

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

## Université 08 Mai 1945 Guelma

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie des Procédés

Spécialité Génie Chimique



Projet de fin d'étude 2<sup>ème</sup> année master

Thème :

---

Modélisation et simulation par action anticipée rétroaction  
« Feedforward » avec intégration thermique pour l'étude de  
l'influence des paramètres opératoires du réacteur catalytique de  
synthèse d' $\text{NH}_3$

---

Présenté par :

**MASSEMBO Courcel Godson Paclem**

Sous la direction du :

**Dr. BENDJABALLAH Malek**

**&**

**Co-encadreur : Dr. KSOURI RabaH**

*Promotion juillet 2019*

# REMERCIEMENTS

Comme dit le psaume 103 :1-2 « Mon âme bénis l'éternel, que tout ce qui est en moi bénisse son saint nom et n'oublie aucun de ses bienfaits » c'est dans ses paroles que j'aimerais te remercier mon DIEU pour ta présence à mes côtés depuis ma naissance, mes 5 ans passés ici en Algérie loin de mes parents et ton amour infini.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce aux différentes connaissances acquises qui m'a été apportée par plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à mon encadreur de mémoire Mr. Dr. BENDJABALLAH Malek et le co-encadreur Mr. Dr. KSOURI Rabah, d'avoir vu quelque chose de bien en moi afin de me proposer ce sujet et de travailler avec eux ; je les remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

En outre, je remercie également toute l'équipe pédagogique du département de génie des procédés de l'université de 8 Mai 1945-Guelma pour ma formation théorique et pratique acquise au cours des années qui m'ont permis de réaliser ce travail.

En fin, je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour leur aide dans ma vie étudiante ou courante :

Les membres du jury et évaluateurs.

Les professeurs que je prends pour modèle, notamment Mme BENGOURNA, Mme NACEF, Mme LAHIOUEL, Mme BELGUIDOUM, M.CHELAGHMIA, Mme BOUFELFEL...

Tous les maîtres et professeurs ayant contribué à ma formation plus particulièrement à M. MAKITA Martin, M. MISSOUIKIKI Jean, M.MOUISSI Faras et tous les enseignants du centre d'encadrement la colombe ...

Ma famille biologique pour leur soutien moral, financier, spirituel . . .

Mon cher ami souviens KINDZIALA pour son aide précieuse dans la résolution du programme Matlab pour faire la partie simulation.

Père MBETE Simon, Père Merlin, Maman Gina, Maman Agathe pour leur soutien spirituel et moral.

Mes camarades de classe et promos avec qui j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de mes études et qui ont su créer une ambiance amicale agréable.

# DÉDICACES

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux, quel que soit les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du DIEU, à qui je dois ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Jean clément MASSEMBO.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargnée aucun effort pour me rendre heureux : mon adorable mère Pascaline MAMPOYA.

A mes frères Cervetti MASSEMBO, Kaef NKANZA, Shero BISSILA, Briges MOUNZEO, Christ NGOUDIABANTOU, Arnauld RARA, Gires MALONGA, Daulva NKOUNKOU, Dieu merci MAMPOYA, Roston NGANZIAMI, BIKINDOU Turpin ...

A mes sœurs Herna MASSEMBO, Darcia MASSEMBO, Reille MASSEMBO, Belchany BISSILA, Merveille BISSILA, Bybiole BISSILA. . .

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mon amour de Framboise NKOUIKA et sa maman Ghislaine PANZOU, qui n'ont pas cessés de me conseiller, encourager, et soutenir tout au long de mes études. Que DIEU les protège et leur offre le bonheur et la chance.

A ma grande mère Pauline FOUKI qui me conseiller toujours sur la réussite, n'est pas dérouté suivre toujours le chemin de l'église . . . que ton âme repose en paix mémé.

A toute la communauté congolaise de Guelma, amies et connaissances de ULECA, mes promos de 2014, la communauté des jeunes de la paroisse Ndunzia Mpungu merci pour leurs amours, soutiens, surtout leur aides et supports dans les moments difficiles.

A toute ma famille et autres, que DIEU leur donne une longue vie.

A tous les défunts de ma famille plus particulièrement à mon frère Aubin MALONGA qui n'est plus là où il était mais il est partout là où je suis, mon protecteur de frère Garel BAYINI qui brise mon cœur par son absence. Que vos âmes reposent en paix.

# Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale.....1

## CHAPITRE I :

### Généralités sur l'ammoniac

I.1. Définition .....4

I.2. Caractéristique de l'ammoniac.....4

I.3. Propriétés physico-chimique.....4

I.4. Historique sur la production d'ammoniac .....5

I.5. Production industrielle mondiale d'ammoniac.....6

I.6. Risques liés à l'ammoniac.....7

## Chapitre II :

### Description du procédé de production d'ammoniac

Introduction.....8

II.1. Production d'ammoniac.....8

II.1.2. Étude des différentes étapes.....9

II.2. Matières premières.....13

II.3. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac du complexe – Ferial.....13

II.3.1. Préparation de matières brutes d'alimentation.....15

II.3.1.1. Compression et désulfuration du gaz naturel.....16

II.3.1.2. Reforming.....16

II.3.1.3. Conversion du CO en CO<sub>2</sub> (réaction de shift) (104-D) .....19

II.3.1.4. Purification du gaz de synthèse.....	19
II.3.1.4.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E).....	19
II.3.1.4.2. Méthanisation (106-D).....	22
II.3.1.5. Synthèse de l'ammoniac (section de synthèse).....	22
II.3.1.5.1. Compression du gaz de synthèse purifié.....	22
II.3.1.5.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac (105-D).....	23
II.3.1.5.3. Stockage de l'ammoniac.....	26
Conclusion.....	28

## **Chapitre III**

### **Aspect fondamentaux de la réaction synthèse et Etude de l'influence des paramètres opératoires**

Introduction.....	29
III.1. Bases thermodynamiques.....	29
III.1.1. Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac.....	30
III.2. Cinétique de la réaction chimique.....	33
III.2.1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhew modifiée).....	33
III.3. Caractéristiques des catalyseurs.....	34
III.3.1. Catalyseurs à base de fer.....	34
III.3.2 Autre catalyseur.....	35
III.4. Recherche des optimums de paramètres.....	35
III.4.1. Température optimale.....	35
III.4.2. Le rapport H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> optimal.....	36
III.4.3 La pression optimale.....	37
III.4.4. Optimisation de la cinétique de la réaction.....	38
III.5. Les paramètres de marche du réacteur.....	38

III.5.1. Température.....	38
III.5.2. Pression.....	39
III.5.3. Le rapport H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	39
III.5.4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse.....	39
III.5.5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse.....	39
III.5.6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse.....	40
III.5.7. La vitesse spatiale.....	40
III.5.8. Le taux de conversion en ammoniac.....	40
III.5.9. Stabilité thermique du catalyseur.....	41
Conclusion.....	41

## **Chapitre IV**

### **Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac - Fertial- Annaba**

Introduction.....	42
IV.1. Description du convertisseur d'ammoniac (105-D) –Fertial- Annaba.....	42
IV.1.1. Dimensions du convertisseur 105-D.....	43
a) Echangeur.....	43
b) Réacteur.....	43
c) Les lits catalytiques.....	44
d) Le catalyseur.....	44
IV.2. Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac - Fertial– Annaba.....	45
IV.2.1. Développement du modèle.....	47
IV.2.1.1. Hypothèses du modèle.....	47
IV.2.1.2. Modèle cinétique.....	47
IV.2.1.3. Les équations de conservation de masse et d'énergie.....	48
IV.2.1.3.1. Bilan matière.....	49

IV.2.1.3.1.1 Bilan matière sur les points des trempes.....	50
IV.2.1.3.1.2 Détermination des fractions molaires des différents constituants.....	51
IV.2.1.3.2. Bilan énergétique.....	52
IV.2.1.3.2.1 Bilan énergétique à l'entrée du chaque trempe.....	53
IV.2.1.3.3. La perte de charge.....	54
IV.2.1.4. Matériaux et méthodes.....	55
a) Le calcul de la section de passage de gaz de synthèse –A-.....	55
b) L'activité.....	55
c) Calcul de la masse volumique de la charge.....	56
d) Calcul de la vitesse du gaz.....	56
e) Equation du modèle utilisée pour la simulation.....	56
IV.2.1.5. Détermination des paramètres.....	57
a) Coefficient de fugacité d'un composant.....	57
b) Constante de vitesse de la réaction inverse.....	57
c) Constante d'équilibre $K_a$ .....	58
d) Facteur d'efficacité ( $\eta$ ) .....	58
e) La capacité thermique spécifique.....	59
f) Chaleur de la réaction.....	60
g) Détermination des propriétés de l'alimentation et des conditions opératoires.....	60
IV.2.2. Les résultats du programme.....	61
IV.2.3. Résultats de la simulation et analyse des données.....	63
IV.2.3.1. Les fractions molaires des réactifs/ produit.....	63
IV.2.3.2. Profil de température en fonction de la longueur des lits.....	64
IV.2.3.3. Profil de la vitesse de la réaction en fonction de la température.....	65
IV.2.3.4. Fractions molaires des réactifs et des produits en fonction de la température....	66
IV.2.3.5. Fractions molaires des inertes et des produits en fonction de la longueur des lits.....	67
IV.2.4. Données réelles de l'usine.....	68
IV.2.4.1. Validation de la simulation à partir des débits.....	69

Conclusion générale .....70

Références bibliographiques.....

Annexe.....

# LISTE DES FIGURES

Figure I.1 la production industrielle d'ammoniac de 1945 à 2007.....	7
Figure II.1. Schéma simplifié du procédé Haber-Bosch pour la synthèse industrielle d'ammoniac.....	9
Figure II.2. Organigramme du procédé de synthèse d'ammoniac.....	11
Figure II.3. Synoptique générale sur la fabrication d'ammoniac.....	12
Figure II.4. Diagramme de fabrication et de contrôle d'ammoniac.....	15
Figure II.5. Section de reforming.....	18
Figure II.6. Section de décarbonatation.....	21
Figure II.7. Section de synthèse.....	25
Figure II.8. Boucle de réfrigération.....	27
Figure III.1 : Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique.....	31
Figure III.2 : Courbes d'équilibre en excès d'azote.....	31
Figure III.3 : Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène.....	32
Figure III.4 : Courbes d'isovitesse.....	37
Figure IV.1: Réacteur de synthèse d'ammoniac -FERTIAL-Annaba.....	43
Figure IV.2 : Les étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse d'ammoniac.....	43
Figure IV.3: Bilan matière sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique.....	44
Figure IV.4 : Bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique.....	44
Figure IV.5 : Fractions molaires des réactifs et des produits le long des lits catalytiques.....	63
Figure IV.6 : Evolution de la température de synthèse d'ammoniac le long des lits catalytiques.....	64

Figure IV.7 : Profil de vitesse de la réaction en fonction de la température du réacteur le long des lits catalytiques.....	65
Figure IV.8 : Fractions molaires des réactifs et des produits en fonction de la température.....	66
Figure IV.9 : Profil de concentration de CH <sub>4</sub> , Ar, He en fonction de la longueur des lits catalytiques.....	67

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Composition du catalyseur au fer classiquement utilisé dans le procédé Haber-Bosch.....	6
Tableau II.1. Composition du gaz naturel du complexe -Fertial- (Algérie).....	13
Tableau III.1: Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur.....	29
Tableau III.2 : Dentition des constantes d'équilibre.....	30
Tableau III.3 : Valeurs de $K_p$ et de Z en fonction de T et de P.....	31
Tableau IV.1: Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C.....	43
Tableau IV.2: Dimensions du convertisseur 105-D.....	43
Tableau IV.3: Hauteurs et volumes des lits catalytiques.....	44
Tableau IV.4: Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur.....	44
Tableau IV.5: les débits molaires des constituants dans chaque point du lit catalytique.....	51
Tableau IV.6: Les coefficients d'équation de facteur d'efficacité en fonction de la pression.....	58
Tableau IV.7: Coefficients de polynôme de $C_p$ des constituants de l'alimentation.....	59
Tableau IV.8: Composition de l'alimentation.....	60
Tableau IV.9 : Propriétés des lits catalytiques de convertisseur d'ammoniac.....	60
Tableau IV.10 : Débit et composition à l'entrée du 1 <sup>er</sup> lit catalytique.....	61
Tableau IV.11 : débits des composés dans les quenches.....	62
Tableau V.12: Evolution de la température de synthèse d'ammoniac le long des lits catalytiques.....	64
Tableau IV.13 : Comparaison des données d'usine avec les résultats de simulation à la sortie du 4 <sup>e</sup> lit .....	66

Tableau IV.14 : Débit et composition à l'entrée du 1 <sup>er</sup> lit catalytique de l'usine.....	68
Tableau IV.15 : débits des composés des données réelles de l'usine.....	68
Tableau IV.16 : Comparaison des résultats de simulation et les données réelles.....	69

# NOMENCLATURE

## ❖ Symboles

A : section de passage de gaz de synthèse

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : oxyde d'aluminium ou alumine

$a_i$  : activité du composé i

B : bruleur

C : chaudière de récupération / échangeur de chaleur

CNTP : condition normale de température et de pression

CaO : oxyde de calcium

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  : oxyde de Chrome

$C_{\text{N}_2}$  : la concentration de l'azote à la sortie

$C_{p_i}$  : Capacité thermique du constituant i

$C_{p_{\text{mix}}}$  : Capacité thermique spécifique du mélange

D : réacteur

E : colonne d'absorption / stripper de  $\text{CO}_2$

F : séparateur

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  : magnétite

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  : oxyde ferrique (hématite)

FeO : l'oxyde ferreux

$\text{Fe}^{2+}$  : l'ion ferreux

$\text{Fe}^{3+}$  : l'ion ferrique

$F^\circ$  : Le débit molaire initial total après la trempe

$F^\circ_i$  : Le débit molaire initial de constituant i après la trempe

$F_1^0, F_1^L$  : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour l'ammoniac

$\text{H}_2\text{S}$  : sulfure d'hydrogène

J : compresseur

$\text{K}_2\text{O}$  : oxyde de potassium

LTS : Low Température shift

MEA : Monoéthanolamine

MTPD : metric tonne per day

NiO : oxyde de Nickel

SIMDUT : Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail

SiO<sub>2</sub> : dioxyde de silicium ou silice

Ppm : partie par million

T-101 : le bac de stockage

TI : indicateur de température

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : pentoxyde de vanadium

ZnO : oxyde de Zinc

ZnS : sulfurer de Zinc

ZrO<sub>2</sub> : Dioxyde de Zirconium ou Zircone

ΔHr : enthalpie de la réaction

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

# INTRODUCTION GENERALE

Depuis la découverte de la synthèse d'ammoniac par Haber en 1909, la population mondiale n'a cessé d'augmenter. Le secret de cet exploit en chimie est que les plantes étaient désormais à mesure de fixer de l'azote à l'état élémentaire (sous la forme N) chose qui était jusqu'à lors impossible puisque l'azote contenant dans l'air atmosphérique est sous la forme  $N_2$ . Ainsi l'autosuffisance récente en céréales de certains pays comme l'Inde ou l'Indonésie n'a pu être atteinte que par le développement progressif de l'industrie des engrais chimiques.

