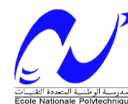


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
قسم الهندسة الكيميائية

Mémoire de Master

Thème

Le méthanol industriel. Etat des lieux en Algérie

Proposé par

Pr. R. Bouarab

Etudié par

Hamza Allam

Soutenu le 22/06/2014 devant le Jury :

R. Derriche
F. Mohellebi
S. Haddoum
R. Bouarab

Professeur, E.N.P.
Maitre de Conférences, E.N.P.
M.A.A., E.N.P.
Professeur, E.N.P.

Présidente
Examinatrice
Examinatrice
Promoteur

PROMOTION JUIN 2014

ENP, 10 AVENUE HASSAN BADI, EL-HARRACH, ALGER

ملخص

تركز هذه الدراسة على درجة ثاني أكسيد الكربون إلى الميثانول على المستوى الصناعي باستخدام محفز هجين.

التركيب الأساسي للمحفز هو $ZnO-CuO-Al_2O_3$ مع دعم MgO بالنسب التالية (وزن) CuO %64 , Al_2O_3 %10 , ZnO %24 بالإضافة إلى MgO %2.

في عام 2012، الإنتاج العالمي للميثانول يقدر بحوالي 96 500 مليون طن ويقدر الاستهلاك منها 31 000 مليون طن للصين و6.000 مليون طن للولايات المتحدة الأمريكية.

يستعمل الميثانول في العديد من المجالات أهمها صناعة: الفورمالديهايد، ومثيل ثالثي بوتيل الإيثر، إضافة للبنزين أو بديلا وأيضا لصناعة الديزل الحيوي.

الإنتاج الجزائري للميثانول محصور في مجمع أرزيو للميثانول بوهران بكمية تقدر بحوالي 100 000 طن في العام. الكلمات المفتاح: الميثانول، محفز، الإسبنييل، الهدرجة، التكتيف

Résumé

La présente étude porte sur l'hydrogénation catalytique de CO_2 en méthanol à l'échelle industrielle sur un catalyseur hybride. Il s'agit d'un catalyseur à base de $ZnO-CuO-Al_2O_3$ dopé au MgO avec pour composition chimique massique: 64% CuO , 10% Al_2O_3 , 24% ZnO et 2% MgO .

En 2012, la production mondiale de méthanol a atteint environ 96,500 millions de tonnes dont 31,000 millions de tonnes ont été consommés par la Chine et 6,000 millions de tonnes par les Etats-Unis.

Les principales utilisations du méthanol sont la fabrication de formaldéhyde, de MTBE et les additifs substitués à l'essence et biodiesel.

Mot clés : méthanol, hydro condensation, catalyseur, hydrogénation

En Algérie, le seul complexe de production de méthanol est implanté à Arzew avec une capacité de production annuelle d'environ 100 mille tonnes.

Summary

This study focuses on the catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol at an industrial scale on a hybrid catalyst. It consists of a catalyst of CuO-ZnO-Al₂O₃ doped with MgO with a chemical mass composition of: 64% CuO, 10% Al₂O₃, 24% MgO and 2% ZnO.

In 2012, the global methanol production reached about 96,500 million tons of which 31,000 million tons were consumed by China and 6,000 million tons by the United States.

Major uses of methanol are the manufacture of formaldehyde, MTBE and additive substitutes to gasoline and biodiesel

In Algeria, the only methanol production complex is located in Arzew with an annual production capacity of approximately 100,000 tons.

In Algeria, the only production complex is located in Arzew methanol with annual production capacity of approximately 100,000 tons

Keyword: methanol, hydro condensation catalyst, hydrogenation

Remerciements

Φ Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Dieu pour m'avoir donné la force et le savoir pour élaborer ce modeste travail.

Φ Je remercie respectueusement mon promoteur Monsieur le Professeur R. Bouarab, pour son précieux encadrement. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Φ Je remercie Madame R. Derriche, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir honoré en présidant le jury.

Φ Que soient remerciés Madame F. Mohellebi et S. Haddoum, maitres de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner et d'évaluer mon travail.

Φ Je remercie l'ensemble de travailleur de complexe méthanol CP1Z d'Oran pour avoir donnée l'opportunité de découvrir le monde de l'industrie

Φ Je remercie tous ceux qui ont contribués au succès de ce travail de prêt ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*À Mes très chers parents qui ont toujours été source
De volonté et de courage tout le long de mon parcours d'étude ;*

À ma chère grande mère Akila

À ma chère sœur Mouna ;

À mes chers frères surtout Saleh ;

À tous mes amis De Constantine : Youcef, Aziz, Laki, Hamza et Slima . . .

*À tous mes collègues du 1^{er} Ecole Préparatoire et 1^{er} Ecole polytechnique Surtout Smail, Hamid Et
Salah Eddine*

À tous mes collègues du département génie chimique

Et À tous ceux qui m'ont soutenue . . .

Hamza

Liste des abréviations

MTBE : Méthyl tert-butyl éther

CP1Z : Complexe de production Arzew

SIR : Société Ivoirienne de raffinage

ENIP : Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques

TRC : Régulateur de température d'ambiance

Quench : gaz de trempe

ICI : Imperial Chemical Industries

Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Principaux pays producteur de méthanol en millions de tonnes..... 2

Tableau I. 2 : Principaux Secteurs d'utilisation du méthanol. 2

Tableau I. 3 : Principaux pays exportateurs..... 3

Tableau V.1: Principales différences entre les caractéristiques de CuO et ZnO..... 20

Tableau VI. 1 : Evolution de la perte de charge entre 2007 et 2010. 27

Tableau VI. 2 : Evolution de la température de peau des tubes de 2010 à 2013..... 28

Liste des Figures

Figure II. 1 : Schéma synoptique de l'unit méthanol	5
Figure III. 1 : Schéma de la section 100	6
Figure III. 2: Schéma de la section 200	8
Figure III. 3 : Compresseur k401	9
Figure III. 4 : Compresseur k402	9
Figure III. 5: Schéma de la section 300	10
Figure III. 6: Schéma de la section 400	11
Figure III. 7: Schéma de la section 500	13
Figure III. 8 : Colonnes de distillation V601 et V602	14
Figure III. 9: Schéma de la section 600	16
Figure III. 10: Schéma de la section 600	17
Figure IV. 1 : Réacteur de synthèse du méthanol	20
Figure VI. 1 : Fours à brûleurs en voûte	23
Figure VI. 2 : Fours à brûleurs latéraux	24
Figure VI. 3 : Four de steam reforming	25
Figure VI. 4 : Zones de dépôt de coke	26
Figure VI. 5 : Perte de charge durant un cycle de fonctionnement du catalyseur	28
Figure VI. 6 : Evolution de la température de peau durant un cycle de fonctionnement du catalyseur	29
Figure VI. 7 : Zones ciblées par les mesures	29
Figure VI. 8 : Catalyser neuf (à gauche) et désactivé (à droite)	30

Table des matières

Introduction général.....	1
I. Situation mondiale	1
I.1. Capacités annuelles de production	2
I.2. Consommation mondiale	2
I.3. Principaux pays exportateurs	3
II. Situation en Algérie	3
III. Description du process de fabrication du méthanol	5
III.1. Désulfuration de la charge d'alimentation.....	5
III.2. Four de <i>Steam reforming</i>	7
III.2.1. Mélange gaz naturel/vapeur d'eau	7
III.2.2. Four de reforming	7
III.3. Refroidissement du gaz de synthèse	7
III.4. Compression du gaz de synthèse	9
III.5. Boucle de synthèse.....	10
$CO + 2 H_2 = CH_3OH$ ($\Delta H = - 21.8$ kcal/mol) (4)	12
III.6. Distillation du méthanol brut	12
III.6.1. Elimination des produits légers	14
III.6.2. Gaz de stripping.....	15
III.6.3. Elimination des produits lourds.....	15
III.7. Section 700	15
IV. Définitions et classification des réacteurs.....	17
IV.1. Réacteur chimique.....	17
IV.1.1. Réacteurs agités	18
IV.1.2. Réacteurs tubulaires.....	18
IV.1.3. Réacteurs adiabatiques multi-étages	18
IV.1.4. Réacteurs à lit fluidisé	18
IV.2. Réacteur de synthèse du méthanol	18
V. Catalyseurs de synthèse du méthanol	19
V.1. Choix du catalyseur	20
VI. Procédé steam reforming.....	21
VI.1. L'oxydation partielle	21
VI.2. Le <i>Steam reforming</i>	21
VI.2.1 <i>Steam reforming</i> du méthane.....	21
VI.2.2. Les fours du <i>Steam reforming</i>	22
VI.2.2.1. Fours à brûleurs en voûte	22

VI.2.2.2. Fours à brûleurs latéraux	23
VI.2.2.2. Description du four de steam reforming de l'unité méthanol du CP1Z	24
VI.2.3. Bilan thermique dans le four de steam reforming	26
VI.2.3. Catalyseurs de Steam reforming	30
VI.2.3. Poisons des catalyseurs.....	31
VI.2.4. Formation de carbone.....	32
VII. CONCLUSION	33
VIII. Références bibliographiques.....	34

Introduction général

Le méthanol est un des composés les plus polyvalents développés et est la base pour des centaines de produits chimiques, des milliers de produits qui touchent nos vies quotidiennes, et est le deuxième au monde en quantité expédiée et transportés dans le monde entier chaque année. Un produit véritablement mondial, le méthanol est un élément clé de la vie moderne et de nouvelles applications ouvrent la voie à suivre pour l'innovation.

Le méthanol est principalement, à 80 %, synthétisé à partir du gaz naturel, à 17 %, du charbon et à 3 % à partir de pétrole. Les unités de production sont situées à proximité des gisements de gaz naturel, des gazoducs ou, des mines de charbon.

Le procédé de fabrication industrielle du méthanol, le gaz naturel subit un reformage catalytique en présence de vapeur d'eau dans le but de production de dihydrogène, Lorsque le gaz naturel est remplacé par le charbon, comme cela est principalement le cas en Chine, la gazéification du charbon permet d'obtenir du gaz de synthèse vers 830°C, sous une pression de 18 bar, possède la composition suivante en volume : H₂ (72 %), CO (13 %), CO₂ (8 %), impuretés (eau, méthane).

Il est alors refroidi et comprimé (15 à 100 bar), puis introduit dans le réacteur de synthèse. Les réactions ont lieu vers 250°C, en présence d'un catalyseur aux oxydes de cuivre et de zinc sur alumine,

Les réactions étant exothermiques, il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel par une trempe (introduction de diazote froid dans le réacteur)

Le mélange final contient 75 % de méthanol et 25 % d'eau. Une distillation permet de séparer le méthanol des impuretés (eau, éthanol, diméthyléther, formiate de méthyle), Les capacités de production des usines les plus modernes peuvent atteindre 5 400 t/jour.

I. Situation mondiale

La situation mondiale de production du méthanol est aux alentours de 96 500 million de tonne en 2012. La chine reste le premier consommateur au monde avec une quantité 50 000 million de tonnes par an.

