matière organique est enfouie de plus en plus profondément par des dépôts supplémentaires de matière organique et inorganique sur de longues périodes de temps géologique. D'un autre côté, le méthane de houille biogénique à un stade avancé est formé par des processus bactériens relativement récents (impliquant des bactéries naturelles associées à la recharge météorique en eau à l'affleurement ou à la sous-culture) peuvent dominer la génération de méthane de houille. La quantité de méthane stockée dans le charbon est étroitement liée au rang et à la profondeur du charbon, plus le rang du charbon est élevé et plus le filon de charbon est actuellement enfoui profondément (ce qui provoque une pression sur le charbon), plus sa capacité à produire et à retenir du méthane est grande. Le gaz dérivé du charbon est généralement pur et nécessite peu ou pas de traitement car il est uniquement du méthane et non mélangé à des dérivés d'hydrocarbures plus lourds, comme l'éthane, qui est souvent présent dans le gaz naturel conventionnel.

Le nombre d'étapes et le type de techniques utilisées dans le processus de création de gaz naturel de qualité pipelinière dépendent le plus souvent de la source et de la composition du flux de production de la tête de puits. Parmi les différentes étapes du traitement du gaz figurent :

- La séparation gaz-huile,

- L'élimination de l'eau,
- L'élimination des liquides,
- L'élimination de l'azote,
- L'élimination des gaz acides
- Le fractionnement.

Dans de nombreux cas, la décompression à la tête de puits provoquera une séparation naturelle du gaz du pétrole (à l'aide d'un réservoir fermé conventionnel, où la gravité sépare les dérivés d'hydrocarbures gazeux du pétrole plus lourd). Dans certains cas, cependant, un procédé de séparation gaz-huile en plusieurs étapes est nécessaire pour séparer le flux de gaz du pétrole brut. Ces séparateurs de gazole sont généralement des enveloppes cylindriques fermées, montées horizontalement avec des entrées à une extrémité, une sortie en haut pour l'évacuation du gaz et une sortie en bas pour l'évacuation de l'huile. La séparation est réalisée en chauffant et en refroidissant alternativement (par compression) le flux d'écoulement à travers plusieurs étapes.

II.2.3. Élimination de l'eau

L'eau est une impureté courante dans les flux de gaz, et l'élimination de l'eau est nécessaire pour empêcher la condensation de l'eau et la formation de glace ou la formation d'hydrates de gaz. Les hydrates de gaz sont des composés blancs solides formés à partir d'une réaction physico-chimique entre des dérivés d'hydrocarbures et de l'eau sous les hautes pressions et les basses températures utilisées pour transporter le gaz naturel par pipeline. Les hydrates réduisent l'efficacité du pipeline.

L'eau en phase liquide provoque des problèmes de corrosion ou d'érosion dans les canalisations et les équipements, en particulier lorsque du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène sont présents dans le gaz. La méthode la plus simple d'élimination de l'eau (réfrigération ou séparation cryogénique) consiste à refroidir le gaz à une température au moins égale ou (de préférence) inférieure au point de rosée (Figure II.6).

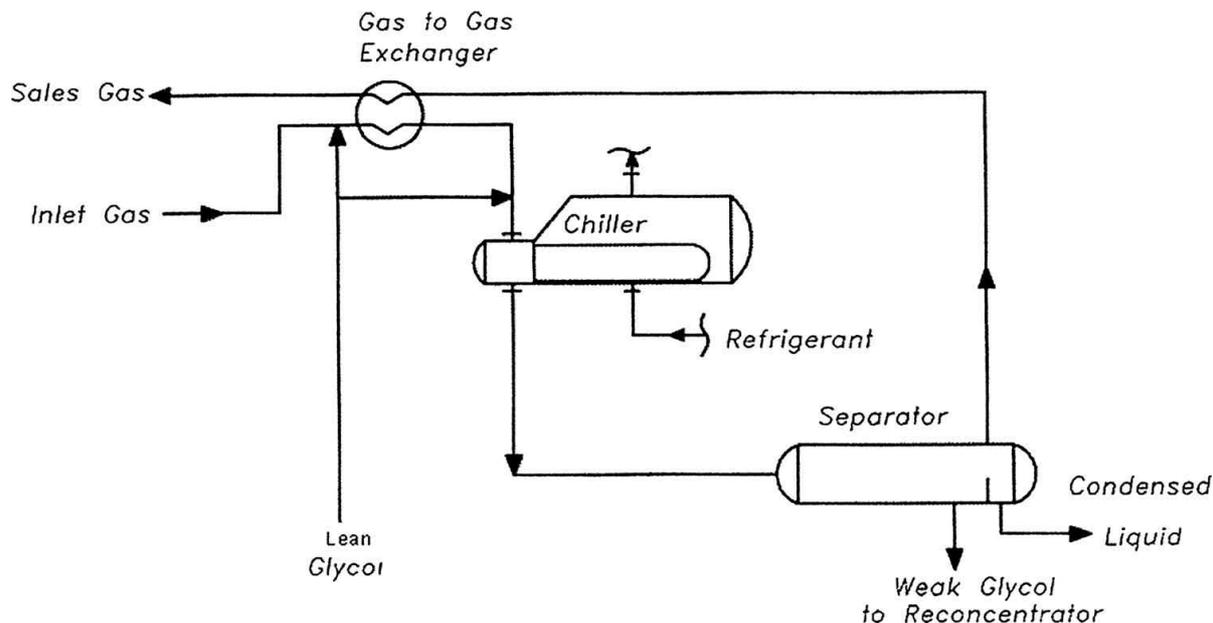


Figure II.6. Le processus de réfrigération au glycol.

En plus de séparer le pétrole et certains condensats du flux de gaz humide, il est nécessaire d'éliminer la majeure partie de l'eau associée. La majeure partie de l'eau libre liquide associée au gaz naturel extrait est éliminée par de simples méthodes de séparation à la tête de puits ou à proximité. Cependant, l'élimination de la vapeur d'eau qui existe en solution dans le gaz naturel nécessite un traitement plus complexe. Ce traitement consiste à déshydrater le gaz naturel, ce qui implique généralement l'un des deux processus suivants : soit l'absorption, soit l'adsorption.

L'humidité peut être éliminée des gaz d'hydrocarbures en même temps que le sulfure d'hydrogène est éliminé. L'élimination de l'humidité est nécessaire pour éviter d'endommager les catalyseurs anhydres et pour empêcher la formation d'hydrates d'hydrocarbures (par exemple, $C_3H_8 \cdot 18H_2O$) à basse température. Un procédé de déshydratation et de désulfuration largement utilisé est le procédé à la glycolamine, dans lequel la solution de traitement est un mélange d'éthanolamine et d'une grande quantité de glycol. Le mélange circule à travers un absorbeur et un réactivateur de la même manière que l'éthanolamine circule dans le procédé Girbotol. Le glycol absorbe l'humidité du gaz d'hydrocarbures remontant l'absorbeur ; l'éthanolamine absorbe le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone. Le gaz traité quitte le haut de l'absorbeur ; le mélange éthanolamine-glycol usé pénètre dans la tour de réactivation, où la chaleur chasse les gaz acides et l'eau absorbés.

L'absorption se produit lorsque la vapeur d'eau est extraite par un agent déshydratant. L'adsorption se produit lorsque la vapeur d'eau est condensée et collectée à la surface. Dans la majorité des cas, le refroidissement seul est insuffisant et, pour la plupart, peu pratique pour une utilisation sur le terrain. D'autres options d'élimination de l'eau plus pratiques utilisent (a) des liquides hygroscopiques (par exemple, diéthylène glycol ou triéthylène glycol) et (b) des adsorbants ou dessiccants solides (par exemple, alumine,

gel de silice et tamis moléculaires). L'éthylène glycol peut être directement injecté dans le flux de gaz dans les installations de réfrigération.

II.2.3.1. Absorption

Un exemple de déshydratation par absorption est connu sous le nom de déshydratation du glycol, l'agent principal de ce processus est le diéthylène glycol qui a une affinité chimique pour l'eau. La déshydratation du glycol consiste à utiliser une solution d'un glycol tel que le diéthylène glycol ou le triéthylène glycol, qui est mis en contact avec le flux de gaz humide dans un contacteur. En pratique, les systèmes d'absorption récupèrent 90 à 99 % en volume de méthane qui serait autrement brûlé dans l'atmosphère.

Dans le processus, un déshydrateur à dessiccation liquide sert à absorber la vapeur d'eau du flux de gaz. La solution de glycol absorbe l'eau du gaz humide et, une fois absorbées, les particules de glycol deviennent plus lourdes et coulent au fond du contacteur où elles sont éliminées. Le gaz naturel sec est ensuite transporté hors du déshydrateur. La solution de glycol, contenant toute l'eau extraite du gaz naturel, est recyclée dans une chaudière spécialisée conçue pour vaporiser uniquement l'eau de la solution. La différence de point d'ébullition entre l'eau (100°C, 212°F) et le glycol (204°C, 400°F) facilite l'élimination de l'eau de la solution de glycol.

En plus d'absorber l'eau du flux de gaz humide, la solution de glycol transporte parfois avec elle de petites quantités de méthane et d'autres composés trouvés dans le gaz humide. Afin de réduire la quantité de méthane et d'autres composés qui seraient autrement perdus, des séparateurs-condenseurs à réservoir flash sont utilisés pour éliminer ces composés avant que la solution de glycol n'atteigne la chaudière. Le séparateur flash tank consiste en un dispositif qui réduit la pression du flux de solution de glycol, permettant au méthane et aux autres dérivés d'hydrocarbures de se vaporiser (flash). La solution de glycol se dirige ensuite vers la chaudière, qui peut également être équipée de condenseurs refroidis à l'air ou à l'eau, qui servent à capturer les composés organiques restants qui pourraient rester dans la solution de glycol. La régénération (stripping) du glycol est limitée par la température : le diéthylène glycol et le triéthylène glycol se décomposent à ou même avant leurs points d'ébullition respectifs. Des techniques telles que le stripping du triéthylène glycol chaud avec un gaz sec (par exemple, des vapeurs d'hydrocarbures lourds, le procédé Drizo) ou la distillation sous vide sont recommandées.

Un autre procédé d'absorption, le procédé Rectisol, est un procédé physique d'élimination des gaz acides utilisant un solvant organique (généralement du méthanol) à des températures inférieures à zéro, et caractéristique des procédés physiques d'élimination des gaz acides, il peut purifier le gaz de synthèse jusqu'à 0,1 ppm de soufre total, y compris le sulfure d'hydrogène (H₂S) et le sulfure de carbone (COS) et le dioxyde de carbone (CO₂) dans la plage des ppm. Le processus utilise du méthanol comme solvant de lavage et l'unité de lavage fonctionne dans des conditions favorables à des températures inférieures à 0°C

(32°F). Pour abaisser la température du gaz d'alimentation, celui-ci est refroidi à contre-courant des flux de produits froids, avant d'entrer dans la tour d'absorption.

Au niveau de la tour d'absorption, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène (avec le sulfure de carbone) sont éliminés. En utilisant un flash intermédiaire, les produits co-absorbés tels que l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont récupérés, augmentant ainsi le taux de récupération du produit. Pour réduire la demande d'énergie requise pour le compresseur de dioxyde de carbone, le dioxyde de carbone produit est récupéré en deux étapes de pression différentes (moyenne pression et basse pression). Le dioxyde de carbone produit est essentiellement sans soufre (sans H₂S, sans COS) et sans eau. Les produits de dioxyde de carbone peuvent être utilisés pour la récupération assistée du pétrole (EOR) et/ou la séquestration ou comme dioxyde de carbone pur pour d'autres procédés.

II.2.3.2. Adsorbants solides

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel le gaz est concentré à la surface d'un solide ou d'un liquide pour éliminer les impuretés. Il faut souligner que l'adsorption diffère de l'absorption en ce que l'absorption n'est pas un phénomène de surface physico-chimique mais un processus dans lequel le gaz absorbé est finalement distribué dans tout l'absorbant (liquide). La déshydratation à l'aide d'un adsorbant solide ou d'un déshydratant solide est la principale forme de déshydratation du gaz naturel par adsorption et consiste généralement en deux ou plusieurs tours d'adsorption, qui sont remplies d'un déshydratant solide. Les déshydratants typiques comprennent l'alumine activée ou un matériau de gel de silice granulaire. Le gaz naturel humide traverse ces tours, de haut en bas. Lorsque le gaz humide passe autour des particules de matière déshydratante, l'eau est retenue à la surface de ces particules déshydratantes. En traversant tout le lit de dessiccation, presque toute l'eau est adsorbée sur le matériau dessiccatif, laissant le gaz sec sortir par le bas de la tour. Il existe plusieurs dessiccateurs solides qui possèdent la caractéristique physique d'adsorber l'eau du gaz naturel. Ces déshydratants sont généralement utilisés dans des systèmes de déshydratation et d'un équipement de régénération associé.

Les tamis moléculaires (une classe d'aluminosilicates qui produisent les points de rosée de l'eau les plus bas et qui peuvent être utilisés pour adoucir simultanément des gaz et des liquides secs) sont couramment utilisés dans les déshydrateurs avant les usines conçues pour récupérer l'éthane et d'autres liquides de gaz naturel. Ces usines fonctionnent à des températures très froides et nécessitent un gaz d'alimentation très sec pour éviter la formation d'hydrates. La déshydratation jusqu'à -100°C (-148°F) de point de rosée est possible avec des tamis moléculaires. Des points de rosée de l'eau inférieurs à -100°C (-148°F) peuvent être atteints avec une conception spéciale et des paramètres de fonctionnement définitifs.

Les tamis moléculaires sont couramment utilisés pour adsorber sélectivement l'eau et les composés soufrés des flux d'hydrocarbures légers tels que le gaz de pétrole liquéfié, le propane, le butane, le pentane,

les dérivés d'oléfines légères et la charge d'alkylation. Les composés soufrés qui peuvent être éliminés sont le sulfure d'hydrogène, les dérivés de mercaptan, les dérivés de sulfure et les dérivés de disulfure. Dans le procédé, la charge contenant du soufre est passée à travers un lit de tamis à température ambiante. La pression de fonctionnement doit être suffisamment élevée pour maintenir la charge en phase liquide. L'opération est cyclique en ce sens que l'étape d'adsorption est arrêtée à un instant prédéterminé avant que la percée du soufre ne se produise. Le soufre et l'eau sont éliminés des tamis par purge avec du gaz combustible à une température de 205°C à 315°C (400°F à 600°F).

Les déshydrateurs à adsorbant solide sont généralement plus efficaces que les déshydrateurs à absorption liquide (par exemple, déshydrateurs au glycol) et sont généralement installés comme un type de système chevauchant le long des pipelines de gaz naturel. Ces types de systèmes de déshydratation sont les mieux adaptés aux gros volumes de gaz sous très haute pression, et sont donc généralement situés sur une canalisation en aval d'une station de compression. Deux tours ou plus sont nécessaires en raison du fait qu'après une certaine période d'utilisation, le dessiccateur dans une tour particulière devient saturé d'eau. Pour régénérer et recycler le dessiccant, un réchauffeur à haute température est utilisé pour chauffer le gaz à une température très élevée et le passage du flux de gaz chauffé à travers un lit de dessiccatif saturé vaporise l'eau dans la tour de dessiccation, la laissant sèche et permettant une déshydratation supplémentaire du gaz naturel.

Bien que les traitements adsorbants à deux lits soient devenus plus courants (alors qu'un lit retire l'eau du gaz, l'autre subit un chauffage et un refroidissement alternés), à l'occasion, un système à trois lits est utilisé : un lit adsorbe, l'autre est chauffé, et l'un est en train d'être refroidi. Un avantage supplémentaire du système à trois lits est la conversion facile d'un système à deux lits afin que le troisième lit puisse être maintenu ou remplacé, assurant ainsi la continuité des opérations et réduisant le risque d'un arrêt coûteux de l'usine.

Le gel de silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3) ont de bonnes capacités d'adsorption d'eau (jusqu'à 8 % en poids). La bauxite (alumine brute, Al_2O_3) adsorbe jusqu'à 6 % en poids d'eau, et les tamis moléculaires adsorbent jusqu'à 15 % en poids d'eau. La silice est généralement choisie pour la déshydratation du gaz acide en raison de sa haute tolérance au sulfure d'hydrogène et pour protéger les lits de tamis moléculaires du colmatage par le soufre. Les lits de garde d'alumine servent de protecteurs par l'action d'attrition et peuvent être appelés réacteurs d'attrition contenant un catalyseur d'attrition pouvant être placé devant les tamis moléculaires pour éliminer les composés soufrés. Les réacteurs à flux descendant sont couramment utilisés pour les processus d'adsorption, avec une régénération à flux ascendant de l'adsorbant et un refroidissement utilisant un flux de gaz dans le même sens que le flux d'adsorption.

Les unités de dessiccants solides coûtent généralement plus cher à acheter et à exploiter que les unités de glycol. Par conséquent, leur utilisation est généralement limitée aux applications telles que les gaz ayant une teneur élevée de sulfure d'hydrogène, des exigences de point de rosée à très basses, le contrôle simultané de l'eau et des points de rosée d'hydrocarbures. Dans les procédés où des températures cryogéniques sont rencontrées, la déshydratation de dessiccance solide est généralement préférée sur une injection de méthanol conventionnelle afin d'empêcher la formation d'hydrate et de la glace.

II.2.4. Élimination de l'azote

L'azote peut souvent se trouver en quantité suffisante dans le gaz naturel et, par conséquent, abaisser le pouvoir calorifique du gaz. Ainsi, plusieurs usines d'élimination de l'azote du gaz naturel ont été construites, mais il faut reconnaître que l'élimination de l'azote nécessite la liquéfaction et le fractionnement de l'ensemble du flux de gaz, ce qui peut affecter l'économie du procédé. Dans certains cas, le gaz naturel contenant de l'azote est mélangé à un gaz ayant un pouvoir calorifique supérieur et vendu à un prix réduit en fonction de la valeur thermique (Btu/pi³).

Pour les flux de gaz à haut débit, un processus cryogénique est typique et implique l'utilisation de la volatilité différente du méthane (Eb -161,6°C/-258,9°F) et de l'azote (Eb. -195,7°C/-320,3°F) pour réaliser la séparation. Dans le processus, un système de colonnes de compression et de distillation réduit considérablement la température du mélange gazeux à un point où le méthane est liquéfié et l'azote ne l'est pas. D'autre part, pour de plus petits volumes de gaz, un système utilisant l'adsorption modulée en pression (PSA) est une méthode de séparation plus typique. Dans la méthode d'adsorption modulée en pression, le méthane et l'azote peuvent être séparés en utilisant un adsorbant avec une taille d'ouverture très proche du diamètre moléculaire de la plus grande espèce (le méthane) qui permet à l'azote de diffuser à travers l'adsorbant. Il en résulte un flux de gaz naturel purifié qui convient aux spécifications des pipelines. L'adsorbant peut alors être régénéré, laissant un courant d'azote très pur. La méthode d'adsorption modulée en pression est une méthode flexible pour le rejet d'azote, appliquée aux petits et grands débits.

II.2.5. Processus Claus

Le procédé Claus n'est pas tant un procédé d'épuration des gaz qu'un procédé d'élimination du sulfure d'hydrogène, un gaz toxique qui provient du gaz naturel ainsi que lors du traitement du pétrole brut comme dans les procédés de cokéfaction, de craquage catalytique, d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. La combustion de sulfure d'hydrogène en tant que composant de gaz combustible ou de gaz de torche est exclue par des considérations de sécurité et d'environnement, car l'un des produits de combustion est le dioxyde de soufre hautement toxique (SO₂), qui est également toxique. Comme décrit ci-dessus, le sulfure

d'hydrogène est typiquement éliminé des flux de gaz de fractions légères de la raffinerie par un procédé à l'olamine, après quoi l'application de chaleur régénère l'olamine et forme un flux de gaz acide. Suite à cela, le courant de gaz acide est traité pour convertir le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire et en eau. Le procédé de conversion utilisé dans la plupart des raffineries modernes est le procédé Claus ou une variante de celui-ci.

Le procédé Claus (Figure II.7.) implique la combustion d'environ un tiers du sulfure d'hydrogène en dioxyde de soufre, puis réaction du dioxyde de soufre avec le sulfure d'hydrogène restant en présence d'un lit fixe d'alumine activée, catalyseur au cobalt molybdène entraînant la formation de soufre élémentaire :



Différentes configurations de flux de processus sont utilisées pour obtenir le bon rapport sulfure d'hydrogène/dioxyde de soufre dans les réacteurs de conversion.

Dans une configuration à flux divisé, un tiers du flux de gaz acide est complètement brûlé et les produits de combustion sont ensuite combinés avec le gaz acide non brûlé en amont des réacteurs de conversion. Dans une configuration à passage unique, le flux de gaz acide est partiellement brûlé en fournissant seulement suffisamment d'oxygène dans la chambre de combustion pour brûler un tiers du gaz acide.

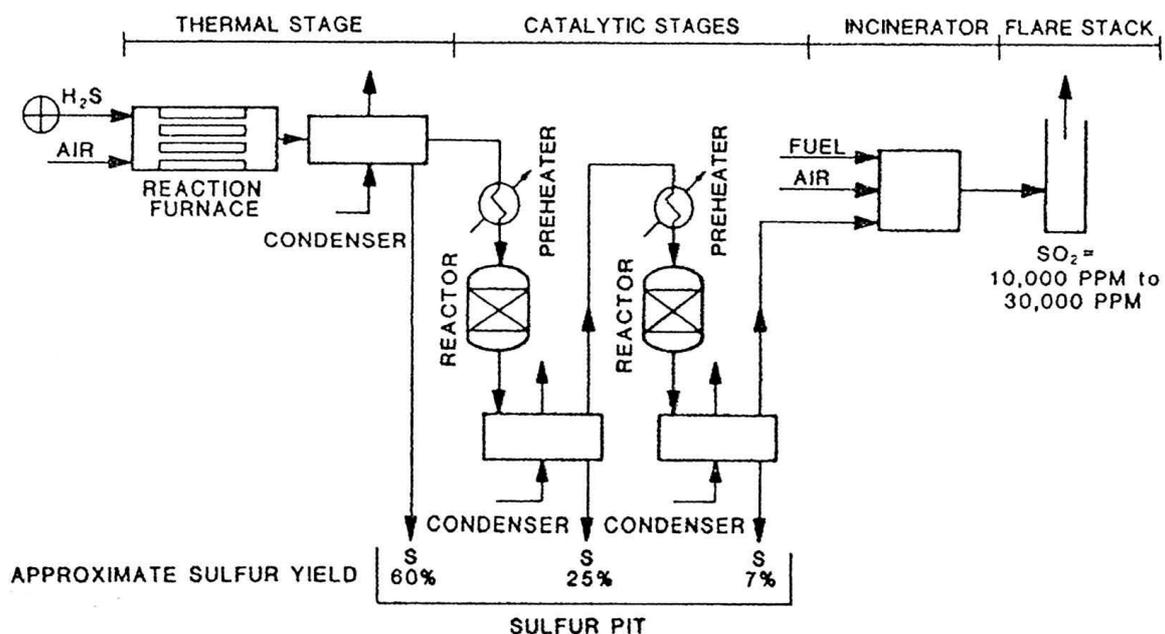


Figure II.7. Processus Claus.

Deux ou trois réacteurs de conversion peuvent être nécessaires selon le niveau de conversion de sulfure d'hydrogène requis. Chaque étape supplémentaire fournit progressivement moins de conversion que l'étape précédente. Dans l'ensemble, une conversion de 96 à 97 % v/v du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire est réalisable dans un procédé Claus. Si cela est insuffisant pour répondre aux réglementations sur la qualité de l'air, un traitement de gaz résiduaire de procédé Claus est utilisé pour éliminer essentiellement la totalité du sulfure d'hydrogène restant dans le gaz résiduaire de l'unité Claus. Le traitement des gaz résiduaires peut utiliser une solution brevetée pour absorber le sulfure d'hydrogène suivie d'une conversion en soufre élémentaire (Tableau II.3.).

Tableau II.3. Exemples de procédés de traitement des gaz résiduaires

Unité	Fonction
Lavage caustique	Un incinérateur convertit les traces de composés soufrés dans les gaz d'échappement en dioxyde de soufre qui est mis en contact avec une substance caustique qui est envoyée au système de traitement des eaux usées.
Polyéthylène glycol	Le gaz d'échappement de l'unité Claus est mis en contact avec cette solution pour générer un produit de soufre élémentaire ; contrairement au procédé Beavon Stretford, aucun réacteur d'hydrogénation n'est utilisé pour convertir le dioxyde de soufre en sulfure d'hydrogène.
Sélecox	Un réacteur d'hydrogénation convertit le dioxyde de soufre dans le gaz d'échappement en sulfure d'hydrogène ; un catalyseur solide dans un réacteur à lit fixe convertit le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire qui est récupéré pour la vente.
Sulfite/Bisulfite	Après les réacteurs Claus, un incinérateur convertit les traces de composés soufrés en dioxyde de soufre qui est ensuite mis en contact avec une solution de sulfite dans un absorbeur, où le dioxyde de soufre réagit avec le sulfite pour produire une solution de bisulfite ; le gaz est alors émis vers la cheminée ; le bisulfite est régénéré et le dioxyde de soufre libéré est envoyé aux unités Claus pour récupération.

L'unité SCOT (Shell Claus Off-gas Treating) est un type d'unité de gaz résiduaire le plus courant et utilise un réacteur d'hydrotraitement suivi d'un lavage aux amines pour récupérer et recycler le soufre, sous forme d'hydrogène, vers l'unité Claus. Dans le procédé, le gaz résiduaire (contenant du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de soufre) est mis en contact avec de l'hydrogène et réduit dans un réacteur d'hydrotraitement pour former du sulfure d'hydrogène et de l'eau.

Le catalyseur est typiquement du cobalt/molybdène sur alumine. Le gaz est ensuite refroidi dans un entrepreneur en eau. Le gaz contenant du sulfure d'hydrogène pénètre dans un absorbeur d'amine qui est typiquement dans un système séparé des autres systèmes d'amine de la raffinerie. L'objectif de la ségrégation est double :

- Le traitement des gaz résiduels utilise fréquemment une amine différente de celle du reste de l'usine
- Le gaz résiduel est fréquemment plus propre que le gaz combustible de la raffinerie (en ce qui concerne les contaminants) et la ségrégation des systèmes réduit les besoins de maintenance de l'unité SCOT.

Les amines choisies pour être utilisées dans le système de gaz résiduels ont tendance à être plus sélectives pour le sulfure d'hydrogène et ne sont pas affectées par les niveaux élevés de dioxyde de carbone dans les gaz d'échappement.

Tableau II.4. Processus d'élimination/récupération du soufre

Hydrosulfure de sodium	Le gaz combustible contenant du sulfure d'hydrogène est mis en contact avec de l'hydroxyde de sodium dans une absorption colonne. Le liquide résultant est le produit de l'hydrosulfure de sodium (NaHS).
Chélate de fer	Le gaz combustible contenant du sulfure d'hydrogène est mis en contact avec un catalyseur de chélate de fer dissous en solution ; le sulfure d'hydrogène est converti en soufre élémentaire, qui est récupéré.
Stretford	Similaire au chélate de fer, sauf que la solution de Stretford est utilisée à la place de la solution de chélate de fer.
Thiosulfate d'ammonium	Dans ce processus, le sulfure d'hydrogène est mis en contact avec l'air pour former du dioxyde de soufre, qui est mis en contact avec de l'ammoniac dans une série de colonnes d'absorption pour produire du thiosulfate d'ammonium pour la vente hors site.
Hypérior	Le gaz combustible est mis en contact sur un catalyseur solide pour former du soufre élémentaire; le soufre est collecté et vendu. Le catalyseur est composé de fer et d'acide naphthoquinone sulfonique.
Sulfatreat	Le matériau Sulfatreat est une poudre solide granulaire noire ; le sulfure d'hydrogène forme une liaison chimique avec le solide ; lorsque le lit atteint sa capacité maximale, les solides Sulfatreat sont éliminés et remplacés par du matériau frais. Le soufre n'est pas récupéré.
Hysulf	L'hydrogène sulfuré est mis en contact avec une quinone liquide dans un

solvant organique tel que la n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), formant du soufre ; le soufre est éliminé et la quinone réagit à son état d'origine, produisant de l'hydrogène gazeux.

Le réacteur d'hydrotraitement convertit le dioxyde de soufre dans le gaz d'échappement en sulfure d'hydrogène qui est ensuite mis en contact avec une solution de Stretford (un mélange d'un sel de vanadium, d'acide anthraquinone disulfonique, de carbonate de sodium et d'hydroxyde de sodium) dans un absorbeur liquide-gaz. Le sulfure d'hydrogène réagit progressivement avec le carbonate de sodium et l'acide anthraquinone sulfonique pour produire du soufre élémentaire, le vanadium servant de catalyseur. La solution passe dans un réservoir où de l'oxygène est ajouté pour régénérer les réactifs. Un ou plusieurs réservoirs de mousse ou de boue sont utilisés pour écumer le soufre produit de la solution, qui est recirculé vers l'absorbeur. Les autres procédés de traitement des gaz résiduels comprennent :

- L'épuration caustique
- Le traitement au polyéthylène glycol
- Le procédé Selectox
- Un traitement des gaz résiduels au sulfite/bisulfite

Un procédé d'élimination du soufre (Tableau II.4.) doit être très précis, car le gaz naturel ne contient qu'une faible quantité de composés soufrés qu'il faut réduire de plusieurs ordres de grandeur. La plupart des consommateurs de gaz naturel ont besoin de moins de 4 ppm dans le gaz, une caractéristique du gaz naturel qui contient du sulfure d'hydrogène est la présence de dioxyde de carbone (généralement dans la plage de 1 à 4 % v/v). Dans les cas où le gaz naturel ne contient pas d'hydrogène sulfuré, il peut également y avoir un manque relatif de dioxyde de carbone.

III. FLUX DE PÉTROLE

Dans un sens très général, le raffinage du pétrole brut remonte à plus de 5 000 ans, à l'époque où les matériaux asphaltiques et les huiles étaient isolés des zones où des infiltrations naturelles se produisaient et le bitume résultant était envoyé à des fins de construction. Tout traitement de l'asphalte (comme le durcissement à l'air avant utilisation) ou de l'huile (comme permettre aux composants plus volatils de s'échapper avant l'utilisation dans les lampes) peut être considéré comme un raffinage selon la définition générale du raffinage. Cependant, le raffinage du pétrole brut tel qu'il est pratiqué aujourd'hui est une science très récente et de nombreuses innovations ont évolué au cours du 20^e siècle.

En bref, le raffinage du pétrole brut est la séparation du pétrole brut en fractions et le traitement ultérieur de ces fractions pour produire des produits commercialisables (Figure II.8.). En fait, une raffinerie

est essentiellement un ensemble d'usines de fabrication, dont le nombre varie selon la variété des produits fabriqués. Cependant, en plus du schéma simplifié d'une raffinerie, la raffinerie (pour les besoins présents) peut en fait être considérée comme deux raffineries :

- Une section pour les charges d'alimentation à faible viscosité
- Une section pour les charges d'alimentation à haute viscosité

De cette manière, les processus peuvent être sélectionnés et les produits fabriqués pour donner une opération équilibrée dans laquelle l'huile de charge de raffinerie est convertie en une variété de produits dans des quantités qui sont en accord avec la demande pour chacun. Par exemple, la fabrication de produits à partir de la partie à bas point d'ébullition du pétrole brut produit automatiquement une certaine quantité de composants à haut point d'ébullition en utilisant la distillation et divers procédés thermiques. Si ce dernier ne peut pas être vendu comme, disons, du fioul lourd, ces produits s'accumuleront jusqu'à ce que les installations de stockage des raffineries soient pleines. Pour éviter qu'une telle situation ne se produise, la raffinerie doit être flexible et pouvoir modifier ses opérations selon les besoins. Cela signifie généralement que davantage de processus sont nécessaires pour raffiner les matières premières plus lourdes :

- Des procédés thermiques pour transformer un excès de fioul lourd en plus d'essence avec du coke comme produit résiduel
- Ou un procédé de distillation sous vide pour séparer la charge d'alimentation visqueuse en huiles lubrifiantes et en asphalte.

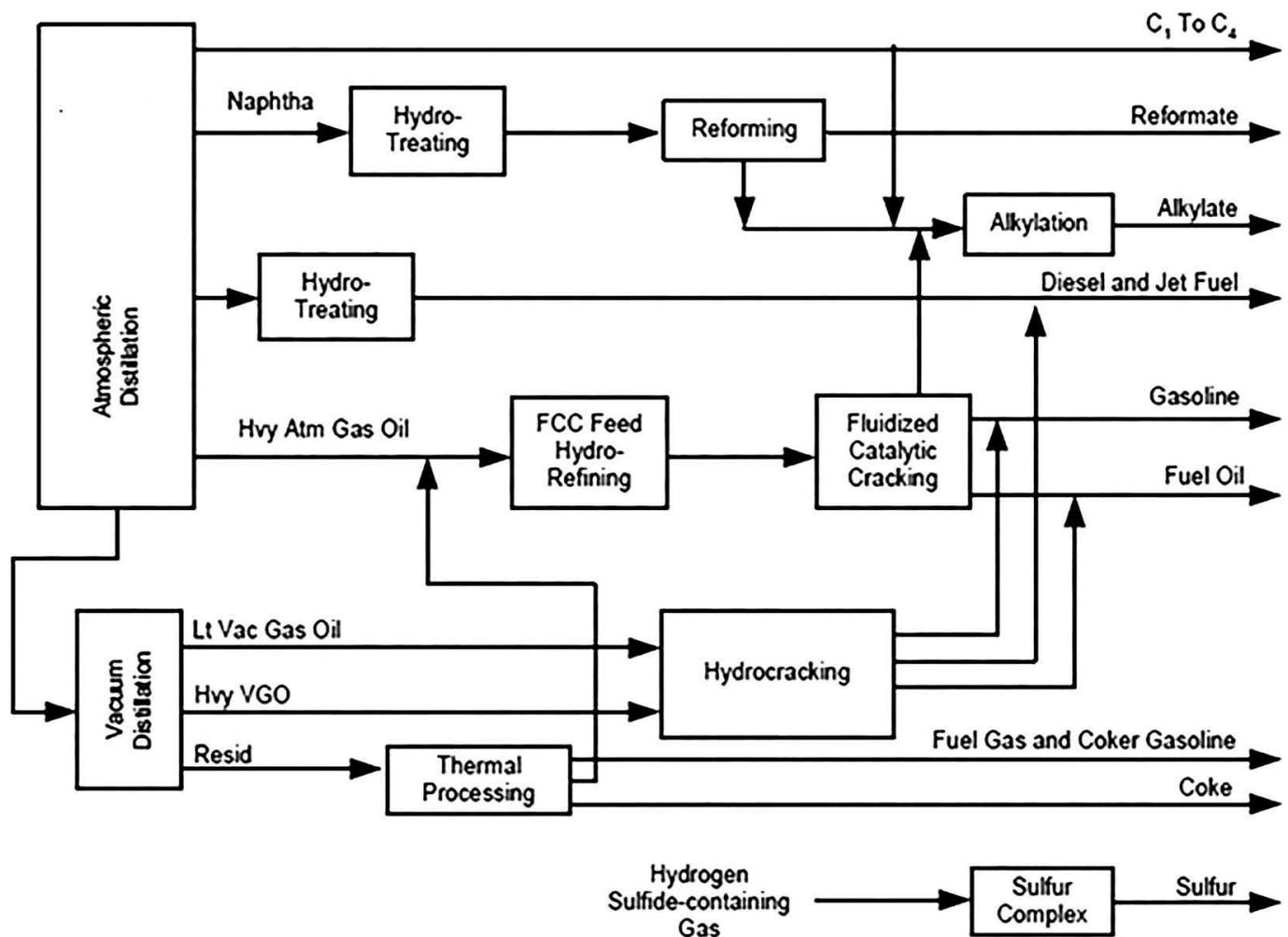


Figure II.8. Diagramme schématique d'une raffinerie de conversion montrant le placement relatif des diverses unités.