L'azote est un élément essentiel à cette industrie. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle. Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 75% de la production annuelle mondiale, qui dépasse les 100 millions de tonnes, est consommée par l'industrie des engrais. L'ammoniac étant la matière première pour cette industrie, pas étonnant donc que sa synthèse soit un procédé de choix.

La synthèse d'ammoniac utilise un réacteur catalytique hétérogène à lit fixe comme on les rencontre dans la plupart de procédés industriels complexes. Par l'intérêt qu'on donne à l'ammoniac, on peut dire que le réacteur catalytique de synthèse de l'ammoniac est le cœur de tout le procédé. Le procédé de synthèse d'ammoniac a beaucoup peu évolué depuis ses humbles débuts. L'apport principal et incessant à ce procédé reste toujours le même à savoir : augmenter le rendement de la synthèse ; à titre d'exemple, des petites améliorations réalisées concernant le taux de conversion dans la technologie de l'ammoniac ont des conséquences économiques très importantes. Il a été estimé récemment que l'augmentation de 1% du taux de conversion en ammoniac à la sortie du convertisseur pour une production de 3600 MTPD correspondrait à un gain de  $1,2 \cdot 10^6$  dollar /an ; et à l'échelle mondiale, un gain de  $24 \cdot 10^6$  dollar/an [1].

Dès lors, le défi est d'assurer un fonctionnement optimal du réacteur tout en tenant compte de l'environnement contraignant évolutif qui encercle le procédé (pression économique, les crises énergétiques, les normes, la concurrence, la fiabilité, la sécurité, l'environnement, la contrôlabilité etc.).

La disponibilité croissante des micro-ordinateurs puissants ainsi des logiciels de simulation et de conception des procédés a relancé les possibilités d'élaborer des modèles

mathématiques plus rigoureux et fiables. Ces derniers peuvent être simulés toutes les variables de marche et suivre le processus de conversion au sein même du convertisseur industriel.

Notre objectif majeur à travers ce présent travail consiste donc à établir un modèle mathématique décrivant le taux de conversion en ammoniac en fonction des paramètres opératoires du réacteur susceptible d'influencer ce rendement afin de prévoir le comportement du procédé lors d'une éventuelle variation de ces paramètres en utilisant le logiciel MATLAB ; une étude d'optimisation de ce modèle sera effectuée par la suite.

Les principaux facteurs gouvernant le fonctionnement d'un réacteur sont d'abord les données physico-chimiques sur la nature des transformations mises en jeu : vitesse de réaction et sa cinétique, la thermicité, l'équilibre, l'influence de la température et de la pression sur ces paramètres (thermodynamiques). Ce sont ensuite les données hydrodynamiques qui sont liées aux phénomènes de transfert et de transport de chaleur et de matière qui accompagnent les réactions. Bien évidemment, il faut remplacer l'ensemble de ces phénomènes par une structure géométrique qui est celle de réacteur. Tous les facteurs que nous avons suscités concourent à relier l'ensemble des paramètres opératoires à l'ensemble des résultats de l'opération. Le chercheur qui étudie une transformation s'efforce de maîtriser les conditions opératoires. Il observe le résultat de l'opération et cherche à remonter le plus simplement possible aux données de base sur la cinétique et les transferts. Réciproquement, les industriels et ingénieurs producteurs qui veulent assurer une production industrielle avec des spécifications précises rassemblent les données physico-chimiques pour concevoir un réacteur industriel et déterminer ses conditions de marche optimale ; tâches réservées aux spécialistes de génie chimique et procédés.

Donnons quelques exemples de questions auxquelles ce travail tente d'apporter des réponses :

- Un réacteur catalytique de gaz-solide exothermique a été construit empiriquement ?
- Quelle sera l'influence de la température et de la pression sur le taux de conversion ?
- Peut-on prévoir ce qui se passe lors du fonctionnement ?
- Le catalyseur est-il convenable, et de quel mécanisme s'agit-il ?
- Quelles données cinétiques et thermodynamiques doit-on acquérir ?
- Comment établir un modèle mathématique simple permettant d'atteindre l'objectif visé ?

Le but de notre travail est de modéliser et simuler à l'aide du logiciel Matlab le fonctionnement du réacteur catalytique hétérogène à lit fixe par l'estimation des paramètres de fonctionnement tels que : la température de l'alimentation, la température de mélange réactionnelle, Le débit d'alimentation du gaz de synthèse, le flux molaire de l'azote, la longueur du réacteur en s'appuyant sur le bilan de matière, bilan énergétique et la perte de charge.

Le manuscrit est réparti de la manière suivante :

- Le chapitre I traduit la généralité de l'ammoniac.
- Le chapitre II est consacré à la description du procédé de production d'ammoniac.
- Le chapitre III traduit les aspects fondamentaux de la réaction de synthèse et étude de l'influence des paramètres opératoires
- Le chapitre IV est consacré à la modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac - Ferial- Annaba

En fin, le travail s'achèvera par une conclusion générale et des perspectives.

# CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR L'AMMONIAQUE

---

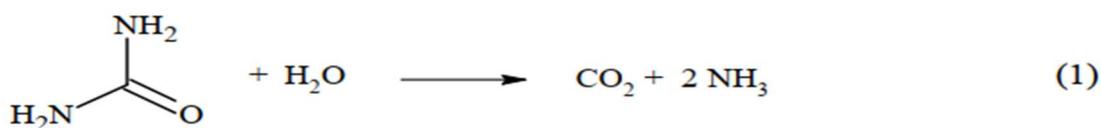
M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

## Généralité sur l'ammoniaque

### I.1. Définition

L'ammoniac est un composé inorganique caractérisable par son odeur âcre. Il peut être trouvé sous forme gazeuse ou dissous en solution aqueuse (ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ ). L'ammoniac est formé de manière naturelle au cours du cycle de l'azote ou bien par hydrolyse de l'urée selon l'équation (1)



L'intérêt croissant porté à ce composé au fil des siècles a poussé l'Homme à développer des méthodes de production industrielles afin de répondre à de nombreux besoins tels que :

- La production d'engrais azotés
- La fabrication d'acide nitrique
- L'utilisation comme fluide réfrigérant dans l'électronique, la chimie
- La fabrication de plastiques, d'explosifs

L'ammoniaque est obtenue par dissolution du gaz ammoniac dans l'eau à hauteur de 20 à 30% massique.

### I.2. Caractéristique de l'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  existe naturellement sous forme de gaz dans les CNTP et se liquéfie facilement à une légère surpression. Il est produit par la décomposition de matières organique, soluble dans l'eau, toxique avec une forte odeur piquante, inflammable, incolore, basique avec une densité de 0,77g/l soit plus léger que l'air et hygroscopique.

### I.3. Propriétés physico-chimiques [1]

Formule chimique	$\text{NH}_3$
Masse molaire	17,03 g/mol

**En phase Gazeuse :**

Masse volumique du gaz (1,013 bar et -33,35°C)	0,86 Kg/m <sup>3</sup>
Masse volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15°C)	0,73 Kg/m <sup>3</sup>
Facteur de compressibilité (1,013 bar et 15°C)	0,9929
Volume spécifique (1,013 bar et 25°C)	1,411 m <sup>3</sup> /Kg
Chaleur spécifique à pression constante (1,013 bar et 25°C)	0,037 KJ/mol.K
Chaleur spécifique à volume constante (1,013 bar et 25°C)	0,028 KJ/mol.K
Viscosité (1,013 bar et 0°C)	0,000092 poise
Conductivité thermique (1,013 bar et 0°C)	22,19 mW/m.K

**En phase Liquide :**

Masse volumique de gaz (1,013 bar et -33,35°C)	700 Kg/m <sup>3</sup>
Equivalent Gaz/Liquide (1,013 bar et 15°C)	947 vol/vol
Point d'ébullition (1,013 bar)	-33,35°C
Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar et -33,35°C)	1371,2 KJ/Kg
Pression de vapeur (21°C)	8,852 bar
Viscosité (20°C)	0,155Cp = 0,155mPa.s

**En phase solide :**

Température de fusion	77,7°C
Chaleur latente de fusion (1,013 bar au point de triple)	331,37KJ/Kg

**I.4. Historique sur la production d'ammoniac**

Jusqu'au milieu du XIXème siècle, l'ammoniac était produit par distillation du purin ou du fumier puis il a été extrait des eaux-vannes (eaux usées résidentielles) dans lesquelles il se forme par décomposition de l'urée. A partir de 1850, l'ammoniac est obtenu comme sous-produit lors de la production du gaz de ville par carbonisation de la houille menant à la formation d'ammoniac qui va se condenser sous forme d'eau ammoniacale. En 1909, Robert Le Rossignol

développe la première synthèse de l'ammoniac par hydrogénation du diazote sous haute pression en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de fer. Ce procédé est acheté par BASF et développé à l'échelle industrielle en 1913 par Karl Bosch. Encore utilisé aujourd'hui à l'échelle industrielle, il porte désormais le nom de procédé Haber-Bosch.

### ➤ Le procédé Haber-Bosch

Il s'agit de faire réagir le diazote et l'hydrogène afin de former l'ammoniac comme le montre l'équation (2). Cette synthèse est réalisée sous haute pression (80-300 bar), en température (350-500°C) et en présence d'un catalyseur à base de fer dont la composition est détaillée dans le tableau I.1.



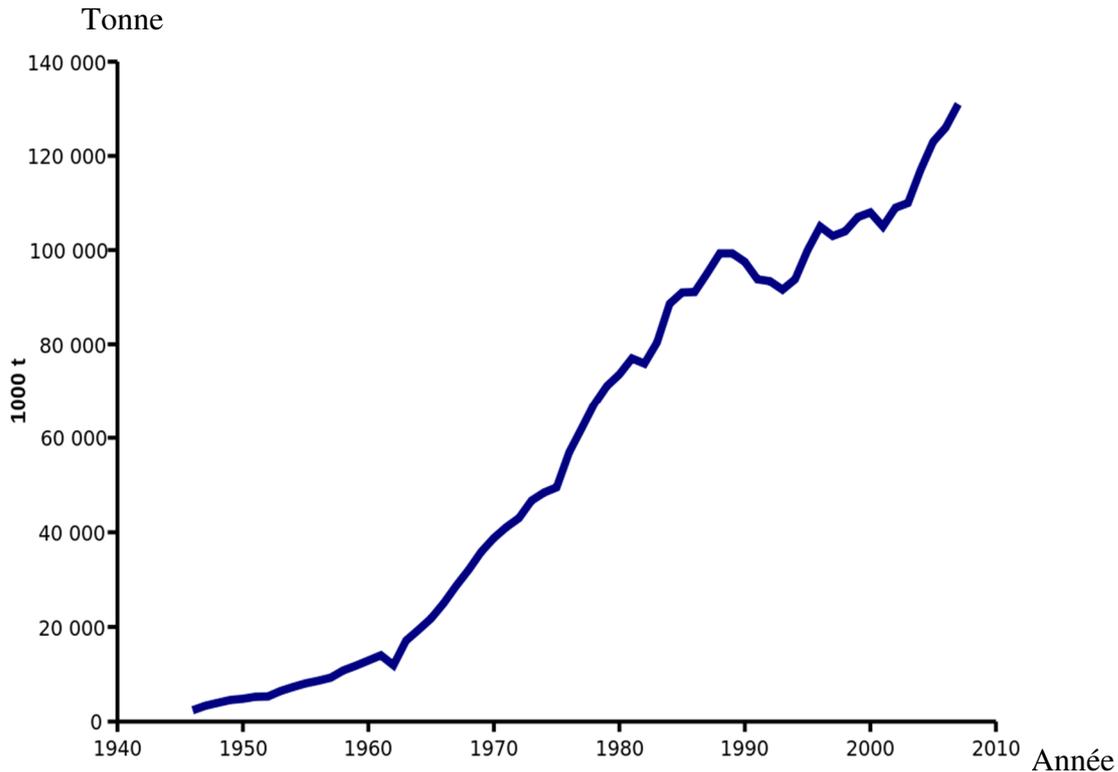
**Tableau I.1 :** Composition du catalyseur au fer classiquement utilisé dans le procédé Haber-Bosch

Composant	%pds
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	94,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3
CaO	1,7
K <sub>2</sub> O	0,8
MgO	0,5
SiO	0,4

Au cours d'un cycle réactionnel, le rendement en ammoniac est voisin de 20%. Après plusieurs recyclages des gaz non consommés, il est possible d'atteindre un rendement de 98% en ammoniac.