I.1. Capacités annuelles de production

La production mondiale en 2012 est estimée à 96 489 millions de tonnes [1]. Le tableau I.1 montre que la Chine est parmi les premiers producteurs de méthanol au monde. L'Arabie Saoudite; grand fournisseur de pétrole, occupe la deuxième.

Tableau I. 1: Principaux pays producteur de méthanol en millions de tonnes.

Chine	50 000
Arabie Saoudite	7 135
Trinidad et Tobago	6 500
Iran	5 260
Russie	4 292
Malaisie	2 430
Venezuela	2 370
Oman	2 350
Allemagne	1 840
Etats-Unis	1 395

I.2. Consommation mondiale

Il a été consommé de par le monde, en 2012, environ 64 millions de tonnes [1] dont 31 millions de tonnes en Chine et 6 millions de tonnes aux Etats-Unis et ce, dans les filières de production du formaldéhyde, d'additifs à l'essence, du MTBE,... tel que mentionné par le Tableau I.2.

Tableau I. 2 : Principaux Secteurs d'utilisation du méthanol.

Formaldéhyde	30,0 %	Di-méthyl-éther	7,3 %
Additif ou substitut à l'essence	14,3 %	Dichlorométhane	3,1 %
MTBE	13,2 %	Méthacrylate de méthyle	2,4 %
Source d'oléfines	9,1 %	Méthyl-amines	2,2 %
Acide acétique	8,8 %	Biodiesel	1,9 %

I.3. Principaux pays exportateurs

Le tableau I.3 montre que la Trinidad & Tobago est le plus grand exportateur de méthanol dans le monde avec une quantité 6 172 million de tonnes [1] destiné principalement vers les Etats-Unis.

Par ailleurs, l'Arabie Saoudite et l'Iran sont considérés comme étant les grands fournisseurs du Japon et de la Chine.

Tableau I. 3 : Principaux pays exportateurs.

Exportateurs	destination	million de tonnes
Trinidad & Tobago	76 % vers les Etats-Unis	6 172
Arabie Saoudite	24 % vers le Japon 18 % vers la Chine	4 207
Iran	57 % vers la Chine	3 803
Oman	53 % vers la Chine	1 275
Russie	66 % vers la Finlande	1 210

II. Situation en Algérie

Dans ce chapitre, on va s'atteler à présenter le seul complexe de production du méthanol en Algérie, en l'occurrence le complexe CP1Z d'Arzew tout en s'attardant sur ses activités principales.

Dans le cadre de la politique d'industrialisation du pays et du développement de l'économie nationale, la société nationale SONATRACH et la société italienne SIR donnèrent naissance en 1969 à la société mixte ALMER dont le premier projet sera le complexe méthanol et résines synthétiques. En septembre 1970, ALMER signe un contrat avec la société HUPPHREYS et GLASGOW pour la construction de l'unité méthanol, contrat qui rentrera en vigueur en février 1971 [2].

En novembre 1971, la société ALMER fut dissoute; SONATRACH poursuivit la réalisation du projet en signant deux contrats avec la société italienne ITALCONSULT, le premier en 1972

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

Issue de la restructuration de SONATRACH, ENIP a été créée par le décret n°83-410 du 06 Aout 1983, portant auparavant la création de L'ENIP dont la mission devrait être la prise en charge des activités pétrochimiques et phytosanitaires.

La production de méthanol a débuté en 1976 et celles des résines synthétiques en 1977 avec une capacité de production annuelle de méthanol de 100 000 tonnes, 28 600 tonnes de formaldéhyde et 12 600 tonnes de résines uréiques. Le complexe a été inauguré par le président défunt Houari Boumediene en 1978.

Le Complexe Méthanol et résines synthétiques occupe une étendue de 27 hectares sur le plateau du MOHGOUN dominant la baie d'Arzew. Il est situé au nord de la Raffinerie à deux Kilomètre de la ville. Il est desservi par la route nationale Oran-Arzew-Mostaganem.

Le complexe CP1Z d'Arzew a pour rôle principal de produire du méthanol, du formaldéhyde et des résines uréiques à partir du gaz naturel Figure II.1. Il comporte donc une Unité méthanol, une Unité formaldéhyde et une Unité résine uréique.

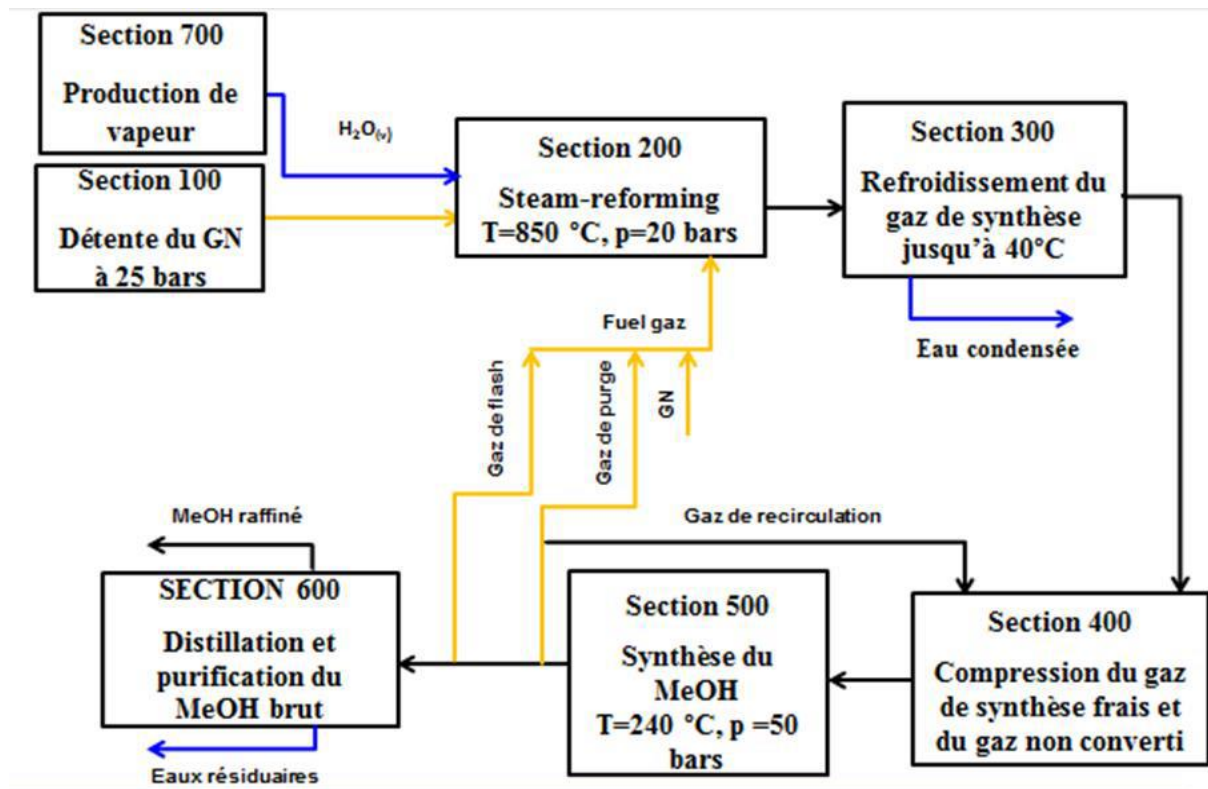


Figure II. 1 : Schéma synoptique de l'unité méthanol

III. Description du process de fabrication du méthanol

La synthèse du méthanol s'effectue de façon très sélective à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. Ces gaz sont souvent obtenus, au préalable, par le procédé de reformage du gaz naturel. Ce procédé consiste à mélanger le gaz naturel, d'alimentation désulfuré, avec de la vapeur d'eau sur un catalyseur approprié dans le four de reforming porté à des températures assez élevées.

Le mélange de gaz ainsi obtenu (CO_2 , CO , H_2), appelé communément gaz de synthèse, est refroidi puis comprimé jusqu'à la pression requise pour la synthèse du méthanol.

III.1. Désulfuration de la charge d'alimentation

Le gaz naturel contient des traces de soufre qui constitue un poison pour le catalyseur du four de reforming. De ce fait, la désulfuration du gaz naturel est impérative pour diminuer la teneur en soufre qui ne doit pas dépasser 0,5 ppm en volume (Section 100). Pour cela, le gaz naturel est passé au-dessus d'un adsorbant à base d'oxyde de zinc à 400°C . [3] La réaction a lieu dans le *désulfureur* V105 tel que indiqué par la figure III.1.

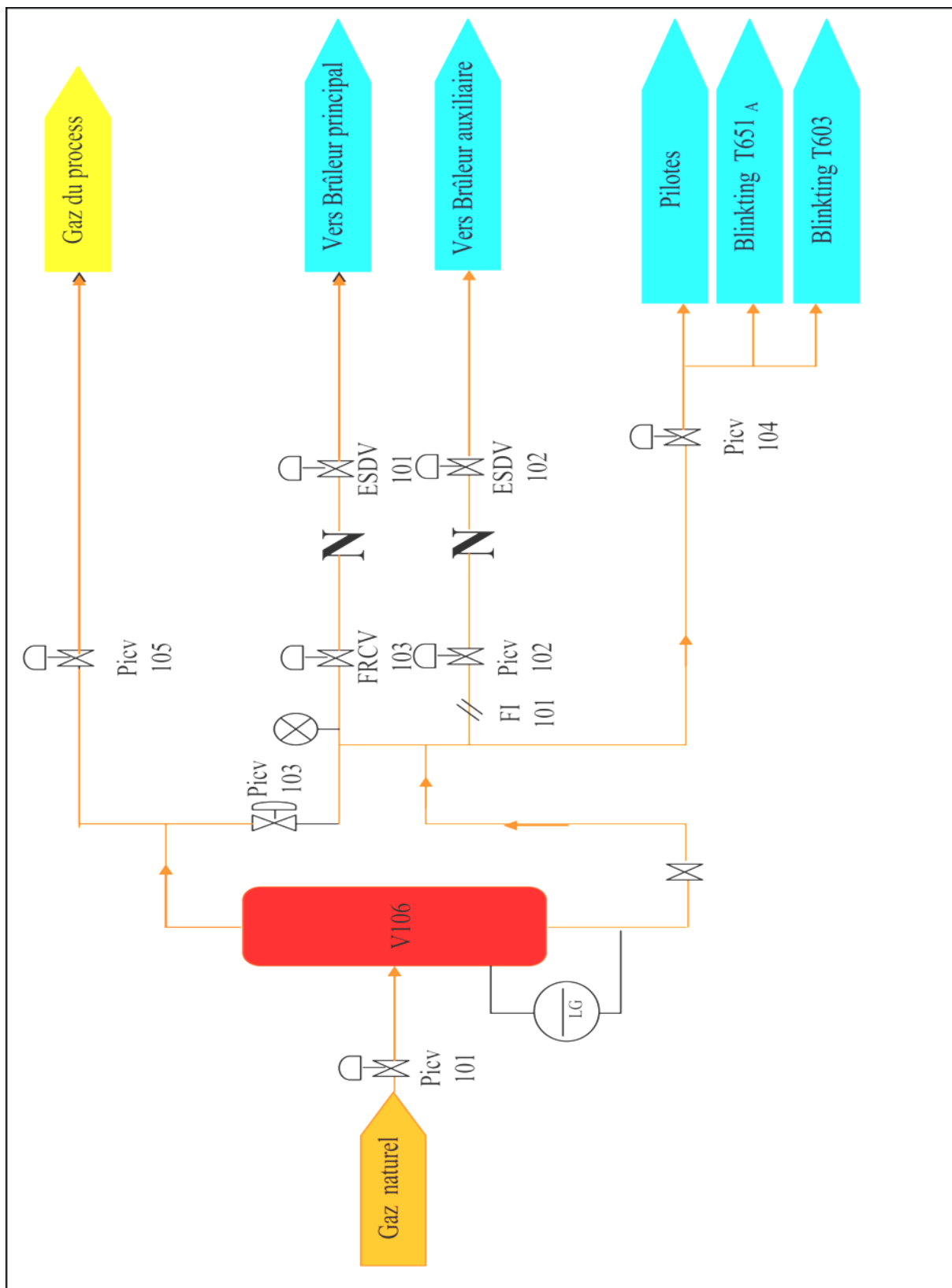


Figure III. 1 : Schéma de la section 100.