Convertir le pétrole brut en produits souhaités d'une manière économiquement faisable et écologiquement acceptable. Les procédés de raffinage du pétrole brut sont généralement divisés en trois catégories :

- Les procédés de séparation, dont la distillation est le meilleur exemple ;
- Les procédés de conversion, dont la cokéfaction et le craquage catalytique sont des exemples typiques ;
- Les procédés de finition, dont l'hydrotraitement pour éliminer le soufre est un excellent exemple.

III.1. Configuration de la raffinerie

La configuration de raffinerie la plus simple est la raffinerie d'appoint, qui est conçue pour préparer des matières premières pour la fabrication pétrochimique ou pour la production de carburants industriels (Tableau II.5.). La raffinerie d'étêtage se compose d'un réservoir, d'une unité de distillation, d'installations

de récupération des gaz et des dérivés d'hydrocarbures légers, et des systèmes utilitaires nécessaires (stations de traitement de la vapeur, de l'électricité et de l'eau). Les raffineries de topping produisent de grandes quantités d'huiles non finies et dépendent fortement des marchés locaux, mais l'ajout d'unités d'hydrotraitement et de reformage à cette configuration de base donne une raffinerie d'hydroskimming plus flexible, qui peut également produire des carburants distillés désulfurés et de l'essence à indice d'octane élevé. Ces raffineries peuvent produire jusqu'à la moitié de leur production sous forme de mazout résiduel, et elles font face à une perte de marché croissante à mesure que la demande de mazout à faible teneur en soufre (voire sans soufre) et à haute teneur en soufre augmente.

La configuration de raffinerie la plus polyvalente est la raffinerie de conversion qui intègre toutes les unités de base présentes à la fois dans les raffineries d'étêtage et d'hydroskimming, mais elle comprend également des usines de conversion de gazole telles que des unités de craquage catalytique et d'hydrocraquage, des usines de conversion d'oléfines telles que des unités d'alkylation ou de polymérisation, et, fréquemment, des unités de cokéfaction pour réduire fortement ou éliminer la production de combustibles résiduels. Les étapes prédominantes d'une conversion profonde sont :

- Le craquage catalytique
- L'hydrocraquage

Les raffineries de conversion modernes peuvent produire les deux tiers de leur production sous forme d'essence sans plomb, le reste étant réparti entre le gaz de pétrole liquéfié, le carburéacteur, le carburant diesel et une petite quantité de coke. De nombreuses raffineries de ce type intègrent également des procédés d'extraction par solvant pour la fabrication de lubrifiants et d'unités pétrochimiques permettant de récupérer le propylène, le benzène, le toluène et les xylènes pour une transformation ultérieure en polymères.

Tableau II.5. Exemples de types de raffinerie

Type de raffinerie	Processus	Type	Complexité	Comparatif ^a
Topping	Distillation	Skimming	Faible	1
Hydroskimming	Distillation	Hydroskimming	Modéré	3
	Reformage			
	Hydrotraitement			
Conversion	Distillation	Craquage	Élevé	6
	Craquage catalytique fluide			
	Hydrocraquage			

	Reformage			
	Alkylation			
	Hydrotraitement			
Conversion profonde	Distillation	Cokéfaction	Très élevé	10
	Cokéfaction			
	Craquage catalytique fluide			
	Hydrocraquage			
	Reformage			
	Alkylation			
	Hydrotraitement			

^a Indique la complexité sur une échelle numérique arbitraire de 1 à 10, « 1 » étant le moins complexe et « 10 » étant le plus complexe.

Puisqu'une raffinerie est un groupe d'usines de fabrication intégrées qui sont sélectionnées pour fournir une production équilibrée de produits vendables en quantités qui sont en accord avec la demande de chacun, il faut éviter l'accumulation de produits invendables, la raffinerie doit être flexible et pouvoir changer d'opérations en fonction des besoins. La complexité du pétrole est soulignée dans la mesure où la quantité réelle de produits varie de manière significative d'un pétrole brut à l'autre. De plus, la configuration des raffineries peut varier d'une raffinerie à l'autre. Certaines raffineries peuvent être plus orientées vers la production d'essence (grand reformage et/ou craquage catalytique) alors que la configuration d'autres raffineries peut être plus orientée vers la production de distillats moyens tels que le carburacteur et le gazole pouvant également conduire à la production d'intermédiaires pétrochimiques.

De plus, les procédés prédominants qui sont utilisés pour produire des matières premières pour la production de produits pétrochimiques sont le processus de craquage par lequel la taille moléculaire des constituants du pétrole brut est réduite (craquée) aux dimensions moléculaires requises des matières premières pétrochimiques.

Le terme craquage s'applique à la décomposition des constituants du pétrole, qui est induite par des températures élevées (> 350 °C, > 660 °F) au cours desquelles les constituants de poids moléculaire plus élevé du pétrole sont convertis en produits de poids moléculaire plus faible. Les réactions de craquage impliquent la rupture de la liaison carbone-carbone et sont favorisées thermodynamiquement à haute température.

III.2. Processus de craquage

III.2.1. Processus de craquage thermique

Avec l'augmentation spectaculaire du nombre de véhicules à essence, les procédés de distillation n'ont pas été en mesure de répondre complètement à la demande croissante d'essence. En 1913, le procédé de craquage thermique a été développé et est le phénomène par lequel les constituants à point d'ébullition plus élevé (poids moléculaire plus élevé) dans le pétrole sont convertis en produits à point d'ébullition inférieur (poids moléculaire plus faible) avec application de températures élevées (généralement de l'ordre de >350 °C, >660 °F).

Le craquage thermique est le procédé de conversion de raffinerie le plus ancien et en principe le plus simple. La température et la pression dépendent du type de matière première et des exigences du produit ainsi que du temps de séjour. Les procédés de craquage thermique permettent la production de produits de poids moléculaire inférieur tels que les constituants du gaz de pétrole liquéfié et des constituants naphtha/essence à partir d'une fraction de poids moléculaire plus élevé tels que les gazoles et les résidus. Le procédé de craquage thermique le plus simple, le procédé de viscoréduction, est utilisé pour valoriser des fractions telles que les résidus de distillation et d'autres charges lourdes afin de produire du fioul répondant aux spécifications ou des charges d'alimentation pour d'autres procédés de raffinerie.

Ainsi, le craquage est un phénomène par lequel les constituants à point d'ébullition plus élevé (constituants de poids moléculaire plus élevé) dans le pétrole sont convertis en produits à point d'ébullition inférieur (poids moléculaire plus faible). Cependant, certains produits peuvent interagir les uns avec les autres pour donner des produits ayant des poids moléculaires plus élevés que les constituants de la charge d'alimentation d'origine. Certains des produits sont expulsés du système comme, par exemple, les gaz, les matériaux de la gamme essence, les matériaux de la gamme kérosène et les divers intermédiaires qui produisent d'autres produits tels que le coke. Les matériaux qui ont des plages d'ébullition plus élevées que l'essence et le kérosène peuvent (selon les options de raffinage) être appelés stock de recyclage, qui est recyclé dans l'équipement de craquage jusqu'à ce que la conversion soit terminée.

Dans les procédés de craquage thermique, certains des produits de poids moléculaire inférieur sont expulsés du système sous forme de gaz, de matériaux de la gamme essence, des matériaux de la gamme kérosène et des divers intermédiaires qui produisent d'autres produits tels que le coke. Les matériaux qui ont des plages d'ébullition plus élevées que l'essence et le kérosène peuvent (selon les options de raffinage) être appelés stock de recyclage, qui est recyclé dans l'équipement de craquage jusqu'à ce que la conversion soit terminée.

Le craquage thermique est une réaction radicalaire en chaîne. Un radical libre (dans lequel un atome ou un groupe d'atomes possédant un électron non apparié) est très réactif (souvent difficile à contrôler) et c'est le mode de réaction des radicaux libres qui détermine la distribution du produit lors du craquage thermique (c'est-à-dire la décomposition thermique non catalytique). De plus, une caractéristique importante des radicaux libres hydrocarbonés est la résistance à l'isomérisation pendant l'existence du radical. Par exemple, le craquage thermique ne produit aucun degré de ramification dans les produits (par migration d'un groupe alkyle) autre que celui déjà présent dans la charge. Néanmoins, la chimie classique de la formation et du comportement des radicaux libres implique les réactions chimiques suivantes, on ne peut que supposer que la formation de radicaux libres lors du craquage thermique (non catalytique) suit des chemins similaires :

1. Réaction d'initiation, où une seule molécule se sépare en deux radicaux libres. Seule une petite fraction des constituants de la charge d'alimentation peut réellement subir une initiation, ce qui implique la rupture de la liaison entre deux atomes de carbone, plutôt que la liaison thermodynamiquement plus forte entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène.



2. Réaction d'abstraction d'hydrogène dans laquelle le radical libre extrait un atome d'hydrogène d'une autre molécule :



3. Réaction de décomposition radicalaire dans laquelle un radical libre se décompose en un alcène :



4. Réaction d'addition radicalaire dans laquelle un radical réagit avec un alcène pour former un seul radical libre plus gros :



5. Réaction de terminaison dans laquelle deux radicaux libres réagissent entre eux pour produire les produits - deux formes courantes de réactions de terminaison sont les réactions de recombinaison (dans lesquelles deux radicaux se combinent pour former une molécule) et les réactions de dismutation (dans lesquelles un radical libre transfère un atome hydrogène à l'autre pour produire un alcène et un alcane) :

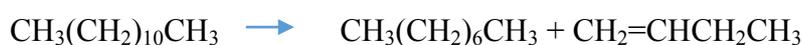


Les radicaux libres plus petits, l'hydrogène, le méthyle et l'éthyle sont plus stables que les radicaux plus gros. Ils auront tendance à capturer un atome d'hydrogène d'un autre hydrocarbure, formant ainsi un hydrocarbure saturé et un nouveau radical. De plus, de nombreux processus de craquage thermique et de nombreuses réactions chimiques différentes se produisent simultanément. Ainsi, une explication précise du

mécanisme des réactions de craquage thermique est difficile. Les réactions primaires sont la décomposition d'espèces de poids moléculaire plus élevé en produits de poids moléculaire plus faible.

Au fur et à mesure que le poids moléculaire de la charge d'alimentation d'hydrocarbures augmente, les réactions deviennent beaucoup plus complexes et donnent lieu à une plus grande variété de produits. Par exemple, en utilisant un hydrocarbure plus complexe (dodécane, $C_{12}H_{26}$) comme exemple, deux types généraux de réaction se produisent lors du craquage :

1. La décomposition des constituants de poids moléculaire élevé en constituants de poids moléculaire inférieur (réactions primaires) :



2. Réactions par lesquelles certains des produits primaires interagissent pour former des matériaux de poids moléculaire plus élevé (réactions secondaires) :



Ainsi, à partir de la chimie de la décomposition thermique des composés purs (et en supposant peu d'interférences d'autres espèces moléculaires dans le mélange réactionnel), il est difficile mais pas impossible de prédire les types de produits issus du craquage thermique de diverses matières premières. Cependant, pendant le craquage thermique, toutes les réactions illustrées ci-dessus peuvent se produire et se produisent effectivement et dans une certaine mesure sont incontrôlables. Cependant, une des caractéristiques importantes des radicaux libres hydrocarbonés est leur résistance à l'isomérisation, par exemple à la migration d'un groupe alkyle et, par conséquent, le craquage thermique ne produit aucun degré de ramification dans les produits autres que celui déjà présent dans la matière première.

Les données obtenues à partir de la décomposition thermique de composés purs indiquent certaines caractéristiques de décomposition qui permettent de prédire les types de produits issus du craquage thermique de diverses matières premières. Par exemple, on pense que les dérivés de paraffine normale forment, initialement, un matériau de poids moléculaire plus élevé, qui se décompose ensuite au fur et à mesure que la réaction progresse. D'autres matériaux paraffiniques et dérivés d'oléfines (terminaux) sont produits. Une augmentation de la pression inhibe la formation de produits gazeux de faible poids moléculaire et favorise donc la formation de matériaux de poids moléculaire plus élevé.

De plus, pour les dérivés hydrocarbonés saturés, le lien entre la pyrolyse en phase gazeuse et la dégradation thermique en phase liquide est la concentration en radicaux alkyles. Dans la phase gazeuse, les radicaux alkyles sont présents en faible concentration et subissent des réactions de décomposition radicalaire unimoléculaires pour former des dérivés d' α -oléfines et des radicaux alkyles plus petits. En phase liquide, les radicaux alkyles sont en concentration beaucoup plus élevée et préfèrent les réactions d'extraction d'hydrogène aux réactions de décomposition radicalaire. C'est cette préférence pour les réactions d'extraction d'hydrogène qui donne à la dégradation thermique en phase liquide une large distribution de produits.

Les dérivés de paraffine ramifiée réagissent quelque peu différemment des dérivés de paraffine normaux pendant les processus de craquage et produisent des rendements sensiblement plus élevés de dérivés d'oléfine ayant un atome de carbone de moins que l'hydrocarbure parent. Les dérivés de cycloparaffine (naphtènes) réagissent différemment de leurs homologues non cycliques et sont un peu plus stables. Par exemple, le cyclohexane produit de l'hydrogène, de l'éthylène, du butadiène et du benzène : les dérivés de cycloparaffine à substitution alkyle se décomposent par scission de la chaîne alkyle pour produire une oléfine et un méthyle ou éthyle cyclohexane. Le cycle aromatique est considéré comme assez stable à des températures de craquage modérées (350°C–500°C, 660°F–930°F). Les dérivés aromatiques alkylés, comme les naphtènes alkylés, sont plus sujets à la désalkylation qu'à la destruction du cycle. Cependant, la destruction du cycle des dérivés benzéniques se produit au-dessus de 500°C (930°F), mais les dérivés aromatiques condensés peuvent subir une destruction du cycle à des températures un peu plus basses (450°C, 840°F).

Généralement, la relative facilité de craquage des différents types de dérivés hydrocarbonés de même poids moléculaire est donnée dans l'ordre décroissant suivant :

- Dérivés de paraffine
- Dérivés d'oléfine
- Dérivés de naphtène
- Dérivés aromatiques

Pour éviter toute confusion potentielle, les dérivés de paraffine sont les moins stables et les dérivés aromatiques sont les plus stables. De plus, dans n'importe quel type d'hydrocarbure, les dérivés d'hydrocarbure de poids moléculaire plus élevé ont tendance à se fissurer plus facilement que les plus légers. Les dérivés de paraffine sont de loin les dérivés d'hydrocarbures les plus faciles à craquer avec la rupture la plus susceptible de se produire entre la première et la deuxième liaison de carbone dans les dérivés de paraffine plus légers. Cependant, à mesure que le poids moléculaire de la molécule de paraffine augmente, la rupture a tendance à se produire plus près du milieu de la molécule. Les principales réactions secondaires qui se produisent dans le craquage thermique sont la polymérisation et la condensation.

Deux extrêmes du craquage thermique en termes de gamme de produits sont représentés par des procédés à haute température :

- Le vapocraquage
- Ou la pyrolyse

Le vapocraquage est un procédé dans lequel la charge d'alimentation est décomposée en produits de faible poids moléculaire (souvent insaturés) dérivés d'hydrocarbures saturés. Le vapocraquage est le procédé clé de l'industrie pétrochimique, produisant de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), du propylène ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), du butylène [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ et/ou $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ et/ou $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$], du benzène (C_6H_6), le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), l'éthylbenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$) et les isomères du xylène (1,2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, 1,3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ et 1,4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Ces intermédiaires sont convertis en une variété de polymères (plastiques), solvants, résines, fibres, détergents, ammoniac et autres composés organiques synthétiques.

Dans le procédé, une charge d'hydrocarbures gazeuse ou liquide telle que l'éthane ou le naphta est diluée avec de la vapeur et brièvement chauffée dans un four (à environ 850°C , 1560°F) en l'absence d'oxygène pendant un temps de séjour court (souvent de l'ordre de millisecondes). Une fois la température de craquage atteinte, les produits sont rapidement trempés dans un échangeur de chaleur. Les produits obtenus dans la réaction dépendent de la composition de la charge, du rapport charge/vapeur, de la température de craquage et du temps de séjour. Les procédés de pyrolyse nécessitent des températures de l'ordre de 750°C à 900°C (1380°F à 1650°F) pour produire des rendements élevés de produits de faible poids moléculaire, tels que l'éthylène, à usage pétrochimique. La cokéfaction retardée, qui utilise une température de l'ordre de 500°C (930°F) est utilisée pour produire des distillats à partir de résidus non volatils ainsi que du coke pour le carburant et d'autres utilisations, telles que la production d'électrodes pour les industries de l'acier et de l'aluminium.

III.2.2. Processus de craquage catalytique

Le craquage catalytique est la décomposition thermique des constituants pétroliers en présence d'un catalyseur. Le craquage thermique a été remplacé par le craquage catalytique comme procédé de fabrication de l'essence. En effet, l'essence produite par craquage catalytique est plus riche en dérivés de paraffine ramifiée, en dérivés de cycloparaffine et en dérivés aromatiques, qui contribuent tous à augmenter la qualité de l'essence. Le craquage catalytique permet également de produire le maximum de dérivés du butène et de dérivés du butane (C_4H_8 et C_4H_{10}) plutôt que la production d'éthylène et d'éthane (C_2H_4 et C_2H_6).

Les procédés de craquage catalytique ont évolué dans les années 1930 à partir de la recherche sur les liquides du pétrole et du charbon. Les travaux pétroliers se sont concrétisés avec l'invention du craquage acide. Les travaux de production de combustibles liquides à partir du charbon, notamment en Allemagne, ont abouti à des catalyseurs d'hydrogénation de sulfures métalliques. Dans les années 1930, un catalyseur de craquage catalytique pour le pétrole qui utilisait des acides solides comme catalyseurs a été développé en utilisant des minéraux argileux traités à l'acide. Les minéraux argileux sont une famille de solides aluminosilicatés cristallins, et le traitement acide développe des sites acides en éliminant l'aluminium de la structure. Les sites acides catalysent également la formation de coke, et Houdry a développé un procédé à lit mobile qui éliminait en continu les billes cuites du réacteur pour une régénération par oxydation à l'air.

Bien que le craquage thermique soit un processus radicalaire (neutre), le craquage catalytique est un processus ionique impliquant des ions carbonium, qui sont des ions hydrocarbures ayant une charge positive sur un atome de carbone. La formation d'ions carbonium pendant le craquage catalytique peut se produire par : (a) l'addition d'un proton d'un catalyseur acide à une oléfine et/ou (b) abstraction d'un ion hydruure (H^+) d'un hydrocarbure par le catalyseur acide ou par un autre ion carbonium. Cependant, les ions carbonium ne sont pas formés par clivage d'une liaison carbone-carbone.

Essentiellement, l'utilisation d'un catalyseur permet des voies alternatives pour les réactions de craquage, généralement en abaissant l'énergie libre d'activation pour la réaction. Les catalyseurs acides d'abord utilisés dans le craquage catalytique étaient des solides amorphes composés d'environ 87 % de silice (SiO_2) et de 13 % d'alumine (Al_2O_3) et ont été désignés comme catalyseurs à faible teneur en alumine. Cependant, ce type de catalyseur est aujourd'hui remplacé par des aluminosilicates cristallins (zéolithes) ou des tamis moléculaires.

Les premiers catalyseurs utilisés pour le craquage catalytique étaient des minéraux argileux traités à l'acide, transformés en billes. En fait, les minéraux argileux sont encore utilisés comme catalyseurs dans certains processus de craquage. Les minéraux argileux sont une famille de solides aluminosilicatés cristallins, et le traitement acide développe des sites acides en éliminant l'aluminium de la structure. Les

sites acides catalysent également la formation de coke, et le développement d'un procédé à lit mobile qui éliminait en continu les billes cuites du réacteur a réduit le rendement en coke ; la régénération de l'argile a été obtenue par oxydation à l'air.

Les argiles sont des composés naturels de silice et d'alumine, contenant des quantités importantes d'oxydes de sodium, de potassium, de magnésium, de calcium et d'autres métaux alcalins et alcalino-terreux. Le fer et d'autres métaux de transition se trouvent souvent dans les argiles naturelles, en remplacement des cations aluminium. Des oxydes de pratiquement tous les métaux se trouvent sous forme de dépôts d'impuretés dans les minéraux argileux.

Les minéraux argileux sont des matériaux cristallins stratifiés. Ils contiennent de grandes quantités d'eau à l'intérieur et entre les couches. Chauffer les argiles au-dessus de 100°C peut chasser tout ou partie de cette eau ; à des températures plus élevées, les structures argileuses elles-mêmes peuvent subir des réactions complexes à l'état solide. Un tel comportement fait de la chimie des argiles un domaine d'étude fascinant à part entière. Les argiles typiques comprennent la kaolinite, la montmorillonite et l'illite. On les trouve dans la plupart des sols naturels et dans de grands gisements relativement purs, d'où ils sont extraits pour des applications allant des adsorbants à la fabrication du papier.

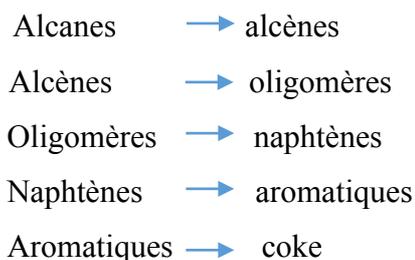
Une fois les ions carbonium formés, les modes d'interaction constituent un moyen important par lequel la formation du produit se produit lors du craquage catalytique. Par exemple, l'isomérisation soit par déplacement d'ions hydruure, soit par déplacement de groupe méthyle, les deux se produisant facilement. La tendance est à la stabilisation de l'ion carbonium par le mouvement de l'atome de carbone chargé vers le centre de la molécule, ce qui explique l'isomérisation des dérivés d' α -oléfines en dérivés d'oléfines internes lorsque des ions carbonium sont produits. La cyclisation peut se produire par addition interne d'un ion carbonium à une double liaison qui, par poursuite de la séquence, peut conduire à l'aromatisation de l'ion carbonium cyclique.

Comme les dérivés de paraffine, les naphthènes ne semblent pas s'isomériser avant craquage. Cependant, les dérivés d'hydrocarbures naphthéniques (à partir de C₉) produisent des quantités considérables de dérivés d'hydrocarbures aromatiques lors du craquage catalytique. Des schémas réactionnels similaires à celui décrit ici fournissent des voies possibles pour la conversion des naphthènes en dérivés aromatiques. Les benzènes alkylés subissent une désalkylation presque quantitative en benzène sans dégradation apparente du cycle en dessous de 500°C (930°F). Cependant, les dérivés de polyméthylbenzène subissent une dismutation et une isomérisation avec très peu de formation de benzène.

La formation de coke est envisagée, avec une juste cause à une réaction secondaire maligne des ions carbénium normaux. Cependant, alors que les réactions en chaîne dominant les événements se produisant à la surface et produisent la majorité des produits, certains événements bimoléculaires moins souhaitables ont une chance limitée d'impliquer les mêmes ions carbénium dans une interaction bimoléculaire les uns

avec les autres. Parmi ces réactions, la plupart produiront une paraffine et laisseront des espèces de type carbène/carboïde à la surface. Cette espèce de type carbène/carboïde peut produire d'autres produits, mais le produit le plus dommageable sera celui qui restera à la surface du catalyseur et ne pourra pas être désorbé et entraînera la formation de coke, ou reste sous une forme non coke mais bloque efficacement les sites actifs du catalyseur.

Une séquence de réaction générale pour la formation de coke à partir de dérivés de paraffine implique l'oligomérisation, la cyclisation et la déshydrogénation de petites molécules au niveau des sites actifs dans les pores de la zéolite :



Que ce soit ou non les véritables étapes de la formation de coke ne peut qu'être supposé. Le problème avec cette séquence de réactions est qu'elle ignore les réactions séquentielles au profit de réactions consécutives. Et il faut admettre que la chimie menant à la formation de coke est un processus complexe, composé de nombreuses réactions séquentielles et parallèles.

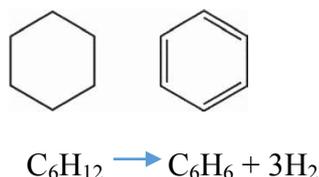
Il existe une relation complexe et mal comprise entre la teneur en coke, l'activité du catalyseur et la nature chimique du coke. Par exemple, le rapport atomique hydrogène/carbone du coke dépend de la façon dont le coke a été formé ; sa valeur exacte variera d'un système à l'autre. Et il semble que la décroissance du catalyseur ne soit pas liée de manière simple au rapport atomique hydrogène/carbone du coke, ou à la teneur totale en coke du catalyseur, ou à une mesure simple des propriétés du coke. De plus, malgré des tentatives nombreuses et variées, il n'existe actuellement aucun consensus quant à la chimie détaillée de la formation du coke. Il existe cependant de nombreuses preuves et de bonnes raisons de croire que le coke catalytique est formé à partir d'ions carbénium qui subissent des réactions secondaires d'addition, de déshydrogénation et de cyclisation et d'élimination en plus des processus de propagation de la chaîne principale.

III.2.3. Processus de déshydrogénation

Les processus de déshydrogénation impliquent l'utilisation de réactions chimiques au moyen desquelles des composés moins saturés et plus réactifs peuvent être produits. Il existe de nombreux procédés de conversion importants dans lesquels l'hydrogène est directement ou indirectement éliminé. Dans le contexte actuel, les déshydrogénations à plus grande échelle sont celles de dérivés hydrocarbonés telles que la conversion de dérivés paraffiniques en dérivés oléfiniques, de dérivés oléfiniques en dérivés dioléfiniques :



Un autre exemple est la conversion de dérivés de cycloparaffine en dérivés aromatiques, dont l'exemple le plus simple est la conversion de cyclohexane en benzène :



Des réactions de déshydrogénation de caractère moins spécifique se produisent fréquemment dans les industries du raffinage et de la pétrochimie, où de nombreux procédés ont leur propre nom. Certains dans lesquels la déshydrogénation joue un grand rôle sont la pyrolyse, le craquage, la gazéification par combustion partielle, la carbonisation et le reformage.

Les réactions primaires courantes de la pyrolyse sont la déshydrogénation et la scission de la liaison carbone. L'étendue de l'un ou de l'autre varie avec le matériau de départ et les conditions opératoires, mais en raison de son importance pratique, on a trouvé des méthodes pour augmenter l'étendue de la déshydrogénation et, dans certains cas, pour en faire presque la seule réaction.

La déshydrogénation est essentiellement l'élimination de l'hydrogène de la molécule mère. Par exemple, à 550°C (1,025°F), le n-butane perd de l'hydrogène pour produire du butène-1 et du butène-2. Le développement de catalyseurs sélectifs, tels que l'oxyde chromique (chrome, Cr₂O₃) sur alumine (Al₂O₃) a rendu la déshydrogénation des dérivés de paraffine en dérivés d'oléfine particulièrement efficace, et la formation de matériau de poids moléculaire plus élevé est minimisée. L'étendue de la déshydrogénation (vis-à-vis de la scission de la liaison carbone-carbone) pendant le craquage thermique du pétrole varie avec le matériau de départ et les conditions de fonctionnement, mais en raison de son importance pratique, des méthodes ont été trouvées pour augmenter l'étendue de la déshydrogénation et, dans certains cas, le rendre presque est la seule réaction.

Les naphènes sont un peu plus difficiles à déshydrogéner et les dérivés du cyclopentane ne forment que des dérivés aromatiques si une étape préliminaire pour former la structure du cyclohexane peut avoir lieu. Les dérivés alkylés du cyclohexane se déshydrogèrent généralement à 480°C-500°C (895°F-930°F), et les naphènes polycycliques sont également assez faciles à déshydrogéner thermiquement. En présence de catalyseurs, le cyclohexane et ses dérivés se transforment facilement en dérivés aromatiques ; les réactions de ce type sont courantes dans le craquage et le reformage catalytiques. Le benzène et le toluène sont préparés par la déshydrogénation catalytique du cyclohexane et du méthylcyclohexane, respectivement.

Les naphthènes polycycliques peuvent également être convertis en dérivés aromatiques correspondants par chauffage à 450°C (840°F) en présence d'un catalyseur chromie-alumine ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). Les dérivés aromatiques alkyliques se déshydrogèment également en divers produits. Par exemple, le styrène est préparé par la déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène. D'autres alkylbenzènes peuvent être déshydrogénés de manière similaire ; l'isopropylbenzène donne du α -méthyl styrène.

En général, les réactions de déshydrogénation sont des réactions difficiles qui nécessitent des températures élevées pour des équilibres favorables ainsi que pour des vitesses de réaction adéquates. Les réactions de déshydrogénation - en utilisant les réactions de reformage comme exemple - sont endothermiques et, par conséquent, ont des besoins en chaleur élevés et des catalyseurs actifs sont généralement nécessaires. De plus, étant donné que les pressions partielles d'hydrogène admissibles sont insuffisantes pour empêcher le dépôt de coke, des régénérations périodiques sont souvent nécessaires. A cause de ces problèmes avec les déshydrogénations pures, de nombreux efforts ont été faits pour utiliser des déshydrogénations oxydantes dans lesquelles l'oxygène ou un autre agent oxydant se combine avec l'hydrogène éliminé. Cet expédient a été couronné de succès avec certaines réactions où il a servi à surmonter les limitations thermodynamiques et les problèmes de formation de coke.

La chaleur endothermique de la déshydrogénation pure peut être fournie à travers les parois des tubes (de 2 à 6 pouces de diamètre intérieur), en préchauffant les alimentations, en ajoutant des diluants chauds, des réchauffeurs entre les étages ou de la chaleur stockée dans des lits de catalyseur solides fixes ou fluidisés périodiquement régénérés. Habituellement, des gradients de température assez importants devront être tolérés, soit de la paroi au centre du tube, de l'entrée à la sortie du lit, soit du début à la fin d'un cycle de traitement entre les régénérations. Le profil idéal d'une température constante (ou même d'une température croissante) est rarement atteint dans la pratique. Dans les réactions de déshydrogénation oxydante, le problème complémentaire de l'élévation de température en raison de la nature exothermique de la réaction est rencontré. D'autres problèmes caractéristiques rencontrés dans les déshydrogénations sont les besoins d'un chauffage et d'une trempe rapides pour empêcher les réactions secondaires, le besoin de faibles chutes de pression à travers les lits de catalyseur et la sélection de matériaux de réacteur qui peuvent résister aux conditions de fonctionnement.

Le choix des conditions opératoires pour une réaction de déshydrogénation directe nécessite souvent un compromis. La température doit être suffisamment élevée pour un équilibre favorable et pour une bonne vitesse de réaction, mais pas assez élevée pour provoquer un craquage excessif ou une désactivation du catalyseur. La vitesse de la réaction de déshydrogénation diminue à mesure que la conversion augmente, non seulement parce que l'équilibre est plus proche, mais aussi parce que, dans de nombreux cas, les produits de réaction agissent comme des inhibiteurs.

Le profil de température idéal dans un réacteur montrerait probablement une augmentation avec la distance, mais les profils pratiquement atteignables sont normalement plats ou montrent une baisse. De grands lits adiabatiques dans lesquels la décroissance est forte sont souvent utilisés. La pression du réacteur doit être aussi basse que possible sans coûts de recyclage excessifs ou taille d'équipement. Habituellement, la pression est proche de la pression atmosphérique, mais des pressions réduites ont été utilisées dans le procédé de déshydrogénation du butane Houdry. Dans tous les cas, le lit de catalyseur doit être conçu pour une faible perte de charge.

Un préchauffage rapide de l'alimentation est souhaitable pour minimiser le craquage. Habituellement, cela se fait en mélangeant la charge d'alimentation préchauffée avec le diluant surchauffé juste au moment où les deux courants entrent dans le réacteur. Un refroidissement ou une trempe rapide à la sortie du réacteur est généralement nécessaire pour éviter les réactions de condensation des produits oléfiniques. Les matériaux de construction doivent être résistants à l'attaque par l'hydrogène, capables d'un fonctionnement prolongé à haute température, et ne pas être indûment actifs pour la conversion de dérivés d'hydrocarbures en carbone. Les aciers alliés contenant du chrome sont généralement préférés bien que des alliages d'acier contenant du nickel soient également utilisés, mais ces derniers alliages peuvent poser des problèmes liés à la formation de carbone. En l'absence de vapeur, des traces de composés soufrés peuvent être nécessaires pour éviter la carbonisation. La vapeur et les composés soufrés agissent pour maintenir les parois métalliques dans un état passif.

En fait, le craquage catalytique fluide a été le deuxième fournisseur majeur de propylène après le craquage à la vapeur et s'est avéré très flexible dans la matière première et la gamme de produits. Le craquage du pétrole brut dans un procédé de craquage catalytique fluide peut apparaître comme un candidat idéal pour répondre aux besoins des producteurs pétrochimiques. Les unités de craquage catalytique fluide fonctionnent généralement sur des produits de distillation sous vide, à savoir du gazole sous vide et des résidus sous vide (VR). De plus, les résidus atmosphériques (AR) peuvent être utilisés comme charge d'alimentation pour l'unité de craquage catalytique fluide. Dans certaines petites raffineries, il a été démontré que l'unité de craquage catalytique fluide pouvait se substituer à l'unité de distillation principale, séparant et convertissant la partie lourde du pétrole brut en une seule fois.

Les problèmes liés aux matériaux lourds ou aux métaux dans le pétrole brut sont facilement résolus par la technologie de craquage catalytique en fluide résiduel (qui traite, précisément, la partie la plus lourde du brut). Les fractions plus légères du brut, en particulier le naphta paraffinique, se fissureront dans une moindre mesure dans des conditions de craquage catalytique fluide traditionnelles. Ce problème a également été étudié par la plupart des raffineurs dans le but d'augmenter le rendement en propylène (et éthylène) dans l'unité de craquage catalytique fluide. Toutes les technologies développées pour améliorer le rendement en oléfines du craquage catalytique fluide présentent un grand intérêt pour la conversion du

brut en produits pétrochimiques. Une telle technologie peut probablement être basée sur une unité de conversion capable de traiter les constituants à haut point d'ébullition du pétrole brut, de le convertir partiellement en dérivés légers d'oléfines et de réduire au minimum la quantité de produits à haut point d'ébullition. Un procédé de craquage catalytique fluide modifié serait un candidat idéal et d'autres unités, telles qu'une unité de vapocraquage, peuvent également être ajoutées pour compléter l'unité de craquage catalytique fluide afin de produire des dérivés d'oléfines de faible poids moléculaire à partir des fractions à bas point d'ébullition de l'unité catalytique fluide.

III.2.4. Processus de déshydrocyclisation

L'aromatisation catalytique impliquant la perte de 1 mol d'hydrogène suivie d'une formation de cycle et d'une perte supplémentaire d'hydrogène a été démontrée pour une variété de dérivés de paraffine (généralement le *n*-hexane et le *n*-heptane). Ainsi, le *n*-hexane peut être converti en benzène, l'heptane est converti en toluène et l'octane est converti en éthylbenzène et *o*-xylène. La conversion a lieu à basse pression, même atmosphérique, et à des températures supérieures à 300 °C (570 °F), bien que 450 °C à 550 °C (840 °F à 1020 °F) soit la plage de température préférée.