### I.5. Production mondiale d'ammoniac

Du fait d'une demande toujours plus importante au fil des ans, la production industrielle mondiale n'a cessé de croître, comme le montre la figure I.1; à partir de H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> a été estimée à 122 millions de tonnes en 2006. Exprimée le plus souvent en millions de tonnes d'azote N, elle approcherait de 136,5 millions de tonne en 2012, la majeure partie étant produite par l'intermédiaire du procédé Haber-Bosch.



**Figure I.1 :** Production industrielle d’ammoniac de 1945 à 2007

### **I.6. Risques liés à l’ammoniac [2]**

Le gaz ammoniac a une place d’explosivité de 16 à 25 % en volume dans l’air. Même s’il n’est pas classé comme gaz inflammable aux termes du système d’information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT) et réglementation sur le transport des marchandises dangereuses, son potentiel d’inflammabilité n’est que légèrement inférieur à celui de certains gaz qui répondent aux critères officiel d’inflammabilité.

S’il entre en contact avec certains produits chimiques, notamment le fluor, le chlore, le brome, l’iode, le mercure et l’oxyde d’argent, peuvent former un mélange explosif. L’ammoniac humide agit violemment sur l’argent, le cuivre, le zinc et bon nombre de leurs alliages. Il attaque également l’aluminium, mais dans une moindre mesure. Il ne réagit pas sur le fer ni sur l’acier.

L’ammoniac anhydre, sous forme de gaz ou de liquide, est très irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Son contact direct peut provoquer des brûlures graves, la valeur moyenne pondérée dans le temps d’exposition à l’ammoniac est de  $17\text{mg/m}^3$  (25 ppm). La limite d’exposition de courte durée est de  $24\text{mg/m}^3$  (35 ppm).

# CHAPITRE II : DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'AMMONIAC

---

## Description du procédé de production d'ammoniac

### Introduction :

L'azote est un élément essentiel à l'industrie des engrais. Malheureusement, il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisements économiquement exploitables et il est donc nécessaire de recourir à une synthèse industrielle. Pour des raisons de coût, les composés azotés recherchés sont synthétisés à partir d'ammoniac, dont 87% de la production est utilisée pour la fertilisation des sols. Les procédés de fabrications n'ont pas subi de grands changements lors des dix dernières années, l'objectif principal des améliorations apportées restant toujours la réduction de la consommation énergétique et l'augmentation du rendement de conversion en ammoniac (3).

### II.1. Production d'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac est réalisée par la réaction directe entre le dihydrogène et le diazote, en présence d'oxydes de fer comme catalyseur selon :

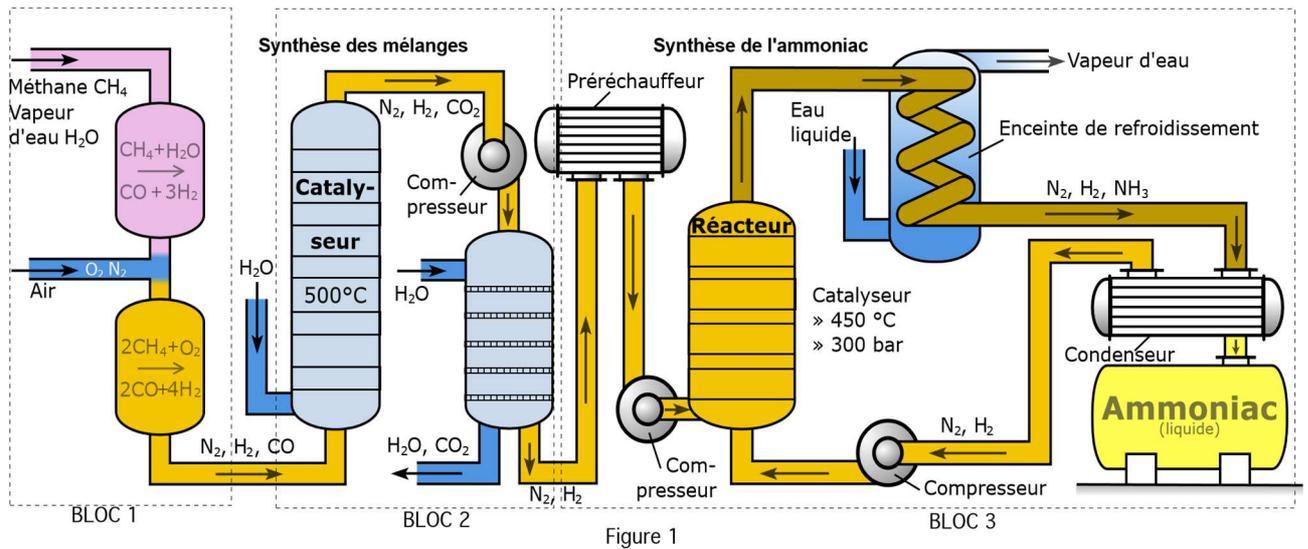


Le procédé doit respecter les contraintes suivantes :

- On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une température de compromis.
- On fait de plus réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stœchiométriques. Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est produit par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau.
- Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Il faut de plus éliminer toute trace de CO et CO<sub>2</sub> afin d'éviter notamment la désactivation du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

Le procédé industriel de Haber-Bosch, finalisé en 1913, répond aux différentes contraintes évoquées ci-dessus. Un schéma de principe, simplifié est donné par la figure II.1.



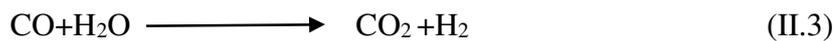
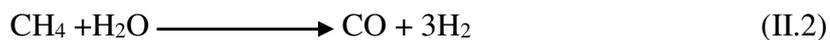
**Figure II.1.** Schéma simplifié du procédé Haber-Bosch pour la synthèse industrielle d'ammoniac

### II.1.2. Étude des différentes étapes

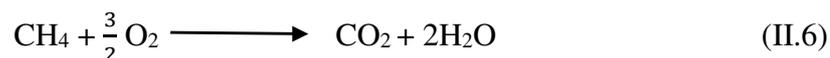
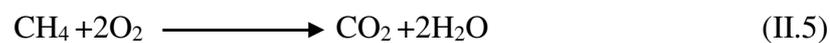
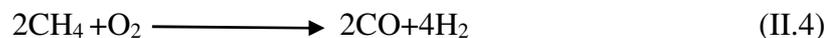
Sur la figure II.1 on a trois blocs :

- Bloc 1 préparation du gaz de synthèse par une désulfuration et reformage du méthane en deux étapes :

- Le reformage primaire où se déroulent principalement les réactions



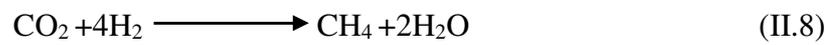
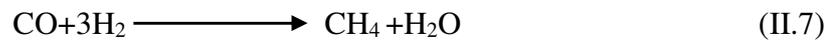
- Le reformage secondaire



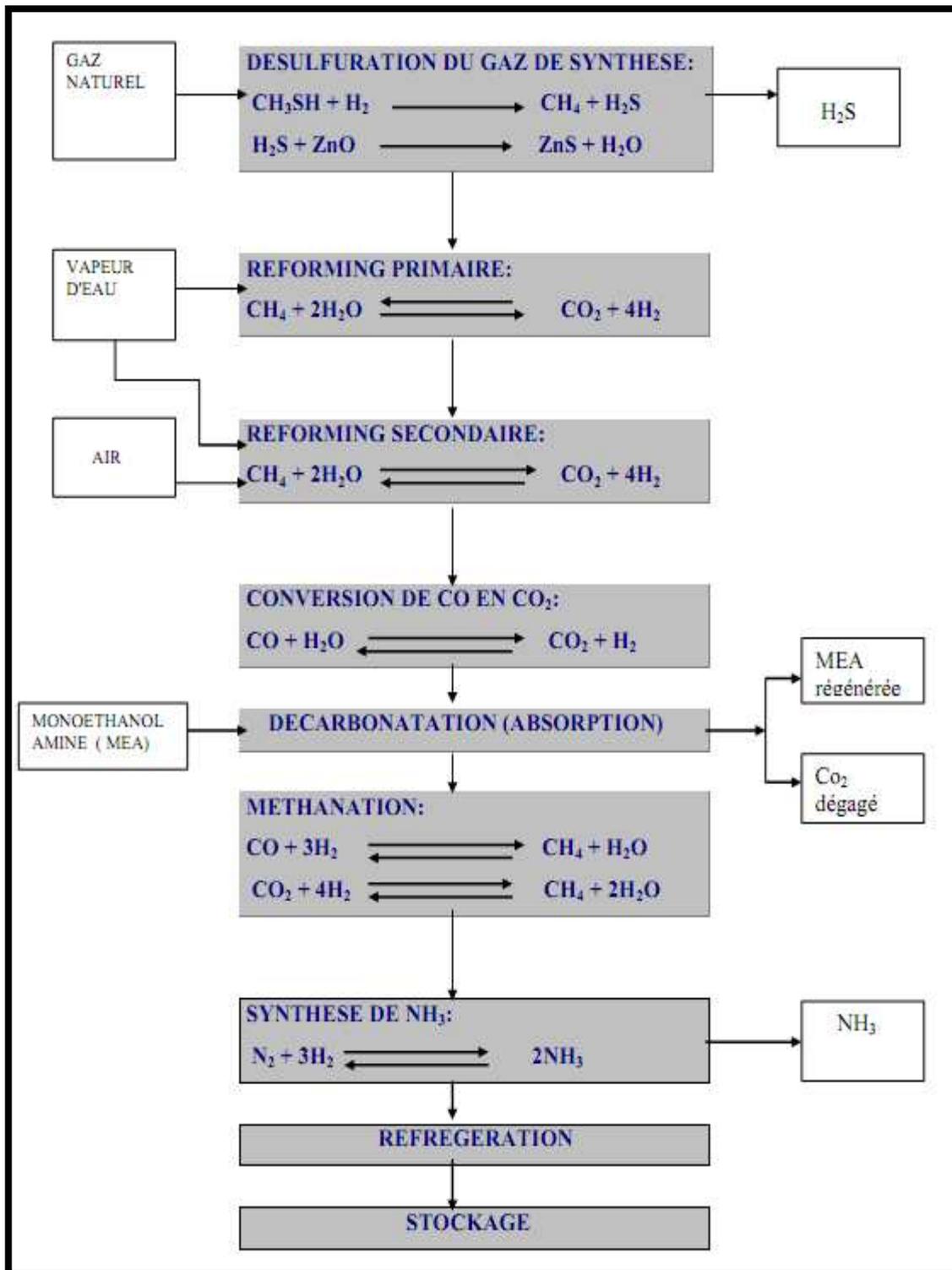
- Bloc 2 réalise la purification du mélange par :

- Conversion du CO en CO<sub>2</sub> selon la réaction de shift.
- Élimination du dioxyde de carbone (décarbonatation) par absorption en solution aqueuse.