III.2. Four de *Steam reforming*

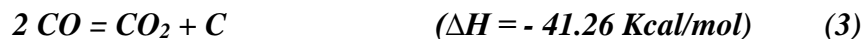
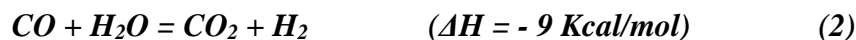
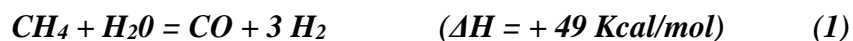
III.2.1. Mélange gaz naturel/vapeur d'eau

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

III.2.2. Four de reforming

Le gaz naturel désulfuré mélangé à la vapeur d'eau surchauffée alimente donc le four de *reforming* (Figure Section 200) à 360°C et passe à l'intérieur des tubes où la réaction a lieu au-dessus d'un catalyseur à base d'oxyde de nickel. Ce dernier est tassé dans 168 tubes verticaux et la chaleur nécessaire à la réaction est absorbée par le gaz par l'intermédiaire des parois des tubes.

Le produit obtenu à la sortie du four de *reforming* à 850°C et à une pression de 20 atm. est un gaz de synthèse composé principalement de H₂, de CO, de CO₂, de méthane et de la vapeur d'eau selon les réactions (1), (2) et (3):



III.3. Refroidissement du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse chaud sortant du four de *reforming* à une température de 850 °C et à une pression de 20 atm. est d'abord refroidi dans une chaudière de récupération H301 à une température d'environ 375 °C par échange de chaleur avec de l'eau bouillante portée à une température de 301 °C [3].

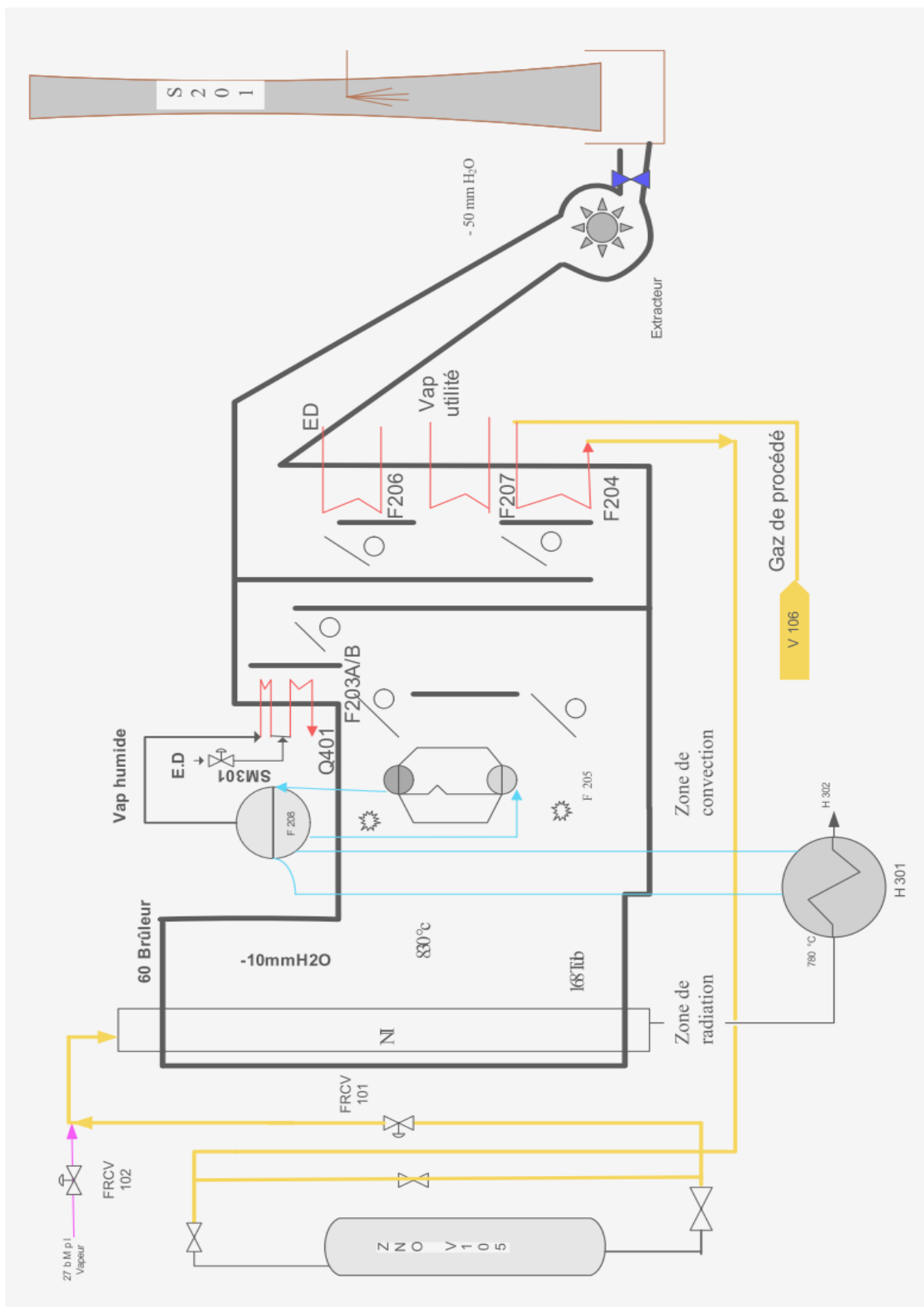


Figure III. 2: Schéma de la section 200

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

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

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

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

Le gaz de synthèse refroidi sort de l'échangeur H304 avec de l'eau condensée et pénètre dans un troisième séparateur V302 où l'eau est éliminée et renvoyée vers l'unité de récupération des condensats (figure section 300).

III.4. Compression du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse obtenu est comprimé d'une pression de 17,5 atm à la pression de la boucle de synthèse qui est de l'ordre de 51,8 atm dans un compresseur de synthèse centrifuge K401 à deux étages (figure section 400). Le gaz sortant de K401 est mélangé avec du gaz sortant du séparateur de méthanol V502 à une température égale à 40 °C. Le mélange gazeux passe ensuite dans un compresseur K402 où il est comprimé à une pression égale à 53.7 atm et une température égale à 70 °C [3].

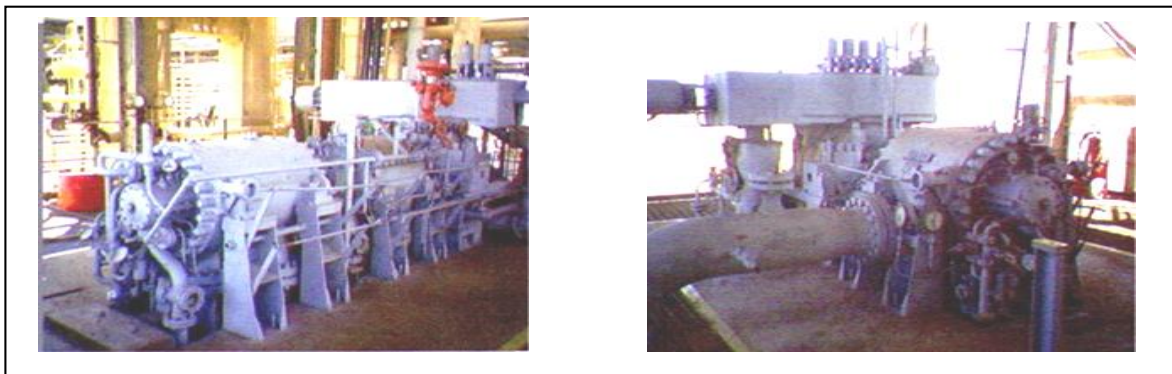


Figure III. 3 : Compresseur k401

Figure III. 4 : Compresseur k402

III.5. Boucle de synthèse

La boucle de synthèse est la section de l’unité où une partie du gaz de synthèse est convertie en méthanol (Figure section 500) [3].