Les catalyseurs sont des métaux (ou leurs oxydes) des groupes titane, vanadium et tungstène et sont généralement supportés sur alumine ; on pense que le mécanisme est la déshydrogénation de la paraffine en une oléfine, qui à son tour est cyclisée et déshydrogénée en hydrocarbure aromatique. À l'appui de cela, les dérivés d'oléfines peuvent être convertis en dérivés aromatiques beaucoup plus facilement que les dérivés de paraffine correspondants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Aal, H.K., Aggour, M.A., and Fahim, M.A. 2016. *Petroleum and Gas Field Processing*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- ASTM D3246. 2018. *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry*. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Barbouteau, L., and Dalaud, R. 1972. Chapter 7. In: *Gas Purification Processes for Air Pollution Control*. G. Nonhebel (Editor). Butterworth and Co., London, UK.
- Curry, R.N. 1981. *Fundamentals of Natural Gas Conditioning*. PennWell Publishing Co., Tulsa, OK.
- Forbes, R. J. 1958b. *Studies in Early Petroleum Chemistry*. E. J. Brill, Leiden, The Netherlands.
- Forbes, R. J. 1964. *Studies in Ancient Technology*. E. J. Brill, Leiden, The Netherlands.
- Gary, J.G., Handwerk, G.E., and Kaiser, M.J. 2007. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Hsu, C.S., and Robinson, P.R. (Editors). 2017. *Handbook of Petroleum Technology*. Springer, Cham, Switzerland.
- Jou, F.Y., Otto, F.D., and Mather, A.E. 1985. Chapter 10. In *Acid and Sour Gas Treating Processes*. S.A. Newman (Editor). Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Katz, D.K. 1959. *Handbook of Natural Gas Engineering*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Kidnay, A.J., and Parrish, W.R. 2006. *Fundamentals of Natural Gas Processing*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kohl, A.L., and Riesenfeld, F.C. 1985. *Gas Purification*. 4th Edition. Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Kohl, A.L., and Nielsen, R.B. 1997. *Gas Purification*. Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Maddox, R.N. 1982. *Gas Conditioning and Processing*. Volume 4. *Gas and Liquid Sweetening*. Campbell Publishing Co., Norman, OK.
- Maddox, R.N., Bhairi, A., Mains, G.J., and Shariat, A. 1985. Chapter 8. In: *Acid and Sour Gas Treating Processes*. S.A. Newman (Editor). Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Mody, V., and Jakhete, R. 1988. *Dust Control Handbook*. Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ.
- Mokhatab, S., Poe, W.A., and Speight, J.G. 2006. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Newman, S.A. 1985. *Acid and Sour Gas Treating Processes*. Gulf Publishing, Houston, TX.
- Parkash, S. 2003. *Refining Processes Handbook*. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- Pitsinigos, V.D., and Lygeros, A.I. 1989. Predicting H₂S-MEA Equilibria. *Hydrocarbon Processing* 58(4): 43–44.
- Polasek, J., and Bullin, J. 1985. Chapter 7. In: *Acid and Sour Gas Treating Processes*. S.A. Newman (Editor). Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Speight, J.G. 1978. *Personal Observations at Archeological Digs at The Cities of Babylon, Calah, Nineveh, and Ur*. College of Science, University of Mosul, Iraq.
- Speight, J.G. 2007. *Natural Gas: A Basic Handbook*. GPC Books, Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Speight, J.G. 2008. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Processes, and Performance*. McGraw-Hill, New York.
- Speight, J.G. 2014. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Speight, J.G. 2015. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2nd Edition. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.
- Speight, J.G. 2017. *Handbook of Petroleum Refining*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Speight, J.G. 2018. *Handbook of Natural Gas Analysis*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ.

CHAPITRE III

Gaz de synthèse

I. GAZ DE SYNTHÈSE

Le gaz de synthèse, un mélange composé principalement non seulement de monoxyde de carbone et d'hydrogène, mais aussi d'eau, de dioxyde de carbone, d'azote et de méthane, est produit à une échelle commerciale depuis le début du 20^e siècle. Cette section fournit une description générale des technologies émergentes et de leurs avantages économiques potentiels. Les développements récents de la technologie pour la production de synthèse via des réacteurs membranaires sont également discutés. Pendant la Seconde Guerre mondiale, les Allemands ont obtenu du gaz de synthèse en gazéifiant la matière première carbonée. Le mélange a été utilisé pour produire un mélange d'hydrocarbures liquides dans la gamme essence en utilisant la technologie Fischer-Tropsch. Bien que cette voie ait été abandonnée après la guerre en raison du coût de production élevé de ces dérivés d'hydrocarbures, elle est actuellement utilisée en Afrique du Sud, où la charge carbonée (charbon) est relativement peu coûteuse (SASOL II et SASOL III).

Presque tous les matériaux carbonés peuvent être convertis en combustibles gazeux, bien que les processus de conversion pour les fractions les plus lourdes nécessitent une technologie plus élaborée pour atteindre la pureté et l'uniformité nécessaires du flux de gaz fabriqué. De plus, le rendement thermique de la gazéification de charges plus lourdes est invariablement inférieur à celui de la gazéification de naphta léger ou de gaz de pétrole liquéfié car, outre la production de composants de gaz de synthèse (hydrogène et monoxyde de carbone) et de divers dérivés hydrocarbonés gazeux, les charges lourdes donnent aussi du goudron et du coke.

La gazéification pour produire du gaz de synthèse peut provenir de n'importe quelle matière organique, y compris la biomasse et les déchets plastiques. Le gaz de synthèse résultant brûle proprement en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone. Alternativement, le gaz de synthèse peut être converti efficacement en méthane via la réaction de Sabatier, ou en un carburant synthétique de type diesel via le procédé Fischer-Tropsch. Les composants inorganiques de la matière première, tels que les métaux et les minéraux, sont piégés sous une forme inerte et sans danger pour l'environnement sous forme de charbon, qui peut être utilisé comme engrais.

En principe, le gaz de synthèse peut être produit à partir de n'importe quelle charge d'alimentation hydrocarbonée. Il s'agit notamment du gaz naturel, du naphta, du pétrole résiduel, du coke de pétrole, du charbon et de la biomasse. Cependant, les voies les moins coûteuses pour la production de gaz de synthèse sont basées sur le gaz naturel. L'option la moins chère est les réserves éloignées ou bloquées. Les considérations économiques actuelles imposent que la production de combustibles liquides à partir de gaz de synthèse se traduise par l'utilisation de gaz naturel comme source d'hydrocarbures. Néanmoins, l'opération de production de gaz de synthèse dans une usine de transformation de gaz en liquides représente plus de la moitié du coût d'investissement de l'usine. Le choix de la technologie de production de gaz de

synthèse dépend également de l'échelle de l'opération de synthèse. La production de gaz de synthèse à partir de combustibles solides peut nécessiter un investissement en capital encore plus important avec l'ajout de la manipulation des matières premières et des opérations de purification du gaz de synthèse plus complexes. Le plus grand impact sur l'amélioration de l'économie des usines de transformation de gaz en liquides est de réduire les coûts d'investissement associés à la production de gaz de synthèse et d'améliorer l'efficacité thermique grâce à une meilleure intégration et utilisation de la chaleur. Une efficacité thermique améliorée peut être obtenue en combinant l'usine de transformation de gaz en liquides avec une centrale de production d'électricité pour tirer parti de la disponibilité de la vapeur à basse pression.

Quelle que soit la forme finale du combustible, la gazéification elle-même et le traitement ultérieur n'émettent ni ne piègent les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone. La combustion de gaz de synthèse ou de combustibles dérivés émet bien entendu du dioxyde de carbone. Cependant, la gazéification de la biomasse pourrait jouer un rôle important dans une économie d'énergie renouvelable, car la production de biomasse élimine le dioxyde de carbone de l'atmosphère. Alors que d'autres technologies de biocarburant telles que le biogaz et le biodiesel sont également réputées neutres en carbone, la gazéification utilise une plus grande variété de matières premières, peut être utilisée pour produire une plus grande variété de carburants de sortie et constitue une méthode extrêmement efficace d'extraction d'énergie de la biomasse. La gazéification de la biomasse est donc l'une des possibilités énergétiques les plus techniquement et économiquement convaincantes pour une économie neutre en carbone.

Le gaz de synthèse se compose principalement de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'hydrogène, et a moins de la moitié de la densité énergétique du gaz naturel. Le gaz de synthèse est combustible et souvent utilisé comme source de combustible ou comme intermédiaire pour la production d'autres produits chimiques. Le gaz de synthèse destiné à être utilisé comme combustible est le plus souvent produit par gazéification de la charge carbonée ou des déchets municipaux principalement par les voies suivantes :



Lorsqu'il est utilisé comme intermédiaire dans la grande échelle, la synthèse industrielle d'hydrogène et d'ammoniac, elle est également produite à partir de gaz naturel (via la réaction de reformage à la vapeur) comme suit :



Le gaz de synthèse produit dans les grandes installations de gazéification des déchets est utilisé comme combustible pour produire de l'électricité.

La fabrication de mélanges gazeux de monoxyde de carbone et d'hydrogène est une partie importante de la technologie chimique depuis environ un siècle. A l'origine, de tels mélanges étaient obtenus par réaction de vapeur avec du coke incandescent et étaient connus sous le nom de gaz d'eau. Utilisé d'abord comme carburant, le gaz d'eau a rapidement attiré l'attention en tant que source d'hydrogène et de monoxyde de carbone pour la production de produits chimiques, date à laquelle il est progressivement devenu connu sous le nom de gaz de synthèse. Finalement, les procédés de reformage à la vapeur, dans lesquels la vapeur réagit avec du gaz naturel (méthane) ou du naphta de pétrole sur un catalyseur au nickel, ont trouvé une large application pour la production de gaz de synthèse.

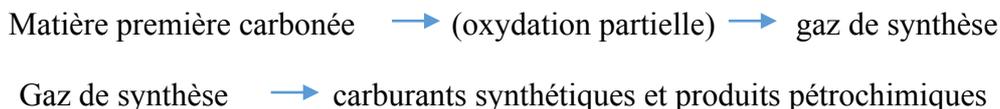
Une version modifiée du reformage à la vapeur connue sous le nom de reformage autothermique, qui est une combinaison d'oxydation partielle près de l'entrée du réacteur avec le vaporeformage conventionnel plus loin le long du réacteur, améliore l'efficacité globale du réacteur et augmente la flexibilité du processus. Les procédés d'oxydation partielle utilisant de l'oxygène au lieu de la vapeur ont également trouvé une large application pour la fabrication de gaz de synthèse, avec la particularité qu'ils pourraient utiliser des matières premières de faible valeur telles que les résidus de pétrole lourd. Ces dernières années, l'oxydation partielle catalytique (CPOX) employant des temps de réaction très courts (millisecondes) à des températures élevées (850 °C à 1 000 °C ; 1 560 °F à 1 830 °F) offre une autre approche de la fabrication de gaz de synthèse. Une conversion presque complète du méthane, avec une sélectivité proche de 100 % en hydrogène et en dioxyde de carbone, peut être obtenue avec un monolithe de rhénium dans des conditions bien contrôlées. Les expériences sur l'oxydation partielle catalytique du n hexane menées avec de la vapeur ajoutée donnent des rendements en hydrogène beaucoup plus élevés que ceux obtenus dans des expériences sans vapeur, résultat du grand intérêt pour l'obtention de flux riches en hydrogène pour les applications de piles à combustible.

La voie d'une matière première carbonée vers les carburants automobiles synthétiques, telle que pratiquée par SASOL, est techniquement prouvée et une série de produits présentant des caractéristiques environnementales favorables sont produites. Comme c'est le cas dans pratiquement tous les procédés de conversion pour les charges d'alimentation carbonées où de l'air ou de l'oxygène est utilisé pour l'utilisation ou la conversion partielle de l'énergie dans le charbon, la charge de dioxyde de carbone est un inconvénient par rapport au pétrole brut.

Les utilisations du gaz de synthèse comprennent l'utilisation comme matière première chimique et dans les procédés gaz-liquide, qui utilisent la chimie Fisher Tropsch pour fabriquer des carburants liquides comme matière première pour la synthèse chimique, ainsi que dans la production d'additifs pour carburant,

y compris l'éther diéthylique et l'éther de méthyle et de t-butyle (MTBE), l'acide acétique et son anhydride, le gaz de synthèse pourrait également apporter une contribution importante à la synthèse chimique grâce à la conversion en méthanol. Il existe également l'option dans laquelle le gaz naturel échoué est converti en production de gaz de synthèse suivi d'une conversion en combustibles liquides.

La chaîne chimique de production de gaz de synthèse (monoxyde de carbone + hydrogène), à partir de laquelle divers produits peuvent être produits, peut être représentée simplement comme :



Les produits désignés comme carburants de synthèse comprennent les dérivés d'hydrocarbures à point d'ébullition bas à élevé et le méthanol. Les produits à haut point d'ébullition, y compris les produits à base de cire, peuvent également être utilisés comme matières premières pour la production de gaz.

De plus, le processus réel décrit comme comprenant trois composants :

- La génération de gaz de synthèse
- La récupération de chaleur perdue
- Le traitement du gaz.

Dans chacun des trois systèmes énumérés ci-dessus, il existe plusieurs options. Par exemple, le gaz de synthèse peut être généré pour produire une gamme de compositions allant de l'hydrogène de haute pureté au monoxyde de carbone de haute pureté. Deux voies principales peuvent être utilisées pour la production de gaz de haute pureté :

- L'adsorption modulée en pression (PSA)
- L'utilisation d'une boîte froide

Où la séparation est réalisée par distillation à basse température. En fait, les deux processus peuvent également être utilisés en combinaison. Malheureusement, les deux procédés nécessitent des dépenses d'investissement élevées. Cependant, pour répondre à ces préoccupations, la recherche et le développement sont en cours et les succès peuvent être mesurés par la démonstration et la commercialisation de technologies telles que la membrane perméable pour la génération d'hydrogène de haute pureté, qui en soi peut être utilisée pour ajuster l'hydrogène/mmonoxyde de carbone rapport du gaz de synthèse produit.

II. PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE

Les procédés de gazéification sont utilisés pour convertir un matériau contenant du carbone (carboné) en un gaz de synthèse, un mélange gazeux combustible qui contient généralement du monoxyde

de carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du dioxyde de carbone et du méthane. Le gaz de synthèse impur a un pouvoir calorifique relativement faible, allant de 100 à 300 Btu/ft³. Le processus de gazéification peut s'adapter à une grande variété de matières premières gazeuses, liquides et solides et il a été largement utilisé dans des applications commerciales pour la production de carburants et de produits chimiques.

II.1. Matières premières

En principe, le gaz de synthèse peut être produit à partir de n'importe quelle matière première d'hydrocarbures, qui comprend le gaz naturel, le naphta, le pétrole résiduel, le coke de pétrole, le charbon, la biomasse et les déchets municipaux ou industriels. Le courant de gaz produit est ensuite purifié (pour éliminer le soufre, l'azote et toute matière particulaire), après quoi il est converti catalytiquement en un mélange de produits d'hydrocarbures liquides. De plus, le gaz de synthèse peut également être utilisé pour produire divers produits, notamment l'ammoniac et le méthanol.

De toutes les matières carbonées utilisées comme matières premières pour le processus de gazéification, le charbon représente les matières premières les plus largement utilisées et, par conséquent, la matière première sur laquelle on connaît le mieux. En fait, la gazéification du charbon est une technologie éprouvée disponible dans le commerce. Les procédés modernes de gazéification ont évolué à partir de trois technologies de procédé de première génération :

- Le réacteur à lit fixe de Lurgi
- Le réacteur à lit fluidisé à haute température de Winkler
- Le réacteur à flux entraîné Koppers Totzek.

Dans chaque cas, la vapeur/air/oxygène traverse du charbon chauffé qui peut être soit un lit fixe, soit un lit fluidisé, soit entraîné dans le gaz. Les températures de sortie du gaz du réacteur sont de 500 °C (930 °F), 900 °C-1 100 °C (1 650 °F-2 010 °F) et 1 300 °C-1 600 °C (2 370 °F-2 910 °F), respectivement. En plus du mélange vapeur/air/oxygène utilisé comme gaz d'alimentation, des mélanges vapeur/oxygène peuvent également être utilisés dans lesquels la technologie membranaire et un gaz comprimé contenant de l'oxygène sont utilisés.

En outre, les matières et déchets de faible valeur ou de valeur négative tels que le coke de pétrole, les résidus de raffinerie, les déchets de raffinerie, les boues d'épuration municipales, la biomasse, les sols contaminés par des hydrocarbures et les sous-produits d'hydrocarbures chlorés ont tous été utilisés avec succès dans les opérations de gazéification. De plus, le gaz de synthèse est utilisé comme source d'hydrogène ou comme intermédiaire dans la production de divers produits hydrocarbonés au moyen de la synthèse Fischer-Tropsch. En effet, la gazéification pour produire du gaz de synthèse peut procéder à partir de n'importe quelle matière carbonée, y compris la biomasse et les déchets.

Il existe différentes sources pour obtenir du gaz de synthèse. Il peut être produit par reformage à la vapeur ou oxydation partielle de tout hydrocarbure allant du gaz naturel (méthane) aux résidus de pétrole. Il peut également être obtenu en gazéifiant la charge carbonée en un gaz moyen Btu (le gaz moyen Btu se compose de quantités variables de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'hydrogène et est utilisé principalement comme gaz combustible).

Une voie majeure pour la production de gaz de synthèse est le reformage à la vapeur du gaz naturel sur un catalyseur au nickel promu à des températures de l'ordre de 800 °C (1 470 °F) :



Dans certains pays, le gaz de synthèse est principalement produit par vaporeformage de naphta. Le naphta étant un mélange de dérivés hydrocarbonés allant approximativement de C₅ à C₁₀, la réaction de vaporeformage peut être représentée à l'aide de *n*-heptane :

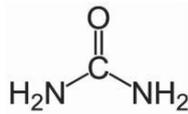


Au fur et à mesure que le poids moléculaire de l'hydrocarbure augmente (rapport d'alimentation H/C inférieur), le rapport de produit hydrogène/monoxyde de carbone (H₂/CO) diminue. Le rapport produit hydrogène/monoxyde de carbone est d'environ 3 pour le méthane, 2,5 pour l'éthane, 2,1 pour l'heptane et inférieur à 2 pour les dérivés hydrocarbonés plus lourds. L'oxydation partielle non catalytique des dérivés d'hydrocarbures est également utilisée pour produire du gaz de synthèse, mais le rapport hydrogène/monoxyde de carbone est inférieur à celui du vaporéformage.

En pratique, ce rapport est même inférieur à ce qui est montré par l'équation stœchiométrique car une partie du méthane est oxydée en dioxyde de carbone et en eau. Lorsque les résidus sont partiellement oxydés par l'oxygène et la vapeur à 1400 °C-1 450 °C (2550 °F 2640 °F) et 800-900 atm, le gaz est composé à parts égales d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

Le gaz de synthèse est un intermédiaire important. Le mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène est utilisé pour produire du méthanol. Il est également utilisé pour synthétiser une grande variété de dérivés d'hydrocarbures allant des gaz au naphta au gazole en utilisant la technologie Fischer-Tropsch. Ce procédé peut offrir une voie alternative future pour l'obtention de dérivés d'oléfines et de produits chimiques.

Le gaz de synthèse est une source importante d'hydrogène, qui est utilisé pour produire de l'ammoniac. L'ammoniac est l'hôte de nombreux produits chimiques tels que l'urée, le nitrate d'ammonium et l'hydrazine. Le dioxyde de carbone, un sous-produit du gaz de synthèse, réagit avec l'ammoniac pour produire de l'urée (H₂NCONH₂).



Urée

L'urée (également connue sous le nom de carbamide) joue un rôle important dans le métabolisme des composés azotés par les animaux et est la principale substance azotée dans l'urine des mamans. C'est un solide incolore et inodore, très soluble dans l'eau et dissous dans l'eau ; il ne présente ni acide ni alcali. Il est formé dans le foie par la combinaison de deux molécules d'ammoniac (NH_3) avec une molécule de dioxyde de carbone (CO_2). Il est largement utilisé dans les engrais comme source d'azote et constitue une matière première importante pour l'industrie chimique.

La plupart de la production de dérivés d'hydrocarbures par la méthode Fischer-Tropsch utilise du gaz de synthèse produit à partir de sources qui donnent un rapport hydrogène/monoxyde de carbone relativement faible, comme c'est généralement le cas dans les gazéificateurs à charbon. Ceci, cependant, ne limite pas ce procédé à des alimentations en gaz à faible teneur en hydrogène/monoxyde de carbone. Le seul procédé commercial à grande échelle utilisant cette technologie se trouve en Afrique du Sud, où le charbon est une source d'énergie abondante. Le processus d'obtention de dérivés d'hydrocarbures liquides à partir du charbon par le biais du procédé Fischer-Tropsch est appelé liquéfaction indirecte du charbon, qui était à l'origine destiné à obtenir des dérivés d'hydrocarbures liquides à partir de combustibles solides. Cependant, cette méthode pourrait très bien être appliquée à l'avenir à la fabrication de produits chimiques en craquant les produits liquides ou en orientant la réaction pour produire davantage de dérivés d'oléfines.

Les réactifs des procédés Fischer-Tropsch sont le monoxyde de carbone et l'hydrogène. La réaction peut être considérée comme une oligomérisation hydrogénante du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur hétérogène. Les principales réactions se produisant dans les processus Fischer-Tropsch sont :

1. Dérivés d'oléfines :



2. Dérivés de paraffine :



3. Dérivés de l'alcool :



Le coproduit eau réagit avec le monoxyde de carbone (la réaction de Shift), produisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone :



L'hydrogène obtenu à partir de la réaction de Shift d'eau réduit la demande en hydrogène pour les procédés Fischer-Tropsch. La réaction de Shift eau-gaz se déroule à peu près au même rythme que la réaction de Fischer-Tropsch. Une autre réaction secondaire se produisant également dans les réacteurs du procédé Fischer-Tropsch est la dismutation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et carbone :



Cette réaction est responsable du dépôt de carbone dans les tubes du réacteur dans les réacteurs à lit fixe et réduit l'efficacité du transfert de chaleur.

La technologie Fischer-Tropsch est mieux illustrée par les projets SASOL en Afrique du Sud. Une fois la charge carbonée gazéifiée en un mélange de gaz de synthèse, elle est purifiée dans une unité Rectisol. Le mélange gazeux purifié est mis à réagir dans une unité Synthol sur un catalyseur à base de fer. Les principaux produits sont l'essence, le carburant diesel et les carburateurs. Les sous-produits sont l'éthylène, le propylène, les dérivés d'alpha-oléfine, le soufre, le phénol et l'ammoniac qui sont utilisés pour la production de produits chimiques en aval. Cependant, le mécanisme exact n'est pas complètement établi. Une approche suppose une première étape d'adsorption de monoxyde de carbone sur la surface du catalyseur suivie d'un transfert d'un atome d'hydrogène adsorbé d'un site adjacent au métal carbonyle (M-CO). La polymérisation se poursuit (comme dans les trois dernières étapes indiquées ci-dessus) jusqu'à ce que la fin se produise et que l'hydrocarbure soit désorbé. Les deux dernières étapes présentées ci-dessus expliquent la présence de dérivés oxygénés dans les produits Fischer-Tropsch.

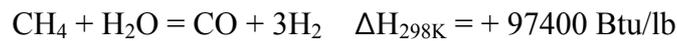
En variante, une formation intermédiaire d'un méthylène adsorbé sur la surface du catalyseur par adsorption dissociative de monoxyde de carbone a été envisagée. Le carbure métallique formé (M-C) est ensuite hydrogéné en une espèce métallique de méthylène réactive. L'intermédiaire méthylène extrait un hydrogène et est converti en un méthyle adsorbé. La réaction du méthyle avec le méthylène produit une espèce éthyl-métal. Les réactions successives du méthylène avec l'éthyle formé produisent un alkyle adsorbé à longue chaîne. L'espèce alkyle adsorbée peut se terminer soit en une paraffine par une étape d'hydrogénation, soit en une oléfine par une étape de déshydrogénation. Le mécanisme du carbure, cependant, n'explique pas la formation de dérivés oxygénés dans les produits de Fischer-Tropsch.

II.2. Processus

II.2.1. Reformage à la vapeur

Le reformage du méthane à la vapeur (SMR) est le procédé de référence utilisé depuis plusieurs décennies pour la production d'hydrogène. Le procédé implique le reformage du gaz naturel dans un

procédé catalytique continu dans lequel la réaction principale est la formation de monoxyde de carbone et d'hydrogène à partir de méthane et de vapeur :



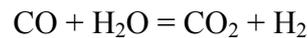
Les charges d'alimentation de poids moléculaire plus élevé peuvent également être reformées en hydrogène :



C'est-à-dire,



Dans le procédé proprement dit, la charge d'alimentation est d'abord désulfurée par passage à travers du charbon actif, qui peut être précédé de lavages caustiques et à l'eau. Le matériau désulfuré est ensuite mélangé avec de la vapeur et passé sur un catalyseur à base de nickel (730 °C à 845 °C, 1350 °F à 1550 °F et 400 psi). Les effluents gazeux sont refroidis par l'ajout de vapeur ou de condensat à environ 370 °C (700 °F), moment auquel le monoxyde de carbone réagit avec la vapeur en présence d'oxyde de fer dans un convertisseur à décalage pour produire du dioxyde de carbone et de l'hydrogène :



Le dioxyde de carbone est éliminé par lavage aux amines ; l'hydrogène est généralement un matériau de haute pureté (>99%).

Le reformage à la vapeur (parfois appelé reformage du méthane à la vapeur, SMR) est effectué en faisant passer un mélange préchauffé comprenant essentiellement du méthane et de la vapeur à travers des tubes remplis de catalyseur. La réaction étant endothermique, il faut apporter de la chaleur pour effectuer la conversion. Ceci est réalisé par l'utilisation de brûleurs situés à côté des tubes. Les produits du processus sont un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. La récupération de la chaleur des produits de combustion peut être mise en œuvre afin d'améliorer l'efficacité du processus global.

Pour maximiser la conversion de la charge de méthane, à la fois un reformeur primaire et secondaire sont généralement utilisés. Un reformeur primaire est utilisé pour effectuer une conversion de 90 à 92 % du méthane. Ici, la charge d'hydrocarbures est partiellement mise à réagir avec de la vapeur sur un catalyseur nickel-alumine pour produire un gaz de synthèse avec un rapport hydrogène/moноxyde de carbone d'environ 3:1. Cela se fait dans un four tubulaire à 900 °C (1650 °F) à une pression de 225 à 450 psi. Le méthane non converti est mis à réagir avec de l'oxygène au sommet d'un reformeur autothermique secondaire (ATR) contenant un catalyseur au nickel dans la région inférieure de la cuve.

Deux réacteurs de conversion eau-gaz sont utilisés en aval du reformeur secondaire pour ajuster le rapport hydrogène/monoxyde de carbone, en fonction de l'utilisation finale des produits reformés à la vapeur. Le premier des deux réacteurs de conversion eau-gaz utilise un catalyseur à base de fer qui est chauffé à environ 400°C (750°F). Le deuxième réacteur de conversion eau-gaz fonctionne à environ 200°C (390°F) et est chargé d'un catalyseur à base de cuivre.

Le reformage à la vapeur est une réaction exothermique qui est réalisée en faisant passer un mélange préchauffé comprenant du méthane (parfois substitué par du gaz naturel à haute teneur en méthane) et de la vapeur à travers des tubes remplis de catalyseur. Les produits du processus sont un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Pour maximiser la conversion de la charge de méthane, des reformeurs primaires et secondaires sont souvent utilisés - le reformeur primaire effectue une conversion de 90 % à 92 % v/v du méthane. Dans cette étape, la charge d'hydrocarbures est partiellement mise à réagir avec de la vapeur à 900 °C (1650 °F) à 220-500 psi sur un catalyseur nickel-alumine pour produire un gaz de synthèse dans lequel le rapport hydrogène/monoxyde de carbone (H₂/CO) est de l'ordre de 3:1. Tout méthane non converti est mis à réagir avec de l'oxygène au sommet d'un reformeur autothermique secondaire contenant un catalyseur au nickel dans la région inférieure de la cuve.

Dans les reformeurs autothermes (souvent appelés reformeurs secondaires), l'oxydation du méthane fournit l'énergie nécessaire et s'effectue soit simultanément soit en amont de la réaction de reformage. L'équilibre de la réaction de vapeur de méthane et de la réaction de Shift eau-gaz détermine les conditions pour des rendements optimaux en hydrogène. Les conditions optimales pour la production d'hydrogène nécessitent une température élevée à la sortie du réacteur de reformage (800°C-900°C ; 1470 °F-1650 °F), un excès élevé de vapeur (rapport molaire vapeur/carbone de 2,5-3) et des pressions relativement basses (inférieures à 450 psi). La plupart des usines commerciales utilisent des catalyseurs au nickel supportés pour le processus.

Une façon de surmonter la limitation thermodynamique du reformage à la vapeur consiste à éliminer l'hydrogène ou le dioxyde de carbone au fur et à mesure qu'il est produit, déplaçant ainsi l'équilibre thermodynamique vers le côté produit. Le concept de reformage à la vapeur de méthane à sorption améliorée est basé sur l'élimination in-situ du dioxyde de carbone par un sorbant tel que l'oxyde de calcium (CaO).



L'amélioration de la sorption permet des températures de réaction plus basses, ce qui peut réduire la cokéfaction et le frittage du catalyseur, tout en permettant l'utilisation de matériaux de paroi de réacteur moins coûteux. De plus, le dégagement de chaleur par la réaction de carbonatation exothermique fournit la majeure partie de la chaleur requise par les réactions de reformage endothermique. Cependant, de l'énergie

est nécessaire pour régénérer le sorbant sous sa forme oxyde par la réaction de calcination à forte intensité énergétique :



L'utilisation d'un sorbant nécessite soit qu'il y ait des réacteurs parallèles fonctionnant de manière alternative et déphasée dans les modes de reformage et de régénération du sorbant, soit que le sorbant soit transféré en continu entre le reformeur/carbonateur et le régénérateur/calcinateur (Balasubramanian et al., 1999 ; Hufton et al., 1999).

Les dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé qui sont également des constituants du gaz naturel (Speight, 2007, 2014a) sont convertis en méthane dans un pré-reformeur adiabatique en amont du reformeur à vapeur. Dans le pré-réformeur, tous les dérivés d'hydrocarbures supérieurs (C_{2+}) sont transformés en un mélange de méthane, d'hydrogène et d'oxydes de carbone :



Le processus de pré-reformage utilise un réacteur à lit fixe adiabatique avec des catalyseurs au nickel hautement actifs, et les réactions ont lieu à des températures d'environ 350 °C à 550 °C (650 °F à 1 020 °F) et permettent de préchauffer la vapeur. L'alimentation du reformeur à des températures plus élevées sans rencontrer de problèmes de formation d'oléfines à partir des dérivés d'hydrocarbures supérieurs. Les dérivés d'oléfines sont indésirables dans l'alimentation du reformeur à vapeur car ils provoquent généralement la cokéfaction des pastilles de catalyseur à haute température. Le préchauffage de l'alimentation du reformeur à vapeur est très avantageux car l'unité de reformage peut être réduite à une taille minimale.

Les réactions sont catalysées par des pastilles enrobées de nickel et sont globalement très endothermiques. Un transport efficace de la chaleur vers les tubes du réacteur et plus loin dans le centre du lit fixe catalytique est donc un aspect très important lors de la conception et du fonctionnement des reformeurs à vapeur. Les réactions ont lieu dans plusieurs réacteurs tubulaires à lit fixe de faible rapport diamètre/hauteur pour assurer un transport de chaleur efficace dans la direction radiale. Les conditions de processus sont généralement de 300 à 600 psi bar avec une température d'entrée de 300 °C à 650 °C (570 °F à 1200 °F) et une température de sortie de 700 °C à 950 °C (1290 °F à 1740 °F). Il y a souvent une approche de l'équilibre d'environ 5 °C à 20 °C, ce qui signifie que la température de sortie est légèrement supérieure à la température d'équilibre calculée à partir de la composition réelle de la sortie.

Dans un pré-reformeur, le carbone trichite peut être formé soit à partir de méthane, soit à partir de dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé. La limite inférieure du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ dépend d'un

certain nombre de facteurs, notamment la composition du gaz d'alimentation, la température de fonctionnement et le choix du catalyseur. Dans un pré-reformeur fonctionnant à un faible rapport H_2O/C , le risque de formation de carbone à partir du méthane est le plus prononcé dans la zone de réaction où la température est la plus élevée. La formation de carbone à partir de dérivés d'hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé ne peut avoir lieu que dans la première partie du réacteur avec les concentrations les plus élevées de composés de poids moléculaire plus élevé (C_{2+}).

Le dépôt de carbone peut être un problème aigu avec l'utilisation de catalyseurs à base de Ni dans le reformeur primaire. Les réactions de formation de carbone se produisent parallèlement aux réactions de reformage et sont indésirables car elles provoquent un empoisonnement de la surface des pastilles de catalyseur. Cela conduit à une activité catalytique plus faible et à la nécessité d'un rechargement plus fréquent du catalyseur. Les réactions de cokéfaction sont la CO-réduction, le craquage du méthane et la réaction de Boudouard, données par les réactions d'équilibre respectives :



Ainsi, un faible excès de vapeur peut conduire à des conditions critiques provoquant la formation de coke. Une analyse complète devrait donc impliquer également des calculs cinétiques, qui seront des expressions dépendantes de la matière première pour ces réactions.

Une approche pour empêcher la formation de carbone consiste à utiliser un rapport vapeur/carbone dans le gaz d'alimentation qui ne permet pas la formation de carbone. Cependant, cette méthode entraîne une diminution de l'efficacité du procédé. Une autre approche consiste à utiliser la passivation au soufre, qui utilise le principe selon lequel la réaction conduisant au dépôt de carbone nécessite un plus grand nombre d'atomes de Ni de surface adjacents que le reformage à la vapeur. Lorsqu'une fraction des atomes de surface est recouverte de soufre, le dépôt de carbone est ainsi plus fortement inhibé que les réactions de vaporeformage, conduisant au développement du procédé SPARG. Une troisième approche consiste à utiliser des métaux du groupe VIII qui ne forment pas de carbures, par exemple le Pt. Cependant, en raison du coût élevé de ces métaux, ils sont incapables de se comparer à l'économie associée au Ni.

Un défi majeur dans le développement du reformage à la vapeur est sa nature énergivore en raison de l'endothermicité élevée des réactions. La tendance du développement est donc celle d'une plus grande efficacité énergétique. Les améliorations des catalyseurs et de la métallurgie nécessitent une adaptation à des rapports vapeur/carbone plus faibles et à un flux de chaleur plus élevé.

Enfin, dans tous les procédés de reformage, il est essentiel que les impuretés telles que le soufre, le mercure et tout autre contaminant dans le flux de charge soient éliminées afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs de reformage. La synthèse Fischer-Tropsch porte les exigences de purification à un nouveau niveau ; Les catalyseurs au cobalt Fischer-Tropsch sont extrêmement sensibles même à des niveaux de partie par milliard (ppb) de contaminants, y compris des composés soufrés, et ceux-ci doivent être éliminés, généralement à des niveaux inférieurs à 5 ppb. L'élimination du mercure est devenue de plus en plus nécessaire ces dernières années, car des composés du métal se sont avérés présents dans de nombreuses sources de gaz et l'élimination du mercure pour des raisons à la fois environnementales et de processus est essentielle.

Typiquement, les procédés sont basés sur des lits fixes d'absorbants pour éliminer les traces de contaminants des hydrocarbures gazeux et liquides. En particulier, les procédés effectuent :

- L'élimination du sulfure d'hydrogène
- L'élimination du sulfure de carbone (COS)
- L'élimination du mercure (Hg)
- L'élimination de l'arsine (AsH₃)

Le choix de l'absorbant et la conception de la cuve du réacteur varieront selon le type de charge, le niveau de contaminants, les conditions de pression et de température ainsi que la tolérance du catalyseur au niveau d'impuretés.