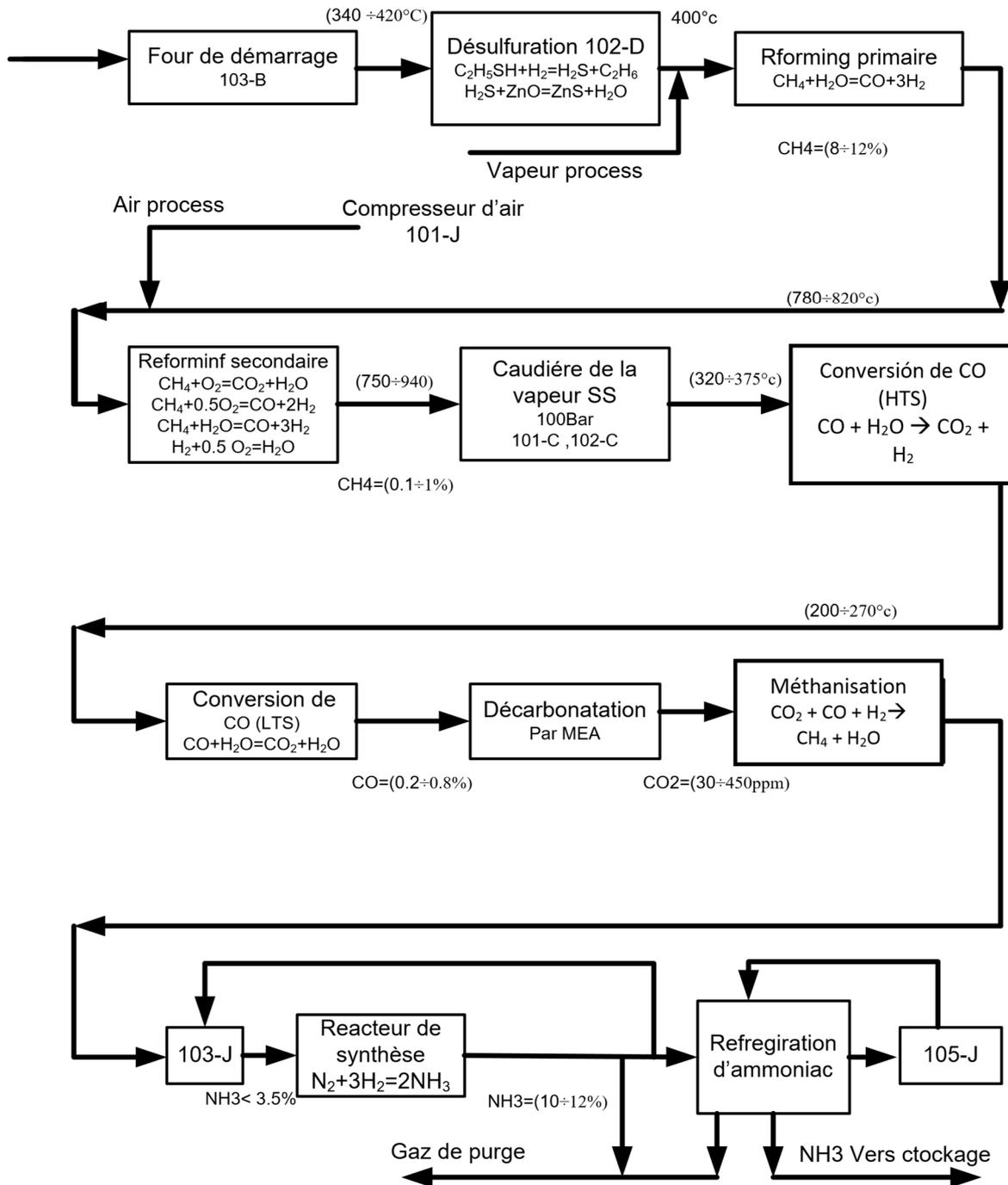
- Élimination des traces de CO et CO<sub>2</sub> par un dispositif non représenté sur le schéma de principe (méthanation). On se place dans des conditions expérimentales permettant les réactions totales suivantes :



- Le bloc 3 réalise la synthèse d'ammoniac
  - Compression du gaz de synthèse purifié
  - Synthèse
  - Réfrigération
  - Stockage de NH<sub>3</sub> sous forme de liquide -33°C



**Figure II.2.** Organigramme du procédé de synthèse d'ammoniac [4]



**Figure II.3.** Synoptique générale sur la fabrication d'ammoniac [5]

## II.2. Matières premières

- a) **Le gaz naturel** dont la composition est donnée dans le tableau II.1 est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac est actuellement obtenu à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour des raisons économiques : cout de matière première, cout d'investigation et d'exploitation. [6]

**Tableau II.1.** Composition du gaz naturel du complexe -Fertial- (Algérie) [7]

Composition	Valeurs en %
Méthane (CH <sub>4</sub> )	79 – 85
Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	5 – 10
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	1,5 – 2,35
Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,5 – 1,15
Pentane (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	0,15 – 0,34
Hexane (C <sub>6</sub> +)	0,08 – 0,28
Azote (N <sub>2</sub> ) + hélium (He)	5 – 6,5
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	< 0,3
Sulfure d'hydrogène (H <sub>2</sub> S)	< 2 (mg/Nm <sup>3</sup> )

- b) **L'eau** utilisée sous la forme physique :

- Liquide ; utilisée dans le système de refroidissement des équipements de l'unité
- Vapeur ; utilisée pour les différentes réactions chimiques et comme source d'énergie pour les turbocompresseurs [6]

- c) **L'air** est constitué principalement d'azote et d'oxygène. L'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac provient de l'air soit par distillation ou par procédé qui vise à éliminer l'oxygène en le brûlant par un hydrocarbure puis éliminant les produits de combustion. [5]

## II.3. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac du complexe – Fertial –

L'unité est conçue pour produire jusqu'à 1000 T/jour d'ammoniac anhydre par un procédé de reforming catalytique de gaz naturel avec vapeur, procédé KELLOGG.

Le gaz naturel d'alimentation est désulfuré avant de l'introduire au reforming, pour éliminer des éventuelles traces de soufre.

Le reforming catalytique du gaz avec vapeur est effectué dans deux étapes, où ses hydrocarbures (CH<sub>4</sub>) sont transformés principalement en H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>, reste un résiduel

de méthane entre 8 et 12%. Dans la seconde étape de reforming on ajoute l'air à ce courant de gaz pour obtenir  $N_2$  afin d'avoir un rapport  $H_2/N_2$  adéquat dans le gaz de synthèse.

Le CO est éliminé du gaz en passant par la Conversion de CO dans deux étapes, la première à haute température et la seconde à basse température, en réduisant la teneur en CO à des valeurs inférieures à 0,5 %.

Le  $CO_2$  et la vapeur d'eau sont éliminés du gaz dit process dans la décarbonatation, le  $CO_2$  par absorption avec la solution de MEA, en réduisant sa teneur à des valeurs inférieures à 500 ppm tandis que la vapeur d'eau est éliminée par condensation et séparation. Une partie du  $CO_2$  éliminé du gaz est récupérée pour l'exporter à des unités avoisinantes pour la production du méthanol.

Le ( $CO$  et  $CO_2$ ) résiduels sont transformés en méthane ( $CH_4$ ) en passant par la Méthanisation catalytique avec  $H_2$ , en obtenant le gaz de synthèse purifié, ce gaz est comprimé, à partir d'une pression approximativement 25bar jusqu'à environ (110 à 140 bar), et envoyé vers la boucle de synthèse.

Dans un convertisseur catalytique approximativement à 137 bar et  $440^\circ C$ , on obtient du gaz ammoniac, qui par réfrigération, condensation et séparation, en envoyant à l'unité de stockage cryogénique de 20.000 T. de capacité, où il est distribué aux consommateurs internes et à l'expédition.

Pour éviter l'accumulation des gaz inertes tel que le méthane et l'argon dans la boucle de synthèse on extrait les gaz de purge, par refroidissement dans une première phase l'ammoniac est éliminé est postérieurement récupérée et envoyé vers stockage, Le reste de gaz qui contient environ 5% d'ammoniac maximal est envoyé vers le four pour l'utiliser comme fuel gaz [4].

### II.3.1. Préparation de matières brutes d'alimentation

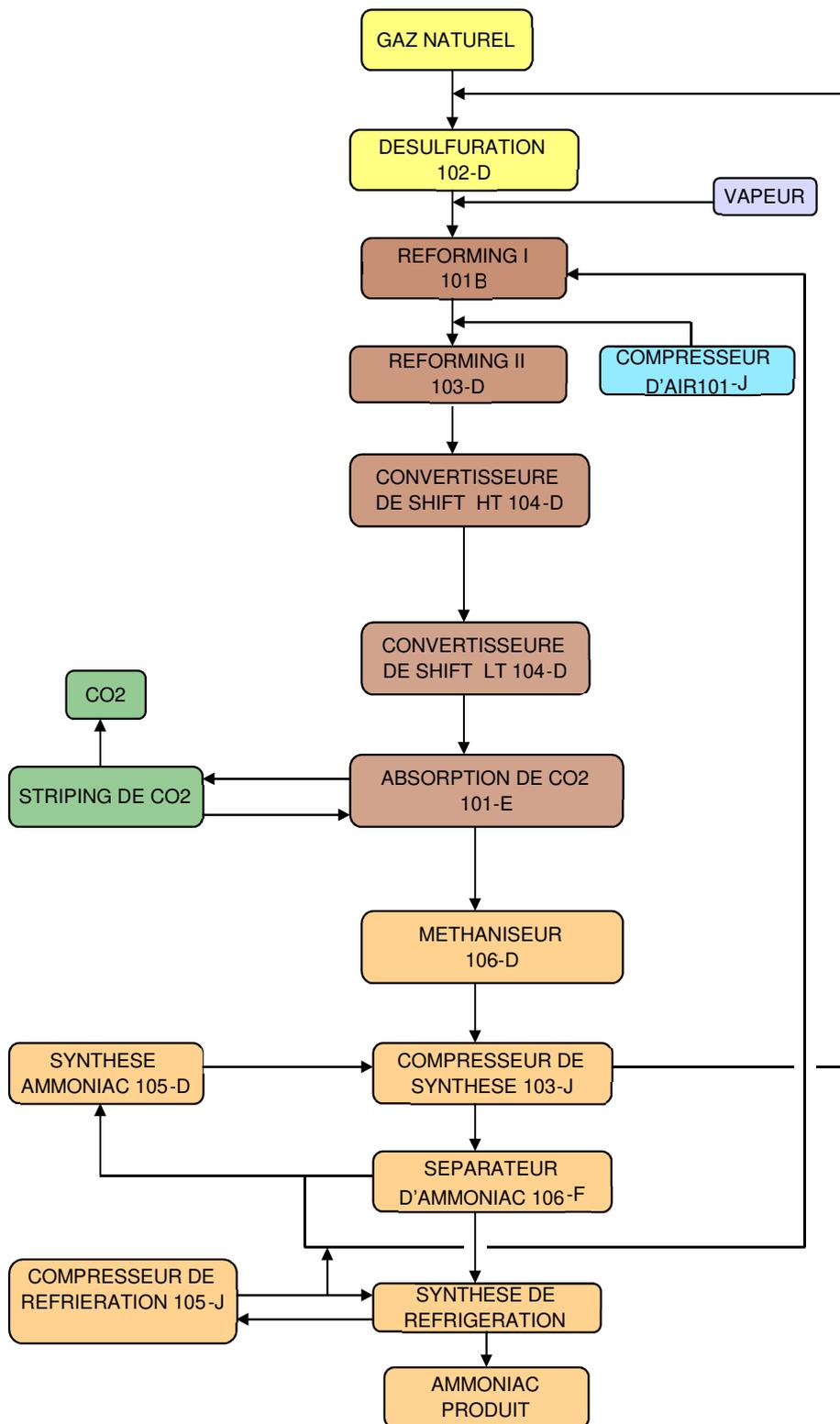


Figure II.4. Diagramme de fabrication et de contrôle d'ammoniac.[5]

### II.3.1.1. Compression et désulfuration du gaz naturel

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

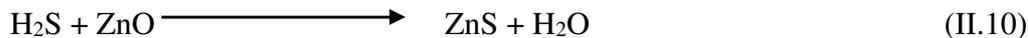
Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 399°C dans le préchauffeur 103-B, puis envoyé au réacteur de désulfuration 102-D (figure II.5) pour éliminer toute trace de soufre.

Le réacteur est constitué de deux lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes :

- **Premier lit** : il est formé d'un volume de 6 m<sup>3</sup> de catalyseur d'hydrogénation à base de cobalt molybdène (Co-Mo) sur alumine.



- **Deuxième lit** : ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbant du composé sulfureux, d'un volume de 9.9 m<sup>3</sup>.



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

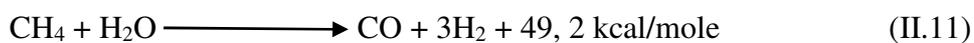
### II.3.1.2. Reforming

Le gaz naturel contenant plus de 80% [4] de méthane est reformé en deux étapes dans deux équipements différents en l'occurrence :

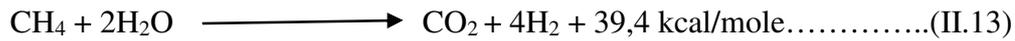
#### 1. Le reforming primaire (101-B) :

Le gaz désulfuré est mélangé avec la vapeur à moyenne pression (40 bars) dans un rapport vapeur/ gaz naturel = 3/1. Puis préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de conversion du four 101-B, par les gaz de carneau jusqu'au 524°C avant d'être distribué dans les 378 tubes catalytiques du four du reforming primaire

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



Réaction globale :



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

A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58% en CH<sub>4</sub>) est collecté dans des collecteurs de sortie ensuite remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de 847°C, puis le gaz est envoyé dans le réacteur du reforming secondaire [6]

## 2. Le reforming secondaire (103-D)

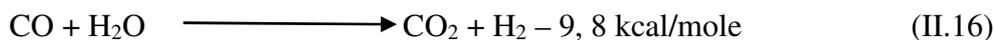
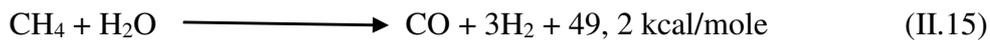
Le gaz entrant avec une température d'environ 822°C et contenant les 9,58% de CH<sub>4</sub> non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur 103-D. L'air du procédé qui provient du compresseur d'air 101-J et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 468°C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrant dans la chambre de combustion de 103-D, où ils se combinent avec le gaz, favorisant ainsi un deuxième reformage à travers deux lits catalytique fixes [6] :

- Premier lit :

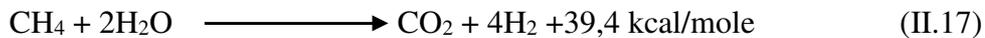


Ce lit est en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5.03 m<sup>3</sup> de volume.

- Deuxième lit :



Réaction globale :



Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de Nickel (NiO) de 24,31 m<sup>3</sup> de volume.

A la sortie du reforming secondaire, la composition du gaz de process ne contient que 0,33% de CH<sub>4</sub> ; 21% de N<sub>2</sub> en plus de H<sub>2</sub> ; CO ; H<sub>2</sub>O.