Le gaz sortant du compresseur K402 s’écoule vers l’échangeur H501 où il est réchauffé jusqu’à 245 °C par le gaz sortant du convertisseur V501 à une température de 270 °C. Celui-ci est refroidi alors jusqu’à une température de 146 °C. Le gaz préchauffé pénètre dans le convertisseur V501 à une pression de 52,7 atmosphères. Le V501 est un récipient cylindrique vertical contenant 4 lits de catalyseur à base d’oxyde de cuivre où se passent les réactions de synthèse du méthanol (réactions (4) et (5)):

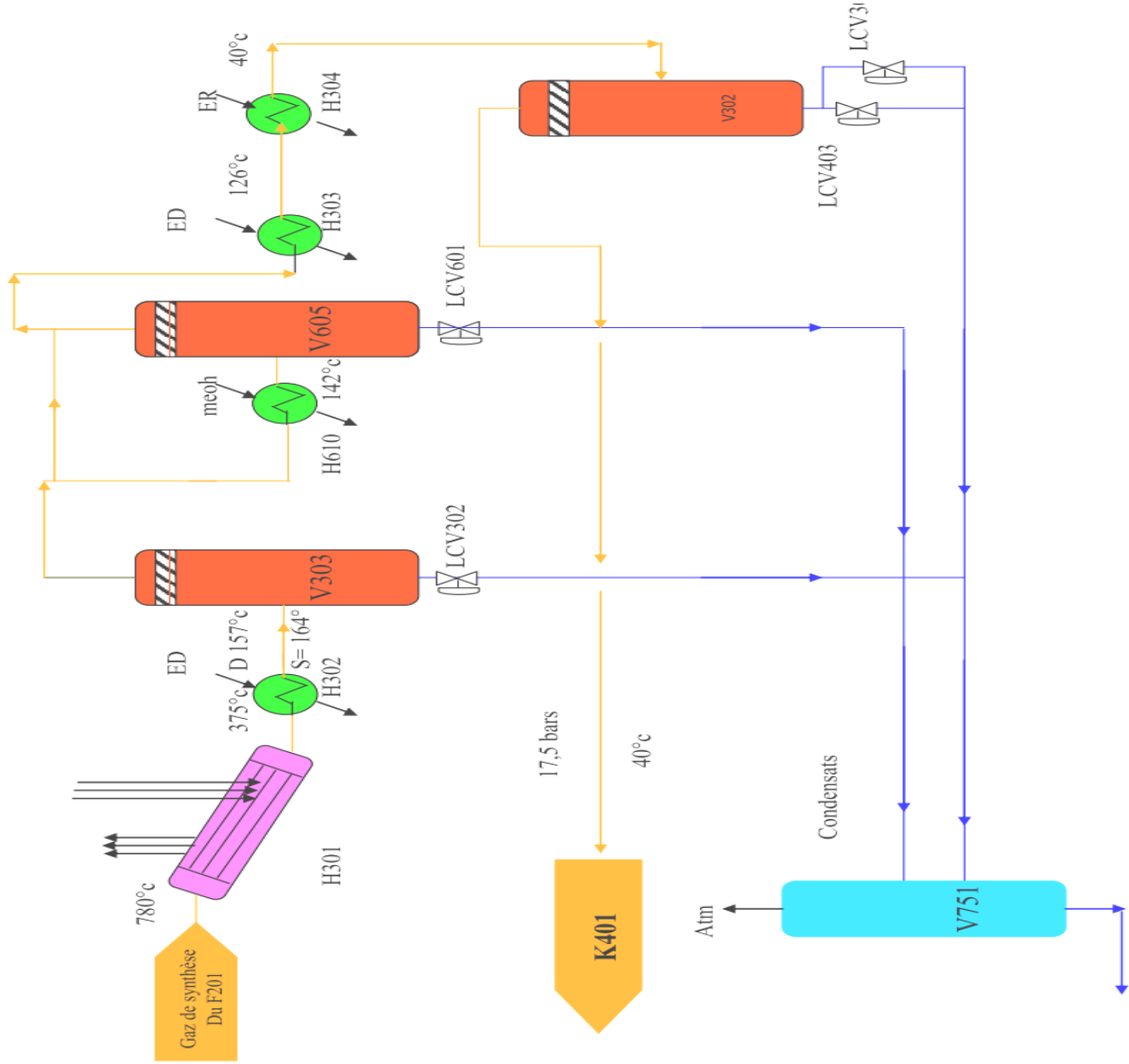


Figure III. 5: Schéma de la section 300

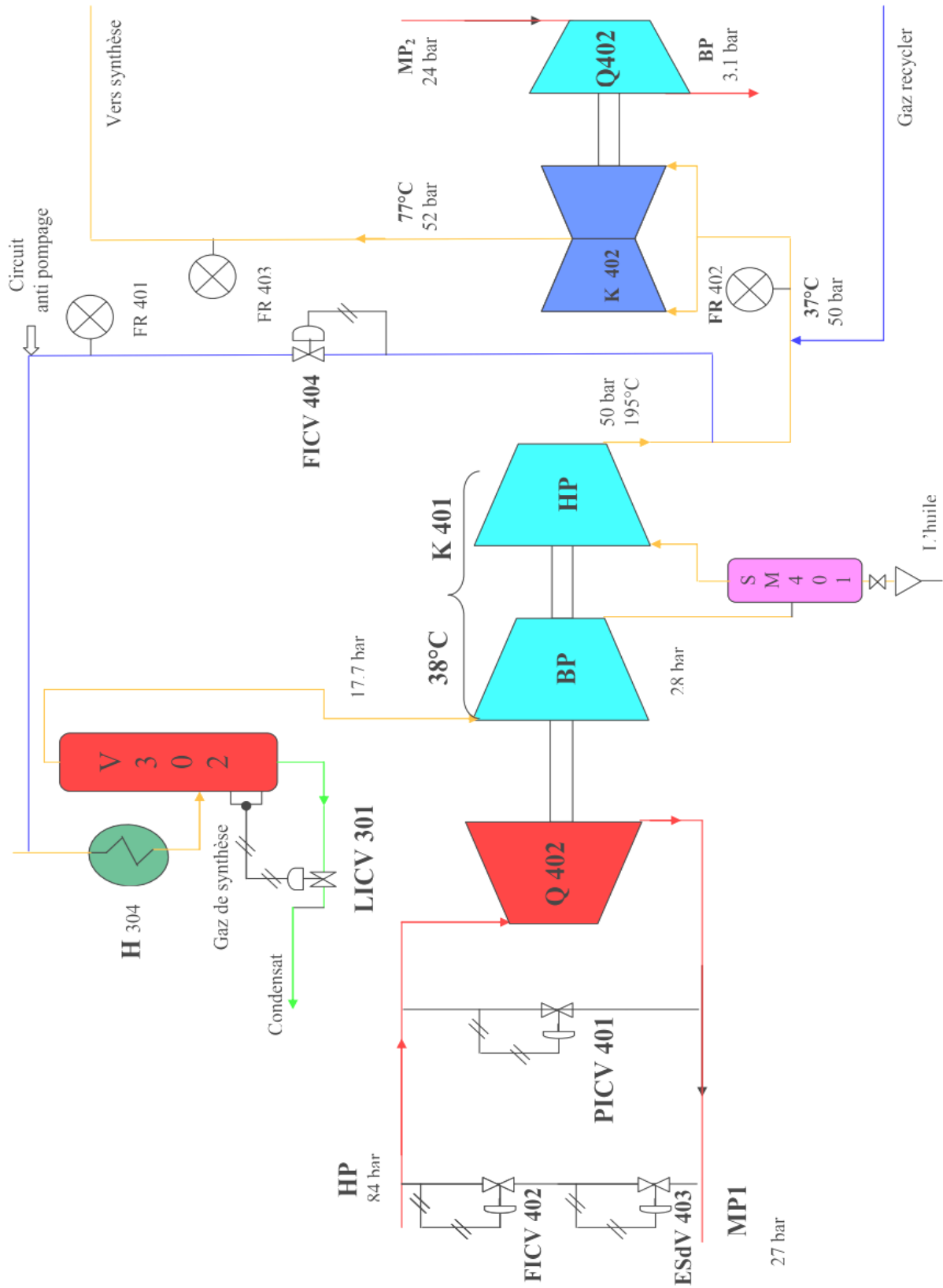
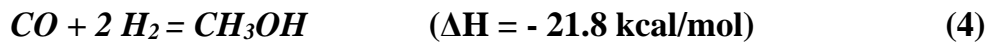


Figure III. 6: Schéma de la section 400



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

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

III.6. Distillation du méthanol brut

La distillation permet de séparer les constituants ayant des compositions différentes dans un mélange vaporisable. La distillation est effectuée en réduisant la pression à température constante ou à pression constante en augmentant la température [3].

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

Elles produisent en tête un distillat et au fond un résidu dont la composition, le débit et la température sont également constants. Cette propriété est valable en tout point de l'appareillage; seule la pression varie légèrement entre le sommet et le fond, par suite des pertes de charge dans les plateaux de contact.

Pour le procédé de fabrication du méthanol, il y a deux colonnes de distillation: la première destinée à éliminer les produits légers et la deuxième à éliminer les produits lourds.

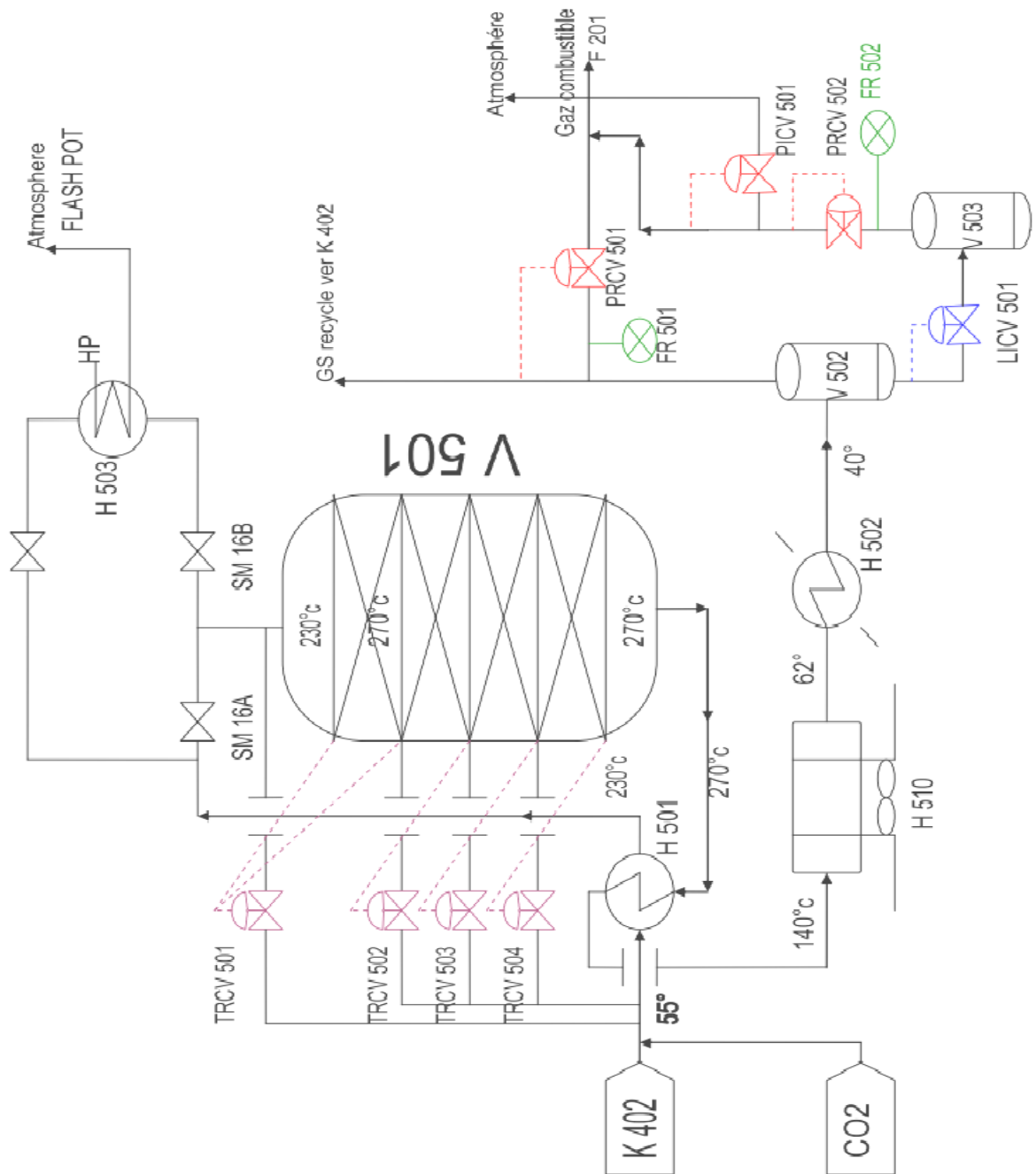


Figure III. 7: Schéma de la section 500

III.6.1. Elimination des produits légers

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

La vapeur de tête ne contient qu'une proportion d'eau relativement peu élevée. Par conséquent, la température de la vapeur correspond pratiquement à la température d'équilibre du méthanol à la pression au sommet de V601 (1,6 bars) soit 74 °C. La majeure partie de la vapeur est condensée successivement dans l'échangeur H601 et dans l'aérocondenseur H602.