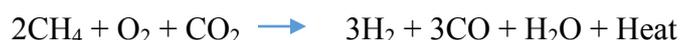
II.2.2. Reformage Autothermique

Le reformeur autothermique a été développé dans les années 1950 et est utilisé dans des applications commerciales pour fournir du gaz de synthèse pour la synthèse d'ammoniac et de méthanol. Dans le cas de la production d'ammoniac, où des rapports hydrogène/monoxyde de carbone élevés sont nécessaires, le reformeur autothermique fonctionne à des rapports vapeur/carbone élevés. Dans le cas de la synthèse du méthanol, le rapport hydrogène/monoxyde de carbone requis est fourni en manipulant le recyclage du dioxyde de carbone. En fait, le développement et l'optimisation de cette technologie ont conduit à un fonctionnement rentable à des rapports d'alimentation vapeur/carbone très faibles pour produire un gaz de synthèse riche en monoxyde de carbone, par exemple, ce qui est préféré dans la synthèse Fischer-Tropsch.

Dans le processus de reformage autothermique, la matière première organique (comme le gaz naturel) et la vapeur et parfois le dioxyde de carbone sont mélangés directement avec de l'oxygène et de l'air dans le reformeur. Le reformeur lui-même comprend une cuve à revêtement réfractaire qui contient le catalyseur, ainsi qu'un injecteur situé au sommet de la cuve. Des réactions d'oxydation partielle se produisent dans une région du réacteur appelée zone de combustion. C'est le mélange de cette zone qui

s'écoule ensuite à travers un lit de catalyseur où se produisent les véritables réactions de reformage. La chaleur générée dans la zone de combustion à partir de réactions d'oxydation partielle est utilisée dans la zone de reformage, de sorte que dans le cas idéal, il est possible que le reformeur autothermique puisse être en équilibre thermique complet.

Lorsque le reformeur autothermique utilise du dioxyde de carbone, le rapport hydrogène/monoxyde de carbone produit est de 1:1 ; lorsque le reformeur autothermique utilise de la vapeur, le rapport hydrogène/monoxyde de carbone produit est de 2,5:1. Les réactions peuvent être décrites dans les équations suivantes, en utilisant le dioxyde de carbone :



Utilisation de la vapeur :



Le réacteur lui-même est constitué de trois zones :

- Le brûleur, dans lequel les flux de charge sont mélangés dans une flamme de diffusion turbulente ;
- La zone de combustion - où les réactions d'oxydation partielle produisent un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène ;
- La zone catalytique - où les gaz sortant de la zone de combustion atteignent l'équilibre thermodynamique.

Les éléments clés du réacteur sont le brûleur et le lit de catalyseur - le brûleur assure le mélange des flux d'alimentation et le gaz naturel est converti en une flamme de diffusion turbulente :



Lorsque du dioxyde de carbone est présent dans la charge, le rapport H₂/CO produit est de l'ordre de 1:1 mais lorsque le procédé utilise de la vapeur, le rapport H₂/CO produit est de 2,5:1.



Le risque de formation de suie dans un réacteur reformeur autothermique dépend d'un certain nombre de paramètres, notamment la composition du gaz d'alimentation, la température, la pression et surtout la conception du brûleur. Des précurseurs de suie peuvent se former dans la chambre de combustion pendant le fonctionnement et il est essentiel que la conception du brûleur, du catalyseur et du réacteur soit telle que les précurseurs soient détruits par le lit de catalyseur pour éviter la formation de suie.

De nombreux observateurs considèrent que la combinaison du pré-reformage adiabatique et du reformage autothermique à de faibles rapports H₂O/C est une configuration préférée pour la production de gaz de synthèse pour les grandes usines de gaz à liquides.

Les avantages de l'utilisation du reformeur autothermique sont les suivants :

- Conception compacte, donc moins d'encombrement associé ;
- Un faible investissement ;
- Economie d'échelle ;
- Fonctionnement flexible—périodes de démarrage courtes et changements de charge rapides ;
- Un fonctionnement sans suie.

II.2.3. Reformage Combiné

Le reformage combiné incorpore une combinaison de reformage à la vapeur et de reformage autothermique. Dans le procédé, la charge d'alimentation est typiquement un mélange de gaz reformé et de gaz naturel désulfuré qui est partiellement converti, dans des conditions douces, en gaz de synthèse dans un reformeur à vapeur relativement petit. Les effluents gazeux du reformeur à vapeur sont ensuite envoyés vers un réacteur secondaire alimenté à l'oxygène, le reformeur autothermique. Ici, le méthane n'ayant pas réagi est converti en gaz de synthèse par oxydation partielle suivie d'un reformage à la vapeur.

Une autre configuration nécessite que la charge d'hydrocarbures soit scindée en deux flux qui alimentent ensuite en parallèle, les réacteurs de vaporeformage et d'autothermie. Un exemple d'une version efficace de reformage combiné est celui qui a été développé par Syntex, appelé reformage chauffé au gaz.

II.2.4. Oxydation partielle

Des réactions d'oxydation partielle se produisent lorsqu'un mélange carburant-air sous-stoechiométrique est partiellement brûlé dans un reformeur. L'équation générale de la réaction sans catalyseur (oxydation partielle thermique (TPOX)) est de la forme :



Une équation de réaction possible est :



Un réacteur d'oxydation partielle thermique est similaire au reformeur autothermique, la principale différence étant qu'aucun catalyseur n'est utilisé. La charge d'alimentation, qui peut comprendre de la vapeur, est mélangée directement avec de l'oxygène par un injecteur qui est situé près du sommet de la cuve

de réaction. Des réactions d'oxydation partielle ainsi que de reformage se produisent dans la zone de combustion en dessous du brûleur. Le principal avantage de l'oxydation partielle est sa capacité à traiter presque toutes les matières premières, qui peuvent comprendre des matières organiques de très haut poids moléculaire, par exemple le coke de pétrole. De plus, étant donné que les émissions de NO_x et de SO_x sont minimales, la technologie peut être considérée comme inoffensive pour l'environnement.

D'autre part, des températures très élevées, approximativement 1 300 °C, sont nécessaires pour obtenir une réaction presque complète. Cela nécessite la consommation d'une partie de l'hydrogène et une consommation d'oxygène supérieure à la stœchiométrie, c'est-à-dire des conditions riches en oxygène. Les coûts d'investissement sont élevés en raison de la nécessité d'éliminer la suie et les gaz acides du gaz de synthèse. Les dépenses d'exploitation sont également élevées en raison du besoin d'oxygène à haute pression.

Un moyen possible d'améliorer l'efficacité de la production de gaz de synthèse est la technologie d'oxydation partielle catalytique. Bien que l'oxydation partielle catalytique n'ait pas encore été utilisée commercialement, elle présente plusieurs avantages par rapport au reformage à la vapeur, en particulier l'efficacité énergétique plus élevée. La réaction n'est en effet pas endothermique comme c'est le cas avec le vaporeformage, mais plutôt légèrement exothermique. De plus, un rapport hydrogène/monoxyde de carbone proche de 2:0, c'est-à-dire le rapport idéal pour la synthèse Fischer-Tropsch et le méthanol, est produit par cette technologie. L'oxydation partielle catalytique peut se produire par l'une ou l'autre de deux voies : (a) directe ou (b) indirecte.

L'oxydation partielle catalytique directe se produit par un mécanisme impliquant uniquement une réaction de surface sur le catalyseur, la voie directe produit du gaz de synthèse selon la réaction suivante :



D'autre part, la voie d'oxydation partielle catalytique indirecte comprend la combustion totale du méthane en dioxyde de carbone et en eau, suivie du reformage à la vapeur et de la réaction de Shift eau-gaz. Ici, les conversions à l'équilibre peuvent être supérieures à 90 % à pression ambiante. Cependant, pour qu'un procédé industriel pour cette technologie soit économiquement viable, une pression de fonctionnement de plus de 20 atm serait nécessaire. Malheureusement, sous de telles pressions, les conversions à l'équilibre sont plus faibles. En outre, un problème de fonctionnement se pose du fait de l'étape de combustion fortement exothermique, ce qui rend problématique le contrôle de la température du procédé et la possibilité d'emballements de température.

Il faut noter que dans la plupart des études d'oxydation partielle catalytique dans les microréacteurs, dans la plupart à presque tous les cas, la conversion s'est produite par la voie "indirecte". Il est évident que seul le mécanisme « direct » est susceptible de se produire à des temps de contact courts. Fait intéressant,

plusieurs chercheurs ont observé que des rendements supérieurs aux valeurs d'équilibre sont obtenus avec des débits élevés dans les réacteurs à lit fixe.

II.3. Produits et qualité des produits

La composition des produits issus des procédés de production de gaz de synthèse est variée dans la mesure où la composition du gaz varie avec le type de matière première et le système de gazéification utilisé. En outre, la qualité du ou des produits gazeux doit être améliorée par l'élimination de tous les polluants tels que les particules et les composés soufrés avant une nouvelle utilisation, en particulier lorsque l'utilisation prévue est un transfert eau-gaz ou une réaction de méthanation.

II.3.1. Produits

Le gaz à faible teneur en Btu (gaz à faible teneur en chaleur) est le produit lorsque l'oxygène n'est pas séparé de l'air et, par conséquent, le gaz produit a invariablement une faible teneur en chaleur (150 à 300 Btu/pi³). Dans le gaz moyen Btu (gaz à chaleur moyenne), le pouvoir calorifique est compris entre 300 et 550 Btu/pi³ et la composition ressemble beaucoup à celle du gaz à faible teneur en chaleur, sauf qu'il n'y a pratiquement pas d'azote et le H₂/CO Le rapport varie de 2:3 à environ 3:1 et l'augmentation du pouvoir calorifique est en corrélation avec des teneurs plus élevées en méthane et en hydrogène ainsi qu'avec une teneur plus faible en dioxyde de carbone. Le gaz à haute teneur en Btu (gaz à haute teneur en chaleur) est essentiellement du méthane pur et souvent appelé gaz naturel synthétique (SNG) ou gaz naturel de substitution. Cependant, pour être qualifié de gaz naturel de substitution, un produit doit contenir au moins 95 % de méthane ; le contenu énergétique du gaz naturel synthétique est de 980 à 1 080 Btu/pi³. L'approche communément acceptée pour la synthèse de gaz à haute teneur en chaleur est la réaction catalytique de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.

L'hydrogène est également produit lors de la gazéification des matières premières carbonées. Bien qu'il existe plusieurs types de gazéificateurs, les gazéificateurs à flux entraîné sont considérés comme les plus appropriés pour produire à la fois de l'hydrogène et de l'électricité à partir du charbon, car ils fonctionnent à des températures suffisamment élevées (environ 1 500 °C, 2 730 °F) pour permettre une conversion élevée du carbone et empêcher l'encrassement en aval par les goudrons et autres résidus.

Il existe également une série de produits appelés par des noms plus anciens (voire archaïques) qui ont évolué à partir des anciennes technologies de gazéification du charbon et méritent d'être mentionnés : (a) gaz de production, (b) gaz d'eau, (c) gaz de ville et (d) gaz naturel synthétique. Ces produits sont généralement des gaz Btu faibles à moyens.

II.3.2. Qualité des produits

Le traitement du gaz, bien que généralement simple dans ses principes chimiques et/ou physiques, est souvent déroutant en raison des changements fréquents de terminologie et, souvent, du manque de références croisées. Bien que le traitement du gaz utilise différents types de procédés, il existe toujours un chevauchement entre les divers concepts. Et, avec la variété des constituants possibles et des conditions de fonctionnement du procédé, un système de purification universel ne peut pas être spécifié pour une application économique dans tous les cas.

Les procédés qui ont été développés pour le nettoyage des gaz varient d'une simple opération de lavage à passage unique à des systèmes complexes à plusieurs étapes avec des options de recyclage des gaz. Dans certains cas, des complexités de processus surviennent en raison de la nécessité de récupérer les matériaux utilisés pour éliminer les contaminants ou même de récupérer les contaminants sous leur forme originale ou modifiée.

En termes plus généraux, le nettoyage des gaz est divisé en élimination des impuretés particulières et élimination des impuretés gazeuses. Aux fins du présent chapitre, cette dernière opération comprend l'élimination du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de carbone, du dioxyde de soufre et des produits qui ne sont pas liés à la production de gaz de synthèse et d'hydrogène. Cependant, il existe également un besoin de subdivision de ces deux catégories selon les besoins et les capacités du procédé :

- Nettoyage grossier par lequel des quantités substantielles d'impuretés indésirables sont éliminées de la manière la plus simple et la plus pratique ;
- Nettoyage fin pour l'élimination des impuretés résiduelles à un degré suffisant pour la majorité des opérations normales d'une usine chimique, telles que la catalyse ou la préparation de produits commerciaux normaux, ou nettoyage à un degré suffisant pour évacuer un effluent gazeux dans l'atmosphère par une cheminée ;
- Nettoyage ultra-fin où l'étape supplémentaire (ainsi que la dépense supplémentaire) est justifiée par la nature des opérations ultérieures ou la nécessité de produire un produit particulièrement pur.

Les produits peuvent aller de :

- L'hydrogène de haute pureté
- Le monoxyde de carbone de haute pureté
- Le dioxyde de carbone de haute pureté
- Une gamme de mélanges hydrogène/monoxyde de carbone

L'usine est souvent appelée HYCO si elle est conçue pour produire à la fois du monoxyde de carbone et de l'hydrogène à haute pureté ; sinon, il est appelé gaz de synthèse ou usine de gaz de synthèse. En effet, le

rapport hydrogène/monoxyde de carbone peut être choisi à volonté et le schéma de procédé de l'usine choisi, en partie, par la composition du produit recherché. Le rapport hydrogène/monoxyde de carbone variera probablement entre 1 et 3 pour les usines d'HYCO et de gaz de synthèse. Cependant, à une extrémité de l'échelle, c'est-à-dire si l'hydrogène est le produit souhaité, alors le rapport peut approcher l'infini en déplaçant tout le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. En revanche, à l'inverse, le rapport ne peut pas être ajusté à zéro car de l'hydrogène et de l'eau sont toujours produits. Une règle générale intéressante existe en termes de rapport hydrogène/monoxyde de carbone produit par les différents procédés de gazéification :

Tableau III.1. Le rapport hydrogène/monoxyde de carbone produit par les différents procédés de gazéification

Processus de gazéification	H₂/CO ratio
Reformeur de méthane à la vapeur	3.0–5.0
SMR + reformage secondaire d'oxygène (O2R)	2.5–4.0
Reformage autothermique	1.6–2.65
Oxydation partielle	1.6–1.9

Il convient de noter qu'en pratique, cependant, les options ne se limitent pas aux plages indiquées, mais plutôt à des rapports hydrogène/monoxyde de carbone encore plus élevés, si des ajustements sont effectués, comme l'inclusion d'un convertisseur de décalage pour effectuer une conversion de décalage eau-gaz proche de l'équilibre, ou, en ajustant la quantité de vapeur.

Tout au long de la section précédente, il y a eu, par nécessité, de fréquentes références à la production d'hydrogène en tant que partie intégrante de la production de monoxyde de carbone, puisque les deux gaz constituent le mélange connu sous le nom de gaz de synthèse. L'hydrogène est en effet une denrée importante dans l'industrie du raffinage en raison de son utilisation dans les procédés d'hydrotraitement, tels que la désulfuration, et dans les procédés d'hydroconversion, tels que l'hydrocraquage. Une partie de l'hydrogène est produite lors des procédés de reformage mais cette source, autrefois suffisante, est désormais insuffisante pour les besoins en hydrogène d'une raffinerie moderne.

De plus, la pureté optimale de l'hydrogène à l'entrée du réacteur prolonge la durée de vie du catalyseur en maintenant la cinétique de désulfuration à des températures de fonctionnement plus basses et en réduisant le dépôt de carbone. Les augmentations typiques de la pureté résultant de l'équipement de purification de l'hydrogène et/ou de l'élimination accrue du sulfure d'hydrogène ainsi que le réglage des vitesses de circulation et de purge de l'hydrogène peuvent prolonger la durée de vie du catalyseur jusqu'à environ 25 %. En effet, depuis que l'utilisation de l'hydrogène s'est généralisée dans les raffineries, la

production d'hydrogène est passée du statut d'opération spécialisée de haute technologie à celle de partie intégrante de la plupart des raffineries.

Des puretés supérieures à 99,5 % de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone produit à partir du gaz de synthèse peuvent être obtenues si on le souhaite. Quatre des principales technologies de traitement disponibles sont :

- Cryogénie plus méthanisation
- Cryogénie plus adsorption modulée en pression
- Procédé cryogénique de lavage au méthane
- Procédé Cosorb.

Ainsi :

1. **Cryogénie + Méthanisation** : Ce procédé utilise un procédé cryogénique (se déroulant dans une boîte froide) par lequel le monoxyde de carbone est liquéfié en plusieurs étapes jusqu'à ce que de l'hydrogène d'une pureté d'environ 98 % soit produit. Le produit de monoxyde de carbone condensé, qui contiendrait du méthane, est ensuite distillé pour produire du monoxyde de carbone essentiellement pur et un mélange de monoxyde de carbone/méthane. Ce dernier flux peut être utilisé comme combustible. Le flux d'hydrogène provenant de la boîte froide est acheminé vers un convertisseur à décalage où le monoxyde de carbone restant est converti en dioxyde de carbone et en hydrogène. Le dioxyde de carbone est ensuite éliminé et tout autre monoxyde de carbone ou dioxyde de carbone peut être éliminé par méthanation. Le flux d'hydrogène résultant peut être d'une pureté d'environ 99,7 %.
2. **Cryogénie plus adsorption modulée en pression** : ce processus utilise la liquéfaction séquentielle similaire du monoxyde de carbone dans une boîte froide jusqu'à ce que l'hydrogène d'une pureté d'environ 98 % soit atteint. A nouveau, le flux de monoxyde de carbone peut être encore distillé pour éliminer le méthane jusqu'à ce qu'il soit essentiellement pur. Le flux d'hydrogène est ensuite autorisé à traverser de multiples oscillations de cycles d'adsorption à oscillation de pression jusqu'à ce que la pureté de l'hydrogène pouvant atteindre 99,999 % soit produite.
3. **Procédé cryogénique de lavage au méthane** : Dans ce schéma, le monoxyde de carbone liquide est absorbé dans un flux de méthane liquide de sorte que le flux d'hydrogène produit ne contienne que des niveaux de ppm de monoxyde de carbone mais environ 5 % à 8 % de méthane. Par conséquent, une pureté du flux d'hydrogène d'environ 95 % seulement est possible. Le flux de monoxyde de carbone/méthane liquide, cependant, peut être distillé pour produire un flux de monoxyde de carbone essentiellement pur et un flux de monoxyde de carbone/méthane qui peut être utilisé comme combustible.

4. **Processus Cosorb** : Ce processus utilise des ions de cuivre (chlorure d'aluminium cuivreux (CuAlCl_4)) dans le toluène pour former un complexe chimique avec le monoxyde de carbone et le séparer de l'hydrogène, de l'azote, du dioxyde de carbone et du méthane. Ce procédé peut capturer environ 96 % du monoxyde de carbone pour produire un flux d'une pureté supérieure à 99 %. L'inconvénient de ce processus est que l'eau, le sulfure d'hydrogène et d'autres produits chimiques à l'état de traces qui peuvent empoisonner le catalyseur au cuivre doivent être éliminés avant le réacteur. En outre, un flux d'hydrogène d'une pureté allant jusqu'à 97 % seulement est obtenu. Cependant, alors que l'efficacité de la séparation cryogénique diminue avec une faible teneur en monoxyde de carbone de la charge, le procédé Cosorb est capable de traiter plus efficacement les gaz à faible teneur en monoxyde de carbone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aasberg-Petersen, K., Bak Hansen, J.-H., Christiansen, T.S., Dybkj.r, I., Seier, Christensen, P., Stub Nielsen, C., Winter Madsen, S.E.L., and Rostrup-Nielsen, J.R. 2001. Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis A: General*, 221: 379–387.
- Aasberg-Petersen, K., Christensen, T.S., Stub Nielsen, C., and Dybkjaer, I. 2002. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. Preprints, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, 47(1), 96–97.
- Alstrup, I. 1988. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. *Journal of Catalysis*, 109: 241–251.
- Balasubramanian, B., Ortiz, A.L., Kaytakoglu, S. and Harrison, D.P. 1999. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chemical Engineering Science*, 54: 3543–3552.
- Batchelder, H.R. 1962. Chapter 1, Vol. V. In: *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*. J.J. McKetta Jr. (Editor). Interscience Publishers Inc., New York.
- Chadeesingh, R. 2011. Chapter 5: The Fischer–Tropsch process, Part 3. In: *The Biofuels Handbook*. J.G. Speight (Editor). The Royal Society of Chemistry, London, pp. 476–517.
- Choudhary, V.R., Rajput, A.M., and Prabhakar, B. 1993. *Journal of Catalysis*, 139: 326.
- Dyer, P.N. and Chen, C.M. 1999. Engineering development of ceramic membrane reactor systems for converting natural gas to hydrogen and synthesis gas for transportation fuels. *Proceedings of the Energy Products for the 21st Century Conference*, September 22.
- Gary, J.G., Handwerk, G.E., and Kaiser, M.J. 2007. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5th Edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Gunardson, H.H., and Abrardo, J.M. April 1999. *Hydrocarbon Processing*, pp. 87–93.
- Hagh, B.F. 2004. Comparison of autothermal reforming for hydrocarbon fuels. Preprints, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, 49(1): 144–147.
- Hsu, C.S., and Robinson, P.R. (Editors). 2017. *Handbook of Petroleum Technology*. Springer International Publishing AG, Cham.
- Hufton, J.R., Mayorga, S. and Sircar, S., 1999. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE Journal*, 45: 248–256.
- Jones, C.J., Jager, B., and Dry, M.D. 1992. *Oil and Gas Journal*, 90(3): 53.
- Lapszewicz, J.A., and Jiang, X. 1992. Preprints, ACS Division of Petroleum Chemistry, 37: 252.
- Mokhatab, S., Poe, W.A., and Speight, J.G. 2006. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. Elsevier, Amsterdam.
- Nataraj, S., Moore, R.B., Russek, S.L., US 6048472; 2000; assigned to Air Products and Chemicals, Inc.
- Penner, S.S. 1987. *Proceedings. Fourth Annual Pittsburgh Coal Conference*. University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA, p. 493.
- Rostrup-Nielsen, J.R. 1984. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 85: 31–43.
- Rostrup-Nielsen, J.R. 1993. Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, 19: 305–324.
- Schulz, H. 1999. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 86(1–2): 3–12.
- Speight, J.G. 2007. *Natural Gas: A Basic Handbook*. GPC Books, Gulf Publishing Company, Houston, TX.
- Speight, J.G. 2011. *The Refinery of the Future*. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Oxford, United Kingdom.
- Speight, J.G. 2014a. *The Chemistry and Technology of Petroleum 5th Edition*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Speight, J.G. 2014b. *Gasification of Unconventional Feedstocks*. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Oxford, United Kingdom.
- Speight, J.G. 2017. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- Storch, H.H., Golumbic, N., and Anderson, R.B. 1951. *The Fischer Tropsch and Related Syntheses*. John

Wiley & Sons Inc., New York.

Tian, P., Wei, Y., Ye, M., and Liu, Z., 2015. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catalysis*, 5(3) : 1922–1938

Udengaard, N.R., Hansen, J.H.B., Hanson, D.C., and Stal, J.A. 1992. Sulfur passivated reforming process Lowers syngas H₂/CO ratio. *Oil & Gas Journal*, 90 : 62–67.

Van Berge, P.J. 1997. Natural Gas Conversion IV, Vol. 107. *Studies in Surface Science and Catalysis*, p. 207.

Watson, G.H. 1980. Methanation Catalysts. Report ICTIS/TR09. International Energy Agency, London.

CHAPITRE IV

Production de l'ammoniac

I. INTRODUCTION

L'ammoniac est un gaz incolore avec une odeur distincte, et est un élément chimique de base et un élément clé dans la fabrication de nombreux produits que les gens utilisent tous les jours. Il se produit naturellement dans tout l'environnement dans l'air, le sol et l'eau et dans les plantes et les animaux, y compris les humains. Le corps humain fabrique de l'ammoniac lorsque le corps décompose les aliments contenant des protéines en acides aminés et en ammoniac, puis convertit l'ammoniac en urée (H_2NCONH_2). L'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), communément appelé ammoniac domestique, est un ingrédient de nombreux produits de nettoyage ménagers quotidiens.

La majorité de l'ammoniac produit est utilisée dans les engrais pour aider à soutenir la production alimentaire. La production de cultures vivrières épuise naturellement les réserves de nutriments du sol. Afin de maintenir des cultures saines, les agriculteurs comptent sur les engrais pour maintenir la productivité du sol et pour maintenir (ou augmenter) les niveaux de nutriments essentiels tels que le zinc, le sélénium et le bore dans les cultures vivrières.

L'ammoniac est également utilisé dans de nombreux produits de nettoyage ménagers et peut être utilisé pour nettoyer une variété de surfaces ménagères, des baignoires, éviers et carreaux de salle de bain et de cuisine. L'ammoniac est également efficace pour décomposer la saleté domestique ou les tâches de graisses animales ou d'huiles végétales, telles que la graisse de cuisson et les taches de vin. Parce que l'ammoniac s'évapore rapidement, il est couramment utilisé dans les solutions de nettoyage des vitres pour aider à éviter les stries.

Lorsqu'il est utilisé comme gaz réfrigérant et dans les équipements de climatisation, l'ammoniac peut absorber des quantités substantielles de chaleur de son environnement. L'ammoniac peut être utilisé pour purifier l'approvisionnement en eau et comme élément de base dans la fabrication de nombreux produits, notamment les plastiques, les explosifs, les tissus, les pesticides et les colorants. L'ammoniac est également utilisé dans les industries du traitement des déchets et des eaux usées, de l'entreposage frigorifique, du caoutchouc, des pâtes et papiers et des aliments et boissons en tant que stabilisant, neutralisant et source d'azote ainsi que dans la fabrication de produits pharmaceutiques.

En chimie organique, l'ammoniac peut jouer le rôle de nucléophile dans les réactions de substitution et, par exemple, les amines (RNH_2) peuvent être formées par la réaction de l'ammoniac avec un halogénure d'alkyle (RCl), bien que le groupe amino ($-\text{NH}_2$) résultant soit également nucléophile et des amines secondaires et tertiaires sont souvent formées comme sous-produits. A titre d'exemple, la méthylamine (CH_3NH_2) est produite commercialement par la réaction de l'ammoniac avec le chlorométhane (CH_3Cl).

Les dérivés d'amide peuvent être préparés par réaction d'ammoniac avec des dérivés d'acide carboxylique. De plus, les sels d'ammonium d'acides carboxyliques ($\text{RCO}_2^- \text{NH}_4^+$) peuvent être déshydratés en amides tant qu'il n'y a pas de groupes thermosensibles présents : des températures de 150°C – 200°C (300°F – 390°F) sont requises.

L'ammoniac est le deuxième plus grand produit chimique synthétique ; plus de 90 % de la consommation mondiale est fabriquée à partir des éléments azote et hydrogène dans un processus catalytique développé à l'origine par FRITZ HABER et CARL BOSCH en utilisant un catalyseur au fer promu découvert par ALWIN MITTASCH. Depuis les premiers jours, il n'y a eu aucun changement fondamental dans ce processus. Aujourd'hui encore, la section de synthèse de pratiquement toutes les usines d'ammoniac a la même configuration de base que les premières usines. Un mélange d'hydrogène et d'azote réagit sur le catalyseur de fer (la formulation d'aujourd'hui diffère peu de l'original) à une température élevée comprise entre 400 et 500°C (jusqu'à 600°C à l'origine) et à des pressions supérieures à 100 bars avec recyclage de la partie non convertie du gaz de synthèse et séparation du produit ammoniac sous haute pression. Fin des années 1990, un catalyseur à base de ruthénium a été introduit qui permet une pression de synthèse légèrement inférieure et est utilisé dans quelques usines de taille mondiale (procédé KAAP de Kellogg – Braun – Root [868-870]).

BOSCH savait déjà bien que la production d'un mélange pur d'hydrogène et d'azote est le principal contributeur au coût total de production de l'ammoniac. Ainsi, contrairement à la réaction de synthèse, des changements spectaculaires se sont produits au fil des années dans la technologie de génération de gaz de synthèse, et les procédés techniques d'ammoniac diffèrent aujourd'hui principalement en ce qui concerne la préparation et la purification du gaz de synthèse. Les éléments azote et hydrogène sont disponibles en abondance sous forme d'air et d'eau, dont ils peuvent être séparés par des méthodes physiques et/ou des réactions chimiques utilisant presque exclusivement de l'énergie fossile. Les combustibles fossiles prédominants sont le gaz naturel, le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le naphta et les fractions pétrolières supérieures ; le charbon ou le coke ne sont utilisés que dans des conditions économiques et géographiques particulières (Chine, Inde, Afrique du Sud). La récupération de l'ammoniac en tant que sous-produit d'autres procédés de production, par exemple les fours à coke, n'a plus une grande importance.

Bien entendu, une partie de l'hydrogène provient également des hydrocarbures eux-mêmes (le méthane a la teneur la plus élevée), et le carbone agit comme un agent réducteur pour l'eau et dans certains procédés peut également faciliter la séparation de l'oxygène de l'azote par formation de dioxyde de carbone qui peut être éliminé par diverses opérations.

II. Développement historique

La synthèse catalytique de l'ammoniac à partir de ses éléments est l'une des plus grandes réalisations de la chimie industrielle. Ce processus n'a pas seulement résolu un problème fondamental dans la sécurisation de notre approvisionnement alimentaire par la production d'engrais mais a également ouvert une nouvelle phase de la chimie industrielle en jetant les bases de processus ultérieurs à haute pression tels que la synthèse du méthanol, la synthèse oxo, le processus Fischer - Tropsch, la liquéfaction du charbon et les réactions de Reppe. La production continue d'ammoniac avec des rendements spatiaux élevés à grande échelle, combinée au processus d'oxydation de l'ammoniac pour l'acide nitrique, qui a été développé immédiatement après la synthèse de l'ammoniac, a permis pour la première fois à l'industrie chimique de concurrencer avec succès un produit en vrac naturel bon marché, à savoir le nitrate de sodium importé du Chili.

La force motrice dans la recherche de méthodes de fixation de l'azote, bien sûr, était de produire des engrais. En principe, il existe trois manières de rompre la liaison de la molécule d'azote et de fixer l'élément dans un composé :

- Combiner les éléments atmosphériques azote et oxygène directement pour former des oxydes nitriques.
- Combiner l'azote et l'hydrogène pour donner de l'ammoniac.
- Utiliser des composés capables de fixer l'azote dans leur structure dans certaines conditions réactionnelles.

De nombreuses recherches dans les trois directions ont conduit à des procédés commerciaux pour chacune d'entre elles : le procédé à l'arc électrique, le procédé au cyanamide et la synthèse d'ammoniac, qui a finalement déplacé les deux autres et les a rendus obsolètes.

La disponibilité d'énergie hydroélectrique bon marché en Norvège et aux États-Unis a stimulé le développement du procédé à l'arc électrique. L'air passait à travers un arc électrique qui élevait sa température à 3000 °C, où l'azote et l'oxygène se combinent pour donner de l'oxyde nitrique. En 1904, CHRISTIAN BIRKELAND réalisa des expériences réussies et, avec SAM EYDE, un procédé industriel fut développé et une usine commerciale fut construite, qui en 1908 produisait déjà 7000 t d'azote fixe. Travaillant en parallèle, SCHOENHERR chez BASF a développé un four à arc électrique différent en 1905. Les Norvégiens et BASF ont uni leurs forces en 1912 pour construire une nouvelle usine commerciale en Norvège. Cependant, étant donné qu'à cette époque, l'exploitation de l'usine pilote de synthèse d'ammoniac était déjà un succès, BASF s'est retirée de cette coentreprise peu de temps après. Néanmoins, les usines norvégiennes ont fonctionné tout au long de la Première Guerre mondiale et avaient une production totale

de 28 000 t/a d'azote fixe avec une consommation électrique de 210 000 kW. La consommation d'énergie spécifique était énorme : 60 000 kW par tonne d'azote fixe. Si cette électricité avait été produite à partir de combustibles fossiles, ce chiffre correspondrait à environ 600 GJ par tonne d'azote, soit environ 17 fois la consommation d'une usine d'ammoniac de reformage à la vapeur de pointe en 1996.

Le procédé au cyanamide, développé par FRANK et CARO en 1898, a été commercialement établi en 1910. Le carbure de calcium, formé à partir de coke et de chaux dans un four à carbure (Calcium Carbide), réagit avec l'azote pour donner du calcium cyanamide, qui peut être décomposé avec de l'eau pour donner de l'ammoniac. Le procédé était énergétiquement très inefficace, consommant 190 GJ par tonne d'ammoniac. D'autres voies via le cyanure de baryum produit à partir de baryte, de coke et d'azote, ou utilisant la formation de nitrure de titane ont été étudiées à Ludwigshafen par BOSCH et MITTASCH mais n'ont pas semblé prometteuses. En 1934, 11 % de la production mondiale d'azote (environ $2 \cdot 10^6$ t/a) était encore basée sur le procédé au cyanamide, et certaines usines ont même continué à fonctionner après la Seconde Guerre mondiale.

Après que BERTHOLLET ait prouvé en 1784 que l'ammoniac se compose d'azote et d'hydrogène et a également pu établir le rapport approximatif entre ces éléments, de nombreuses expériences dans les années 1800 ont visé sa synthèse directe, mais sont restées infructueuses. L'une des raisons du manque de succès était la connaissance limitée de la thermodynamique et la compréhension incomplète de la loi de l'action de masse et de l'équilibre chimique. C'est la nouvelle science de la chimie physique, qui s'est développée rapidement à la fin des années 1800, qui a permis aux chimistes d'étudier plus systématiquement la formation d'ammoniac.

Vers 1900, FRITZ HABER a commencé à étudier l'équilibre de l'ammoniac à la pression atmosphérique et a trouvé des concentrations minimales d'ammoniac à environ 1000 C (0,012 %). Outre HABER, OSTWALD et NERNST ont également été étroitement impliqués dans le problème de la synthèse de l'ammoniac, mais une série d'erreurs et de malentendus se sont produits au cours de la recherche. Par exemple, OSTWALD a retiré une demande de brevet pour un catalyseur de synthèse de fer et d'ammoniac en raison d'une expérience erronée, tandis que NERNST a conclu que la synthèse commerciale d'ammoniac n'était pas réalisable compte tenu de la faible conversion qu'il a trouvée lorsqu'il a mesuré pour la première fois l'équilibre à 50 - 70 bar.

Après une controverse avec NERNST, HABER a répété ses mesures à la pression atmosphérique et par la suite à des pressions plus élevées, surmontant la préoccupation de son collègue concernant les concentrations d'équilibre défavorables. HABER a conclu que des pressions beaucoup plus élevées devaient être utilisées et que, peut-être plus important encore, un processus de recyclage était nécessaire.

La quantité d'ammoniac formée en un seul passage du gaz de synthèse sur le catalyseur est beaucoup trop faible pour présenter un intérêt pour une production économique. HABER a donc recyclé le gaz de synthèse non converti. Après séparation de l'ammoniac par condensation sous pression de synthèse et addition de gaz de synthèse frais pour compléter la partie convertie en ammoniac, le gaz a été recirculé au moyen d'un compresseur de circulation vers le réacteur contenant le catalyseur. Ce procédé, décrit dans le brevet DRP 235 421 (1908), est devenu la base de la fabrication industrielle de l'ammoniac et depuis lors, le même principe a trouvé une large application dans de nombreux procédés à haute pression. HABER a également prévu le préchauffage du gaz de synthèse à la température de réaction (alors 600 °C) par échange de chaleur avec les gaz d'échappement chauds du réacteur, dont la température serait suffisamment élevée par la réaction de formation exothermique d'ammoniac (élévation de température d'environ 18 C pour une augmentation de 1% de la concentration en ammoniac dans le gaz de synthèse converti).