L'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nécessaire pour le gaz de synthèse.

L'effluent contenant 0,33% de CH<sub>4</sub> est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section de convergence [6].

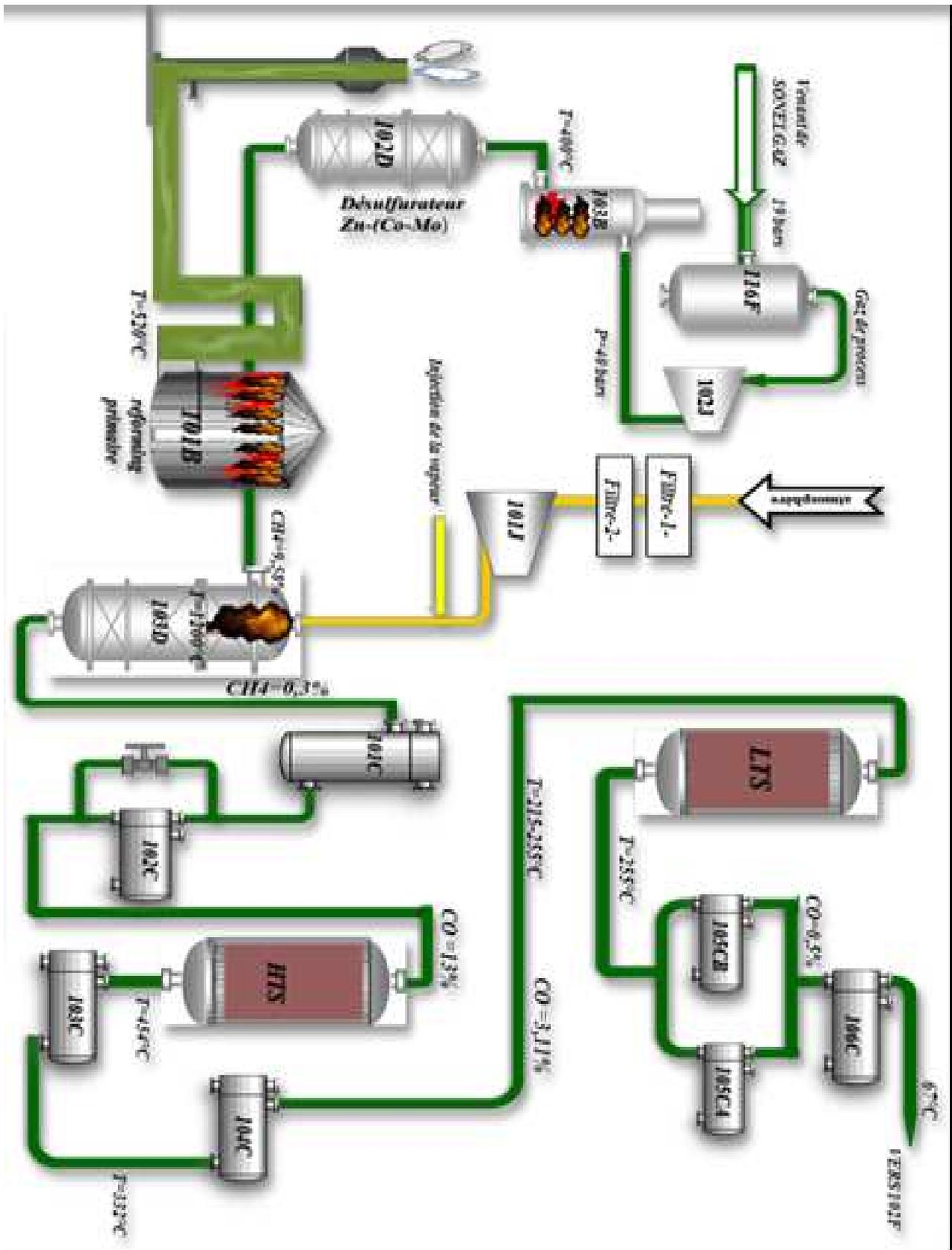
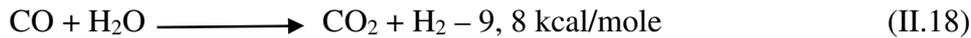


Figure II.5. Section de reforming [8]

### II.3.1.3. Conversion du CO en CO<sub>2</sub> (réaction de shift) (104-D)

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur shift pour transformer la majeure partie de CO en CO<sub>2</sub>. Ce convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées.

- Section HTS : conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% suivant la réaction :



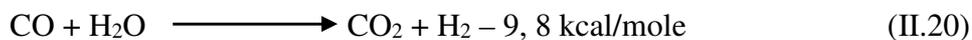
Le catalyseur utilisé est à base de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 58,3 m<sup>3</sup> de volume. Les produits de la réaction sortants avec une température de 431°C sont refroidis dans deux chaudières de récupération 103-C et 104-C jusqu'à 242°C et introduits dans la section LTS.

- Section LTS : dans cette section, la teneur en CO est réduite de 3,11% à 0,5% en utilisant deux lits de catalyseurs

1<sup>er</sup> lit : on utilise un adsorbant (ZnO) de 16,6 m<sup>3</sup> pour éliminer le soufre encore présent suivant la réaction :



2<sup>e</sup> lit : le catalyseur utilisé est à base de CuO, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



L'effluent sortant avec une température de 254°C et une pression de 27,3 bars effectifs est refroidi jusqu'à 117°C par les condensats provenant du séparateur 102-F ensuite jusqu'à 63°C dans les rebouilleurs 105-CB par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section décarbonatation [4].

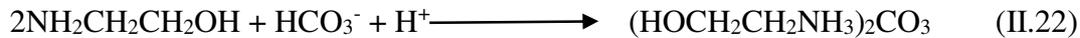
### II.3.1.4. Purification du gaz de synthèse

Dans cette partie de l'unité, le gaz synthèse brut venant de 102-F à 27 bars et à 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle d'oxyde de carbone et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur, voir figure II.6.

#### II.3.1.4.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

Elle a pour but de réduire la teneur en CO<sub>2</sub> de 18,5% à 0,01% dans une colonne d'absorption 101-E en utilisant la MEA (Monoéthanolamine) à 20% en poids. Le gaz riche en CO<sub>2</sub> entre par

le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés où va s'effectuer l'absorption à contre-courant selon les réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en  $\text{CO}_2$  sort par le haut de la colonne 101-E et entre dans le méthanateur 106-D après passage à travers le séparateur 118-F.

La MEA riche en  $\text{CO}_2$  provenant de la base de l'absorbeur est régénéré dans deux strippers à 17 plateaux (102-EA et 102-EB)

Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête (101-CA et 101-CB), de deux débrouilleurs (105-CA et 111-CA) pour le tripper 102-EA et (105-CB et 111-CB) pour le stripper 102-EB, et d'un vaporisateur de MEA 113-C fonctionnant à base de température d'ébullition et permet ainsi d'extraire les impuretés (hydrocarbure lourdes, chlore. . .) contenues dans la MEA.

Le  $\text{CO}_2$  sortant du haut de stripper, passe dans le condenseur 110-C pour condenser la solution MEA entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F et le  $\text{CO}_2$  est évacuée à l'atmosphère [6].

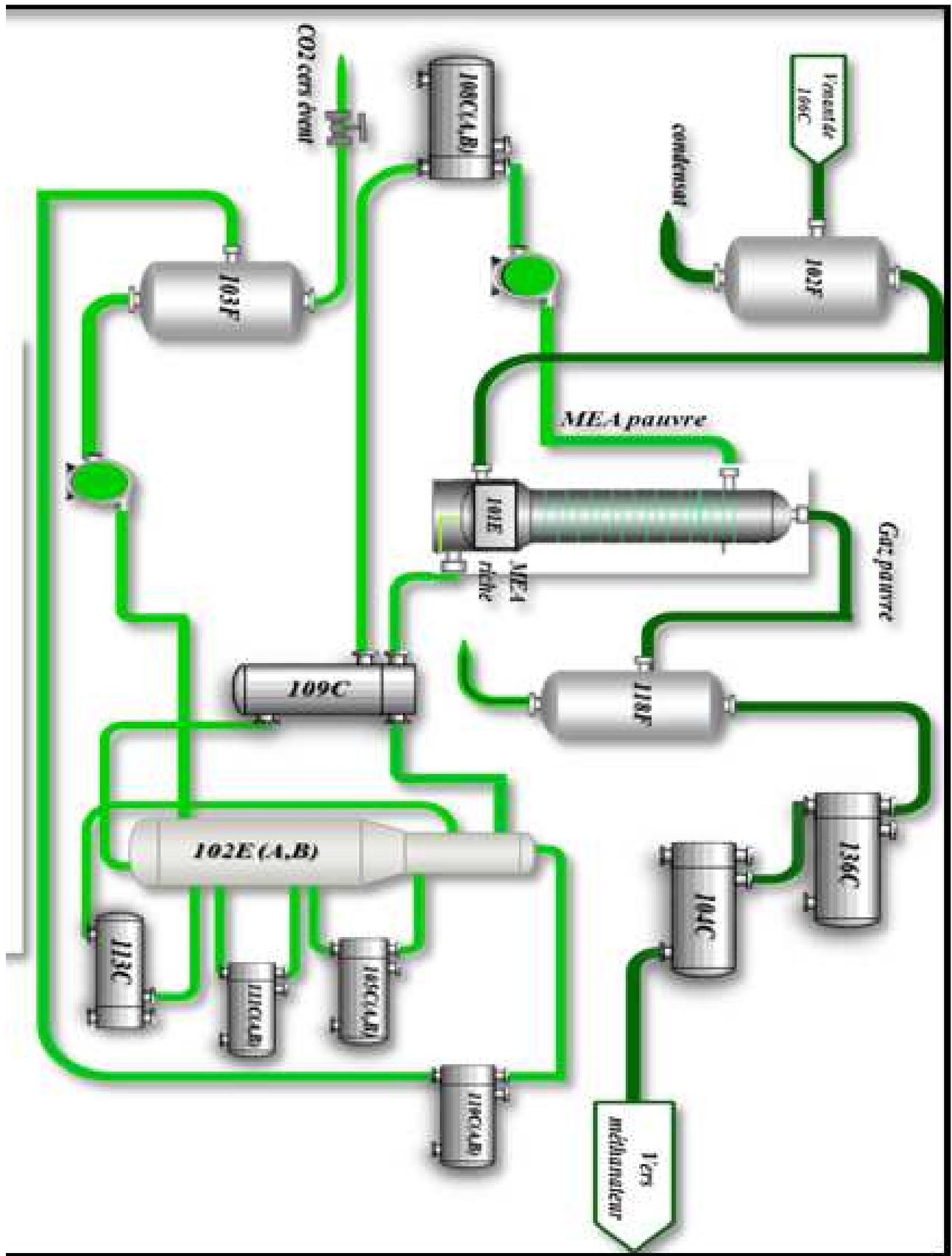
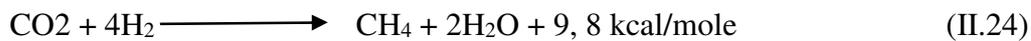
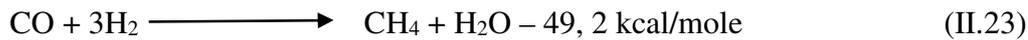


Figure II.6. Section de décarbonation [8]

#### II.3.1.4.2. Méthanisation (106-D)

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

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



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de Nickel NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3/1 et environ 1.34% de gaz inerte composé de CH<sub>4</sub>, Ar et He.

Le gaz du méthanateur à une température de 359°C, à la chaleur libérée par la réaction, va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs 114-C, 115-C et 142-C, jusqu'à 38°C, puis il est envoyé vers le ballon de séparation (104-F) pour séparer l'eau formée du gaz de synthèse [6].

#### II.3.1.5. Synthèse de l'ammoniac (section de synthèse)

##### II.3.1.5.1. Compression du gaz de synthèse purifié

Le gaz de synthèse purifié venant du séparateur 104-F, est introduit dans l'étage basse pression du compresseur de gaz de synthèse 103-J à 24.6 bars et 38°C où il est comprimé jusqu'à 63 bars et 187°C.

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

Le gaz de synthèse refroidit à 8°C passe d'abord par le séparateur 105-F, avant d'être aspiré par le deuxième étage du compresseur 103-J avec le gaz recyclé sortant du réacteur de synthèse à une pression de 134 bars et une température de 43°C.

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

- Un courant est refroidi à  $-9^{\circ}\text{C}$  dans l'échangeur 120-C, et par le gaz qui sort du ballon de séparation 106-F, à  $-23^{\circ}\text{C}$ .
- L'autre courant est refroidi jusqu'à  $19^{\circ}\text{C}$  dans l'échangeur 117-C, par échange avec l'ammoniac à  $13^{\circ}\text{C}$  (venant de 110-F) puis jusqu'à  $-2^{\circ}\text{C}$  dans l'échangeur 118-C, par échange avec l'ammoniac à  $-7^{\circ}\text{C}$  (venant de 111-F).

Le mélange des deux courants qui donne une température de  $-6^{\circ}\text{C}$  est soumis à un dernier refroidissement à  $-23^{\circ}\text{C}$  dans l'échangeur 119-C, par échange avec l'ammoniac à  $-33^{\circ}\text{C}$  (venant de 112-F) [6].

### II.3.1.5.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac (105-D)

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la formation de l'ammoniac.