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



Figure III. 8 : Colonnes de distillation V601 et V602

III.6.2. Gaz de stripping

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

III.6.3. Elimination des produits lourds

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

La vapeur de méthanol est soutirée du sommet de la tour à environ 75 °C, condensée dans le condenseur de tête H605 refroidi à l'air et d'où le condensat formé est récupéré dans le ballon de reflux V604. Le méthanol final est soutiré de la tour à 50 °C.

Les alcools lourds ont tendance à se concentrer au fond de la tour de séparation des produits lourds. Ils sont soutirés au voisinage du fond de colonne (Figure section 600).

III.7. Section 700

Le système vapeur (section 700) est un système qui fournit la force motrice de l'unité en passant par les turbines économisant l'énergie électrique du compresseur, recycleur, extracteur, turbopompe, alimentation F208, turbopompes de lubrification de compresseur et son étanchéité et surtout pour fournir la vapeur de *reforming*.

L'unité est conçue de façon que la plupart de la chaleur soit récupérée en un système économique d'énergie [3].

Il y a une turbine Q401 qui entraîne le compresseur du gaz de synthèse K401. La turbine Q401 est alimentée à partir de la vapeur surchauffée de F203 à une pression de 82 bars à 490 °C. La vapeur quitte Q401, à environ 375 °C, et alimente toutes les sections vapeur sur le collecteur à pression.

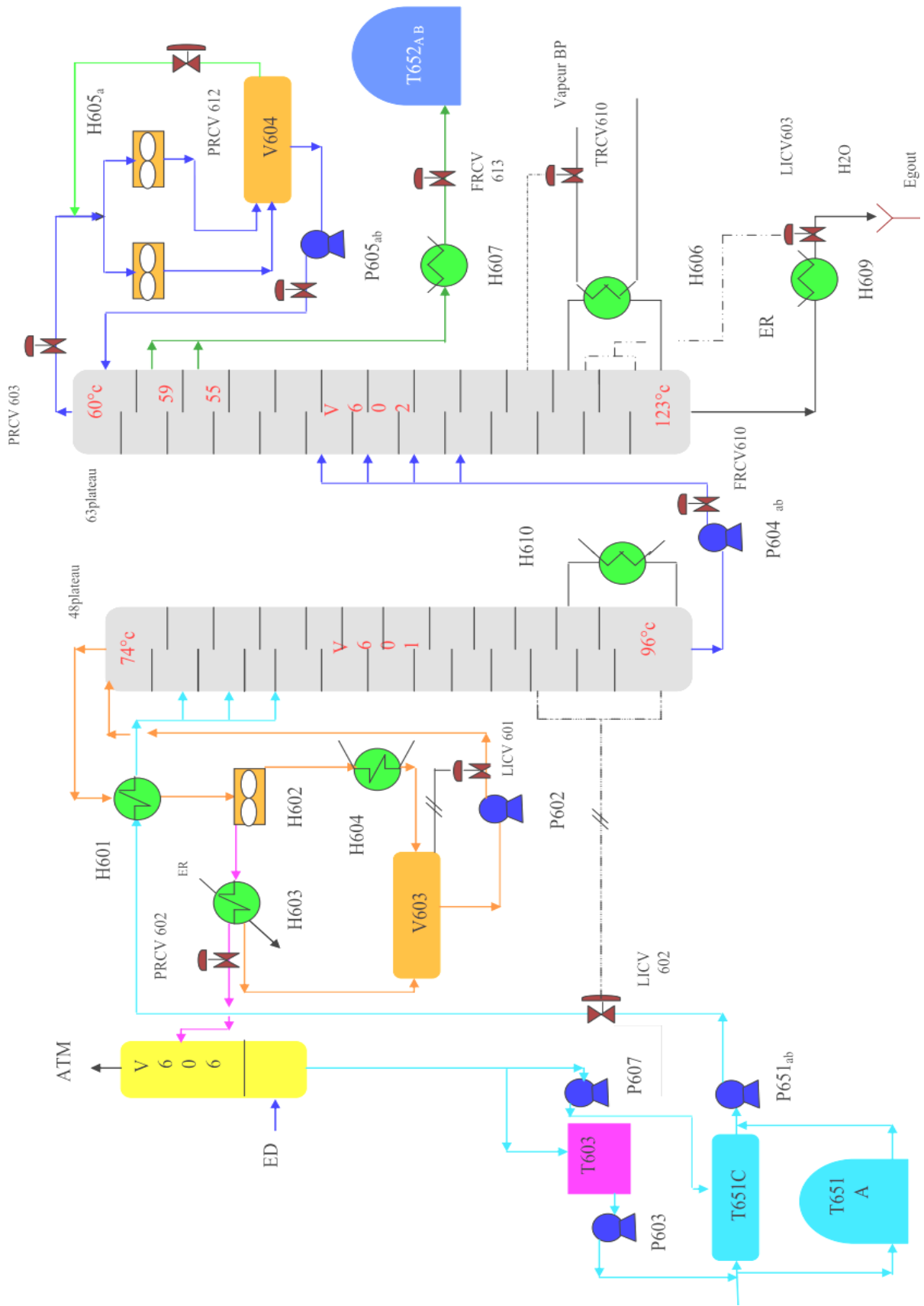


Figure III. 9: Schéma de la section 600

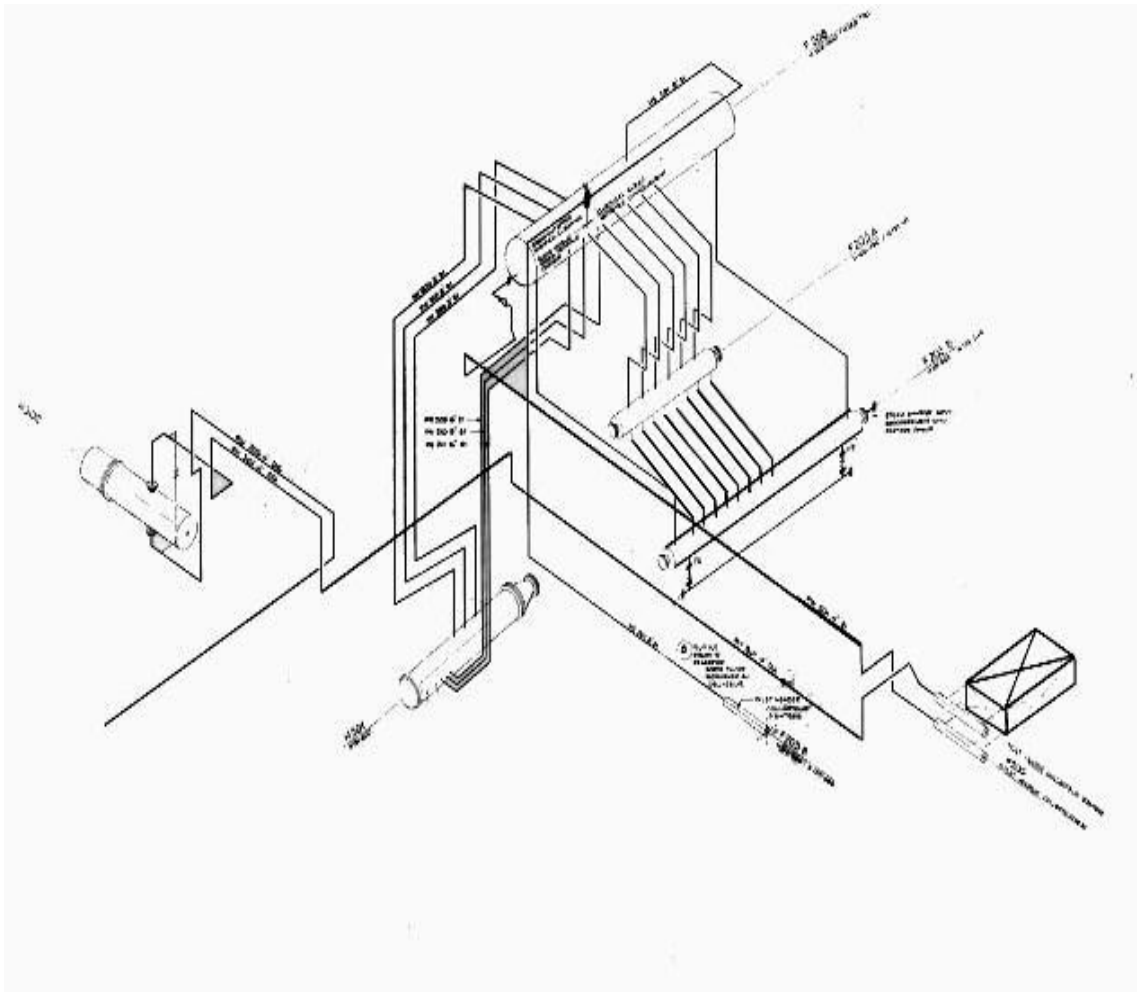


Figure III. 10: Schéma de la section 600

IV. Définitions et classification des réacteurs

IV.1. Réacteur chimique

Le réacteur chimique est le siège où se passe la réaction chimique. Il se caractérise par une entrée et une sortie et peut être discontinu ou continu. [4] Il existe différents types de réacteurs, et ce en lien direct avec les phases présentes au sein de la réaction:

- Réacteurs chimiques homogènes: ici les réactifs et le catalyseur sont de même phase ;
- Réacteurs chimiques hétérogènes: dans ce cas les réactifs et le catalyseur sont de phases différentes.

IV.1.1. Réacteurs agités

Le réacteur agité est une cuve dans laquelle le fluide est agité à l'aide d'un système mécanique constitué d'un arbre en rotation supportant un agitateur. Ces réacteurs peuvent être exploités soit en mode continu soit en mode discontinu.