En 1908, HABER s'est adressé à BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik à l'époque) pour solliciter un soutien pour son travail et pour discuter des possibilités de réalisation d'un processus industriel. Sa démonstration réussie en avril 1909 d'une petite usine d'ammoniac à l'échelle du laboratoire possédant toutes les caractéristiques décrites ci-dessus a finalement convaincu les représentants de BASF, et le conseil d'administration de la société a décidé de poursuivre le développement technique du procédé avec toutes les ressources disponibles. Dans un effort sans précédent, CARL BOSCH, avec une équipe de collaborateurs dévoués et hautement qualifiés, a réussi à développer un processus commercial en moins de cinq ans. La première usine a démarré sa production à Oppau en septembre 1913 et avait une capacité journalière de 30 t d'ammoniac. Des extensions ont porté la capacité à environ 250 t/j en 1916/17 et une deuxième usine d'une capacité de 36 000 t/a a été mise en service en 1917 à Leuna. D'autres expansions par étapes, atteignant finalement 240 000 t/a, déjà décidées en 1916, n'ont atteint leur pleine production qu'après la Première Guerre mondiale. Après la Première Guerre mondiale, des usines d'ammoniac ont été construites en Angleterre, en France, en Italie et dans de nombreux autres pays sur la base d'une licence BASF ou de développements de procédés propres, avec des paramètres de procédé modifiés, mais utilisant le même catalyseur.

Jusqu'à la fin de la Seconde Guerre mondiale, les capacités des usines ont été augmentées en installant des lignes parallèles d'unités de 70 à 120 t/j, et la production de gaz de synthèse a continué à être basée sur le charbon jusqu'aux années 1950. Avec la disponibilité croissante de matières premières pétrochimiques bon marché et de nouveaux procédés de gazéification économiques (reformage à la vapeur et oxydation partielle), une nouvelle ère s'est ouverte dans l'industrie de l'ammoniac. Le développement a commencé aux États-Unis, où le reformage à la vapeur du gaz naturel a été utilisé pour la production de gaz de synthèse. Ce procédé a été développé à l'origine par BASF et considérablement amélioré par ICI, qui l'a étendu aux matières premières de naphta. Avant que le gaz naturel ne soit disponible en grandes

quantités en Europe, l'oxydation partielle des fractions de pétrole lourd était utilisée dans plusieurs usines. La révolution suivante dans l'industrie de l'ammoniac fut l'avènement des usines de reformage à la vapeur d'ammoniac à un seul train, lancées par M. W. KELLOGG et d'autres. La philosophie de conception était d'utiliser un train unique pour les grandes capacités (pas de lignes parallèles) et d'être autant que possible autonome énergétiquement (pas d'importation d'énergie) en ayant un haut degré d'intégration énergétique (étapes de processus en surplus alimentant celles en déficit). Ce n'est que grâce à ce concept d'installation innovant avec sa réduction drastique de la consommation de matières premières et des coûts d'investissement que l'énorme augmentation de la capacité mondiale dans les années suivantes a pu devenir possible. La concurrence croissante et la hausse des prix des matières premières dans les années 1970 et 1980 ont obligé les entreprises industrielles et d'ingénierie à améliorer davantage les processus.

III. Processus de production d'ammoniac

Le terme « synthèse d'ammoniac » est de plus en plus utilisé pour désigner le processus de production d'ammoniac total. Les conditions de synthèse ne sont plus considérées de manière isolée. Bien sûr, ils sont une considération importante dans l'ensemble du processus, mais ne peuvent être déterminés correctement que par rapport à l'intégration totale de l'usine.

Le processus complet de production industrielle d'ammoniac peut être subdivisé dans les sections suivantes :

A. Production de gaz de synthèse.

- 1. Prétraitement des matières premières et génération de gaz.**
- 2. Conversion du monoxyde de carbone.**
- 3. Purification du gaz.**

B. Compression.

C. Synthèse et gestion des gaz de purge.

Les changements les plus fondamentaux au cours des années se sont produits dans la production de gaz de synthèse et la compression de gaz. Dans la section de synthèse elle-même, des progrès ont été réalisés dans la conception des convertisseurs et l'optimisation de la récupération de chaleur.

III.1. Production de gaz de synthèse

L'objectif est de préparer un mélange pur d'azote et d'hydrogène dans le rapport stœchiométrique de 1 : 3. Les matières premières sont l'eau, l'air et un milieu réducteur carboné, qui, pour sa part, peut contenir de

l'hydrogène (gaz naturel, CH₄ ; naphtha, ≈CH₂ ; pétrole, ≈CH) et de l'azote ; par exemple, le gaz naturel du champ de Slochteren aux Pays-Bas contient 14 % d'azote.

Habituellement, seuls les matériaux carbonés et l'hydrogène provenant d'autres sources sont considérés comme des matières premières au sens strict en raison de l'abondance d'air, qui fournit tout l'azote, et d'eau, qui fournit généralement la majeure partie de l'hydrogène. Le terme matière première est souvent appliqué à la consommation totale de combustible fossile, bien qu'à strictement parler une distinction doive être faite entre la charge de gazéification et le combustible pour la production d'énergie.

Certaines matières premières pour la production de gaz de synthèse qui étaient autrefois d'une importance primordiale ne sont actuellement utilisées que dans des circonstances économiques et géographiques particulières (par exemple, la Chine, où 66 % de la production est basée sur le charbon). Il s'agit notamment des combustibles solides, des gaz de four à coke et de l'hydrogène produit par électrolyse.

Le tableau IV.1. donne un aperçu des sources de matières premières (hormis l'eau et l'air) pour la capacité mondiale d'ammoniac.

Tableau IV.1. Répartition des matières premières de la capacité mondiale de production d'ammoniac

	1962		1972		1983		1998	
	10 ³ t N	%						
Gaz et charbon de four à coke	2800	18	4600	9	7200	8	16500	14
Gaz naturel	7800	50	32100	63	66850	74	94300	77
Naphtha	2050	13	10700	21	9050	10	7300	6
Autres produits pétroliers	2950	19	3600	7	7200	8	4400	3
Total	15600	100	51000	100	90300	100	122500	100

Le tableau IV.1. indique que les nouvelles usines d'ammoniac fonctionnent presque exclusivement au gaz naturel et au naphtha. Cette tendance devrait également se poursuivre dans un proche avenir. Naturellement, la répartition régionale est diversifiée. En Amérique du Nord, par exemple, le gaz naturel domine avec 95 % des capacités. Dans l'UE, 86 % des capacités sont basées sur le gaz naturel et 8 % sur le naphtha.

Le coût d'investissement et les besoins énergétiques spécifiques (c'est-à-dire l'alimentation et le carburant, et donc le coût de fabrication) dépendent en grande partie de la matière première utilisée. Le tableau IV.2. montre le coût d'investissement relatif et les besoins énergétiques relatifs pour une usine d'une capacité de 1800 t/j d'ammoniac. Pour l'usine au gaz naturel, la meilleure valeur actuelle de 28 GJ par tonne de NH₃ est utilisée. Si l'électrolyse de l'eau (4,5 kWh/Nm³ H₂) est utilisée avec une unité de séparation d'air pour l'alimentation en azote, les besoins énergétiques s'élèvent à 34 GJ par tonne de NH₃ lorsque l'énergie

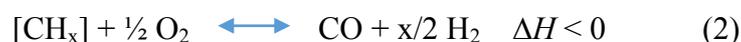
électrique est évaluée uniquement avec l'équivalent calorique, ce qui ne serait justifié que lorsque l'énergie électrique est produite à partir de l'énergie hydraulique. En cas de production d'électricité à partir d'énergie fossile avec un rendement de 40 %, le chiffre de la consommation est de 85 GJ par tonne de NH₃, ce qui représente 300 % de la consommation d'une usine de reformage à la vapeur moderne. L'investissement pourrait, selon une estimation assez approximative, représenter environ trois fois l'investissement pour une usine de reformage à la vapeur avec du gaz naturel.

Tableau IV.2. Investissement relatif de l'usine d'ammoniac et besoin relatif en énergie pour 1800 t/j de NH₃

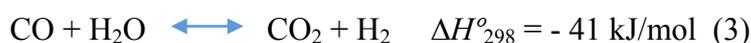
	Gaz naturel	Naphtha	Essence	Charbon
Investissement relatif	1.0	1.15	1.5	2.5
Besoins énergétiques spécifiques relatifs (basés sur des pouvoirs calorifiques inférieurs)	1.0	1.1	1.3	1.6

III.1.1. Prétraitement des matières premières et production de gaz brut

La réaction chimique des hydrocarbures avec l'eau, l'oxygène, l'air ou toute combinaison de ceux-ci est généralement appelée gazéification. Il produit un mélange gazeux composé de CO et de H₂ dans diverses proportions ainsi que de dioxyde de carbone et, lorsque de l'air est utilisé, un peu d'azote. Toute charge d'alimentation contenant du carbone subira une réaction selon l'équation (1) ou (2) ou les deux simultanément.



Les hydrocarbures légers allant du gaz naturel (méthane) au naphtha (max. C₁₁) subissent une réaction avec de la vapeur sur un catalyseur selon l'équation (1) qui est généralement appelé reformage à la vapeur. Correspondant à l'équation (2), communément appelée oxydation partielle, toutes les charges d'alimentation contenant du carbone peuvent être traitées dans une réaction non catalytique avec de l'oxygène (avec une quantité mineure de vapeur pour des raisons de procédé, ce qui donne lieu à une réaction simultanée selon l'équation 1). Une réaction d'équilibre supplémentaire impliquée dans tout processus de gazéification est la réaction de conversion eau-gaz (Equation 3).



Bien que la réaction dans la direction de droite soit favorisée par des températures plus basses, elle est responsable de la teneur initiale en dioxyde de carbone du gaz de synthèse brut. Pour maximiser le rendement en hydrogène, cette réaction est réalisée dans une étape séparée sur un catalyseur différent à une température plus basse que l'étape de gazéification précédente.

D'après l'équation (1), on peut voir que dans la variante de reformage à la vapeur, la proportion d'hydrogène fournie par la charge elle-même augmente avec sa teneur en hydrogène. Il atteint le maximum théorique de 66% avec du méthane. L'énergie de liaison hydrogène-oxygène dans l'eau est supérieure à l'énergie de liaison hydrogène-carbone dans l'hydrocarbure. L'enthalpie positive par mole d'hydrogène diminue donc à mesure que la proportion d'hydrogène apporté par la charge elle-même augmente. Le gaz naturel se compose majoritairement de méthane et est donc la matière première la plus riche en hydrogène et énergétiquement la meilleure pour la voie du reformage à la vapeur. Dans la voie d'oxydation partielle, moins d'hydrogène est produit dans l'étape de gazéification primaire et le gaz de synthèse brut a une teneur en CO assez élevée.

La composition du gaz brut est donc fortement influencée par la matière première et la technologie appliquée. Mais pour les différentes matières premières, il existe des contraintes sur l'applicabilité des divers procédés de génération de gaz. La technologie de reformage catalytique à la vapeur ne peut être appliquée qu'aux charges d'hydrocarbures légers (jusqu'au naphta) mais pas aux hydrocarbures lourds tels que le fioul ou les résidus sous vide. Ces matières premières contiennent une quantité substantielle de soufre et également des quantités mineures de métaux lourds, ce qui empoisonnerait le catalyseur de reformage sensible. De plus, des réactions de craquage se produiront sur le catalyseur, déposant du carbone, qui non seulement bloque les pores du catalyseur mais restreint également le flux interparticulaire. Ainsi, pour les charges lourdes, le seul choix est l'oxydation partielle non catalytique, qui est cependant capable de traiter tout type de charge hydrocarbonée. Les divers procédés commerciaux de gazéification du charbon peuvent également être classés comme des oxydations partielles.

a- Processus de reformage à la vapeur

Comme les catalyseurs contenant du nickel sont sensibles aux poisons, tous les composés soufrés présents dans la charge d'hydrocarbures doivent être éliminés par hydrodésulfuration, généralement avec une combinaison de catalyseurs de cobalt - molybdène et d'oxyde de zinc.

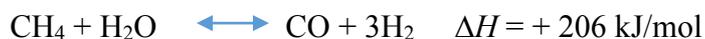
L'adsorption sur charbon actif est une alternative lorsque la charge est du gaz naturel à assez faible teneur en soufre.



La réaction globale générale peut être formulée comme :



Ou plus spécifiquement pour le méthane, généralement le constituant majeur du gaz naturel, comme :



Simultanément à cet équilibre, la réaction de changement de gaz d'eau (Equation 3) se déroule.

Pour introduire de l'azote afin d'obtenir le rapport stœchiométrique hydrogène/azote requis pour la synthèse de l'ammoniac, la réaction de reformage est divisée en deux sections. Dans la première section, le reformeur primaire, la réaction se déroule dans des tubes chauffés indirectement remplis de catalyseur de reformage contenant du nickel et elle est contrôlée pour atteindre une conversion partielle seulement [dans les usines conventionnelles, 65 % sur la base de la charge de méthane, laissant environ 14 % en moles de méthane (base sèche) dans les effluents gazeux]. Dans le reformeur secondaire suivant, un récipient à revêtement réfractaire rempli de catalyseur au nickel, le gaz est mélangé avec une quantité contrôlée d'air introduit par une buse (brûleur). Par combustion d'une certaine quantité de gaz, la température est suffisamment élevée (jusqu'à environ 1200°C) pour que la réaction de reformage endothermique soit achevée avec le gaz traversant adiabatiquement la couche de catalyseur. De cette manière, la température de sortie est abaissée à environ 1 000 °C et une teneur en méthane résiduel de 0,5 % ou moins (base sèche) est atteinte dans les installations conventionnelles. L'azote déjà présent dans le gaz naturel a tendance à provoquer un rapport d'air spécifique réduit dans le reformeur secondaire et une augmentation réduite de la température du reformeur secondaire. Par conséquent, pour maintenir la même fuite de méthane, la température de sortie du reformeur primaire doit être augmentée.

Le reformeur primaire est constitué d'une multitude de tubes reformeurs chargés du catalyseur au nickel (15 à 25 % de NiO sur un support d'oxyde d' α -aluminium, d'aluminate de calcium ou de spinelle d'aluminium et de magnésium) dans un caisson de four dans lequel la chaleur nécessaire à la réaction est transférée aux tubes par rayonnement. La chaleur est générée dans des brûleurs, généralement à gaz, dans le caisson du four.

Une considération particulière est la durée de vie des tubes de reformage coûteux, fabriqués en acier au chrome-nickel hautement allié par coulée centrifuge, car dans les conditions de réaction sévères, le matériau présente un fluage qui conduit finalement à la rupture. Le temps de rupture pour un matériau spécifique dépend de la température de la paroi du tube et de la pression interne. Ceci limite la pression de reformage, qui pour économiser de l'énergie dans la compression du gaz de synthèse doit être aussi élevée que possible. Comme la réaction de reformage est endothermique et se déroule avec une augmentation de volume, l'effet négatif d'une augmentation de pression (conversion plus faible) doit être compensé par une température de réaction plus élevée et donc des températures de paroi plus élevées, mais cela est limité par

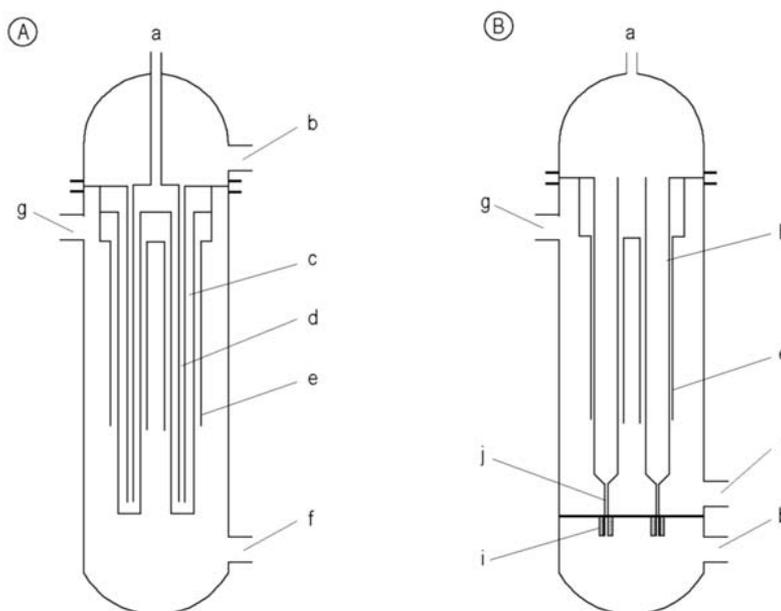
le matériau. Une autre possibilité de compenser est un surplus de vapeur plus élevé (rapport vapeur/carbone), mais ceci est économiquement défavorable. Le caisson du four contient généralement 200 à 400 tubes (selon la capacité de l'installation), 10 à 13 m de long, avec un diamètre intérieur de 75 à 140 mm et une épaisseur de paroi de 11 à 18 mm. Le matériau standard pendant longtemps était le HK 40 (20 Ni/25 Cr), mais pour les remplacements et les nouvelles usines, le HP modifié (32-35 Ni/23-27 Cr stabilisé avec environ 1,5 %Nb) est de plus en plus utilisé en raison de ses propriétés supérieures à haute température. Avec ce dernier matériau de tube, une pression de reformage de 40 bars est possible à des températures de paroi externe du tube d'environ 900°C. Une autre amélioration sont les microalliages qui contiennent en plus Ti et Zr.

Selon la disposition des brûleurs, les reformeurs primaires peuvent être classés en reformeurs à chauffage par le haut, à chauffage latéral, à parois en terrasses ou, moins couramment, à chauffage par le bas. Le rapport vapeur/carbone utilisé dans les reformeurs primaires commerciaux modernes pour le gaz naturel est compris entre 2,8 et 3,5, et nettement plus élevé pour le naphta, pour lequel un catalyseur au nickel alcalinisé doit être utilisé pour empêcher le dépôt de carbone, ce qui provoque la désactivation du catalyseur et une surchauffe locale des tubes (bandes chaudes et points chauds). Une exigence particulière pour le catalyseur est une faible teneur en silice, qui pourrait être volatile dans les conditions hydrothermales et se déposer en aval du reformeur secondaire à une température plus basse, provoquant l'encrassement des surfaces de récupération de chaleur perdue.

Lorsque des hydrocarbures supérieurs (naphta) sont utilisés, un "étage de gaz riche" peut être utilisé en amont du reformeur primaire. Dans ce cas, le mélange d'hydrocarbures supérieurs - vapeur est transformé à une température relativement basse (400 – 500 °C) et des rapports vapeur - carbone inférieurs à deux en un gaz riche en méthane. Celui-ci est ensuite converti dans le reformeur primaire dans des conditions de reformage normales. Pour cette étape de gaz riche, trois procédés sont disponibles dans le commerce : le British Gas Process, le BASF – Lurgi Process et le Japan Gasoline Process. Ce procédé a récemment fait l'objet d'un regain d'intérêt pour augmenter la capacité des usines d'ammoniac à base de gaz naturel existantes dans lesquelles le reformeur primaire a été identifié comme un goulot d'étranglement. Sous le nom de pré-reformage, il est installé en amont d'un reformeur tubulaire existant. Le gaz naturel entre dans un tel pré-reformeur à une température de 530 °C au lieu d'être acheminé vers les tubes du reformeur primaire à la même température. Une chute de température d'environ 60 à 70 °C se produit dans le lit de catalyseur en raison de la réaction endothermique globale. Une chaleur moyenne est utilisée pour réchauffer le gaz de sortie à la bonne température d'entrée du reformeur primaire. Cette chaleur de compensation peut être dérivée de diverses sources, y compris les gaz de combustion, les gaz de traitement ou les gaz d'échappement des turbines à gaz.

Une autre possibilité pour réduire la charge sur le reformeur primaire est de transférer une partie du devoir de conversion au reformeur secondaire avec application d'une quantité d'air super-stoechiométrique. Cela nécessite l'élimination du surplus d'azote du gaz de synthèse soit en amont de la boucle de synthèse (par des méthodes cryogéniques ou adsorption modulée en pression), soit par gaz de purge et récupération d'hydrogène. Dans l'extrême cas, toute la réaction de reformage pourrait être réalisée sans reformeur tubulaire par reformage catalytique autothermique dans une conception semblable à un reformeur secondaire. Dans ce cas, il faudrait utiliser de l'oxygène ou de l'air enrichi en oxygène au lieu de l'air. Contrairement à un reformeur secondaire, qui est nourri avec un gaz partiellement réformé, une concentration substantielle d'hydrogène, le reformeur autothermique (ATR) est alimenté directement avec la charge d'hydrocarbures. En raison de la chaleur plus élevée de réaction dans la combustion interne (température > 2000 °C), les conditions d'écoulement, les caractéristiques de libération de chaleur et le risque de formation de suie sont très différentes de la situation d'un reformeur secondaire normal. Par conséquent, des considérations spéciales dans la conception du brûleur et du réacteur sont nécessaires.

Un développement récent qui évite un reformeur principal tiré est le reformeur de l'échangeur, qui, avec une simplification, peut être considéré comme un échangeur de chaleur tubulaire avec le catalyseur à l'intérieur des tubes, qui sont chauffés par l'effluent de reformeur secondaire chaud qui coule sur la coquille. Dans certaines conceptions, les tubes peuvent être ouverts à l'extrémité inférieure, auquel cas le débit de gaz sur le côté de la coque est constitué d'un mélange des hors-gaz du reformeur secondaire et des tubes de reformeur. Les conceptions opérationnelles commercialement sont le GHR d'ICI (Figure IV.1.) et les KRES de M. W. Kellogg (Figure IV.2.).



A) GHR; B) AGHR

a) entrée tubeside; b) sortie tubeside; c) tube scababard; d) tube à baïonnette; e) tube de gaine; f) entrée de coquillage; g) sortie de la coquillage; h) tube de catalyseur; i) sceller; j) pipe de queue; k) catalyseur; l) Doublure réfractaire

Figure IV.1. Reformeur chauffé à gaz d'ICI

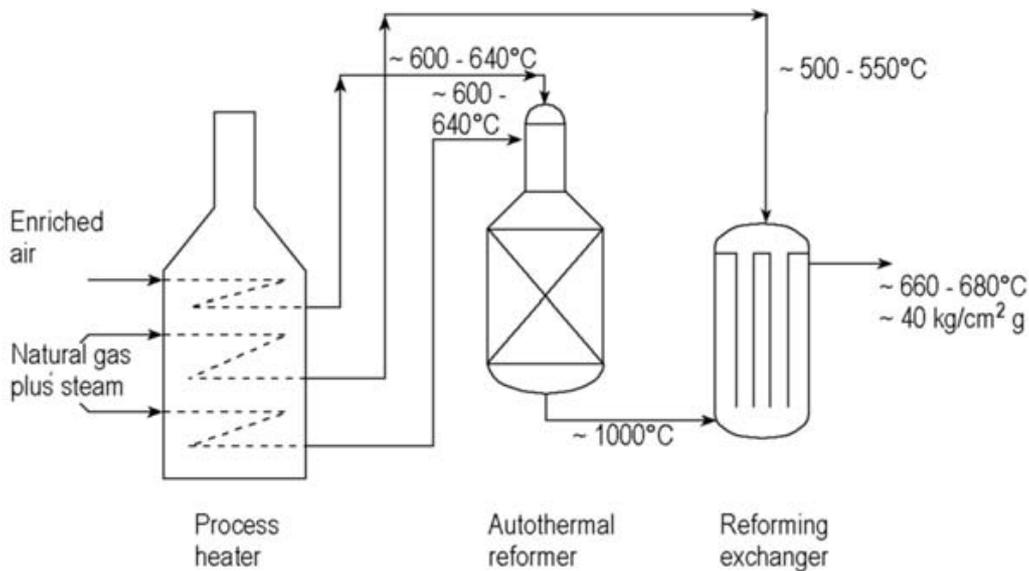


Figure IV.2. Système d'échangeur de reformage Kellogg (KRES)

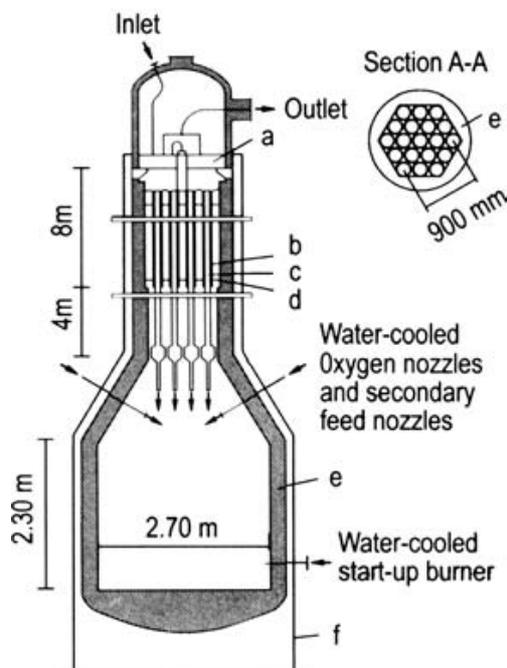
Des concepts similaires sont proposés par d'autres sous licences et entrepreneurs par exemple, Braun & Root ou Topsøe.

ICI est sorti avec un design modifié, l'AGHR, avec " A " signifiant avancé. Comme le montre la figure **IV.1B.**, les tubes à baïonnette sont remplacés par des tubes normaux fixés à une feuille de tube inférieure à l'aide d'un joint spécial pour permettre une expansion. De cette manière, la double feuille de tube de la GHR est évitée. Le joint qui empêche les fuites de gaz riche en méthane vers l'effluent du reformeur secondaire s'écoulant du côté enveloppe a une conception unique qui fait l'objet de demandes de brevet d'ICI. L'AGHR permettra un concept à ligne unique pour les usines à l'échelle mondiale alors qu'avec le GHR plusieurs unités parallèles pour les grandes usines seraient nécessaires.

En raison de la taille plus petite par rapport à un réformateur conventionnel, des économies d'investissement considérables peuvent être obtenues. Pour fermer l'équilibre thermique entre le reformeur échangeur et le reformeur secondaire (autothermique), ce dernier doit assumer une charge de reformage plus élevée, ce qui peut être réalisé en utilisant une quantité surstoechiométrique d'air ou d'air enrichi en oxygène. Dans certaines configurations l'échangeur reformeur est partiellement by-passé, une partie de la charge étant introduite directement dans le reformeur autothermique.

Haldor Topsøe a développé un reformeur d'échangeur appelé HTER qui peut être utilisé dans diverses configurations de processus. La conception peut également être utilisée comme reformeur convectif, appelé HTCR avec un brûleur dédié.

Un concept développé par Uhde va encore plus loin dans cette direction : le reformage de l'échangeur et l'oxydation partielle non catalytique qui s'ensuit, qui fournit la chaleur de réaction, sont logés dans un seul récipient. Cette conception de reformeur autothermique combiné (CAR), illustrée à la figure IV.3., a été utilisée dans une unité de démonstration produisant 13 000 m³/h de gaz de synthèse.



a) Plaque tubulaire de type sandwich ; b) Tube enveloppant ; c) Tubes reformeurs ; d) plaque tubulaire ; e) Revêtement réfractaire ; f) Veste d'eau

Figure IV.3. Reformeur autothermique combiné d'Uhde (CAR)

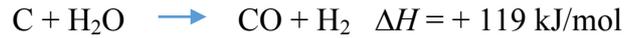
Un procédé unique de reformage à la vapeur a été développé au Japon jusqu'au stade de l'usine pilote. Il pourrait fonctionner sans désulfuration en amont et devrait être capable de gazéifier du naphtha, du pétrole brut et des résidus atmosphériques ou sous vide.

b- Oxydation partielle

Les hydrocarbures ou le charbon réagiront avec une quantité d'oxygène insuffisante pour une combustion totale en CO₂ selon :



Dans la pratique, de la vapeur doit toujours être ajoutée, la quantité dépendant de la charge d'alimentation et de la configuration du procédé, de sorte que les réactions suivantes se déroulent en parallèle :



Comme la réaction globale est exothermique, aucun apport de chaleur externe n'est nécessaire. Étant donné que dans certains procédés avec une charge de charbon (par exemple, le procédé Lurgi), la réaction selon la dernière équation peut se dérouler dans une mesure considérable, ils sont plus souvent appelés gazéification du charbon plutôt qu'oxydation partielle, mais ce n'est qu'une question de définition.

Un schéma fonctionnel montrant le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle ainsi que les étapes supplémentaires nécessaires pour transformer le gaz brut en gaz d'appoint pur pour la synthèse est illustré à la figure IV.4.

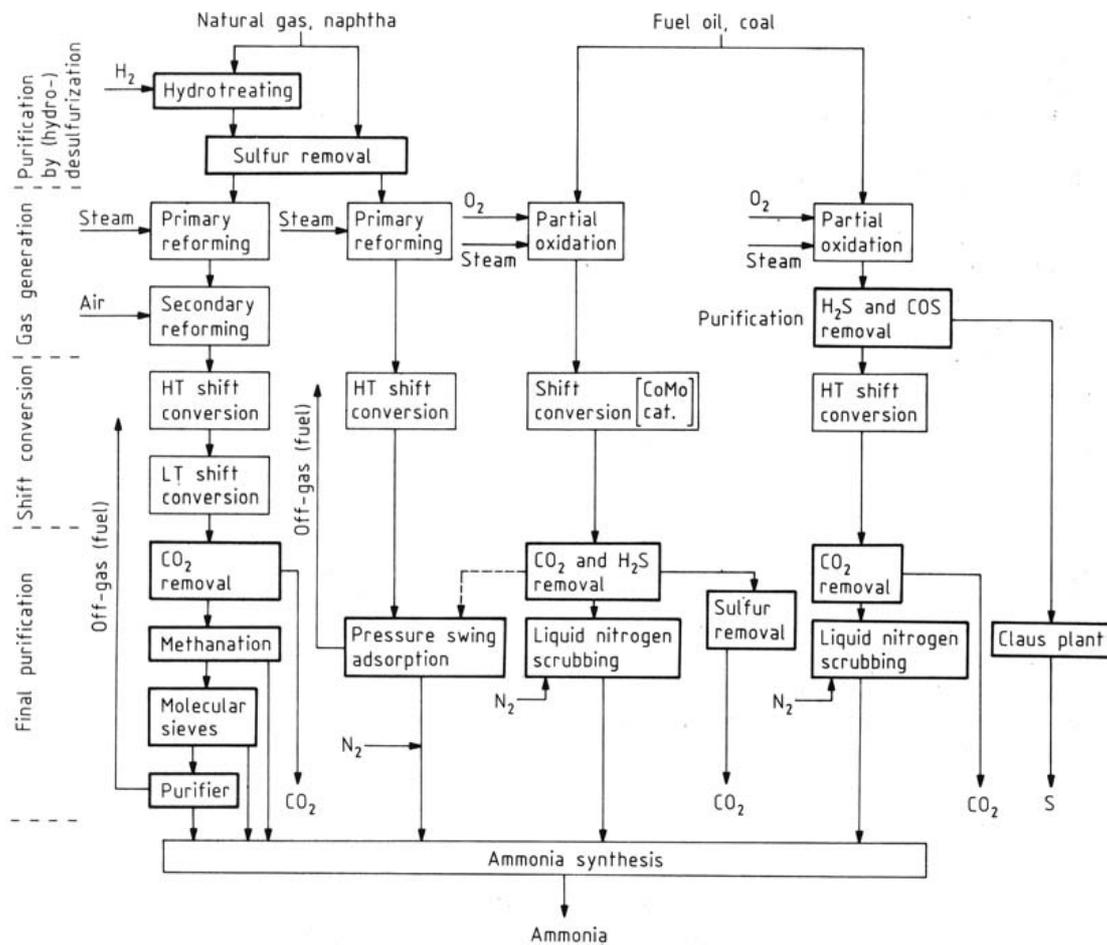
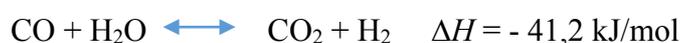


Figure IV.4. Étapes alternatives du procédé pour la génération et la purification du gaz de synthèse

III.1.2. Conversion de Shift de monoxyde de carbone

Comme la synthèse de l'ammoniac ne nécessite que de l'azote et de l'hydrogène, tous les oxydes de carbone doivent être éliminés du gaz de synthèse brut du processus de gazéification. Selon la matière première et la technologie de traitement, ce gaz contient 10 à 50 % de monoxyde de carbone ainsi que des quantités

variables de dioxyde de carbone. Dans la réaction de Shift eau-gaz, traditionnellement connue sous le nom de conversion de Shift de monoxyde de carbone (Equation 3), le monoxyde de carbone sert d'agent réducteur pour que l'eau produise de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. De cette manière, non seulement le monoxyde de carbone est converti en dioxyde de carbone facilement éliminable, mais également de l'hydrogène supplémentaire est produit :



Comme aucun changement de volume n'est associé à cette réaction, elle est pratiquement indépendante de la pression, mais en tant que processus exothermique, elle est favorisée par des températures plus basses, qui déplacent l'équilibre vers la droite. Même avec un faible excès de vapeur dans le gaz, les concentrations d'équilibre en CO sont faibles ; par exemple 0,2 % en volume à 220 °C et 0,12 % en volume à 200 °C pour un rapport vapeur/gaz de 0,4.

Pour maintenir la température basse, la chaleur de réaction doit être éliminée de manière appropriée et pour obtenir une vitesse de réaction suffisante, des catalyseurs efficaces doivent être appliqués. Le procédé est donc effectué par étapes, avec une évacuation de chaleur intermédiaire entre les lits de catalyseur individuels dans lesquels la réaction se déroule de manière adiabatique. Des réacteurs quasi-isothermes ont été développés dans lesquels des tubes de refroidissement traversent les couches de catalyseur. Comme la configuration du procédé et les catalyseurs sont dans une certaine mesure différents pour le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle, ils sont traités séparément ici.

a- Conversion de Shift dans les usines de reformage à la vapeur

Dans le concept d'usine traditionnel, le gaz du reformeur secondaire, refroidi en récupérant la chaleur perdue pour la montée et la surchauffe de la vapeur, entre dans le réacteur à haute température (HTS) chargé d'un catalyseur fer-chrome à 320 - 350 °C. Après une élévation de température d'environ 50 – 70 °C (selon la concentration initiale en CO) et avec une teneur en CO résiduel d'environ 3 %, le gaz est ensuite refroidi à 200 – 210 °C pour le passage à basse température (LTS), qui est réalisée sur un catalyseur cuivre-zinc-alumine dans un réacteur en aval et atteint une concentration en monoxyde de carbone de 0,1 à 0,3 % en volume.