Après une série de refroidissements et une séparation dans le séparateur 106-F, le gaz de synthèse est chauffé dans deux échangeurs 120-C et 121-C jusqu'à  $144^{\circ}\text{C}$  et introduit par la partie inférieure du réacteur de synthèse.

Le réacteur de synthèse est formé d'une enveloppe à haute pression qui contient une section catalytique et un échangeur de chaleur 122-C.

Le gaz de synthèse à une température de  $144^{\circ}\text{C}$  et à une pression de 148 bars effectifs remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil, il passe ensuite par l'échangeur 122-C pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend par les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de différents volumes :

1<sup>er</sup> lit :  $9,16 \text{ m}^3$ .

2<sup>e</sup> lit :  $11,94 \text{ m}^3$ .

3<sup>e</sup> lit :  $17,83 \text{ m}^3$ .

4<sup>e</sup> lit :  $25,25 \text{ m}^3$ .

Où se déroule la réaction de synthèse :



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit pour favoriser la réaction de synthèse, ensuite le gaz contenant 12% d' $\text{NH}_3$  remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans les tubes de l'échangeur 122-C [6], voir **figure II.7**.

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

- La première partie est recyclée vers le deuxième étage du compresseur 103-J.
- La deuxième partie est refroidie dans les échangeurs 139-C, 125-C jusqu'à -23°C et séparée dans les séparateurs 108-F et 107-F, les gaz incondensables sortant des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire alors que l'ammoniac liquide est transféré au ballon de réfrigération 112-F d'avantage jusqu'à -33,3°C avant d'être acheminée vers le bac de stockage T-101.

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur 112-F sont comprimées dans le compresseur 105-J ensuite condensées dans le condenseur 127-C et accumulées dans le ballon 109-F où les gaz inertes sont extraits du fond de 109-F est détendu dans le ballon de flash 110-F jusqu'à 5,9 bars effectif et 13,3°C.

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

Les vapeurs produits dans 117-C retournent au ballon 111-F avec la charge liquide du ballon 110-F où elles seront détendues jusqu'à 2,2 bars effectifs et -7,2°C.

Les gaz issus de la détente passent dans le deuxième étage du compresseur 105-J alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidie les gaz de synthèse dans l'échangeur 118-C et l'autre partie est détendue jusqu'à 0 bar effectif et -33,3°C dans le ballon 112-F avant d'être pompée vers le bac de stockage T-101, voir **figure II.8**.

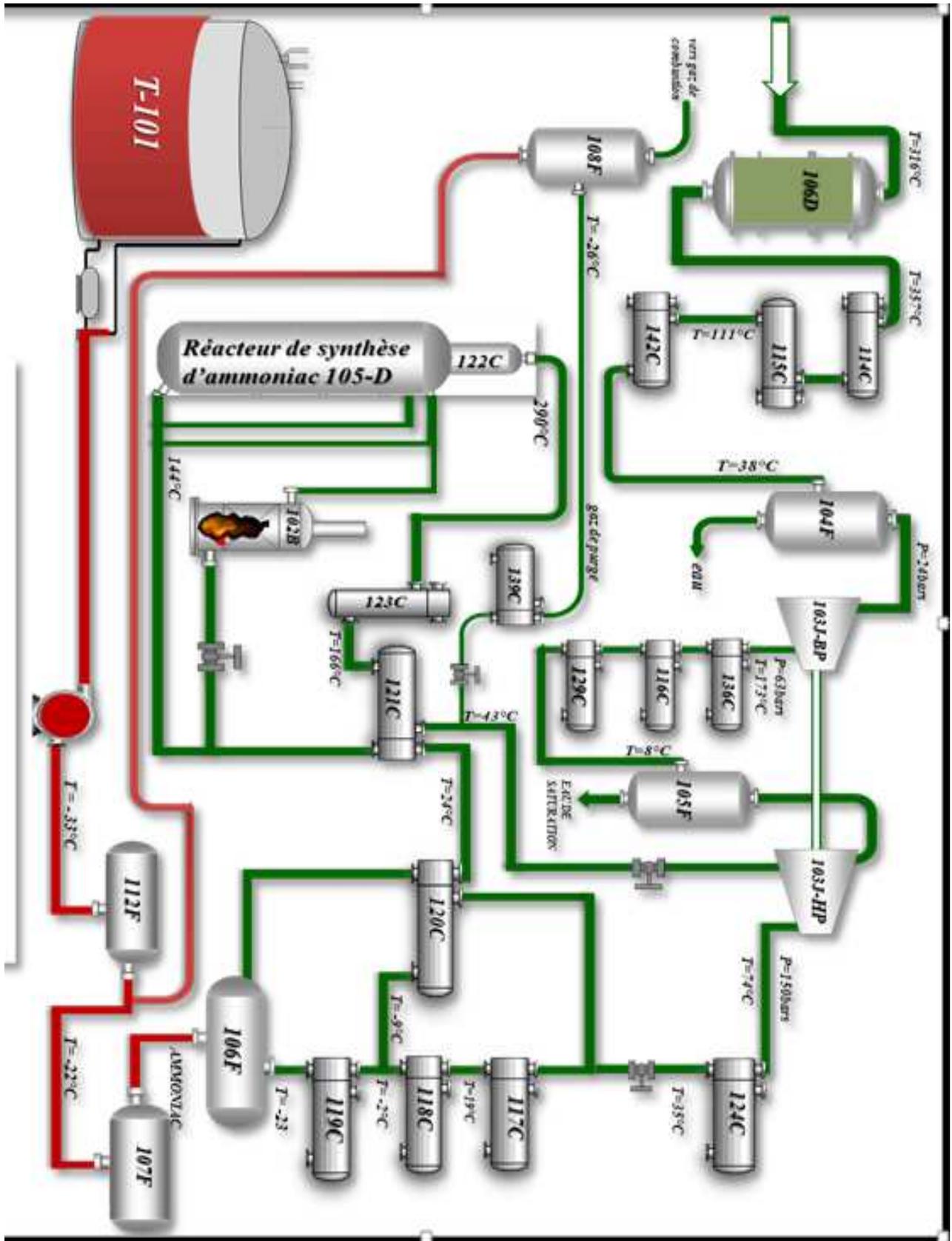


Figure II.7. Section de synthèse [8](9)

### II.3.1.5.3. Stockage de l'ammoniac

L'ammoniac liquide arrivant de la section réfrigération avec une température de  $-33,3^{\circ}\text{C}$  et une pression 0 bar effectif alimente le bac de stockage par sa partie supérieure sous forme de pluie pour liquéfier une partie des vapeurs dégagées, la partie non liquéfiée est comprimée dans le premier étage des compresseurs 101-A, 101-B et 101-C jusqu'à 3,15 bars effectifs ensuite refroidie jusqu'à  $-2^{\circ}\text{C}$  dans le ballon d'aspiration 101-V par contact avec le  $\text{NH}_3$  liquide.

Les gaz sortants de 101-V sont comprimés dans le deuxième étage des compresseurs 101-A, 101-B et 101-C puis condensés par l'eau de mer dans les condenseurs 103-A et 103-B, ensuite dirigés vers le réservoir de recette du  $\text{NH}_3$  102-V avec 13,8 bars effectifs et  $38^{\circ}\text{C}$  avant de passer dans le ballon 101-V ou ils sont détendus jusqu'à 3 bars et  $-2^{\circ}\text{C}$ .

Le liquide dans le ballon 101-V sera utilisé comme agent de refroidissement des gaz en provenance du premier étage des compresseurs 101-A, 101-B et 101-C ; après avoir été détendu le  $\text{NH}_3$  liquide est renvoyé vers le bac T-101.

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

- Capacité de stockage : 20000 tonnes.
- Diamètre : 52220 mm
- Hauteur : 17220 mm
- Hauteur de remplissage : 14540 mm

La pression à l'intérieur du bac de stockage ne doit pas dépasser 68 mbar [6]

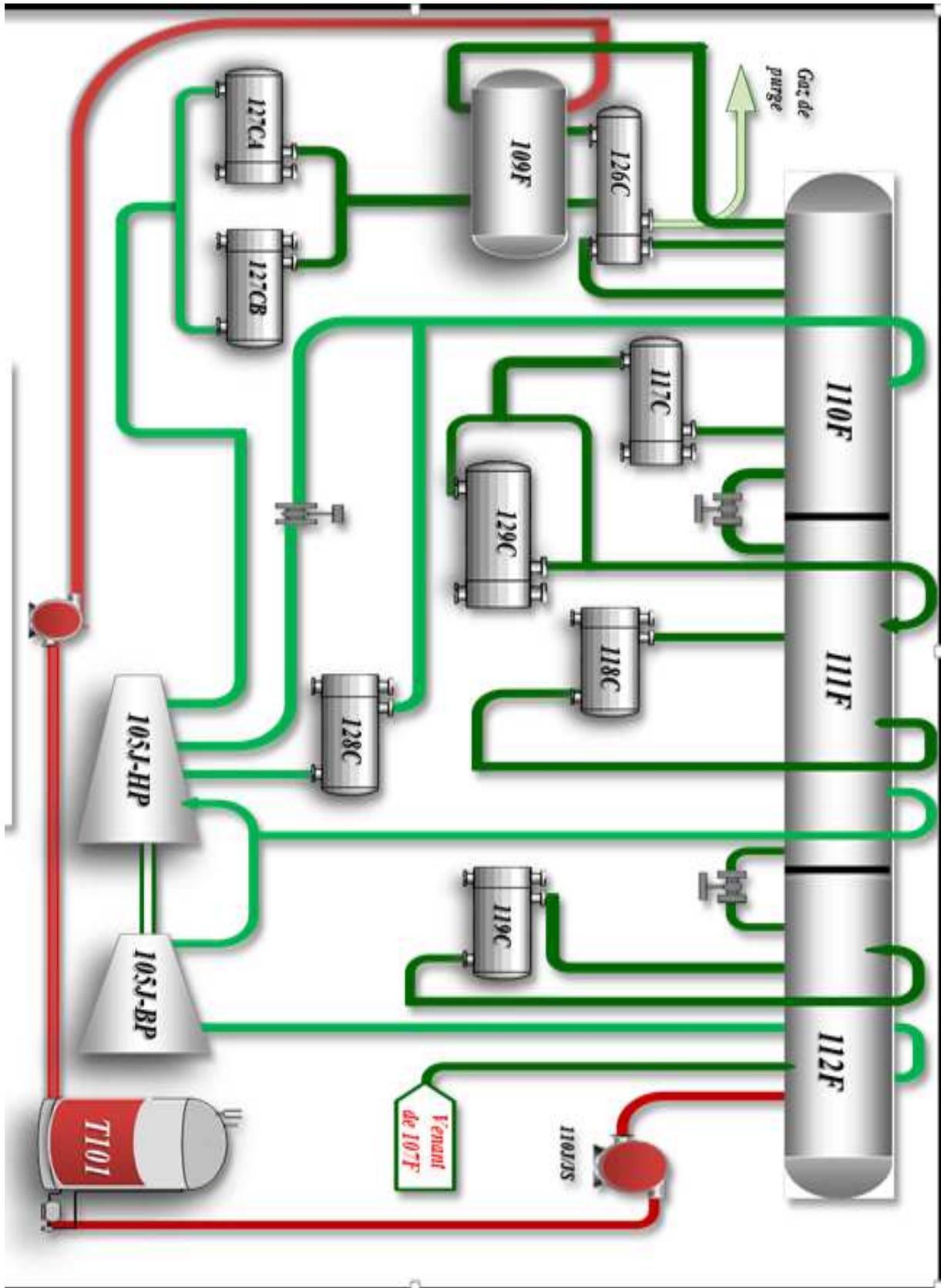


Figure II.8. Boucle de réfrigération [8]

## **Conclusion**

A ce titre la synthèse d'ammoniac est une fois de plus l'un des procédés le plus important en chimie industrielle. Mais la non utilisation de la chaleur excédentaire produite par la réaction chimique de la dite synthèse peut avoir des conséquences désastreuses sur le rendement de la réaction et suscite des mesures de sécurité grandiose pour maintenir l'activité du catalyseur comme nous le verrons par la suite. Ce qui laisse entendre que l'exploitation de l'énergie produite n'est pas une question de choix pour l'industrie.

**CHAPITRE III :**  
**ASPECTS FONDAMENTAUX DE LA**  
**RÉACTION DE SYNTHÈSE ET ÉTUDE**  
**DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES**  
**OPÉRATOIRES**

---

M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

## Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse et étude de l'influence des paramètres opératoires

### Introduction :

L'objectif de ce chapitre est d'identifier tous les paramètres de marche (paramètres opératoires) du réacteur de synthèse d'ammoniac. Puis d'étudier l'influence de chacun de ses paramètres en se basant sur des données réelles relevées afin d'affirmer les concepts thermodynamiques et cinétique de la réaction [9].

### III.1. Bases thermodynamiques

La réaction de synthèse de l'ammoniac, du point de vue de la thermodynamique des équilibres, est un aspect fondamental dans le dimensionnement du réacteur. Ses caractéristiques délimitent assez étroitement le domaine de température (640 à 800 K) et de pression (8 à 30 MPa) de la synthèse industrielle.