IV.1.2. Réacteurs tubulaires

Le réacteur tubulaire est constitué d'une canalisation, en général, assez longue. Il est exploité en mode continu et les réactifs sont progressivement transformés en produits depuis l'entrée du réacteur jusqu'à la sortie. Il s'établit donc un profil continu de concentration du réactif considéré entre l'entrée et la sortie du réacteur.

IV.1.3. Réacteurs adiabatiques multi-étages

Le réacteur adiabatique est le réacteur type le plus utilisé dans la synthèse de méthanol. C'est un appareil cylindrique contenant plusieurs lits de catalyseurs: la division en lits est effectuée par des losanges d'injection de gaz. Les débits de gaz sont contrôlés par un système de régulation composé de plusieurs TRC pour maintenir la température d'entrée de chaque lit à la température désirée.

IV.1.4. Réacteurs à lit fluidisé

L'emploi d'un réacteur à lit fluidisé pour la synthèse de méthanol offre un certain nombre d'avantages tel que le fonctionnement à température constante sans manipulation de point de vue de régulation. La chaleur de réaction est dissipée à l'aide de serpentins de génération de la vapeur, immergés dans le lit fluidisé. Néanmoins, ce type de réacteurs pose quelques problèmes tels que la contamination des produits par entrainement de poussières de catalyseur.

IV.2. Réacteur de synthèse du méthanol

Le réacteur le plus utilisé dans la synthèse du méthanol c'est le réacteur adiabatique multi-étages. C'est un récipient cylindrique vertical contenant quatre lits de catalyseurs. Le catalyseur est physiquement un lit continu. [4]

La division en lits individuels étant effectuée par les losanges d'injection de gaz de quench se trouvant à trois niveaux équidistants dans le récipient. Il y a 10 losanges formant une couche à

chaque niveau. Les losanges sont conçus de manière à fournir une bonne distribution du gaz de quench à chaque niveau d'injection.

Le gaz s'écoule vers le bas dans le récipient, à travers les lits, dans et en dehors des losanges donnant ainsi un bon mélange du gaz froid émanant des tubes d'aspersion. Cela signifie qu'une certaine quantité de catalyseur déposée entre les losanges est morte et ne contribue pas à la réaction de la synthèse de méthanol.

La partie supérieure du catalyseur est couverte d'une mince couche en quartz et la grille de fixation est couverte d'un treillis en acier. Cette grille n'est pas fixée à la paroi du récipient de manière à ce qu'elle puisse se déplacer verticalement à mesure que le volume du catalyseur change. Afin d'utiliser le plus favorablement possible le volume du catalyseur installé, il est important de maintenir la réaction aussi proche de l'isotherme que possible. Si la température de réaction s'élève au-dessus du point optimal, bien que la vitesse de réaction augmente, l'équilibre du méthanol dans le gaz diminue.

La vitesse de réaction peut être réduite à tel point que la réaction ne puisse pas se maintenir. Par conséquent, il est très important que la température de sortie de chaque lit soit réglée automatiquement, et que la distribution de température dans le catalyseur est étroitement surveillée. La régulation automatique de la température de sortie de chaque lit est effectuée en faisant varier le débit du gaz de quench à l'entrée de ce lit particulier.

V. Catalyseurs de synthèse du méthanol

Le catalyseur de synthèse de méthanol se compose de CuCO_3 , CuO , ZnO et Al_2O_3 . Au démarrage de la synthèse, il doit être réduit en Cu^0 qui est la phase active du catalyseur.

Ce type de catalyseur est généralement développé par la compagnie ICI. et permet un fonctionnement aux basses pressions. C'est un granulé noir brillant de 5,4 mm de diamètre et de hauteur égale à 3,6 mm. Il a une densité apparente de 1,4 Kg/L en moyenne.

Bien qu'il s'agisse d'un catalyseur dense relativement robuste, il peut être endommagé par un stockage prolongé à l'humidité ou par contact de vapeur d'eau.



Figure IV. 1 : Réacteur de synthèse du méthanol

V.1. Choix du catalyseur

Le catalyseur doit être très sélectif pour la réaction principale et peu sélectif pour les réactions secondaires. Ce choix dépend de son mode de préparation et de sa composition. Plusieurs catalyseurs ont été préconisés surtout les oxydes métalliques, entre autres, oxyde de cuivre et oxyde de zinc [5] (Tableau V.1.)

Tableau V.1: Principales différences entre les caractéristiques de CuO et ZnO.

Oxyde de Cuivre	Oxyde de Zinc
8 CuO, Cr ₂ O ₃ , CrO ₃	8 ZnO, Cr ₂ O ₃ , CrO ₃
245- 270 °C	T = 370- 400 °C
50- 54 atm.	250- 300 atm.
20 h ⁻¹	25 h ⁻¹

Il ressort, de ce tableau, que le catalyseur à base d'oxyde de zinc résiste aux hautes températures et aux impuretés. En revanche, le catalyseur à base d'oxyde de cuivre est très actif, peu sélectifs, et très sensible aux impuretés.

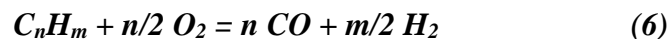
VI. Procédé steam reforming

Le gaz de synthèse est industriellement obtenu via le *steam reforming* ou l'oxydation partielle du gaz naturel.

VI.1. L'oxydation partielle

L'oxydation partielle (*réaction (6)*) consiste à transformer une partie de l'hydrocarbure en oxyde de carbone, utilisé ultérieurement pour la décomposition de l'eau. En fait, elle se distingue essentiellement du *steam reforming* par le fait qu'elle constitue une solution élégante d'apport de calories [6].

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



VI.2. Le Steam reforming

Le *steam reforming* fait essentiellement intervenir la réaction entre un autre hydrocarbure et l'eau. La réaction est très endothermique. Ce type de procédé, qui opère en présence de catalyseurs, permet de traiter des charges allant du méthane jusqu'à des coupes de point final 200 °C.

Dans le cas du méthane, les produits primaires seraient le carbone et l'hydrogène, les oxydes de carbone étant formés successivement [6].

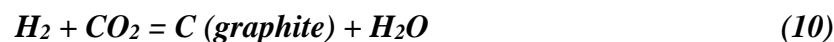
VI.2.1 Steam reforming du méthane

Le premier brevet faisant référence à la réaction en présence d'un catalyseur à base de nickel remonte à 1930. La première unité industrielle fut réalisée au début des années 30 du siècle dernier à Bâton Rouge en Louisiane.

Au cours du *steam reforming*, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau avec un temps de contact de plusieurs secondes, sur un catalyseur à base de nickel, suivant la *réaction principale* (7):



La réaction (7) est pratiquement complète entre 400 et 600 °C et a lieu souvent avec les réactions parasites suivantes:



VI.2.2. Les fours du Steam reforming

Il existe de nombreuses conceptions de fours de reformage, notamment la disposition des tubes, des brûleurs, des collecteurs et des zones de convection. Le rapport qualité- prix est toujours le critère essentiel du choix, mais le nombre des références industrielles est aussi un facteur déterminant.

Parmi les technologies de fours les plus répandues, on trouve: les fours à brûleurs en voûte et les fours à brûleurs multiples latéraux. Les fours à brûleurs en sole sont moins utilisés.

VI.2.2.1. Fours à brûleurs en voûte

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

Les fours verticaux avec brûleurs en voûte (Figure VI.1) ont deux ou plusieurs rangées de tubes et des brûleurs disposés entre ces rangées ou entre les rangées d'extrémité et les murs réfractaires.

VI.2.2.2. Fours à brûleurs latéraux

Ce type de fours est constitué d'une rangée de tubes ou de deux rangées de tubes disposés entre deux murs réfractaires (Figure VI.2).

De petits brûleurs radiants horizontaux sont répartis sur deux murs, habituellement en 5 ou 6 rangées; chacun de ces brûleurs, couvrant environ 1 m² de surface plate, chauffe la paroi réfractaire qui irradie les tubes [7].

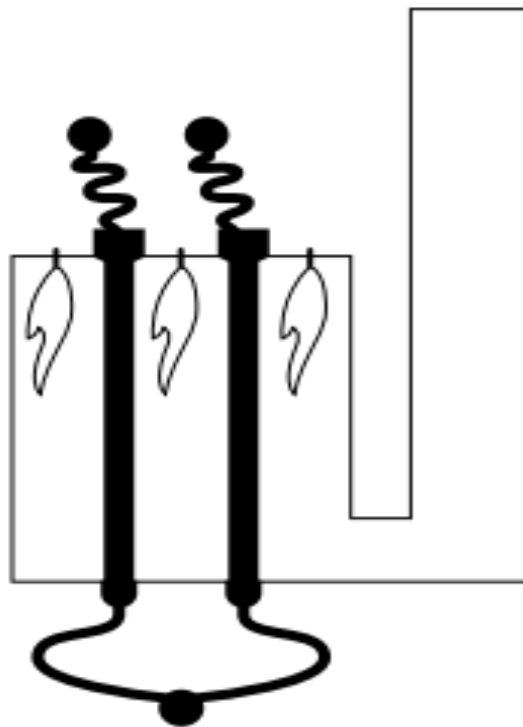


Figure VI. 1 : Fours à brûleurs en voûte.

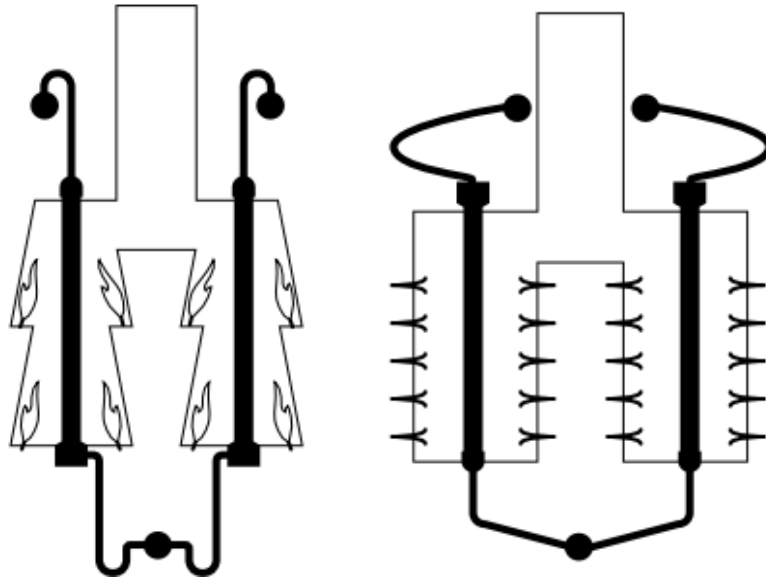


Figure VI. 2 : Fours à brûleurs latéraux.

VI.2.2.2. Description du four de steam reforming de l'unité méthanol du CPIZ

Dans le four de *reforming* (Figure VI.3), le gaz de process s'écoule au-dessus d'un catalyseur de *reforming* où a lieu la réaction pour former l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'anhydride de carbone, ... Le catalyseur est entassé dans des tubes verticaux supportés qui se trouvent dans le four où le gaz absorbe la chaleur nécessaire à la réaction par les parois des tubes. Le gaz de synthèse sort des tubes à 20 atmosphères et à une température de 850 °C selon l'état d'usure du catalyseur.