A l'état non réduit, le catalyseur HTS est de l'oxyde de fer (III) (Fe₂O₃) contenant en plus 5 à 10 % d'oxyde chromique (Cr₂O₃). En cours d'exploitation, il est réduit plus ou moins stoechiométriquement à la composition de magnétite (Fe₃O₄). Ce catalyseur est actif dans la plage de température de 300 à 500 °C. L'excédent de vapeur n'est pas seulement nécessaire pour des raisons thermodynamiques, mais également pour supprimer les réactions secondaires indésirables. La diminution de l'excédent de vapeur abaisse le rapport oxygène/carbone dans le HTS à un point tel que l'atmosphère peut réduire partiellement la magnétite

en fer métallique. De plus la réaction de Boudouard peut se produire dans ces conditions. Le carbone résultant se dépose dans les particules de catalyseur provoquant leur désintégration et des carbures de fer se forment, qui sont des catalyseurs Fischer-Tropsch efficaces qui conduisent à la formation de méthane et d'hydrocarbures supérieurs. Les catalyseurs HTS récemment introduits avec une promotion supplémentaire du cuivre suppriment cette réaction secondaire et sont donc moins sensibles aux rapports vapeur/gaz plus faibles. Le catalyseur de fer HTS classique est résistant aux composés soufrés, mais cela est plus important dans les processus d'oxydation partielle et moins pour le gaz de reformage à la vapeur pratiquement sans soufre.

Dans certains schémas de traitement à l'ammoniac fonctionnant sans reformeur secondaire et appliquant une adsorption modulée en pression (PSA) pour une purification plus poussée (KTI PARC), seul un HTS est utilisé.

Le catalyseur LTS, fourni en pastilles comme le catalyseur HTS, se compose de 40 à 55 % d'oxyde de cuivre, 20 à 30 % d'oxyde de zinc, le reste étant de l'alumine. Les propriétés du catalyseur sont bien plus influencées par la formulation et la procédure de fabrication que par sa composition chimique. L'oxyde de cuivre est réduit in situ avec de l'hydrogène et un gaz porteur (généralement de l'azote) pour former de fins cristallites de cuivre dont dépend l'activité. Le soufre, généralement présent sous forme de H_2S , doit être inférieur à 0,1 ppm, mais même avec des concentrations aussi faibles, le catalyseur est lentement empoisonné. Le ZnO adsorbe le soufre et il se transforme finalement en ZnS massif. Lorsque le ZnO est épuisé dans une couche donnée du catalyseur, le H_2S provoque la désactivation du cuivre par frittage. Le processus d'empoisonnement se déplace à travers le catalyseur sous la forme d'un front relativement net et peut être observé dans le changement du profil de température du catalyseur au fil du temps. Le catalyseur LTS est protégé par un lit de garde, autrefois chargé en ZnO, mais aujourd'hui le plus souvent en catalyseur LTS. Un changement plus fréquent du lit de garde prolonge la durée de vie du lit catalytique LTS principal. Des traces de composés chlorés, qui peuvent être introduits avec le gaz naturel ou plus souvent avec l'air de procédé dans le reformeur secondaire, peuvent également désactiver le catalyseur LTS en accélérant le frittage des particules de cuivre. Contrairement à l'empoisonnement au soufre, le chlore est distribué de manière plus diffuse sur l'ensemble du lit de catalyseur par migration sous forme de chlorures de zinc et de cuivre volatils.

Comme la composition chimique et la formulation du catalyseur LTS sont très similaires à celles des catalyseurs de production de méthanol, de petites quantités de méthanol se forment et se retrouvent dans le condensat du procédé après refroidissement de l'effluent LTS. Dans une réaction consécutive, des amines (principalement de la méthylamine) se forment à partir du méthanol et des traces d'ammoniac provenant du reformeur secondaire et du HTS. Ces polluants sont éliminés du condensat du procédé par entraînement à la vapeur et échange d'ions. La formation de sous-produits est plus élevée avec du catalyseur

frais et diminue avec le temps de fonctionnement. De nouveaux types de catalyseurs avec une activité accrue et une sélectivité plus élevée ont réduit le problème. La tendance à la formation de méthanol augmente avec la diminution du rapport vapeur/gaz.

Un concept de processus relativement nouveau est le décalage de température intermédiaire (ITS) qui effectue la conversion de décalage en une seule étape. Le catalyseur est basé sur une formulation cuivre-zinc-alumine et optimisé pour fonctionner dans une plage de températures plus large que le catalyseur LTS standard. La chaleur de réaction peut être éliminée en utilisant un réacteur refroidi par tube élevant de la vapeur ou en chauffant de l'eau pour la saturation en gaz afin d'alimenter la vapeur de procédé dans la section de reformage (Linde LAC, ICI Catalco LCA). Dans une nouvelle usine utilisant le réacteur Linde à spirale, un glissement de méthane de seulement 0,7 % mol (base sèche) est atteint. Une purification supplémentaire est effectuée par PSA. Généralement, les réacteurs de conversion à décalage ont un schéma d'écoulement de gaz axial, mais récemment, des configurations d'écoulement de gaz radial ont été choisies dans certains cas.

b- Conversion de Shift dans les usines d'oxydation partielle

Les gaz bruts de synthèse issus de l'oxydation partielle des hydrocarbures lourds et du charbon se distinguent principalement par deux aspects de celui produit à partir d'hydrocarbures légers par vaporéformage. Tout d'abord, selon la composition de la charge, le gaz peut contenir une quantité assez élevée de composés soufrés (principalement H₂S avec de plus petites quantités de COS) ; deuxièmement, la teneur en CO est beaucoup plus élevée, dans certains cas supérieure à 50 %. Les composés soufrés peuvent être éliminés avant la conversion de Shift pour donner un gaz sans soufre adapté au catalyseur HTS au fer classique. Dans une autre variante de procédé, les composés soufrés sont éliminés après la conversion de Shift, qui doit donc faire face à un gaz à haute teneur en soufre. Comme le catalyseur au fer standard ne peut tolérer qu'une quantité limitée de composés soufrés, le catalyseur dit de Shift sale est utilisé dans ce cas. Ce catalyseur cobalt – molybdène – alumine se présente dans les conditions réactionnelles sous forme sulfurée et nécessite pour son fonctionnement une teneur en soufre dans le gaz supérieure à 1 g S/m³. Les températures de réaction sont comprises entre 230 et 500 °C.

Quel que soit le type de catalyseur utilisé, la forte concentration initiale en monoxyde de carbone oblige à réaliser généralement la réaction par étapes, avec refroidissement intermédiaire. Il a été rapporté que la teneur en CO peut être réduite de 50 à 0,8% en une seule étape dans une grande usine d'hydrogène en utilisant un réacteur quasi-isotherme (par exemple, le réacteur à enroulement en spirale Linde).

III.1.3. Purification de gaz

Lors d'une purification ultérieure, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone résiduel et les composés soufrés (uniquement présents dans le gaz de synthèse provenant de l'oxydation partielle) doivent être éliminés car ils ne sont pas seulement un lest inutile mais surtout des poisons pour le catalyseur de synthèse d'ammoniac.

Le soufre total contenu dans la charge de charbon et d'hydrocarbures est converti par gazéification en H_2S et une plus petite quantité de COS , qui sont éliminés comme décrit ci-dessous. En revanche, le reformage à la vapeur nécessite l'élimination du soufre des charges d'alimentation de gaz naturel et d'hydrocarbures légers en amont de la gazéification pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs de reformage sensibles. Ceci est généralement réalisé par hydrodésulfuration et adsorption de H_2S par le ZnO . Comme il s'agit d'une partie essentielle du processus de reformage à la vapeur, il est traité dans la section **III.1.1.**

La méthode classique d'élimination du CO_2 consiste à épurer le gaz de synthèse contenant du CO_2 sous pression avec un solvant capable de dissoudre le dioxyde de carbone en quantité suffisante et à un débit suffisant, généralement à contre-courant dans une colonne équipée de plateaux ou de garnissages. Le solvant chargé de CO_2 est flashé, souvent par étapes, à environ la pression atmosphérique, et le liquide de lavage usé est ensuite chauffé et régénéré dans une colonne de stripping avant d'être recyclé vers la colonne d'absorption sous pression. Au début de la production d'ammoniac, l'eau, souvent de l'eau de rivière, servait de solvant dans un processus à passage unique sans régénération ni recyclage.

Aujourd'hui, une variété de solvants sont utilisés et ils peuvent être classés en tant que solvants physiques ou chimiques. Dans les solvants physiques, le dioxyde de carbone se dissout sans former de composé chimique, ce qui permet une récupération par simple flashage. Dans les solvants chimiques, le dioxyde de carbone se fixe en tant que composé chimique, qui a besoin de chaleur pour sa décomposition. A de faibles pressions partielles de dioxyde de carbone, les solvants chimiques absorbent sensiblement plus de dioxyde de carbone que les solvants physiques ; à des pressions partielles plus élevées, les solvants physiques (selon la loi d'Henry, la charge est approximativement proportionnelle à la pression partielle de CO_2) ont une capacité de charge plus élevée que les solvants chimiques, pour lesquels la solubilité approche une valeur de saturation. La figure **IV.5.** montre la caractéristique de charge pour divers solvants.

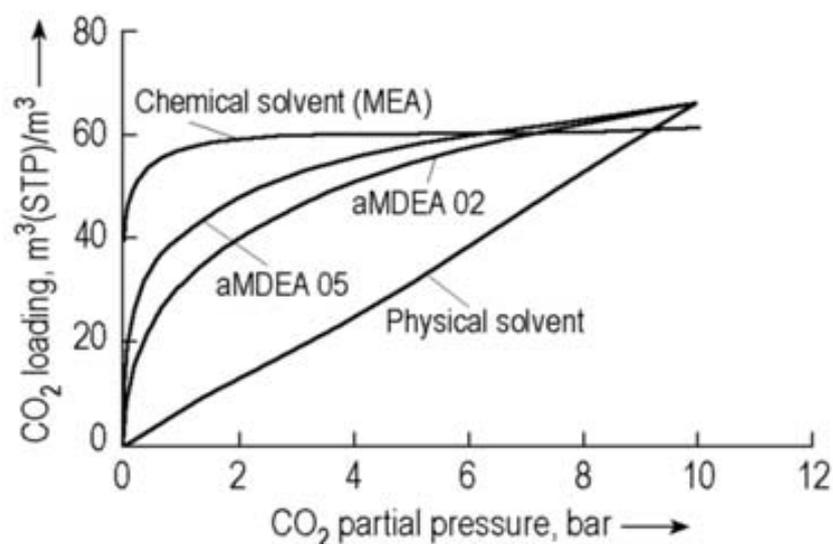


Figure IV.5. Caractéristiques de charge en CO₂ de divers solvants

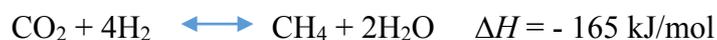
Une fois que l'élimination en masse des oxydes de carbone a été réalisée par réaction de Shift et élimination du CO₂, le gaz de synthèse typique contient encore 0,2 à 0,5 % en volume de CO et 0,005 à 0,2 % en volume de CO₂. Ces composés et toute eau présente doivent être éliminés jusqu'à un niveau de ppm très bas, car toutes les substances contenant de l'oxygène sont des poisons pour le catalyseur de synthèse d'ammoniac.

a- Méthanation

La méthanation est la méthode la plus simple pour réduire les concentrations d'oxydes de carbone bien en dessous de 10 ppm et est largement utilisée dans les usines de reformage à la vapeur. Il s'agit en fait de la réaction inverse du vaporéformage du méthane :



Et :



Les avantages de la simplicité et du faible coût l'emportent largement sur les inconvénients de la consommation d'hydrogène et de la production d'inertes supplémentaires dans le gaz d'appoint de la boucle de synthèse.

La réaction est effectuée sur un catalyseur au nickel supporté à une pression de 25 à 35 bars et à une température de 250 à 350 °C. Le volume de catalyseur requis est relativement faible. Si une percée de monoxyde de carbone provenant du changement à basse température ou de dioxyde de carbone provenant du système d'absorption se produit, la réaction de méthanation intensément exothermique peut atteindre très rapidement des températures dépassant 500 °C. Par exemple, une percée de 1% de CO₂ conduit à une

élévation de température adiabatique de 60 °C. Des contrôles doivent être installés et d'autres mesures de sécurité prises pour éviter ces températures élevées car le catalyseur peut être endommagé ou la température de fonctionnement maximale admissible de la paroi du récipient sous pression peut être dépassée.

La méthanation comme purification finale du gaz brut issu de l'oxydation partielle a été proposée par Topsøe. Dans ce cas, la conversion de Shift est effectuée en deux étapes avec un catalyseur de Shift spécial tolérant au soufre suivi de l'élimination du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone dans une unité d'élimination des gaz acides. En raison du danger potentiel d'une percée de soufre provoquant un empoisonnement, le catalyseur normal cuivre-zinc-alumine n'est généralement pas appliqué, ce qui est surprenant car le même risque existe dans les usines de méthanol à base d'oxydation partielle pour le catalyseur de méthanol de composition similaire.

b- Processus Selectoxo

Le procédé Selectoxo (Engelhard) permet de réduire la consommation d'hydrogène du système de méthanisation, ainsi que la teneur en gaz inerte du gaz de synthèse purifié alimentant la boucle de synthèse. Après conversion à basse température, le gaz brut refroidi est mélangé à la quantité stoechiométrique d'air ou d'oxygène nécessaire pour convertir le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Le mélange est ensuite passé à travers un catalyseur de métal précieux à 40 - 135 °C pour accomplir cette oxydation sélective. Le dioxyde de carbone formé par la réaction Selectoxo n'augmente que légèrement la charge sur le système d'absorption de dioxyde de carbone en aval.

c- Méthanolation

Elle a été proposée pour remplacer partiellement la méthanation. Il convertit les oxydes de carbone résiduels en méthanol, de préférence à plus haute pression dans une étape intermédiaire de compression du gaz de synthèse. Le méthanol est éliminé du gaz par lavage à l'eau. Le méthanol peut être recyclé vers l'alimentation du reformeur à la vapeur ou récupéré comme produit. Comme la conversion complète des oxydes de carbone n'est pas atteinte, une unité de méthanation de nettoyage doit suivre la section de méthanolation.

d- Séchoirs

Il est énergétiquement avantageux d'ajouter le gaz de synthèse purifié à un point de la boucle de synthèse où il peut s'écouler directement vers le convertisseur de synthèse. Pour cette raison, l'eau et les traces de dioxyde de carbone doivent être éliminées du gaz d'appoint en aval de la méthanation. Ceci est accompli en faisant passer le gaz d'appoint à travers des adsorbants à tamis moléculaire.

e- Les méthodes cryogéniques

Elles sont généralement utilisées pour la purification finale des gaz d'oxydation partielle, mais peuvent également être incorporées dans les usines de reformage à la vapeur. Un exemple marquant est le procédé Braun Purifier.

L'épurateur est une unité cryogénique placée en aval du méthanateur et sa fonction est d'éliminer le surplus d'azote introduit par l'excès d'air utilisé dans le reformeur secondaire du procédé d'ammoniac Braun. De plus, le niveau inerte dans la boucle de synthèse est réduit à travers cette unité car le méthane est complètement et l'argon est partiellement éliminé du gaz d'appoint. Un autre avantage du procédé est qu'il sépare le frontal et la boucle de synthèse, ce qui permet de régler le rapport H/N dans la boucle de synthèse indépendamment du reformeur secondaire. L'épurateur est une unité relativement simple composée d'un échangeur charge/effluent, d'une colonne redresseuse avec un condenseur intégré et d'un turbo-détendeur. A - 185 °C le méthane et l'argon sont lessivés. L'énergie de refroidissement est fournie par la détente du gaz brut sur le turbodétendeur (perte de charge d'environ 2 bars) et la détente des gaz résiduels éliminés jusqu'au niveau de pression du combustible du reformeur.

f- Lavage à l'azote liquide

Normalement, pour les procédés d'oxydation partielle, seule une conversion de shift à haute température est utilisée. Il en résulte une teneur en monoxyde de carbone du gaz après conversion de décalage dans la plage de 3 à 5 % en volume. L'épuration de la liqueur de cuivre pour l'élimination du monoxyde de carbone, couramment utilisée dans les premières usines, est devenue obsolète et n'est maintenant utilisée que dans quelques installations. Non seulement il a une forte demande énergétique, mais il est également indésirable pour l'environnement en raison des eaux usées contenant du cuivre. Le lavage à l'azote liquide délivre à la boucle de synthèse un gaz exempt de toute impureté, y compris des gaz inertes et permet également d'ajouter tout ou partie de l'azote nécessaire à la synthèse.

L'azote est liquéfié dans un cycle de réfrigération par compression, refroidissement et détente. Il s'écoule au sommet d'une colonne de lavage, où il entre en contact à contre-courant avec du gaz de synthèse prérefroidi à partir duquel la plupart du méthane et des hydrocarbures ont été condensés. L'ensemble de l'équipement froid est installé dans une "boîte froide" isolée. La température de la colonne de lavage est d'environ -190 °C. Les systèmes de lavage à l'azote liquide fonctionnent à des pressions allant jusqu'à 8 MPa correspondant aux pressions de gazéification les plus élevées. Une surveillance attentive des gaz d'admission est nécessaire. L'eau et le dioxyde de carbone dans le gaz d'admission gèleront, provoquant des difficultés de fonctionnement. Des traces d'oxyde nitrique (NO) peuvent réagir avec les hydrocarbures oléfiniques, provoquant des explosions.

Normalement, une usine de séparation d'air est installée en conjonction avec un lavage à l'azote liquide pour une économie de fonctionnement. Dans les installations modernes, la séparation de l'air et le lavage à l'azote sont souvent étroitement intégrés l'un à l'autre, de sorte que des économies peuvent être réalisées dans le système de réfrigération.

g- Adsorption modulée en pression

Ce processus peut être utilisé pour remplacer la conversion de Shift BT, l'élimination du dioxyde de carbone, la méthanation et même le reformeur secondaire. Il utilise des tamis moléculaires comme adsorbants dans une série de cuves fonctionnant selon un mode cyclique étagé passant d'une phase d'adsorption à différentes étapes de régénération. La régénération de l'adsorbant chargé est réalisée par une dépressurisation par étapes et en utilisant le gaz de cette opération pour rincer d'autres adsorbants à un niveau de pression différent dans le cycle de régénération. La récupération d'hydrogène peut aller jusqu'à 90 % selon le nombre d'adsorbants dans une ligne, qui peut aller jusqu'à 10. Une très grande pureté peut être obtenue, avec environ 50 ppm d'argon et moins de 10 ppm d'autres impuretés.

Le schéma de procédé pour l'usine d'ammoniac peut consister en une production d'hydrogène pur suivie d'un ajout séparé d'azote pur à partir d'une unité de séparation d'air. Dans une version spéciale, l'azote peut être ajouté dans l'unité PSA elle-même pour augmenter la récupération d'hydrogène. Dans certains procédés, il peut également éliminer l'excès d'azote introduit avec l'air de procédé alimenté au reformeur secondaire, par exemple : le Processus ACV d'ICI. Étant donné que cette technologie a prouvé sa fiabilité dans des usines d'hydrogène assez grandes pour les raffineries, elle est désormais également utilisée pour des usines d'ammoniac à l'échelle mondiale, par exemple : le procédé Linde LAC.

III.2. Compression

Jusqu'au milieu des années 1960, des compresseurs alternatifs étaient utilisés pour comprimer le gaz de synthèse jusqu'au niveau de la boucle de synthèse, qui était alors d'environ 300 bars dans la plupart des usines. Des pressions plus élevées ont été utilisées dans quelques installations, par exemple dans les unités Claude et Casale. Avant environ 1950, les processus de génération de gaz et la conversion de shift fonctionnaient essentiellement à la pression atmosphérique. Le gaz a d'abord été comprimé au niveau de la section d'élimination du CO₂ (généralement 25 bars) et ensuite à environ 300 bars pour la purification finale (à ce moment-là généralement le lavage de la liqueur de cuivre) et la synthèse. Des compresseurs alternatifs avec jusqu'à sept étages en disposition linéaire avec refroidissement intermédiaire ont été utilisés, la section d'élimination du CO₂ étant généralement installée entre les 3^{ème} et 4^{ème} étages. Les machines avec un volume d'aspiration jusqu'à 15 000 m³ (STP) pour le premier étage n'étaient pas rares. D'énormes volants d'inertie

ont été conçus comme les rotors de moteurs synchrones (environ 125 tr/min) avec deux vilebrequins des deux côtés reliés par des traverses avec la tige de piston pour les étages disposés horizontalement. Dans certains cas, des moteurs à essence ont été utilisés comme moteurs.

Les progrès techniques rapides des technologies à base d'hydrocarbures de vaporéformage et d'oxydation partielle ont permis de générer le gaz de synthèse à un niveau de pression suffisant pour l'opération d'élimination du CO₂. Comme la gazéification se poursuit avec une augmentation de volume considérable et que des matières premières telles que le gaz naturel sont généralement déjà disponibles sous pression aux limites de la batterie, des économies considérables d'énergie de compression sont ainsi réalisées.

Parallèlement à l'introduction de la gazéification sous pression, les compresseurs équilibrés horizontalement dans lesquels les cylindres sont en configuration parallèle des deux côtés d'un vilebrequin commun sont devenus la conception préférée. Dans ces machines, un bon équilibre dynamique peut être facilement atteint, des vitesses plus élevées sont possibles et l'utilisation de moteurs asynchrones est également possible. La faible hauteur de l'agencement a des exigences moins sévères pour les fondations, permet des connexions de tuyauterie plus simples et facilite la maintenance. Lorsque des moteurs à essence (type à deux temps) étaient utilisés à la place des moteurs électriques, certaines conceptions appliquaient un vilebrequin commun pour les tiges de piston des cylindres de la machine à gaz et des cylindres du compresseur. Dans de très rares cas, des turbines à vapeur avec des réducteurs de vitesse spéciaux ont été utilisées. Dans les usines plus petites, les divers services de compression, par exemple la compression du gaz naturel, de l'air de procédé et du gaz de synthèse, ont été répartis entre les coups de vilebrequin de telle manière qu'un seul compresseur puisse effectuer toutes les tâches de compression.

L'une des caractéristiques les plus importantes de l'usine d'ammoniac de reformage à la vapeur à flux unique à énergie intégrée lancée par M. W. Kellogg en 1963 était l'utilisation de compresseurs centrifuges pour les fonctions de compression du gaz de synthèse et de recyclage, de l'air de traitement et de la réfrigération. À partir de ce moment, l'utilisation de compresseurs centrifuges est devenue une pratique courante dans la plupart des usines d'ammoniac, quelle que soit la technologie de génération de gaz de synthèse. L'avantage fondamental de ces machines est un faible investissement (machines uniques même pour de très grandes capacités) et un coût de maintenance, des arrêts moins fréquents pour maintenance préventive et une grande fiabilité (faible taux de panne). Dans la plupart des cas, les compresseurs centrifuges des usines d'ammoniac sont directement entraînés par des turbines à vapeur. Cela évite les pertes associées à la production et à la transmission de l'énergie électrique. Pour cette raison, l'efficacité globale d'une usine avec des compresseurs centrifuges à vapeur est supérieure, bien que les compresseurs centrifuges soient intrinsèquement moins efficaces que les unités à pistons. Un autre avantage est que les

compresseurs centrifuges ne nécessitent qu'une fraction de l'espace nécessaire pour les compresseurs alternatifs.

Les capacités de fabrication limitent la largeur de passage minimale possible (aujourd'hui environ 2,8 mm) à la circonférence extérieure d'une roue à aubes de compresseur centrifuge et cela impose une limite au volume de gaz effectif minimal quittant la dernière roue. À moins que le débit volumétrique total de gaz n'ait une relation raisonnable avec la largeur de passage de la dernière roue et le rapport de pression, des pertes de pression excessives se produiraient dans le passage et dans les diffuseurs entre les roues, rendant la machine extrêmement inefficace. Les premières usines d'ammoniac à train unique d'une capacité de 550 à 600 t/j devaient abaisser la pression de synthèse à 145 à 150 bar pour respecter la condition de débit de gaz minimum requise. Aujourd'hui, avec l'amélioration des techniques de fabrication, le débit minimum de gaz de la dernière roue est de 350 m³ pour un gaz de synthèse de masse moléculaire d'environ 9 et d'un rendement d'environ 75 %. Cela correspond à une capacité de 400 t/j à 145 bar. Comme les nouveaux catalyseurs de synthèse autorisent une pression de 80 bar dans la boucle de synthèse (procédé LCA d'ICI, KAAP de Kellogg), un compresseur centrifuge pourrait être utilisé jusqu'à 220 t/j. Bien entendu, pour les capacités mondiales actuelles de 1200 – 2000 t/j, ces limitations techniques n'ont aucune influence sur la pression de synthèse, qui même pour les usines de 1800 t/j est comprise entre 155 et 190 bar.

La résistance à la traction des aciers normalement utilisés pour fabriquer les roues de compresseur permet une vitesse maximale en bout de roue d'environ 330 m/s, ce qui limite l'augmentation de pression pouvant être atteinte par chaque roue. Une augmentation de pression, par exemple de 25 à 200 bars, nécessiterait 18 à 20 roues. Cependant, un arbre de compresseur doit avoir une rigidité suffisante pour éviter des vibrations excessives, ce qui limite la longueur possible de sorte qu'un arbre de compresseur ne peut pas accueillir plus de huit ou neuf roues. Il est donc nécessaire de disposer plusieurs carters de compresseur en série, avec des taux de compression de 1,8 à 3,2.

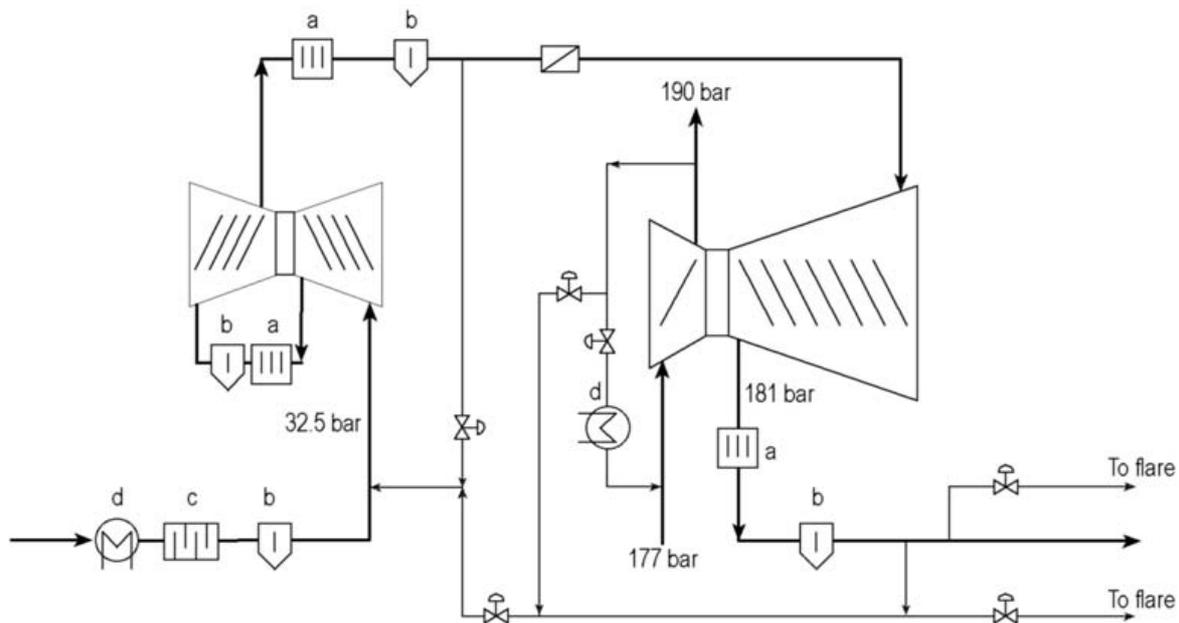
Pour surmonter la chute de pression (5 – 20 bar) dans la boucle de synthèse, une recompression du gaz de recyclage est nécessaire. Dans pratiquement toutes les usines d'ammoniac modernes, l'arbre du carter final porte également la turbine pour la compression du gaz de recyclage. Selon la configuration de synthèse, le mélange du gaz d'appoint et du recyclage peut être effectué à l'intérieur du boîtier ou à l'extérieur (disposition à trois ou quatre buses ; Figure **IV.8.**).

Dans les usines plus anciennes qui utilisaient un compresseur alternatif pour le recyclage, un cylindre de recyclage était souvent monté avec les autres cylindres sur le châssis alternatif. Parfois, des compresseurs rotatifs spéciaux, appelés pompes taupe, étaient également utilisés, avec la caractéristique unique que le compresseur et le moteur électrique étaient complètement enfermés dans une coque haute

pression commune. Dans les anciennes usines de Casale, le gaz d'appoint était introduit dans la boucle de recyclage haute pression et servait de fluide moteur à un injecteur qui comprimait le gaz de recyclage.

Aujourd'hui, les concepts d'usine modernes pour les usines de capacité à l'échelle mondiale ont tendance à limiter le nombre de carters de compresseur à deux. La figure IV.6. montre un exemple du compresseur de gaz de synthèse d'une grande usine d'ammoniac.

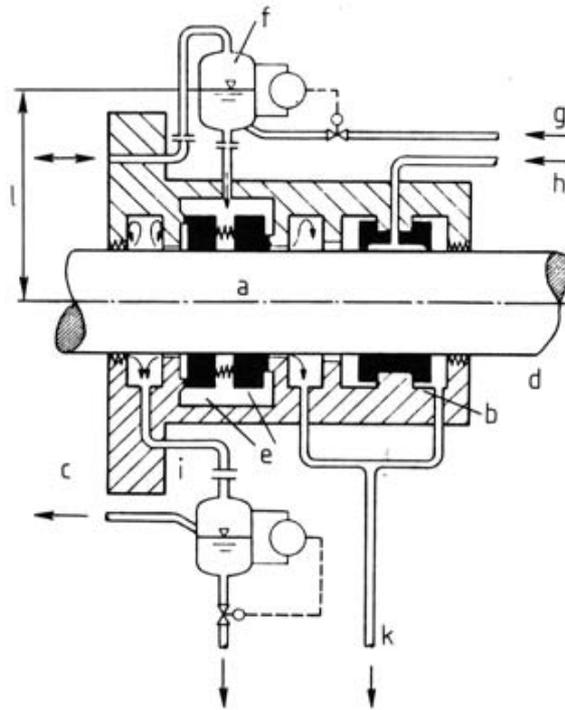
Des accouplements à engrenages ou à membrane métallique sont utilisés pour connecter les arbres des différents carters (deux sur la figure IV.6.). Ces accouplements flexibles empêchent d'éventuels dommages au compresseur résultant d'un léger désalignement et d'un déplacement de l'arbre.



a) Refroidisseur d'air ; b) Séparateur ; c) Silencieux ; d) Refroidisseur d'eau

Figure IV.6. Compresseur centrifuge pour la compression du gaz d'appoint et de recyclage d'une usine d'ammoniac

L'étanchéité de l'arbre tournant contre l'atmosphère est une tâche importante et exigeante. Les hautes pressions et les vitesses de rotation élevées impliquées ne permettent pas des joints d'arbre à contact mécanique. Habituellement, des joints d'arbre à film liquide avec bagues cylindriques (bagues flottantes) sont appliqués. Dans ce concept, un film d'huile entre l'arbre et une bague flottante, apte à tourner, assure l'étanchéité proprement dite. La bague flottante est généralement scellée au carter du compresseur par des joints toriques. L'huile d'étanchéité s'écoule entre les deux moitiés de la bague flottante. Une partie de l'huile retourne au réservoir, tandis que le reste s'écoule contre la pression du gaz dans une petite chambre d'où, avec une petite quantité de gaz, il est soutiré par une soupape de réduction. La figure IV.7. est un diagramme schématique d'un joint d'arbre à film liquide.



a) Arbre ; b) Roulement ; c) Côté pression ; d) Côté ambiant ; e) bagues d'étanchéité flottantes ; f) sceller le réservoir de surpression d'huile ; g) huile de phoque ; h) Huile de lubrification ; i) Vidange vers gaz – séparateur d'huile ; k) Vidanger vers le réservoir d'huile de graissage ; l) Élévation pour la tête d'huile d'étanchéité

Figure IV.7. Joint d'arbre à film liquide avec douille cylindrique pour un compresseur centrifuge haute pression

La pression d'huile d'étanchéité dans la cavité de l'anneau flottant doit toujours être légèrement supérieure à la pression de gaz à l'intérieur du boîtier qui est fournie par la différence de hauteur statique du niveau d'huile dans le réservoir tampon d'huile surélevé. De cette manière, normalement, aucune huile ne doit entrer dans le gaz de synthèse. Comme la section labyrinthe côté refoulement est reliée au côté aspiration par une conduite d'égalisation, il est nécessaire d'étanchéifier l'arbre du compresseur vis-à-vis de l'atmosphère uniquement au niveau de la pression d'aspiration.

Souvent, l'alimentation en huile d'étanchéité est combinée avec le système d'huile de lubrification, avec un réservoir d'huile, des filtres et (en partie) des pompes en commun.

D'autres tâches de compression dans les usines, telles que l'air de traitement dans les usines de reformage à la vapeur et la compression de l'air, de l'oxygène et de l'azote dans les usines d'oxydation partielle, sont également effectuées par des compresseurs centrifuges. Également pour la compression de l'ammoniac dans la section de réfrigération, des compresseurs centrifuges sont normalement en service. Dans certains cas, des compresseurs à vis ont été utilisés pour cette tâche en raison de leur bon rendement et de leur flexibilité de charge, ce qui est intéressant dans les usines où le produit d'ammoniac est réparti entre les utilisateurs directs sur le site et le stockage à froid dans des rapports variables.

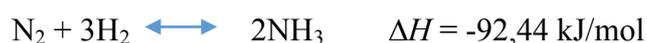
Dans les usines modernes, les compresseurs de gaz de synthèse, y compris le recyclage, sont presque exclusivement entraînés par des turbines à vapeur. Ce sont généralement des turbines d'extraction avec une section de condensation. La vapeur est extraite à des niveaux de pression appropriés (par exemple, 45 à 55 bars) pour fournir, par exemple, la vapeur de traitement dans les usines de reformage à la vapeur et pour d'autres moteurs, par exemple, un compresseur d'air, un compresseur d'ammoniac, des pompes à eau d'alimentation de chaudière et des soufflantes.

Comme les pannes de ces grosses machines rotatives peuvent entraîner des réparations longues et coûteuses et une perte de production correspondante, il est conseillé de garder en stock les pièces de rechange essentielles, par exemple les rotors de rechange. Dans les turbines à vapeur plus anciennes, des pannes d'aubes se produisaient parfois, mais ce n'est plus un problème grâce à l'amélioration de la conception des aubes et des bandes de carénage, qui sont à la norme aujourd'hui.

Les turbines à gaz ont également été utilisées comme moteurs pour les compresseurs dans les usines d'ammoniac. L'échappement peut être utilisé pour la production de vapeur, pour les tâches de préchauffage ou comme air de combustion dans le reformeur primaire.

III.3. Synthèse d'ammoniac

Dans les conditions pratiques d'un procédé industriel, la formation d'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote est limitée par la position défavorable de l'équilibre thermodynamique, de sorte que seule une conversion partielle du gaz de synthèse (25 - 35 %) peut être atteinte lors de son passage à travers le catalyseur.



L'ammoniac est séparé du gaz n'ayant pas réagi par condensation, ce qui nécessite des températures relativement basses pour une efficacité raisonnable. Le gaz non converti est complété par du gaz de synthèse frais et recyclé vers le convertisseur. La concentration des gaz inertes (méthane et argon) dans la boucle de synthèse est contrôlée en soutirant un petit flux continu de gaz de purge. Ces caractéristiques de base ainsi que les propriétés du catalyseur de synthèse et les restrictions mécaniques régissent la conception du convertisseur de synthèse d'ammoniac et l'agencement de la boucle de synthèse. Les critères d'évaluation sont la consommation d'énergie, l'investissement et la fiabilité.