Dans le passé, la non-idéalité du mélange de gaz à haute pression, posait quelques problèmes lors du calcul des compositions à l'équilibre, il n'en est plus de même aujourd'hui. En effet, l'équation d'état de Soave-Redlich permet un calcul précis des propriétés P, V, T (pression, volume, température) et de l'équilibre chimique des mélanges hydrogène-azote-ammoniac en tenant compte, bien entendu, des inertes (gaz non réactifs) tels que méthane et argon, présents dans le mélange (tableau III.1). Ces calculs sont effectués par des programmes d'ordinateur, faisant souvent partie de simulateurs de schémas plus généraux.

**Tableau III.1:** Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur

Eléments Chimique	Composition (en % molaire)	
Hydrogène	65 à 70	
Azote	21 à 25	
Ammoniac	2 à 5	
Gaz inerte {	Argon	1 à 3
	Méthane	5 à 10
Total	100,0	

Il est néanmoins utile de connaître avec précision la définition du calcul de l'équilibre chimique et d'avoir une vue globale des conditions d'équilibre. Cela permet des réflexions intéressantes pour la conduite de la réaction et servira d'illustration pour la suite de notre travail.

### III.1.1. Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac



Enthalpie standard de réaction :  $-45,96 \text{ kJ/mol NH}_3$  (référence :  $298,15 \text{ K}$  ;  $0,1013 \text{ MPa}$  ; gaz idéal). Conditions de la synthèse :  $650 \text{ K} < T < 775 \text{ K}$ .

Enthalpie de réaction :  $\Delta H_R = 53 \text{ à } 53,2 \text{ kJ/mol}$  entre  $8 \text{ et } 10 \text{ MPa}$   
 $= 54 \text{ à } 54,3 \text{ kJ/mol}$  entre  $18 \text{ et } 20 \text{ MPa}$

Le tableau III.2 donne la définition des constantes d'équilibre en fonction de l'unité de mesure utilisée pour la composition du gaz. Pour permettre un calcul manuel approché de ces compositions, les corrections  $K\phi$  de non-idéalité sont également reportées pour certaines conditions de température et de pression (marge d'erreur environ  $5 \%$  sur les constantes d'équilibre).

**Tableau III.2** : Définition des constantes d'équilibre

	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Constante d'équilibre
(%) molaire	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	K <sub>x</sub> (sans unité)
[C] (Kmol/m <sup>3</sup> )	[NH <sub>3</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]	[H <sub>3</sub> ]	K <sub>c</sub> (m <sup>6</sup> /Kmol <sup>2</sup> )

$$K_x = K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 K\phi^{-1} \quad \text{avec} \quad K\phi = \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} \quad \text{et} \quad K\phi^{-1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$K_c = K_0 (RTZ/P_0)^2$$

Avec

$K_0$  : constante d'équilibre de référence

$P$  : pression absolue (en MPa),

$P_0$  : pression de référence :  $0,1013 \text{ MPa}$ ,

$R$  : constante molaire des gaz :  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,

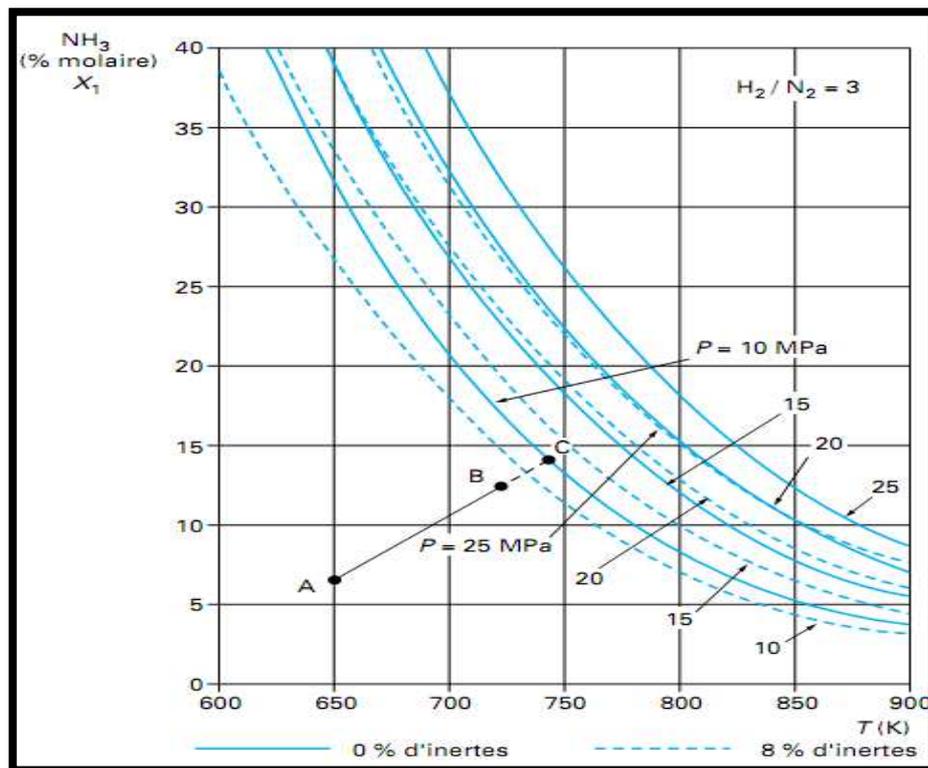
$T$  : température (en K),

$Z$  : facteur de compressibilité (sans dimension)

$K\phi$  : correction de non-idéalité, sans dimension (pratiquement indépendante de la composition).

**Tableau III.3** : Valeurs de  $K\phi$  et de  $Z$  en fonction de  $T$  et de  $P$

		$P = 8 \text{ MPa}$	$P = 15 \text{ MPa}$	$P = 25 \text{ MPa}$
$K\phi$	$T = 600 \text{ K}$	0,924	0,692	0,434
	$T = 800 \text{ K}$	0,980	0,935	0,860
$Z$	$T = 600 \text{ K}$	1,016	1,026	1,032
	$T = 800 \text{ K}$	1,023	1,043	1,077



**Figure III.1** : Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique

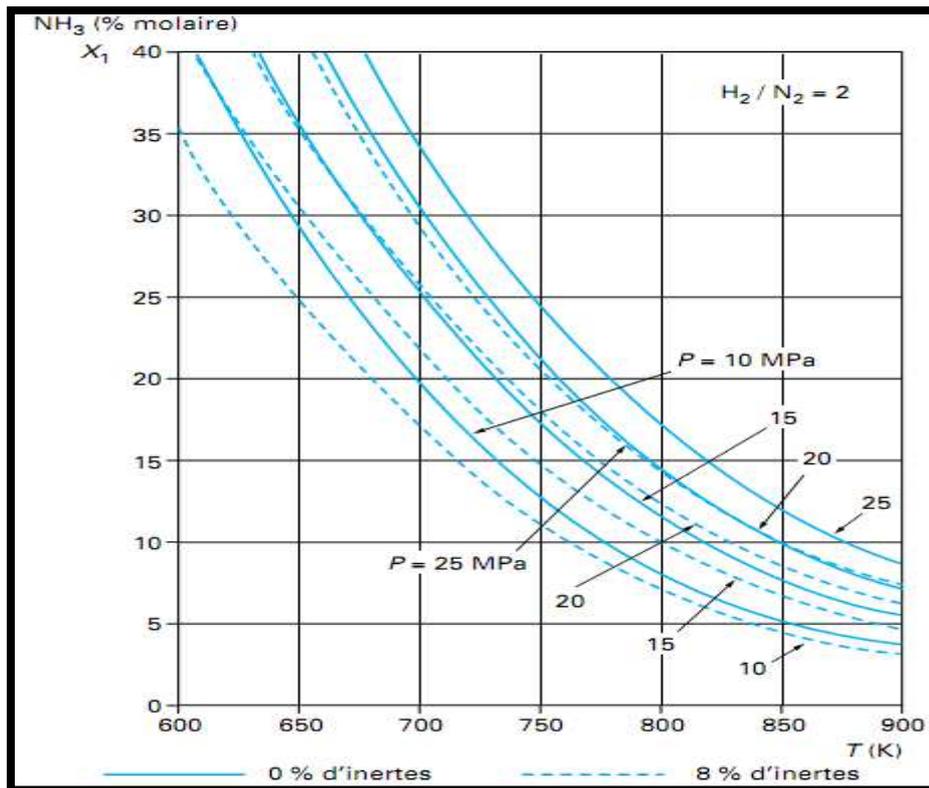


Figure III.2 : Courbes d'équilibre en excès d'azote

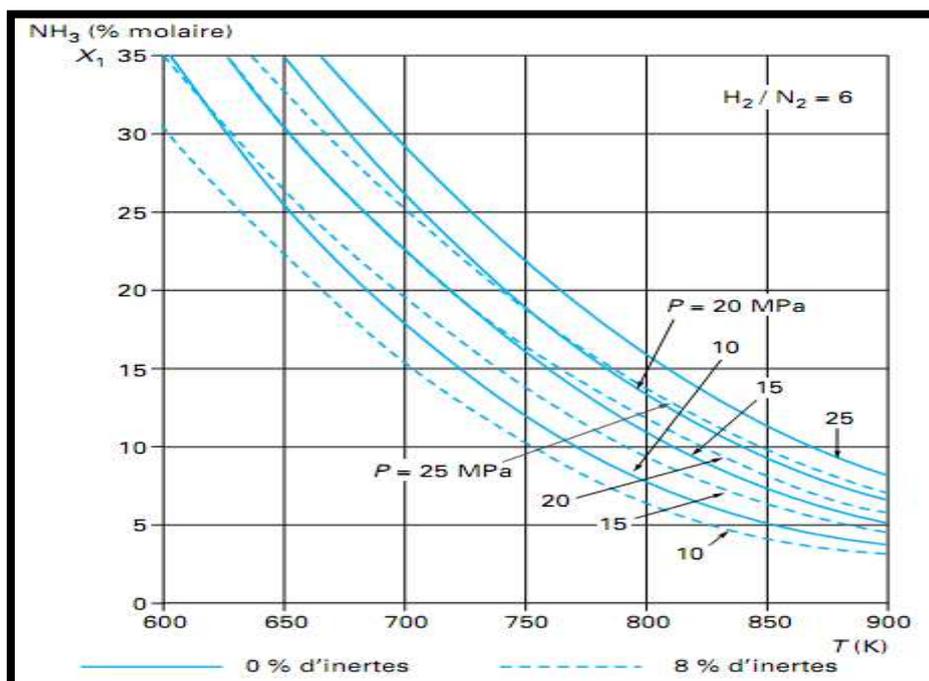


Figure III.3 : Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène

Les abaques des figures III.1 à III.3 présentent, par ailleurs, la variation de la teneur en ammoniac à l'équilibre en fonction de la température et de la pression, pour certaines compositions du mélange réactionnel, exprimées en rapport molaire hydrogène/azote. Ces abaques peuvent servir de base pour le suivi de l'évolution du mélange réactionnel dans le réacteur.

La droite AB (figure III.1) représente ainsi l'évolution de la température et de la composition dans un réacteur adiabatique alimenté aux conditions A et aboutissant aux conditions B en sortie. La courbe d'équilibre indique la teneur en ammoniac maximale à la sortie du réacteur si l'équilibre chimique était atteint (volume de catalyseur infini), par exemple au point C à 10 MPa avec 0 % de gaz inertes.

## III.2. Cinétique de la réaction chimique

La réaction spontanée entre l'hydrogène et l'azote pour former de l'ammoniac étant lente dans toutes les conditions de température et de pression, il serait impossible d'obtenir des taux de conversion satisfaisants, même loin des conditions d'équilibre étudiées précédemment. Un catalyseur à base de fer est, par conséquent, indispensable.

### III.2.1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhev modifiée)

Les nombreuses études menées sur le mécanisme moléculaire de la réaction catalytique ont permis de le clarifier et de le quantifier. Il s'agit en effet d'une adsorption chimique dissociative de l'azote sur les sites actifs, qui permet d'initier une réaction en chaîne aboutissant à la formation de l'ammoniac. La surface catalytique est de type hétérogène ; l'isotherme d'adsorption de Temkin est par conséquent à la base de la dérivation des équations de vitesse.

En supposant que  $\frac{y_2^{3(m-1)}}{y_1^{2(m-1)}} = 1$

$$\text{On a : } r_R = K \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} \left(\frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}}\right) \left[K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 X_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3}\right] \quad (\text{III.2})$$

$m = 0,5$  ; exposant constant

$k = 1,7698 * 10^{15} \exp(-20516/T)$  ; constante de vitesse (en  $\text{Kmol.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )

$r_R$ : vitesse de réaction (en  $\text{Kmol.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ )

$P_0$ : pression de référence : 0,1013 MPa,

$P$  : pression totale (en MPa).

$X_1$  : fraction molaire en  $\text{NH}_3$

$X_2$  : fraction molaire en  $\text{H}_2$

$X_3$  : fraction molaire en  $\text{N}_2$

### III.3. Caractéristiques des catalyseurs

#### III.3.1. Catalyseurs à base de fer

L'élément actif de tous les catalyseurs utilisés industriellement est la forme cristalline  $\alpha$  du fer, obtenue par réduction de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Des additifs à base d'oxydes d'autres métaux sont nécessaires pour assurer une stabilité thermique et mécanique suffisante.