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

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

Le gaz chaud sortant par le bas des tubes de *reforming* s'écoule vers l'un de huit sous-collecteurs par les queues de cochon similaires aux queues de cochon d'entrée.

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

Le four est chauffé par des brûleurs au nombre de soixante situés en haut de la boîte. Les flammes étant dirigées vers le bas, le gaz de fumées descend dans la boîte du four, parallèlement aux tubes, et il est pris dans cinq tunnels horizontaux en briques parcourant toute la longueur du four. De là, il passe dans la zone de convection.

La zone de convection est la partie du four de *reforming* dans laquelle les fumées échangent de la chaleur avec des fluides du process avant d'être finalement refoulées dans l'atmosphère. Les fumées sortent de la boîte de four par les tunnels situés au bas de ce dernier, à une température de 987 °C et sont refroidies dans une série de cinq échangeurs de chaleur pour refroidir à une température de 335 °C. Ces échangeurs sont munis d'amortisseurs et de by-pass à commande manuelle du côté fumées pour contrôler la quantité de chaleur transférée dans chaque serpentin [8].



Figure VI. 3 : Four de steam reforming.

VI.2.3. Bilan thermique dans le four de *steam reforming*

A l'état actuel, le gaz naturel est admis au niveau de la section préchauffe (zone de convection F204) du four avant d'être chauffé à une température de sortie de 400 °C et une pression de 25 bars. Il est ensuite mélangé à de la vapeur d'eau portée à 350 °C. Le mélange ainsi constitué est admis dans la section de steam reforming (F201) à une température de 340 °C.

Dans cette même section, la charge doit d'abord être surchauffée pour atteindre la température de réaction de l'ordre de 850 °C pour ensuite réagir en présence du catalyseur et donner du gaz de synthèse [9].

La montée en température de 340 °C à 450 °C en présence du catalyseur pourrait provoquer le phénomène de dépôt de carbone selon la réaction (11):



La partie la plus touchée par ce problème est principalement la partie supérieure des tubes de *reforming* ainsi que la partie du milieu à moindre mesure. La figure VI. 4 donne une vue d'ensemble de la zone touchée par ces dépôts de carbone.

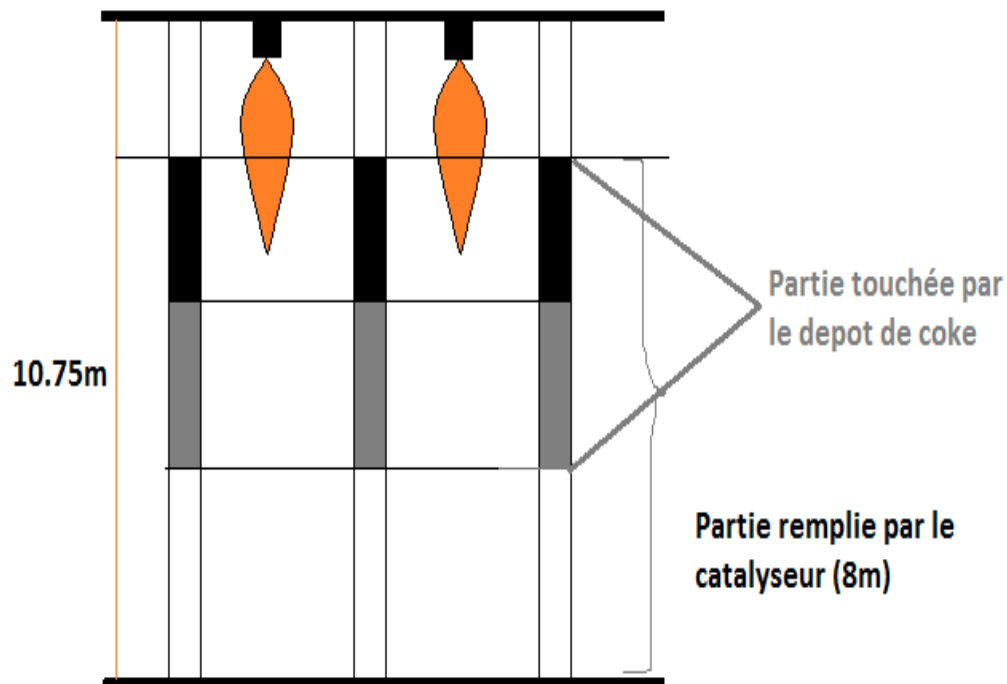


Figure VI. 4 : Zones de dépôt de coke.

L'accumulation de dépôt de coke sur la surface du catalyseur n'est pas sans conséquence sur ce dernier. En effet plusieurs anomalies dans les paramètres de production ont été recensés, notamment: l'augmentation de la perte de charge (Tableau VI. 1 et Figure VI.5) entre l'entrée et la sortie des tubes du four F201, l'augmentation de la température de peau des tubes (Tableau VI.2 et Figures VI.6 et VI. 7), la désactivation prématurée du catalyseur, les pertes financières,...

Tableau VI. 1 : Evolution de la perte de charge entre 2007 et 2010.

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

Le catalyseur, changé en 2007 (Figure VI.8) et son remplacement programmé en 2012, a été prématurément remplacé en 2010. Ce remplacement est dû essentiellement à la perte de charge supérieure tolérée (20 %) et à l'augmentation de la température de peau des tubes de la zone de radiation dépassant la température maximale préconisée par le constructeur (900°C). Selon les prévisions, il sera remplacé au prochain arrêt en avril 2014.

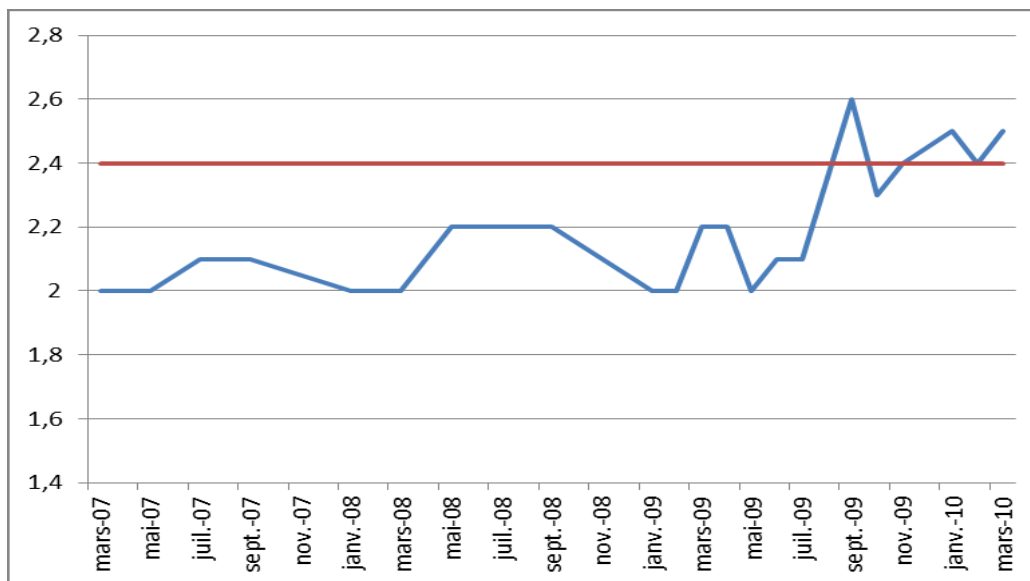


Figure VI. 5 : Perte de charge durant un cycle de fonctionnement du catalyseur.

Tableau VI. 2 : Evolution de la température de peau des tubes de 2010 à 2013.

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

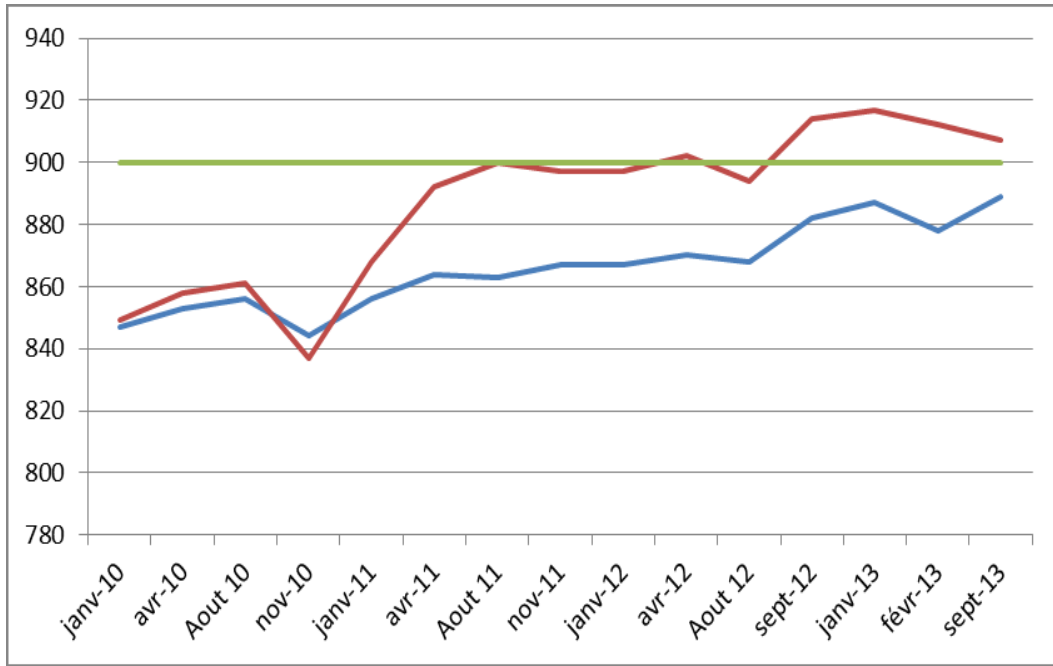


Figure VI. 6 : Evolution de la température de peau durant un cycle de fonctionnement du catalyseur.