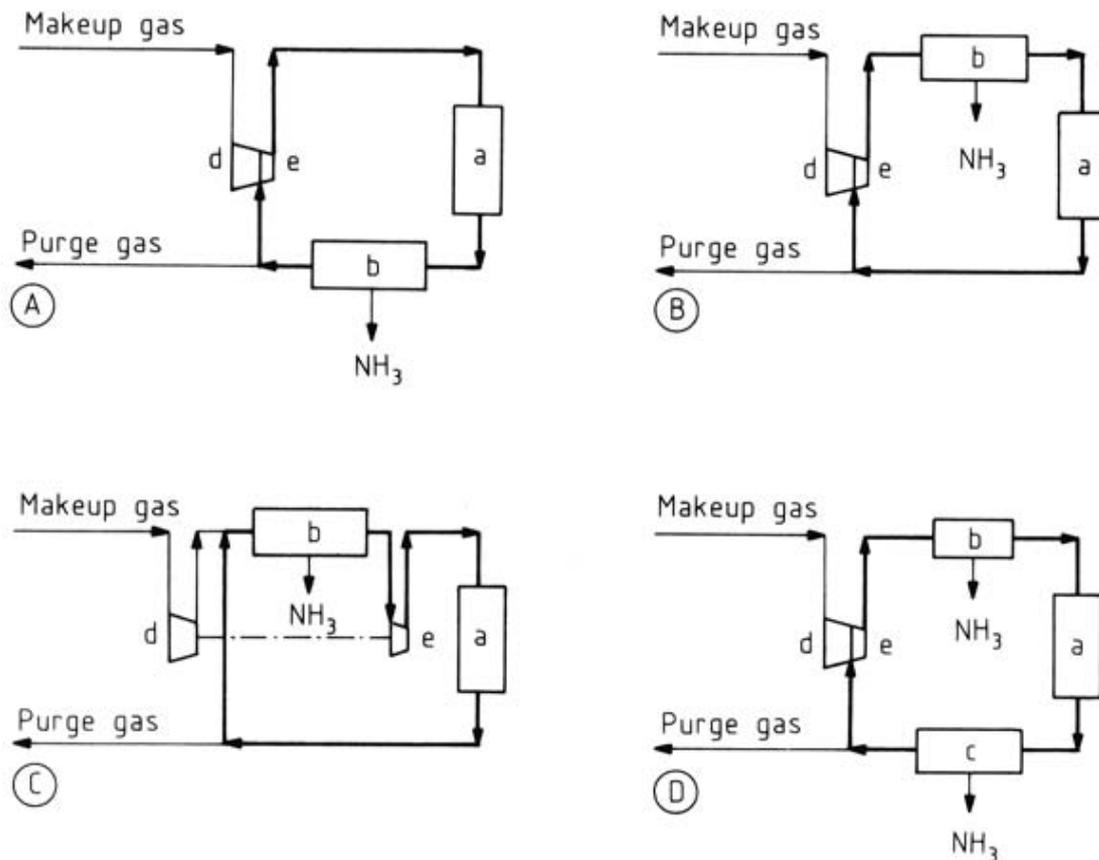
III.3.1. Configurations de la boucle de synthèse

Plusieurs configurations différentes sont possibles pour la boucle de synthèse. Ils peuvent être classés en fonction de l'emplacement de la condensation d'ammoniac et du point d'introduction du gaz d'appoint. La figure **IV.8.** montre les principales possibilités.

Si le gaz d'appoint est absolument exempt de poisons de catalyseur, tels que l'eau et le dioxyde de carbone (par exemple, après la déshydratation du tamis moléculaire ou le lavage à l'azote liquide), il peut être introduit directement dans le convertisseur de synthèse (Figure **IV.8.A**). Une fois que le gaz a quitté le convertisseur de synthèse, l'ammoniac est condensé par refroidissement et le gaz de recyclage est renvoyé au compresseur de recyclage. Ceci représente la disposition la plus favorable du point de vue de l'énergie minimale. Il en résulte la plus faible teneur en ammoniac à l'entrée du convertisseur et la plus forte concentration d'ammoniac pour la condensation.

Lorsque le gaz d'appoint contient de l'eau ou du dioxyde de carbone, on profite du fait que ces matériaux sont totalement absorbés par la condensation de l'ammoniac. Cela nécessite que l'étage de condensation soit situé partiellement ou totalement entre le point d'alimentation en gaz d'appoint et le convertisseur. Cette disposition présente l'inconvénient que la concentration en ammoniac pour la condensation est réduite par dilution avec le gaz d'appoint. De plus, à température de condensation égale, une concentration d'ammoniac plus élevée existe à l'entrée du convertisseur. La figure **IV.8.B** montre la configuration la plus simple de ce type. Un inconvénient supplémentaire de cette disposition est que tout l'ammoniac produit doit être comprimé avec le gaz recyclé dans le compresseur de recyclage.

Le schéma illustré à la figure **IV.8.C**, le « compresseur à quatre buses » fréquemment utilisé, évite ce gaspillage d'énergie. Avec cette disposition, la compression du recyclage suit directement après la condensation et la séparation de l'ammoniac. Dans cette configuration, il est possible de refroidir le gaz de recyclage en utilisant de l'eau ou de l'air de refroidissement immédiatement avant de mélanger le gaz d'appoint (c'est-à-dire avant de diluer le gaz de recyclage) et ainsi de réduire la dépense énergétique pour le refroidissement réfrigéré.



A) Boucle de synthèse pour gaz d'appoint pur et sec ; B) Récupération du produit après recyclage compression ; C) Récupération du produit avant la compression du recyclage (conception de compresseur à quatre buses) ; D) Deux étapes de condensation du produit

a) Convertisseur d'ammoniac avec échangeurs de chaleur ; b) Récupération de l'ammoniac par refroidissement et condensation ; c) Récupération d'ammoniac par condensation à température ambiante ; d) Compresseur de gaz de synthèse ; e) Recyclage du compresseur

Figure IV.8. Organigrammes schématiques de boucles typiques de synthèse d'ammoniac

Le fractionnement de l'étape de refroidissement pour la condensation d'ammoniac offre également des avantages lorsque le gaz recyclé est comprimé avec le gaz d'appoint. Ceci s'applique en particulier à des pressions de synthèse supérieures à environ 25 MPa (250 bars). A ces pressions, une plus grande partie de l'ammoniac formé peut être liquéfiée par refroidissement avec de l'eau ou de l'air de refroidissement (Figure IV.8.D).

Lorsque le gaz de recyclage contenant de l'ammoniac et le gaz d'appoint contenant du dioxyde de carbone se mélangent dans certaines conditions de concentration et de température, il peut en résulter une précipitation de carbamate d'ammonium solide.

Ces dernières années, également en tant que rétrofit dans des installations existantes, le séchage sur tamis moléculaire du gaz d'appoint a été de plus en plus appliqué afin de réaliser le dispositif économe en énergie de la boucle de synthèse correspondant à la figure IV.8.A.

III.3.2. Formation d'ammoniac dans le convertisseur

La partie centrale du système de synthèse est le convertisseur, dans lequel s'effectue la conversion du gaz de synthèse en ammoniac. Les performances du convertisseur sont déterminées par la vitesse de réaction, qui dépend des variables de fonctionnement. L'effet de ces paramètres est discuté brièvement dans ce qui suit.

Avec l'augmentation de la pression, la formation d'ammoniac augmente (Figure IV.9.). Cela résulte non seulement de la situation d'équilibre plus favorable pour la réaction, mais aussi de l'effet sur la vitesse de réaction elle-même. Dans la pratique industrielle, il existe des installations qui fonctionnent à environ 8 MPa (80 bar), mais il y a aussi celles qui fonctionnent à plus de 40 MPa (400 bar). Aujourd'hui, les usines sont construites principalement pour des pressions de synthèse de 150 à 250 bars. Les paramètres de fonctionnement typiques des boucles de synthèse modernes avec différentes pressions sont répertoriés dans le tableau IV.3..

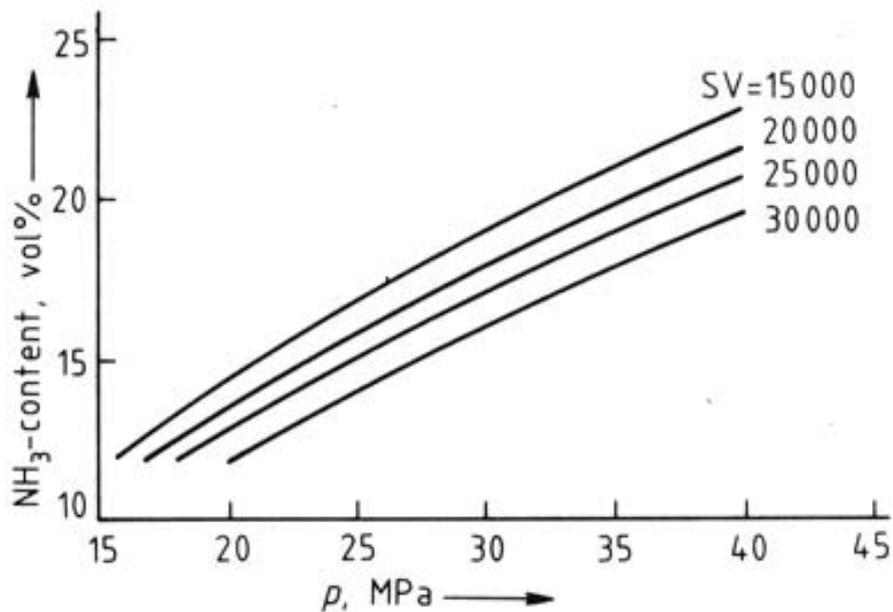


Figure IV.9. Performances d'un convertisseur de trempe à quatre lits en fonction de la pression de fonctionnement avec la vitesse spatiale (par heure) comme paramètre ; 10% d'inertes dans le gaz de synthèse en entrée

Tableau IV.3. Paramètres de fonctionnement typiques des boucles de synthèse modernes à 140 et 220 bar (1000 t/j NH₃)

Paramètres	Pression d'entrée, bar	
	140	220
Débit d'entrée, Nm ³ /h	500 000	407 000
Conc. de NH ₃ à l'entrée, mol%	4.1	3.8
Conc. de NH ₃ en sortie, mol%	17.1	19.9
Concentration inerte à l'entrée, mol%	8.0	12.0
Température du séparateur NH ₃ , °C	-5	-5
Volume relatif de catalyseur	1	0.6

Les performances du convertisseur diminuent avec l'augmentation de la teneur en gaz inerte (Figure IV.10.). La plage habituelle est de 0 à 15 vol %. Pour une boucle secondaire basée sur le gaz de purge, elle peut être de 30 % ou plus.

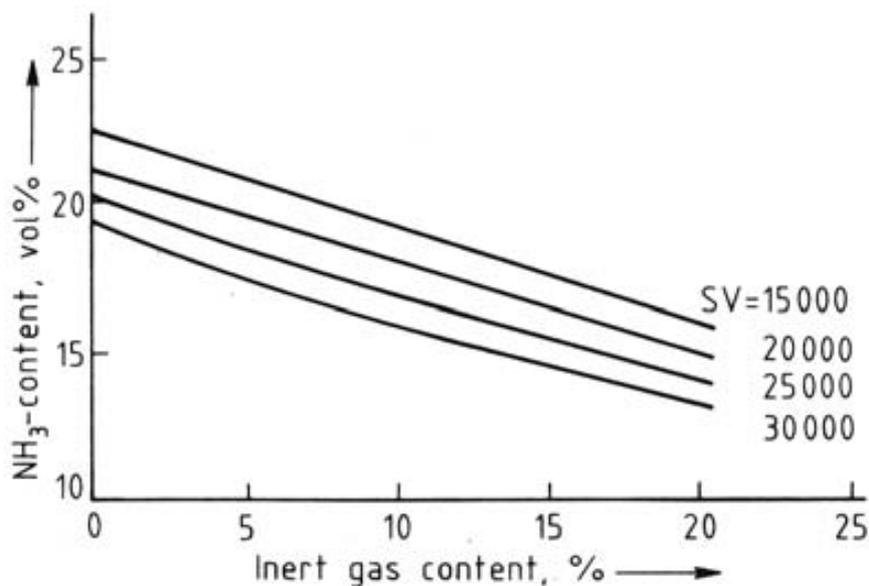


Figure IV.10. Performances d'un convertisseur en fonction de la teneur en gaz inerte à l'entrée (CH₄ et Ar) avec la vitesse spatiale (par heure) comme paramètre, la teneur en NH₃ à l'entrée est de 3,5 % ; pression 30 MPa ; la taille des particules de catalyseur est de 6 à 10 mm

Les performances du convertisseur diminuent également (Figure IV.11.) avec l'augmentation de la teneur en oxygène du gaz de synthèse. Aujourd'hui, un niveau de 10 ppm dans le gaz d'appoint, correspondant à environ 3 ppm dans le gaz d'entrée du convertisseur, n'est généralement pas dépassé.

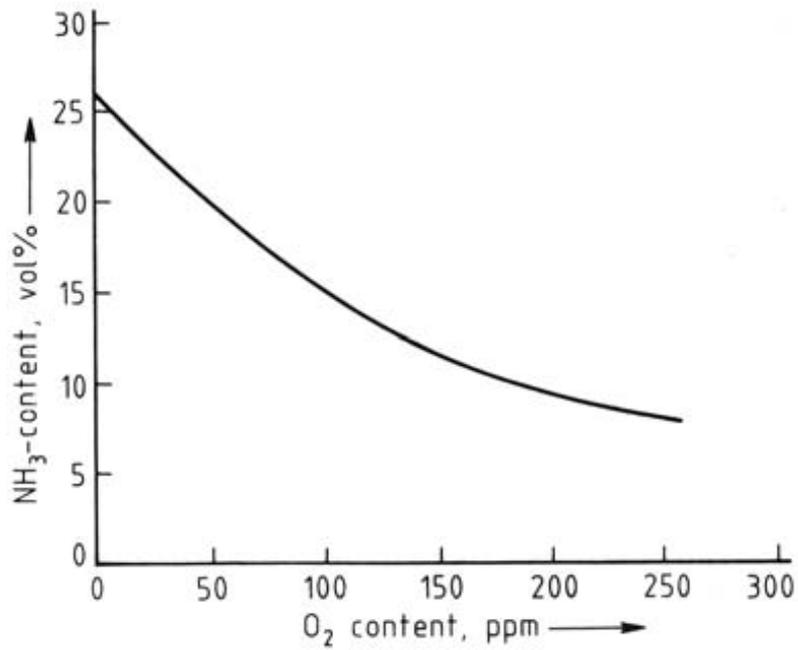


Figure IV.11. Performances d'un convertisseur en fonction de la teneur en oxygène (toutes les impuretés contenant de l'oxygène) dans le gaz de synthèse d'entrée

Contrairement aux variables mentionnées ci-dessus, la dépendance des performances du convertisseur sur le rapport H_2/N_2 montre un vrai maximum (Figure IV.12.). La conversion optimale à haute vitesse spatiale [$SV = m^3$ (STP) gaz $h^{-1} \cdot m^{-3}$ catalyseur] est proche d'un rapport H_2/N_2 de 2 et tend vers 3 à faible vitesse spatiale. La raison en est que l'équilibre joue un rôle plus important aux faibles vitesses spatiales et a un maximum à un rapport de 3, à l'exception de petites corrections en ce qui concerne le comportement des gaz réels. Habituellement, le rapport est ajusté à 3, car dans la plupart des usines, des conversions proches de l'équilibre sont atteintes.

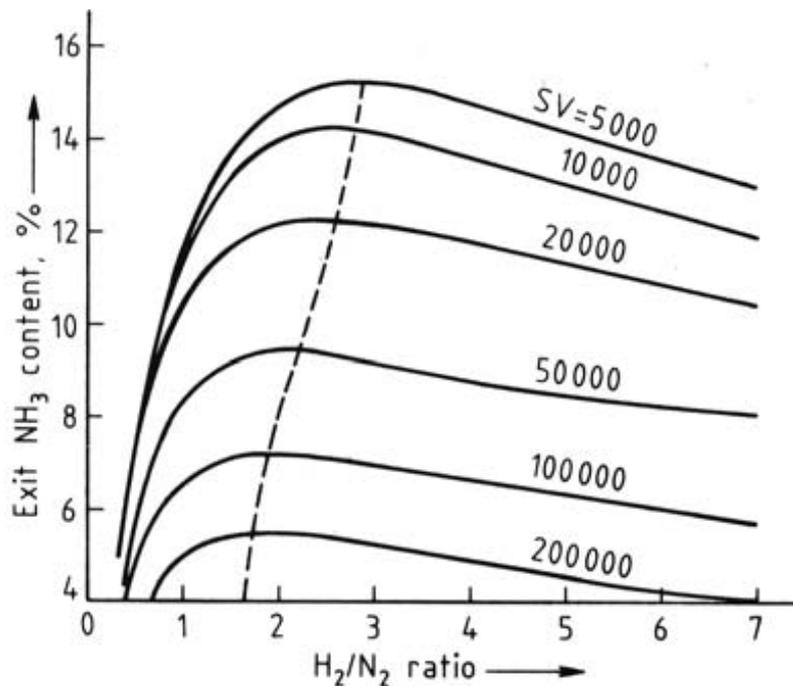


Figure IV.12. Conversion d'ammoniac en fonction des rapports hydrogène/azote dans le gaz de synthèse d'entrée avec la vitesse spatiale (par heure) comme paramètre ; Pression 9,7 MPa

En pratique, les vitesses spatiales varient d'environ 12 000 h⁻¹ à environ 15 MPa (150 bar) à environ 35 000 h⁻¹ à environ 80 MPa (800 bar). Habituellement, avec l'augmentation de la vitesse spatiale, la concentration en ammoniac dans le gaz de synthèse effluent d'un convertisseur donné diminue effectivement (Figures IV.9, IV.10, et IV.12.). Cependant, le point de fonctionnement normalement choisi signifie que l'augmentation du débit de gaz compense largement la concentration réduite en ammoniac. Ainsi, un taux de production d'ammoniac encore plus élevé est atteint. L'exploitation de l'usine profite souvent de ces phénomènes. Par exemple, cette caractéristique peut être utilisée pour maintenir le taux de production d'ammoniac lorsque le catalyseur de synthèse vieillit et que son activité décline. L'augmentation du débit du convertisseur et la baisse de l'activité du catalyseur de synthèse peuvent atteindre un point, même avec un contrôle minutieux, où la réaction « explose » et la production cesse. Cela se produit lorsque la chaleur de réaction n'est plus suffisante pour fournir les températures nécessaires au fonctionnement de l'échangeur de chaleur charge - effluent. L'échangeur de chaleur ne parvient alors pas à chauffer le gaz d'alimentation froid du convertisseur à la température d'« allumage » requise pour la réaction. Atteindre une production maximale d'ammoniac nécessite d'opérer au voisinage de ce point de « soufflage », ce qui nécessite à son tour un contrôle très minutieux. Si le convertisseur de synthèse doit fonctionner dans cette région, il est conseillé de surdimensionner le système d'échangeur de chaleur entre l'alimentation du convertisseur et l'effluent pour atteindre un degré plus élevé de stabilité de contrôle.

III.3.3. Utilisation de la chaleur résiduelle et refroidissement

La chaleur de réaction de la synthèse d'ammoniac est de 46,22 kJ/mol à STP, ce qui correspond à 2,72 GJ par tonne de NH₃. L'utilisation de cette chaleur à la température la plus élevée possible pour générer de la vapeur à haute pression est une contribution majeure à l'efficacité énergétique totale élevée des usines d'ammoniac modernes. Les premiers convertisseurs, fonctionnant à environ 300 bars, équipés d'un échangeur de chaleur inférieur pour élever la température d'entrée du (premier) lit catalytique à la température d'allumage (environ 400 °C), recevaient l'alimentation du convertisseur à environ la température ambiante et avaient donc des températures de sortie d'environ 250 °C (environ 15,5 °C par % molaire d'ammoniac formé).

Initialement, il n'y avait pratiquement pas de récupération de chaleur et presque la totalité de la teneur en chaleur du gaz jusqu'à la température ambiante et donc la chaleur de réaction était transférée à l'eau de refroidissement. Par la suite, les usines ont été modifiées pour utiliser cette chaleur dans une certaine mesure, mais le niveau de basse température ne permettait que le chauffage de l'eau d'alimentation

de la chaudière et la génération de vapeur à basse pression (environ 20 bars). Dans certains cas, une circulation d'eau a été installée pour utiliser cette chaleur dans d'autres usines ou étapes de production. Comme pour tout type de convertisseur, la température de sortie augmente avec l'augmentation de la température d'entrée (DT est déterminé par le degré de conversion), dans les développements ultérieurs, un échangeur de chaleur supplémentaire pour l'alimentation du convertisseur par rapport au gaz converti a été installé, en aval de la récupération de chaleur mentionnée ci-dessus. De cette manière, le niveau de température auquel la chaleur pouvait être récupérée a été augmenté, finalement au point où la température d'entrée de la récupération de la chaleur perdue est égale à la température de sortie du dernier lit de catalyseur. En pratique, cela correspond à déplacer l'échangeur de chaleur inférieur (qui dans les convertisseurs multi-lits échange la charge du premier lit catalytique contre l'effluent du dernier lit) partiellement ou totalement vers une position à l'extérieur du convertisseur et en aval de l'installation de récupération de la chaleur perdue. De cette manière, la chaleur perdue en aval du convertisseur de synthèse dans les installations modernes est disponible dans la plage de température d'environ 480 à 290 °C. La pression de la vapeur, anciennement de 100 bars, a maintenant été portée à 125 bars, ce qui signifie que le gaz peut être refroidi dans la chaudière à env. 350 °C ; la chaleur récupérable restante est utilisée pour le chauffage de l'eau d'alimentation de la chaudière.

La tendance suivie dans les usines plus récentes est d'augmenter la conversion par passe avec pour résultat des concentrations d'ammoniac plus élevées à la sortie et des températures de sortie plus basses à partir du dernier lit. Cependant, étant donné que l'efficacité énergétique optimale de l'ensemble de l'usine d'ammoniac nécessite une génération maximale de vapeur à haute pression, une partie de la chaleur doit être récupérée avant que la réaction ne soit terminée dans le système de réacteur. Ceci peut être accompli en utilisant trois lits de catalyseur dans des récipients sous pression séparés avec des chaudières après le deuxième et le troisième récipient et un échangeur de chaleur entrée-sortie pour le premier lit de catalyseur.

Les concepts avancés d'ammoniac produisent jusqu'à 1,5 t de vapeur à haute pression par tonne d'ammoniac, ce qui correspond à environ 90 % de l'enthalpie de réaction standard. La figure **IV.13.** est un diagramme température-enthalpie pour un système de convertisseur correspondant à l'arrangement original de C. F. Braun. De la vapeur à haute pression (113 bars, 320 °C) est générée après le deuxième lit de catalyseur.

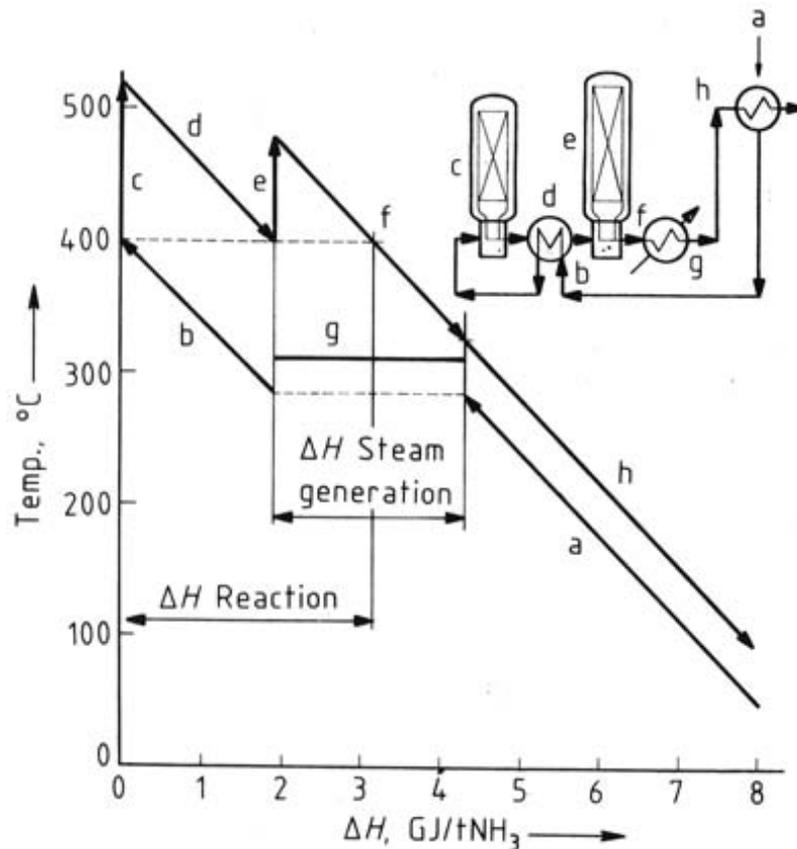


Figure IV.13. Diagramme température/enthalpie pour un système à deux lits avec génération de vapeur

III.3.4. Récupération d'ammoniac de la boucle de synthèse d'ammoniac

Dans toutes les usines commerciales, l'ammoniac est récupéré de la boucle de synthèse en refroidissant le gaz de synthèse pour condenser l'ammoniac sous pression de synthèse. L'ammoniac liquide produit est séparé du gaz, qui est recyclé. La disposition et l'emplacement du ou des séparateurs d'ammoniac, la compression de recirculation, l'ajout de gaz d'appoint et l'extraction du gaz de purge sont abordés à la section III.3.1. ; voir également Figure IV.8..

Dans les anciennes boucles de synthèse à haute pression (> 450 bars), un refroidissement par eau et/ou air est suffisant pour obtenir la faible concentration d'ammoniac résiduel requise dans le gaz. Dans les installations modernes, qui fonctionnent à des pressions modérées, le refroidissement doit être complété par la réfrigération, pour laquelle on utilise généralement un cycle de réfrigération mécanique à l'ammoniac, à un ou plusieurs paliers de température. La réfrigération jusqu'à 25 °C est utilisée, ce qui, avec l'inclusion de la différence de température nécessaire dans le refroidisseur, nécessite l'évaporation de l'ammoniac à environ la pression atmosphérique. La quantité d'ammoniac vaporisé (et par conséquent liquéfié par compression et refroidissement à l'eau ou à l'air) peut être importante. A une pression de boucle comprise entre 100 et 150 bars, la quantité d'ammoniac reliquéfié peut être le double du débit de produit ammoniac.

L'ammoniac liquide du séparateur haute pression est détendu à environ 20 bar, la majorité des gaz dissous étant libérée dans le vase de détente. Ce gaz est normalement utilisé comme combustible, de préférence après élimination des vapeurs d'ammoniac pour éviter la formation de NO_x dans le four de combustion.

L'ammoniac de la cuve de détente peut être envoyé directement aux utilisateurs en aval ou encore flashé à la pression atmosphérique pour être stocké dans un réservoir froid. Toutes les vapeurs d'ammoniac éliminées des gaz de détente et du gaz de purge par épuration à l'eau peuvent être récupérées sous forme de produit liquide pur par distillation s'il n'y a pas d'utilisation directe de l'ammoniac aqueux.

La réfrigération par absorption avec de l'ammoniac aqueux au lieu d'un système de réfrigération mécanique n'a pas trouvé d'application répandue.

Bien que la condensation d'ammoniac ait déjà été utilisée dans l'usine d'ammoniac à l'échelle du laboratoire de HABER et dans les premières usines pilotes de BOSCH, les premières unités commerciales de BASF utilisaient l'absorption d'ammoniac dans l'eau pour éliminer le produit du gaz de la boucle de synthèse froide, car divers problèmes techniques étaient rencontrés avec la réfrigération à cette époque. Ce n'est qu'en 1926 que la condensation d'ammoniac est introduite dans les usines Haber – Bosch. Au début des années 1920, LUIGI CASALE utilise avec succès la condensation pour sa première usine. Le refroidissement par eau était suffisant en raison de la pression de synthèse très élevée.

La récupération de l'ammoniac par lavage à l'eau offre l'avantage d'atteindre une très faible teneur en ammoniac résiduel, mais l'inconvénient est que tout le gaz de recyclage doit ensuite être séché et qu'en plus une distillation de l'ammoniac aqueux est nécessaire pour produire de l'ammoniac liquide. Néanmoins, la voie de lavage a été à nouveau proposée pour une boucle de synthèse devant fonctionner sous une pression extrêmement basse (autour de 40 bars). Snam Progetti a proposé d'éliminer l'ammoniac du gaz de boucle à température ambiante jusqu'à 0,5 % molaire par absorption dans de l'ammoniaque diluée.

III.3.5. Gestion des gaz inertes et des gaz de purge

Outre l'azote et l'hydrogène, le gaz d'appoint frais fourni à la boucle de synthèse contient généralement de faibles quantités de gaz inertes. Ceux-ci comprennent le méthane (provenant de la génération de gaz), l'argon (provenant de l'air de traitement) et l'hélium (provenant du gaz naturel). Parce qu'ils sont inertes, ils ont tendance à se concentrer dans la boucle de synthèse et doivent être éliminés pour maintenir l'équilibre matière de la boucle. Une partie des gaz inertes se dissout dans le liquide produit dans le séparateur d'ammoniac. Si la pression du gaz de synthèse est élevée, par exemple 300 bars), et la concentration en gaz inerte dans la boucle de synthèse en gaz d'appoint suffisamment faible, par exemple, en dessous de 0,2 vol%, alors la dissolution dans l'ammoniac produit suffit à éliminer les inertes de la boucle de synthèse.

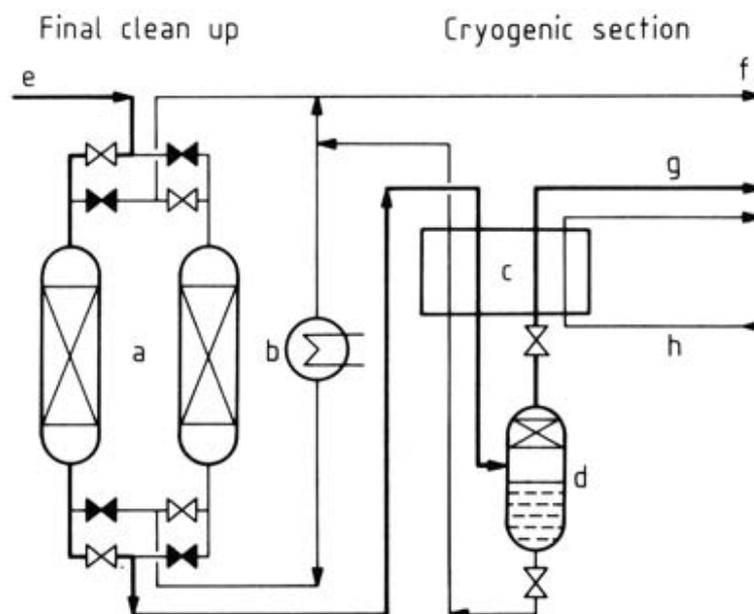
Avec une teneur en gaz inerte plus élevée dans le gaz d'appoint, cette méthode n'est pas applicable, car la pression partielle requise du gaz inerte à l'équilibre dans le gaz de boucle deviendrait si élevée qu'une synthèse sous pression modérée serait pratiquement impossible. Ainsi, en plus de l'élimination sous forme de gaz dissous (gaz flash), les inertes doivent également être éliminés de la phase gazeuse en retirant un petit courant de gaz de purge de la boucle. Dans le même temps, du gaz de synthèse coûteux est également perdu de la boucle, ce qui réduit le rendement en ammoniac. Par conséquent, la détermination de la concentration de gaz inerte appropriée nécessite un calcul économique précis.

Un taux de gaz inerte élevé présente divers inconvénients. Il diminue les performances spécifiques du convertisseur en réduisant les pressions partielles d'hydrogène et d'azote. Le débit de recyclage de gaz est augmenté de la quantité de gaz inerte. La tuyauterie et l'équipement doivent être agrandis en conséquence, et la consommation d'énergie associée pour le gaz de recyclage augmente. De plus, il existe un effet défavorable sur la condensation du produit ammoniac. En raison de la dilution, moins d'ammoniac peut être condensé à partir du gaz de synthèse recyclé par un refroidissement à l'air ou à l'eau moins coûteux ou une réfrigération à niveau de température plus élevé.

Il existe plusieurs possibilités pour réduire les pertes liées au gaz de purge. La méthode la plus capitalistique consiste à alimenter en gaz de purge une deuxième boucle de synthèse fonctionnant à une pression légèrement inférieure. Comme cette boucle peut fonctionner à un niveau d'inertie très élevé (40 % ou plus), seul un très petit courant de purge final est nécessaire et aucune recompression n'est nécessaire. Jusqu'à 75 % de l'hydrogène du flux de purge de la première boucle peut être récupéré. Ce système présente l'avantage que l'azote est également récupéré, mais il est trop coûteux pour être utilisé dans les usines modernes et les rénovations. Pour cette raison, d'autres méthodes ont été développées.

a- Récupération d'hydrogène par unités cryogéniques

L'ammoniac est d'abord éliminé du gaz de purge par refroidissement ou dans un lavage à l'eau fonctionnant à 7,5 MPa (75 bars). Des adsorbants à tamis moléculaire éliminent ensuite l'humidité et les traces d'ammoniac (Figure IV.14.). Le gaz de purge sec et sans ammoniac passe ensuite dans la boîte froide. L'échange de chaleur avec la fraction d'hydrogène du produit froid et avec le gaz rejeté au combustible refroidit le gaz de purge à une température d'environ 188 °C (85 K). La condensation partielle liquéfie le méthane et l'argon ainsi qu'une partie de l'azote et de l'hélium. Ceux-ci sont éliminés dans un séparateur, laissant un gaz riche en hydrogène.



a) Adsorbents à tamis moléculaires ; b) Chauffage ; c) Échangeur à plaques-ailettes ; d) Séparateur ; e) Gaz de purge sans ammoniac ; f) Gaz combustible vers les brûleurs du reformeur ; g) Produit d'hydrogène vers le compresseur de gaz de synthèse ; h) Réfrigérant NH_3

Figure IV.14. Organigramme simplifié de l'unité cryogénique de récupération d'hydrogène

Le liquide s'écoule à travers une vanne de régulation, réduisant sa pression, et dans un échangeur de chaleur en aluminium brasé (à plaques ou à noyau). Le gaz riche en hydrogène s'écoule également dans le même échangeur (dans des passages séparés) où le liquide de vaporisation et l'hydrogène sont réchauffés en refroidissant le gaz de purge entrant. L'ammoniac liquide de l'usine d'ammoniac peut être utilisé pour fournir une réfrigération supplémentaire, en particulier au démarrage de l'usine.

Le gaz chaud riche en hydrogène retourne du côté aspiration du deuxième étage du compresseur de gaz de synthèse (6,5 – 7 MPa). Environ 90 à 95 % de l'hydrogène et 30 % de l'azote du gaz de purge peuvent être récupérés.

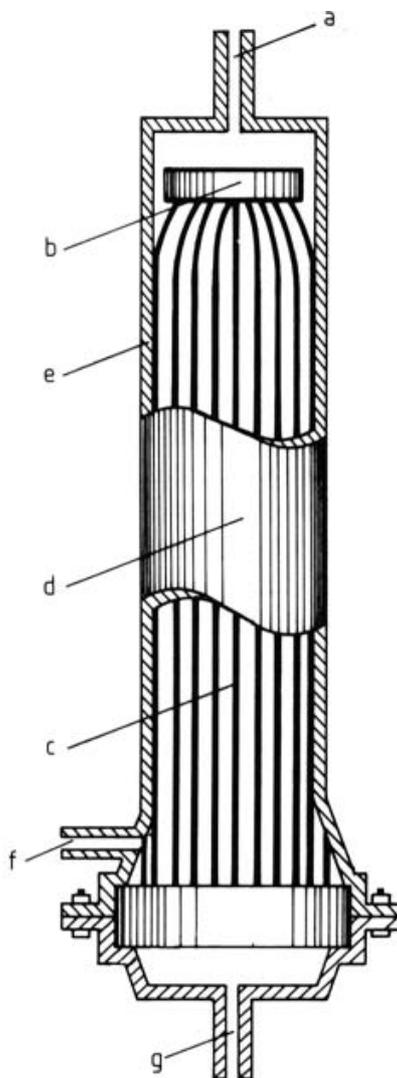
Le gaz restant, à forte concentration en inertes, sert de combustible au reformeur primaire. Après chauffage dans un préchauffeur, une partie sert à régénérer les tamis moléculaires puis s'écoule également vers le combustible du reformeur.

Les unités cryogéniques de récupération d'hydrogène sont fournies par des entreprises telles que Costain Engineering (anciennement Petrocarbon Development), Linde et L'Air Liquide, entre autres.

b- Récupération d'hydrogène par séparation membranaire

Le système de séparateur à membrane Monsanto Prism utilise la perméation sélective des gaz à travers les membranes pour séparer les gaz. Ce principe a été appliqué à la séparation de l'hydrogène des autres gaz. Les membranes sont des fibres creuses d'un diamètre d'environ 0,5 mm. La fibre est une membrane

composite composée d'un substrat polymère asymétrique et d'un revêtement polymère. La conception d'un module séparateur unique (longueur, 3 à 6 m ; diamètre, 0,1 à 0,2 m) ressemble à un échangeur de chaleur à calandre et tube. Un faisceau de plusieurs milliers de fibres creuses est scellé à une extrémité et intégré dans une plaque tubulaire à l'autre. L'ensemble du faisceau est enfermé dans une enveloppe verticale (Figure IV.15.).



a) Sortie de gaz sans perméat ; b) Prise de faisceau de fibres ; c) fibre creuse ; d) Séparateur (longueur, diamètre et nombre de séparateurs déterminés par procédé à l'ammoniac) ; e) Coque en acier au carbone revêtu ; f) Flux d'alimentation de gaz mélangés ; g) Sortie de gaz perméat

Figure IV.15. Module séparateur de gaz

Le gaz de purge est épuré à l'eau à 135 – 145 bar, réduisant la concentration d'ammoniac à moins de 200 ppm. Le gaz de purge lavé est chauffé à 35 °C et envoyé directement aux séparateurs Prism. Des traces de concentrations d'ammoniac et de vapeur d'eau dans le flux de gaz ne posent aucun problème à la membrane. Par conséquent, un système de séchage n'est pas nécessaire.

Le flux de gaz entre dans le séparateur du côté de la coque, c'est-à-dire à l'extérieur des fibres creuses. L'hydrogène pénètre à travers la paroi des fibres. Le gaz de perméation riche en hydrogène s'écoule dans l'alésage de la fibre et à travers la plaque tubulaire et est délivré au fond du séparateur. Les gaz restants (qui ne pénètrent pas), l'azote, le méthane et l'argon, sont concentrés du côté calandre, récupérés par le haut et passent au module séparateur suivant. Plusieurs séparateurs fonctionnent en série. Le taux de perméation diminue à travers un banc de séparateurs lorsque la différence de pression partielle d'hydrogène à travers la membrane se rapproche de zéro. Par conséquent, un deuxième banc de séparateurs à plus faible pression côté tube est utilisé pour augmenter la récupération d'hydrogène. De l'hydrogène récupéré, 40 à 70 % quittent le premier banc de séparateurs à 7 MPa (70 bar) et sont renvoyés à l'aspiration du deuxième étage du compresseur de gaz de synthèse. L'hydrogène du perméat du second banc est récupéré à 2,5 – 2,8 MPa (25 – 28 bar) et renvoyé à l'aspiration du premier étage du compresseur de gaz de synthèse. La récupération globale d'hydrogène est de 90 à 95 %. Le flux de gaz non perméat restant s'écoule normalement vers le combustible du reformeur primaire.

Les principaux avantages du système de séparateur Prism sont la simplicité, la facilité d'utilisation et la faible maintenance.

c- Récupération d'hydrogène par adsorption modulée en pression

L'adsorption modulée en pression sur des tamis moléculaires zéolitiques (PSA) peut également être utilisée pour la récupération de l'hydrogène à partir du gaz de purge. Le procédé, développé à l'origine par Union Carbide sous le nom de HYSIV, est maintenant commercialisé sous le nom de Polybed PSA par UOP. La technologie PSA est également proposée par Linde et d'autres sociétés. Si nécessaire, le procédé offre également la possibilité de fournir de l'hydrogène pur à partir du gaz de purge pour d'autres utilisations. Les unités PSA fonctionnent généralement à des pressions d'adsorption de 20 à 30 bars et atteignent des taux de récupération supérieurs à 82 % pour l'hydrogène et 20 % pour l'azote. Des adsorbants à base de carbone pour l'adsorption modulée en pression ont également été étudiés et un procédé développé par Bergbau-Forschung est proposé par Costain.

d- Récupération d'hydrogène à l'aide d'hydrures métalliques mixtes

Un procédé exclusif de séparation de l'hydrogène utilisant la capacité d'adsorption réversible et sélective des hydrures métalliques mixtes a été proposé. L'hydrure, tel que LaNi_5 , FeTi ou Mg_2Cu , se présente sous la forme de pastilles lestées. Le matériau de ballast sert de dissipateur thermique pour stocker la chaleur d'adsorption. Celle-ci est ensuite utilisée pour fournir la chaleur de désorption. Le ballast est également le liant pour les granulés, empêchant l'attrition. Chaque type d'hydrure métallique est sensible à certains

contaminants. Par conséquent, le choix de l'hydrure métallique doit être basé sur l'analyse du gaz à traiter. Aucune étape d'élimination de l'ammoniac n'est nécessaire en amont de l'unité. Le système produit 99 % en moles d'hydrogène avec une efficacité de récupération de 90 à 93 %. Aucune installation commerciale n'est connue pour être en fonctionnement dans les processus de production d'ammoniac.

e- Récupération d'argon à partir du gaz de purge d'ammoniac

Le gaz résiduaire des usines de récupération d'hydrogène est plus fortement enrichi en argon que le gaz de purge. S'il existe des marchés potentiels pour l'argon, il peut alors être possible de compléter l'usine de récupération d'hydrogène par une usine de récupération d'argon. Les récupérations typiques d'argon sont supérieures à 90 %, avec une pureté de 99,999 %.

IV. CINETIQUE DU PROCÉDES

La connaissance de la cinétique de la réaction est importante pour la conception de réacteurs industriels de synthèse d'ammoniac, pour la détermination des conditions optimales de fonctionnement et pour le contrôle informatique des usines d'ammoniac. Il s'agit de prévoir la dépendance technique vis-à-vis des variables de fonctionnement de la vitesse de formation d'ammoniac dans un élément de volume catalytique intégré d'un convertisseur.

La haute pression favorise un taux élevé de formation d'ammoniac ; une forte concentration d'ammoniac dans le gaz de synthèse (gaz de recyclage) le limite (Figure **IV.16.**). Des températures élevées accélèrent la formation d'ammoniac mais impliquent une valeur plus faible de la concentration d'ammoniac à l'équilibre et donc une force motrice plus faible. Par conséquent, le taux de formation augmente d'abord avec l'augmentation de la température, mais atteint ensuite un maximum lorsque le système se rapproche de l'équilibre thermodynamique (Figure **IV.17.**).

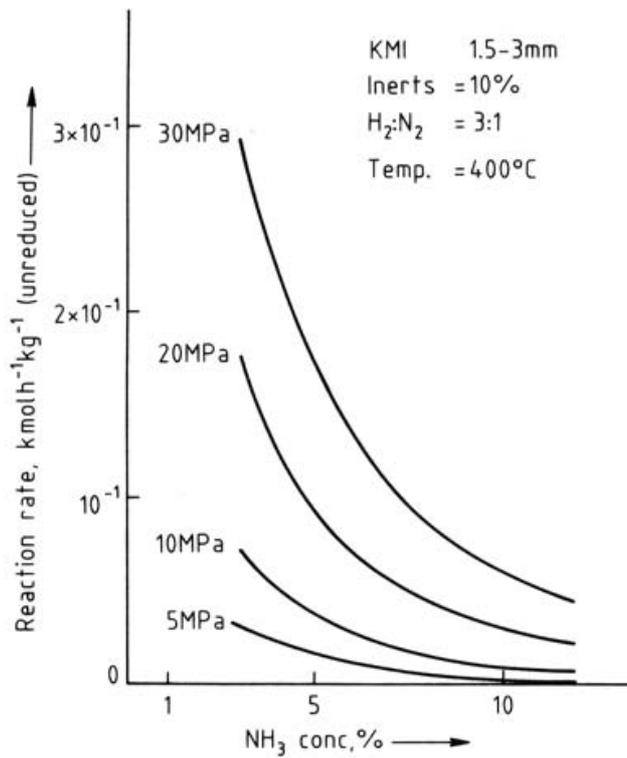


Figure IV.16. Taux de réaction pour la synthèse de NH_3 (Dépendance à la concentration d'ammoniac à différentes pressions).

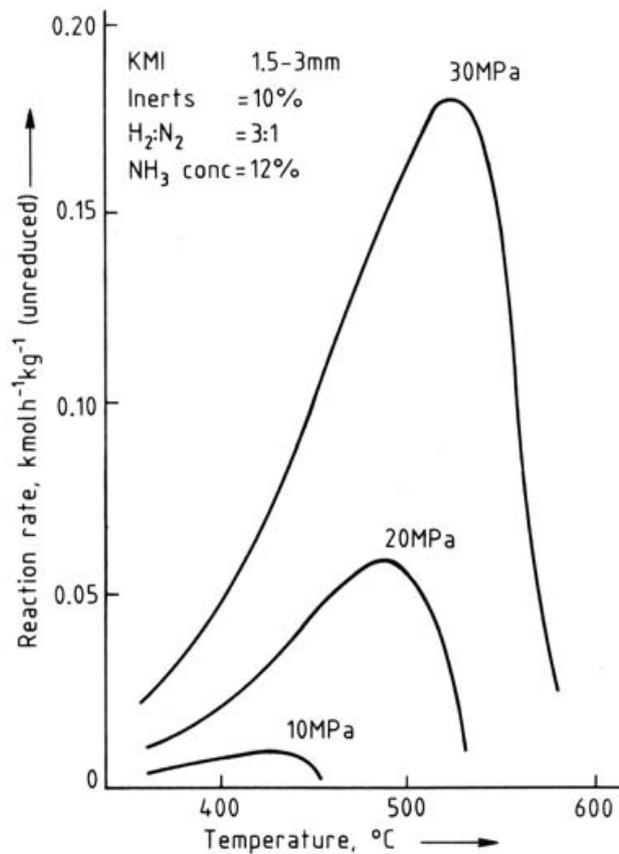


Figure IV.17. Taux de réaction pour la synthèse du NH_3 (Dépendance à la température à différentes pressions).

Une situation similaire existe pour la dépendance de la vitesse de réaction au rapport des pressions partielles d'hydrogène et d'azote ; avec une température plus basse, le taux maximal se déplace vers un rapport hydrogène – azote plus faible (Figure IV.18.). La figure IV.18. présente les données obtenues à l'aide d'un catalyseur de fer commercial, Topsøe KMIR. Les données montrent une chute brutale de la vitesse de réaction avec la baisse de température à un rapport $H_2/N_2 = 3 : 1$ contrairement à un rapport $H_2/N_2 = 1 : 1$. Ceci peut être attribué à un effet gênant de l'hydrogène adsorbé à basse température.

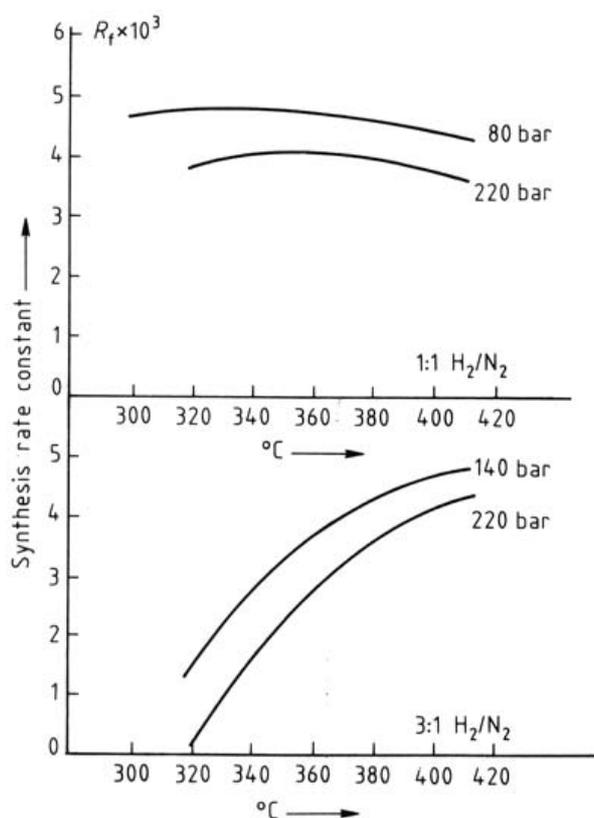


Figure IV.18. Taux de synthèse d'ammoniac constant en fonction du rapport hydrogène-azote

Les équations pour décrire la synthèse d'ammoniac dans des conditions de fonctionnement industrielles doivent représenter l'influence de la température, la pression, la composition de gaz et la composition d'équilibre. De plus, ils doivent également prendre en considération la dépendance du taux de formation d'ammoniac à la concentration des poisons du catalyseur et l'influence des résistances de transfert de masse, qui sont importantes dans la synthèse industrielle d'ammoniac.

Depuis le début de la synthèse commerciale d'ammoniac, un grand nombre d'équations cinétiques différentes ont été proposées, émanant dans chaque cas d'un mécanisme de réaction proposé ou d'évaluations empiriques.

Des données contradictoires sur la cinétique de synthèse de l'ammoniac, en particulier dans la littérature antérieure, peuvent dans certaines circonstances refléter un manque d'attention à l'influence des impuretés dans le gaz. Si des composés oxygénés sont présents dans le gaz de synthèse, l'empoisonnement

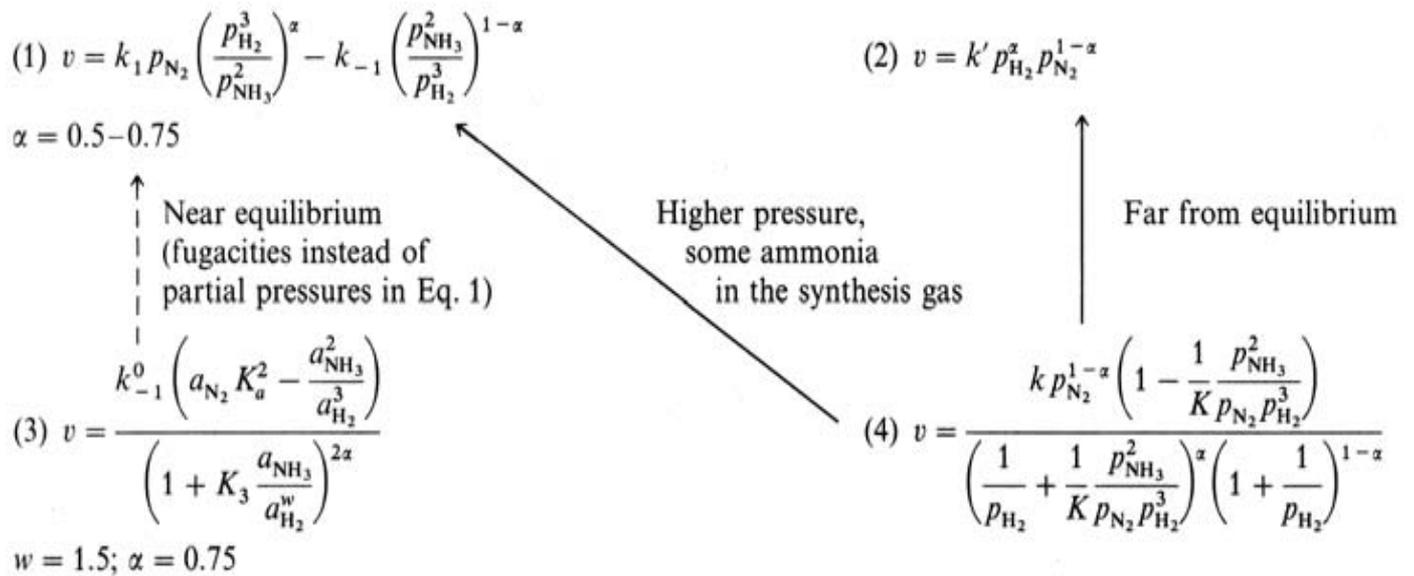
réversible des zones adsorbantes, selon un équilibre dépendant de la température et du rapport vapeur d'eau – pression partielle d'hydrogène, doit être pris en compte lors de l'élaboration des équations de vitesse.

a. Mesures expérimentales de la cinétique de réaction

Les expressions de réaction discutées dans le modèle suivant la réaction intrinsèque sur la surface du catalyseur, sans restrictions de transfert de masse. Les mesures expérimentales, généralement faites avec des particules très fines, sont décrites par des formules théoriquement déduites, dont la validité est testée expérimentalement par leur possibilité d'extrapolation à d'autres conditions réactionnelles. Généralement, le réacteur intégral isotherme est utilisé avec un catalyseur broyé à une taille de 0,5 à 1,5 mm pour éviter la restriction de la diffusion des pores et la résistance au transfert de chaleur dans les particules de catalyseur. Pour exclure les effets de mauvaise répartition et le rétromélange, un rapport élevé entre la longueur du lit et le diamètre du lit est choisi. Parfois, le catalyseur est également dilué avec un matériau inerte. Dans certaines enquêtes, des réacteurs différentiels ont été utilisés. Pour exclure tout empoisonnement par le gaz de synthèse, des réactifs très purs ont été préparés par décomposition d'ammoniac anhydre.

b. Expressions classiques pour la cinétique de synthèse d'ammoniac

La première expression utile à des fins d'ingénierie était l'équation Temkin – Pyzhev (1) proposée en 1940. Il est basé sur l'hypothèse que l'adsorption dissociative est l'étape qui détermine la vitesse, que l'hydrogène et l'ammoniac n'ont pas d'influence significative sur l'adsorption d'azote et que la cinétique d'adsorption et de désorption d'azote peut être décrite de manière adéquate par une adsorption de type Elovich sur une surface énergétiquement inhomogène. Pendant de nombreuses années, cette expression cinétique a été l'équation de conception de base des convertisseurs d'ammoniac. Des valeurs pour les facteurs α comprises entre 0,5 et 0,75 ont été utilisées. Un problème avec cette équation était que les valeurs de α (ordre de réaction) dépendaient de la température et les constantes de vitesse de la pression. Plus grave (pas tant à des fins industrielles, où l'alimentation du convertisseur a toujours une certaine teneur en ammoniac) était le fait que pour une teneur nulle en ammoniac, comme dans certaines mesures de laboratoire, l'équation donne une vitesse de réaction infiniment élevée. Pour éviter cela, une expression plus simple (Equation 2) était souvent utilisée.



Une modification importante a été apportée par TEMKIN qui a incorporé l'ajout d'hydrogène à l'azote adsorbé comme deuxième étape déterminant la vitesse (Equation 4). ICI a démontré que cette équation donne un meilleur ajustement avec les données expérimentales. Il a également été montré plus tard que l'équation originale (1) est une forme simplifiée d'un modèle plus général qui peut être dérivé du concept d'homogénéité énergétique (isotherme d'adsorption de Langmuir - Hinshelwood) ainsi que pour des surfaces hétérogènes (isotherme de type Elovich). L'applicabilité d'une équation particulière résultant de ce concept dépend également de l'état de réduction du catalyseur et du type de promoteur. L'équation (3), utilisée par NIELSEN et al., est une combinaison de ces équations modèles, développées par OZAKI et al., qui utilise des fugacités au lieu de pressions partielles. De plus, un certain nombre d'équations modifiées ont été proposées et testées avec des données expérimentales existantes et des résultats d'installations industrielles. Près de l'équilibre thermodynamique, l'équation (3) se transforme en équation (1).

c. Cinétique de l'ammoniac basée sur la science des surfaces

La grande quantité de données disponibles sur l'adsorption d'azote et d'hydrogène à partir d'études sous ultravide sur des surfaces de fer propres, acquises avec toutes les techniques spectroscopiques modernes, a incité certains groupes de recherche, tels que BOWKER et al. et STOLTZE et NØRSKOW, pour tenter de générer une expression cinétique pour la synthèse d'ammoniac à partir d'un modèle microscopique détaillé du mécanisme de réaction consistant en un certain nombre d'étapes discrètes au niveau moléculaire et atomique. Des diagrammes d'énergie potentielle pour les différentes étapes intermédiaires et espèces ont été établis et des expressions d'Arrhenius pour chaque étape avec des valeurs connues ou estimées pour tous les pré-facteurs et les énergies d'activation ont été formulées. Les meilleurs résultats ont été obtenus

jusqu'à présent en calculant la vitesse globale à partir de la vitesse de dissociation de l'azote adsorbé et des constantes d'équilibre pour toutes les autres étapes de réaction. Les équilibres adsorption-désorption ont été traités par approximation de l'adsorption compétitive de type Langmuir et par évaluation des fonctions de partage pour les espèces gazeuses et adsorbées. Les données d'expériences monocristallines pour la surface de Fe (111) favorisée par le potassium ont été utilisées pour le taux d'adsorption dissociative de l'azote. La comparaison des rendements d'ammoniac calculés avec ceux déterminés expérimentalement sur un catalyseur commercial Topsøe KM1 a montré un accord dans un facteur meilleur que 2. La figure IV.19. illustre ces résultats encourageants. Ces conclusions ont été confirmées par les résultats des calculs d'un autre groupe indépendant.

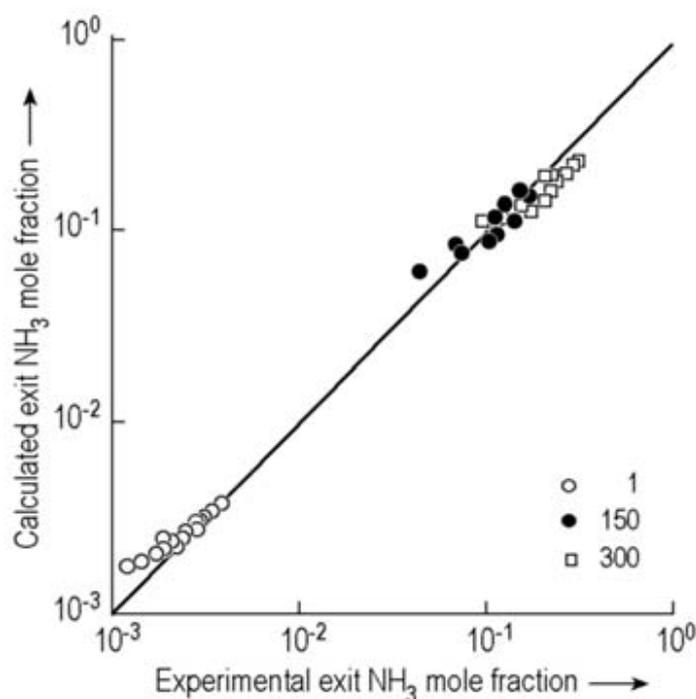


Figure IV.19. Comparaison des concentrations d'ammoniac calculées à partir de la cinétique des sciences de surface avec des valeurs mesurées expérimentalement

Concurrer les modèles empiriques (Temkin et expressions améliorées) pour le meilleur ajustement aux données expérimentales ne peut pas être l'objectif premier des approches microcinétiques. Il s'agit plutôt de vérifier si nos connaissances et notre compréhension des étapes élémentaires correspondent à la réalité des catalyseurs dans des conditions de synthèse industrielle.

d. Phénomène de transport

Pour une application pratique, les équations cinétiques ci-dessus doivent être modifiées pour tenir compte du transfert de masse et d'énergie puisque les vitesses de réaction réellement observées dans un convertisseur commercial sont plus faibles. Un aspect est le transfert de masse interparticulaire et le

transfert de chaleur à travers le film stagnant qui entoure les particules de catalyseur. La vitesse élevée du gaz traversant le convertisseur crée une turbulence suffisante pour maintenir l'épaisseur du film plutôt petite par rapport à la taille des grains de catalyseur. Pour cette raison, le plus grand gradient de concentration (par rapport à la concentration dans le flux de gaz en vrac) se situe à l'intérieur des particules de catalyseur. Étant donné que la conductivité thermique des catalyseurs au fer est bien supérieure à celle du gaz de synthèse, la principale différence de température se situe dans le film de gaz externe, tandis que les particules de catalyseur elles-mêmes fonctionnent dans des conditions approximativement isothermes. Comme on peut le voir d'après le tableau IV.4., les différences de température et de concentration d'ammoniac entre le flux de gaz en vrac et la surface externe du catalyseur sont faibles. Il apparaît également que les effets sont dirigés de manière opposée et se compenseront en partie. On peut donc conclure que leur influence combinée sur la vitesse de réaction est négligeable par rapport aux imprécisions des données expérimentales sur l'activité intrinsèque du catalyseur.

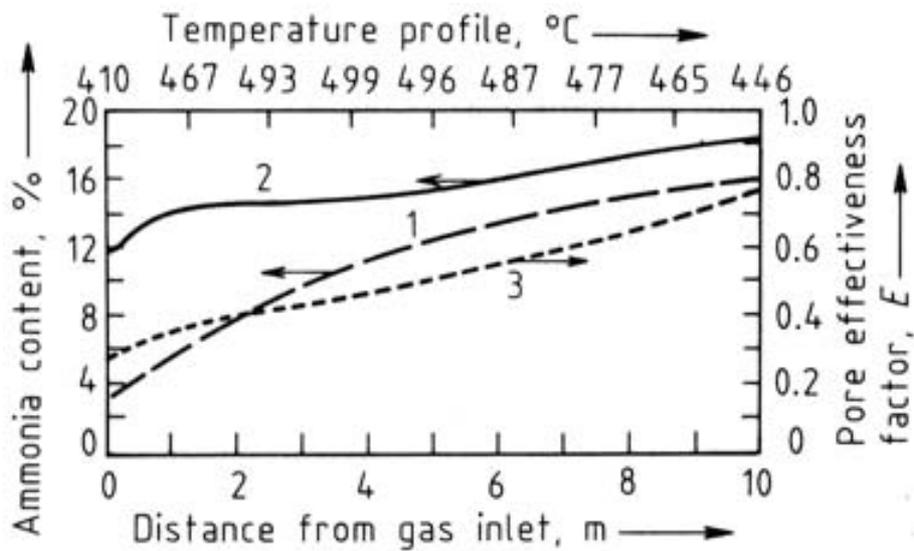
Tableau IV.4. Effets de transfert de masse et de chaleur à la surface externe de la particule de catalyseur

Position dans le lit catalytique, vol% de l'entrée	Concentration de NH ₃ dans le gaz en vrac, mol%	Concentration de NH ₃ à la surface du catalyseur, mol%	Température dans le gaz en vrac, °C	Température à la surface du catalyseur, °C
0	2.500	2.592	400.0	401.4
20	4.500	4.288	428.1	429.5
40	5,960	6,045	455,1	456,5
60	7.000	7.778	481.9	483.2
80	9.300	9.361	505.5	506.6
100	10.500	10.536	522.7	523.3

Pour les tailles de particules utilisées dans les réacteurs industriels (1,5 mm), le transport intra-particules des réactifs et de l'ammoniac vers et depuis la surface interne active du catalyseur peut être plus lent que la vitesse de réaction intrinsèque et ne peut donc pas être négligé. La réaction globale peut ainsi être considérablement limitée par la diffusion d'ammoniac à travers les pores au sein des catalyseurs. Le rapport de la vitesse de réaction réelle à la vitesse de réaction intrinsèque (absence de restriction du transport de masse) a été appelé facteur d'efficacité des pores E . Ceci est souvent utilisé comme facteur de correction pour les constantes d'équation de vitesse dans la conception technique des convertisseurs d'ammoniac.

Pour les résistances de diffusion des pores dans les réactions à dégagement de chaleur modéré, les phénomènes suivants sont caractéristiques de la synthèse industrielle d'ammoniac: dans le domaine de température où la limitation du transport est opérante, l'énergie apparente d'activation tombe à environ la moitié de sa valeur aux basses températures ; l'énergie d'activation apparente et l'ordre de réaction, ainsi

que la production d'ammoniac par unité de volume de catalyseur, diminuent avec l'augmentation de la taille des particules de catalyseur. Par exemple à l'entrée des gaz d'un convertisseur TVA, la vitesse effective de formation d'ammoniac sur des particules de 5,7 mm n'est que d'environ le quart de la vitesse mesurée sur des grains beaucoup plus petits (Figure IV.20.).



21,4 MPa ; 12 % inertes ; SV = 15000 h⁻¹ ; diamètre des particules, 2 R = 5,7 mm

Figure IV.20. Teneur en ammoniac dans le flux principal (1) et dans les pores du catalyseur (à $r = 0,5 R$) (2) et facteur d'efficacité des pores, E (3)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A. Finn, *Nitrogen* 175 (1988) 25 – 32.
- Ammonia — Energy Integration in Ammonia Plants, *Uhde Engineering News* 2–91, Hi 111 9 1000 91, 1991.
- A. Nielsen: *An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Syntheses of Ammonia*, Gjellerup, Kopenhagen 1968.
- B. W. Burklow, R. L. Coleman, *Ammonia Plant Saf.* 19 (1977) 21.
- B. J. Cromarty, *Nitrogen* 191 (1991) 30 – 34.
- B. J. Cromarty, B. J. Crewdson, *The Application of Prereforming in the Ammonia and Hydrogen Industries*, ICI Catalco Tech. Paper, 59W/0590/0/CAT2.
- Catalco/KTI/UOP Hydrogen Plant Seminar, Chicago 1995.
- Chemical Economy and Engineering Review*, 12 (6 – 7), 33 – 36, (Jun/Jul 1980).
- “Compressors” in *Encyclopedia of Chemical Engineering*, Vol. 10, Dekker, New York 1979, 157 – 409.
- E. E. Ludwig, “Compressors” in *Applied Design for Chemical and Petrochemical Plants*, Vol. 3, Gulf Houston, 1983, pp. 251 – 396.
- F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 43 (1904) 111; 44 (1905) 341; 47 (1905) 42.
- F. Haber, R. Le Rossignol, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1907) 2144.
- F. Haber, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 14 (1908) 181; 20 (1914) 597.
- F. Corr, F. Dropp, E. Rudelstorfer, *Hydrocarbon Process.* 58 (1979) no. 3, 119.
- G. Gramatica, N. Pernicone in: J. R. Jennings (ed.): *Catalytic Ammonia Synthesis*, Plenum Press, New York and London 1991, pp. 211 – 252.
- G. Ertl in J. R. Jennings (ed.): *Catalytic Ammonia Synthesis*, Plenum Press, New York and London 1991, pp. 109 – 131.
- G. P. Williams, W. W. Hoehing, *Chem. Eng. Prog.* 79 (1983) no. 3, 11.
- G. Pagani, U. Zardi, *Hydrocarbon Process.* 51 (1972) no. 7, 106 – 110.
- G. Low, *Nitrogen* 147 (1984).
- H. W. Neukermans, J. P. Schurmans, *AIChE Symp. Saf. Ammonia Plants*, Montreal 1981.
- I. Hay, G. D. Honti, in G. D. Honti (ed.): *The Nitrogen Industry*, part 1, Akademiai Kiado, Budapest 1976, pp. 68 – 73.
- I. Dybkjaer in W. A. Nielsen (ed.): *Ammonia — Catalysis and Manufacture*, Springer-Verlag, Heidelberg 1995, pp. 199 – 327.
- I. Dybkjaer in A. Nielsen: *Ammonia — Catalysis and Manufacture*, Springer-Verlag, New York 1995, p. 251.
- I. Dybk_r, *Fuel Processing Technology* 42 (1995) 85 – 107.
- ICI: *Catalyst Handbook with Special Reference to Unit Processes in Ammonia and Hydrogen Manufacture*, Wolfe Scientific Books, London 1970.
- J. P. Hansen in A. Nielson (ed.): *Ammonia — Catalysis and Manufacture*, Springer-Verlag, Heidelberg 1995, pp. 149 – 190.
- J. Y. Livingston, *Hydrocarbon Process.* 50 (Jan. 1971) 126.
- J. Brightling, *Nitrogen & Methanol* 256 (2002) 29–39.
- J. Thuillier, F. Pons, *Ammonia Plant Saf.* 20 (1978) 89.
- J. M. Stell et al., *The Operation of High, Low and Intermediate Temperature Catalysts*, ICI Catalco/KTI/UOP Hydrogen Plant Seminar, Chicago 1995.
- K. Knoblauch et al., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* 32 (1979) 551.
- M. Appl: *Ammonia, Methanol, Hydrogen, Carbon Monoxide—Modern production Technologies* CRU Publ., London 1997, p. 44, 45.
- M. Appl: *Ammonia, Methanol Hydrogen, Carbon Monoxide — Modern Production Technologies*, CRU, London 1997.
- M. Appl: *Ammonia, Principles and Industrial Practice*, WILEY-VCH, Weinheim-New York 1999.
- M. I. Temkin et al., *Kinet. Katal.* 4 (1963) 224.

M. J. P. Bogart, *Hydrocarbon Process.* 57 (1978) no. 4, 145.
Nitrogen 102 (1976) 35.
Nitrogen 136 (1982) 29.
Nitrogen 130 (1981) 40.
Nitrogen 121 (1979) 37 – 43.
Nitrogen 121 (1979) 37.
Nitrogen 197 (1992) 18 – 25.
Nitrogen 217 (1995) 41 – 48.
Nitrogen 144 (1983) 30.
Nitrogen 95 (1975) 38.
Nitrogen & Methanol 270 (2004) 37.
Nitrogen 178 (1989) 30 – 39.
N N. Clark., W. G. S. Henson, 33rd AIChE Ammonia Safety Symp., Denver 1988.
Oil Gas J. 19 (1981) 270.
P. Stolze in A. Nielson (ed.): *Ammonia—Catalysis and Manufacture*, Springer-Verlag, Heidelberg 1995, pp. 17 – 102.
P. W. Farnell, Pre-Reforming — a Retrofit Case Study, ICI Catalco Tech. Paper, 291W/025/0/IMTOF.
P. W. Young, B. C. Clark, *Ammonia Plant Saf.* 15 (1973) 18.
P. Kerklo, *Hydrocarbon Process.* 61 (1982) no. 10, 112.
S. A. Tophamy: *Catalysis, Science and Technology*, vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo pp. 1 – 50.
S. Fritsch “Synthesis gas Processing Comparison of four synthesis gas routes”, Krupp-Unde fertilizer symposium, Dortmund, June 11–13.
Syngas Technologies Supplement to Nitrogen & Methanol, 2005.
S. J. Catchpole et al., *Modern Catalyst Systems for Increased Ammonia Production and Efficiency*, ICI Catalco Tech. Paper.
S. Hahesa et al., *Saf. Air Ammonia Plants* 8 (1966) 14.
The Ultimate in Ammonia/Urea Studies, Fertecon 1991.
T. Ishiguro, *Hydrocarbon Process.* 47 (1968) no. 2, 87.
U. Zardi, A. Antonini, *Nitrogen* 122 (1979) 33.
W. C. Lundberg, *Ammonia Plant Saf.* 21 (1979) 105.
W. F. van Weenen, J. Tielroy, *Nitrogen* 127 (1980) 38.