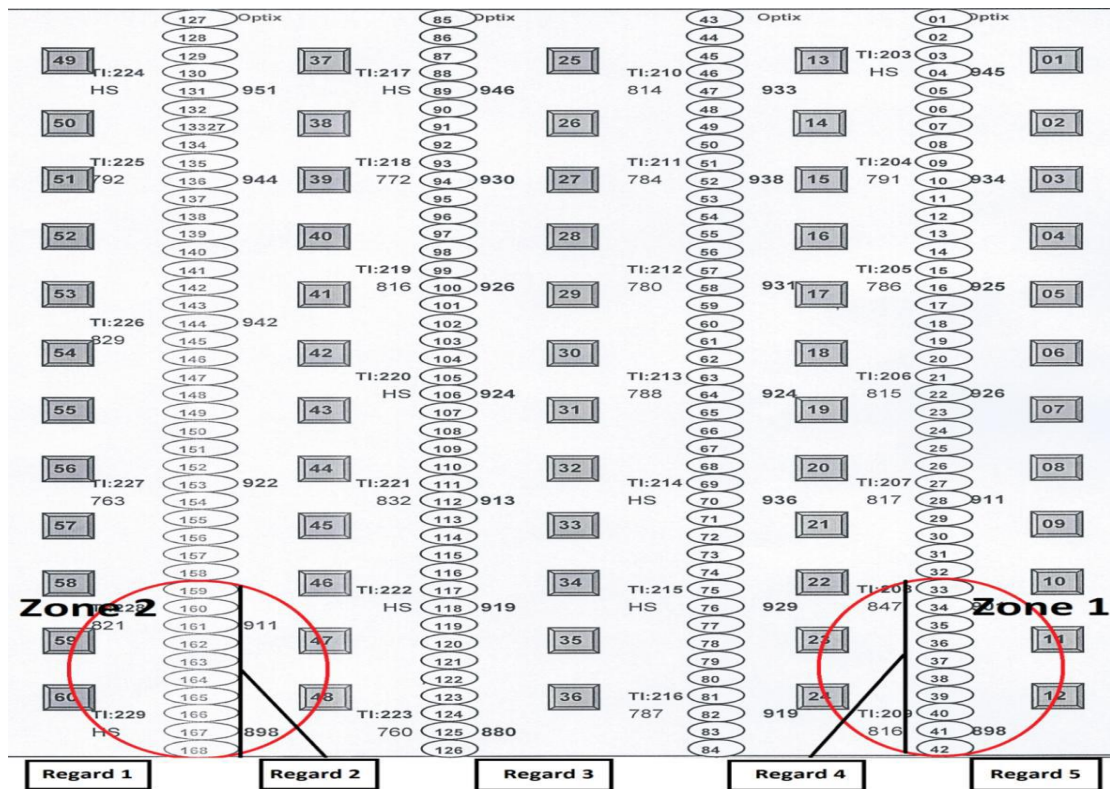


Figure VI. 7 : Zones ciblées par les mesures.

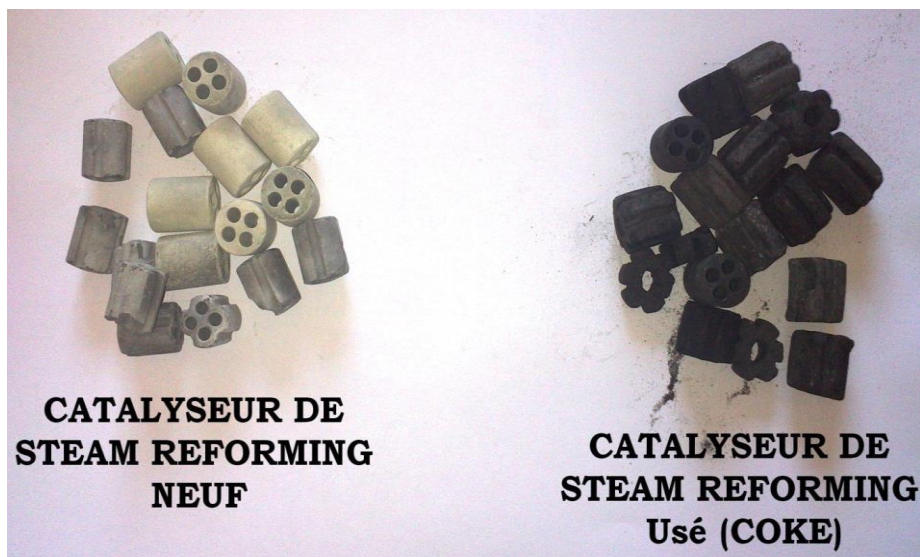


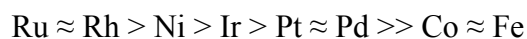
Figure VI. 8 : Catalyser neuf (à gauche) et désactivé (à droite).

VI.2.3. Catalyseurs de *Steam reforming*

Dans le *steam reforming* du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction et ainsi éviter le domaine de températures favorables aux réactions parasites (*réactions (8), (9) et (10)*). De plus, le choix de la combinaison catalyseur – support joue également un rôle extrêmement important dans la nature des produits carbonés obtenus en fin de réaction.

Bien que la plupart des métaux du groupe VIII B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir,...) soient actifs pour la réaction de *steam reforming* du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir le nickel dopé avec d'autres métaux ou oxydes. En effet, malgré le fait que les métaux nobles soient en général plus résistants à la formation de carbone, le nickel, d'un point de vue économique, représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels.

Des travaux de Trimm et Onsan (2001) et de Rezaei et coll. (2006) ont permis de classer les métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en *steam reforming* du méthane. Ils les classent par ordre d'activité décroissante:



La gamme de température employée fait que le catalyseur doit être thermiquement stable mais également de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur. En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents.

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

L'évolution des conditions du reformage sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires dits catalyseurs céramiques, très résistants, qui présentent des durées de vie allant de 8 à 10 ans. De nombreux adjuvants ont été utilisés pour améliorer la structure du support du catalyseur, tels que les oxydes d'uranium, de titane et de zirconium. L'adjonction d'oxyde de magnésium à l'alumine confère au support du catalyseur un caractère légèrement basique.

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

Les catalyseurs actuellement disponibles sur le marché sont:

- Catalyseurs avec teneurs en nickel de 10 à 16 % en masse et support réfractaire à base d'alumine ou d'aluminate de calcium et parfois de magnésie ;
- Catalyseurs résistants aux hautes températures contenant 3 à 6 % de nickel et supports très réfractaires à base d'alumine [10].

VI.2.3. Poisons des catalyseurs

Le poison principal des catalyseurs de reformage est le soufre qui réagit directement avec le nickel selon la réaction totale [11] :



Moins d'un atome de soufre pour 1000 atomes de nickel est suffisant pour empoisonner sérieusement le catalyseur. Ce qui se traduira par un changement du profil des températures

dans le sens de leur accroissement, particulièrement dans la partie du lit catalytique au contact du gaz entrant et la plus exposée à l'empoisonnement.

Une autre conséquence directe sera l'augmentation sensible de la teneur en méthane non converti.

Il est donc absolument nécessaire de désulfurer soigneusement la charge d'hydrocarbure alimentant le four de reformage.

D'autres éléments sont aussi des poisons du catalyseur. Ce sont par exemple le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau et les additifs de certains hydrocarbures tel que le brome.

Les poisons non volatils constituent des poisons permanents et conduisent à la détérioration définitive du catalyseur. Ce sont, par exemple, les composés tels que l'arsenic pouvant provenir d'installation de décarbonatation, le plomb et le vanadium provenant d'additifs des hydrocarbures.

Enfin, le dépôt de carbone résultant du *steam reforming* du méthane constitue un vrai poison temporaire qui vient obstruer la surface du catalyseur et interrompre le processus catalytique. Pour restaurer l'activité du catalyseur, il faut brûler ce carbone par un traitement à la vapeur d'eau et à l'air à des températures ne dépassant pas les 950 °C.

VI.2.4. Formation de carbone

La formation de carbone entraîne souvent une désactivation du système catalytique. Le dépôt de carbone est considéré comme un inconvénient majeur dans les réactions de reformage du méthane en hydrogène.

Pour prévenir sa formation lors du *steam reforming* du méthane, il est indispensable de choisir un système catalytique approprié et des conditions opératoires bien adaptées à cette réaction. En effet, le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation.

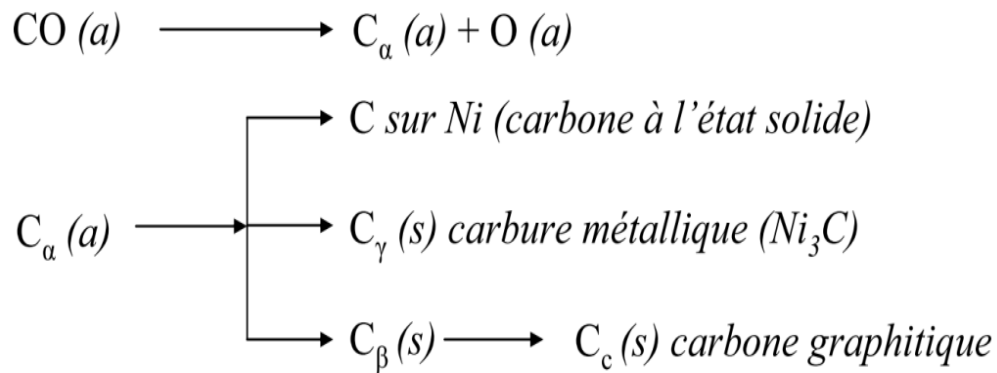
Le carbone est typiquement un produit de la réaction de Boudouard:



Alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs. Il est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés et le carbone graphite. Les formes de coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des

carbones primaires, tel que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et vieilli.

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur les catalyseurs métalliques à base de nickel à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures sont illustrés comme suit:



Où (a) et (s) font respectivement références aux états adsorbé et solide.

VII. CONCLUSION

Cette étude fait l'objet d'un état des lieux de la production de méthanol en Algérie sur la seule unité implantée à Arzew. Il ressort de l'étude que la production reste relativement faible nonobstant le fait que l'Algérie recèle une potentielle capacité de production des matières premières (CO₂, CO, H₂) à partir du gaz naturel.

En 2012, Sonatrach a signé deux contrats avec Total et un consortium composé du Koweïtien Al-Qurain, l'allemand Lurgi et le japonais Mitsui afin d'implanter deux autres unités de production à Arzew et augmenter ainsi la capacité de production à 1,6 million de tonnes par an.

VIII. Références bibliographiques

- [1] www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/orga/methanol/texmeol.htm.
- [2] Manuel de description du complexe CP1Z, Octobre 1998.
- [3] Manuel d'exploitation, Vol. 1: Unité de méthanol, Octobre 1998.
- [4] P. TRAMBOUZE, Chapitre V Réacteur chimique, le raffinage du pétrole. Tome 4 Matériels et équipements, Ed. Technip 1999.
- [5] Manuel de description, Vol 3: Unité de méthanol, Octobre 1998.
- [6] A. CHAUVEL, G. LEFEBVRE et L. CASTEX, Chapitre I: l'hydrogène, Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques, Tome 1. Ed. Technip 1985.
- [7] J.P. MAZAUD, Production des Gaz de Synthèse, Technique de l'ingénieur, J 5 480.
- [8] Manuel d'exploitation, Vol 2: Four de reforming, Octobre 1991.
- [9] Manuel d'exploitation Vol 3: Four de reforming, Octobre 1993.
- [10] K. LIU, C. SONG et V. SUBRAMANI, Hydrogen and syngas production and purification technologies, Ed. John Wiley & sons 2010.
- [11] M. GUISET et L. PINARD, désactivation et régénération des catalyseurs, Techniques de l'Ingénieur, J 1265.