Les qualités du catalyseur sont déterminées par les éléments suivants :

- Rapport  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  : il s'agit, en fait, du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  qui est de 0,5 pour la magnétite pure. Un surplus de  $\text{FeO}$  augmente la surface active après réduction, de sorte que le rapport optimal est situé entre 0,5 et 0,6, soit une teneur en  $\text{FeO}$  comprise entre 31 et 35 % en masse.
- Promoteurs : ils sont de deux types :
  - Les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2$  modifient la structure du catalyseur. Ainsi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminue le diamètre des pores et la dimension des cristaux de fer, et augmente par conséquent la stabilité thermique du catalyseur au détriment de son activité. La surface interne est maximale vers 3% en masse  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui compense partiellement la perte d'activité.
  - Les oxydes basiques  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  favorisent l'activité du catalyseur, mais le rendent plus fragile au vieillissement. Par ailleurs, ces additifs rendent le catalyseur sensible aux poisons tels que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ .

L'interaction des additifs est forte, de sorte que leur formulation représente un sujet d'étude considérable.

Il faut également tenir compte du fait que le catalyseur est produit par mélange et fusion, en atmosphère inerte, des oxydes de fer et des additifs. Après concassage produisant des grains irréguliers de taille comprise entre 1,5 et 20 mm environ, le catalyseur est chargé dans le réacteur puis réduit in situ par passage du gaz riche en hydrogène à une température convenable. La stabilité du catalyseur aux conditions de réduction est un autre élément pris en considération dans la formulation des compositions. L'opération de réduction étant longue, on peut pré réduire le catalyseur avant le remplissage du réacteur.

Dans l'intérêt de conduire la synthèse à pression relativement basse (8 à 10 MPa) et ainsi d'économiser l'énergie de compression, il est intéressant de travailler à température relativement basse pour trouver des conditions d'équilibre favorables à la formation d'ammoniac (figures III.1 à III.3). Il faut donc disposer de catalyseurs de forte activité. Ces catalyseurs, développés récemment, contiennent de l'oxyde de cobalt comme promoteur.

### III.3.2 Autre catalyseur

En 1985, les sociétés British petroleum et the M.W.Kellogg Co. ont annoncé avoir développé un nouveau catalyseur fondamentalement différent, à base de ruthénium sur support de graphite [10,11].

Ce catalyseur serait très actif à basse température, ce qui permet une synthèse à basse pression. Une unité industrielle a été mise en service dans les années 1990 au Canada, sur technologie M.W.Kellogg [9]

### III.4. Recherche des optimums de paramètres

#### III.4.1. Température optimale

L'équation de la ligne AB (figure III.1) se déduit de l'équation de vitesse de la manière suivante. L'équation de vitesse (III.2) peut s'écrire :

$$r_R = A \frac{X_2^{3m}}{X_2^{2m}} \left[ BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3} \right] \quad (\text{III.3})$$

Avec:

$$A = K \left( \frac{P}{P_0} \right)^{m-1} \quad \text{et} \quad B = K_p \left( \frac{P}{P_0} \right)^2$$

Le maximum de  $r_R$  à X et P constante s'obtient en annulant la dérivée de  $r_R$  par rapport à T

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_R}{\partial T} \Big|_{X,P} &= 0 \\ \left( \frac{\partial r_R}{\partial T} \right)_{X,P} &= \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[ BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3} \right] \frac{dA}{dT} + A \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} X_3 \frac{dB}{dT} = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

Or

$$A = K \left( \frac{P}{P_0} \right)^{m-1} = K_0 \left( \frac{P}{P_0} \right)^{m-1} \exp \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (\text{III.5})$$

E : l'énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

$K_0$  : constant de la vitesse à la température  $T_0$

Donc  $\frac{dA}{dT} = A \frac{E}{RT^2}$

De même

$$\frac{dB}{dT} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 \frac{dK_P}{dT} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{-\Delta H_R}{RT^2}$$

Donc  $\frac{dB}{dT} = -B \frac{\Delta K_P}{RT^2}$

$$\frac{\partial r_R}{\partial T} = A \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[ \left( BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3} \right) \frac{E}{RT^2} - BX_3 \frac{\Delta H_R}{RT^2} \right] = 0 \quad \text{(III.6)}$$

Par suite de quelque modification on peut écrire

$$K_P = \left( \frac{E}{E - \Delta H_R} \right) \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} \left( \frac{P}{P_0} \right)^2 \quad \text{(III.7)}$$

Pour déterminer la température optimale, on procède comme suit.

En fixant  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , on calcule le membre de droite de l'expression (III.7) avec :

$$E = 20516 \times R = 170,6 \text{ kJ/mol}$$

(D'après l'expression numérique de k en fonction de T déduite de l'équation de Temkin-Pyzhew).

$$k = 1,7698 \cdot 10^{15} \exp(-20516 / RT)$$

$$\Delta H_R = 2 \times 54 = 108 \text{ kJ/mol}$$

$$E / (E - \Delta H_R) = 2,725$$

On cherche la valeur de la température correspondant à la valeur de  $K_P$  ainsi fixée. On a intérêt à dresser un abaque de  $K_P$  en fonction de T pour faciliter la recherche. La température ainsi déterminée est la température optimale pour la concentration en  $\text{NH}_3$  considérée.

### III.4.2. Le rapport $\text{H}_2/\text{N}_2$ optimal

On peut, par ailleurs, rechercher le rapport optimal des teneurs en hydrogène et en azote, donnant la vitesse de réaction maximale à teneur en ammoniac et à température constantes.

En dérivant l'équation de vitesse par rapport à  $X_2$  et  $X_3$  (à  $X_1$  et T constants) et en posant la dérivée égale à zéro, il vient

$$\left( \frac{X_2}{X_3} \right)_{\text{opt}} = 3mB / [B - 3(1 - m)X_1^2 / X_2^4] \quad \text{(III.8)}$$

Avec  $m = 0,5$  à 1

On en déduit les valeurs extrêmes suivantes :

$$X_1 = 0 ; (X_2/X_3)_{\text{opt}} = 3 \text{ m} \approx 1,5 \text{ à } 2$$

$$X_1 \text{ à l'équilibre ; } (X_2/X_3)_{\text{opt}} = 3$$

Loin de l'équilibre, on a intérêt à avoir un excès d'azote :  $X_2/X_3 < 3$ . Les procédés basse pression font appel à ce moyen d'augmenter la vitesse de réaction pour limiter le volume de catalyseur. Une purge d'azote est alors indispensable pour maintenir le rapport hydrogène/azote à la valeur souhaitée.

### III.4.3 La pression optimale

L'équation de la ligne AB peut aussi s'écrire

$$B = 3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \frac{X_2}{X_3} \frac{E}{E - \Delta H_R} \quad (\text{III.9})$$

En insérant la valeur du rapport  $X_2/X_3$  de l'équation (III.8) et après transformation, on trouve :

$$B = 3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[ 1 + \frac{m\Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] \quad (\text{III.10})$$

En remplaçant B par son expression on peut trouver la pression optimale

$$K_p \left( \frac{P}{P_0} \right)^2 = 3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[ 1 + \frac{m\Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] \quad (\text{III.11})$$

$$\Rightarrow \left( \frac{P}{P_0} \right)_{\text{opt}} = \sqrt{3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[ 1 + \frac{m\Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] * \frac{1}{K_p}} \quad (\text{III.12})$$

Avec :

$$E = 20516 \times R = 170,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_R = 2 \times 54 = 108 \text{ kJ/mol}$$

$$E / (E - \Delta H_R) = 2,725$$

$$\text{Avec } m = 0,5 \text{ à } 1$$

$$R = 8,31 \text{ J/mol.K}$$

On peut donc calculer l'optimum de chacun de ces paramètres en fixant les autres à des valeurs que l'on souhaite :

### III.4.4. Optimisation de la cinétique de la réaction

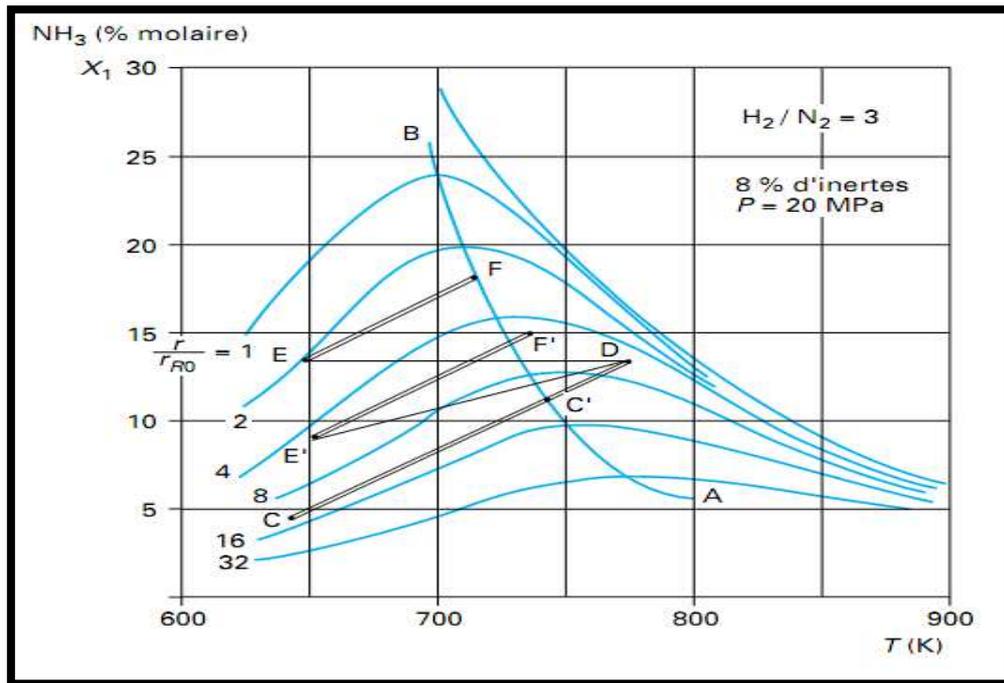


Figure III.4 : Courbes d'isovitesse

En partant d'une concentration en ammoniac à l'entrée du réacteur donnée (point A), la ligne AB représente le profil de température idéal pour faire évoluer le mélange réactionnel à la vitesse de réaction maximale pour toute concentration d'ammoniac le long du lit catalytique. En pratique, un tel trajet n'est pas possible car il supposerait un refroidissement continu pour transférer la chaleur de réaction et abaisser la température du mélange.

En partant d'une condition d'entrée au lit de catalyseur représentée par le point C ; on voit que la réaction exothermique fait évoluer le mélange vers une condition d'équilibre à teneur en ammoniac assez modeste, en raison de la forte montée en température dans le réacteur adiabatique. Pour augmenter la teneur en ammoniac en sortie de réacteur, un refroidissement intermédiaire DE et une deuxième section de réaction EF sont nécessaires.

### III.5. Les paramètres de marche du réacteur

Les paramètres opératoires du réacteur de synthèse d'ammoniac (105-D) sont les suivants :

#### III.5.1. Température

Le changement de température sur la réaction de synthèse d'ammoniac a deux effets car ils influent l'équilibre et la vitesse de la réaction en même temps ; en effet :

- Dans les conditions éloignées de l'équilibre, la hausse de température favorise la réaction de synthèse d'ammoniac en réduisant l'équilibre et par conséquent la conversion est élevée.
- A l'équilibre, la réaction est exothermique et la hausse de température réduit le taux de conversion.

Le rendement varie toujours directement avec la température lorsque la détérioration du catalyseur n'est pas prise en considération [12].

### **III.5.2. Pression**

Etant donné que la réaction de synthèse d'ammoniac entraîne une réduction en volume (décroissance dans le nombre de molécules), le pourcentage d'équilibre de l'ammoniac augmentera avec la pression. En même temps, la réaction est accélérée par une augmentation de pression. Donc la conversion s'améliorera avec une pression plus élevée [12].

### **III.5.3. Le rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

Le gaz de synthèse frais (recyclable non compris doit avoir un rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> égal à 3/1 (stœchiométrie de la réaction).

Toutefois il faut admettre que le rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dans le convertisseur d'ammoniac peut être autre que (3/1). Le pourcentage maximal de conversion s'obtient par un rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de (2,5/1) dans le convertisseur. Le rapport dans le gaz d'alimentation peut être légèrement modifié du rapport de (3/1) pour obtenir un rapport optimum dans l'alimentation combinée au convertisseur [4].

### **III.5.4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse**

La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse provient en général du gaz de recyclage. Cette teneur confirme même la réversibilité de la réaction. Elle est d'environ de 2 % en mole dans le gaz de synthèse [4].

### **III.5.5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse**

Les inertes dans le gaz de synthèse sont : le méthane, l'argon et quelque trace d'hélium. La purge continue de gaz est maintenue en boucle de synthèse.

Cette purge est pour contrôler la concentration du méthane et d'autres gaz inertes lesquels autrement s'accumuleraient dans le circuit de synthèse d'ammoniac, ce qui aurait pour résultat une conversion plus faible et une capacité de production réduite [4].

### III.5.6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse

Le débit de gaz de synthèse est le paramètre le plus important de tous. Un débit d'alimentation augmenté du gaz de synthèse produit à seul d'avantage d'ammoniac et a également les effets suivants sur les paramètres exposés ci-dessous :

- La pression du système sera augmentée
- Les températures des lits catalytiques seront augmentées
- La teneur en inertes sera modifiée
- Le rapport  $H_2/N_2$  peut être changé

Réciproquement une réduction du débit de l'alimentation du gaz de synthèse produira les effets inverses [4].

### III.5.7. La vitesse spatiale

Pour des vitesses plus élevées du gaz de procédé (vitesse spatiale plus élevée dans le convertisseur), la réaction de synthèse a moins de temps pour se faire, donc ne produit pas une concentration en ammoniac aussi élevée dans l'effluent du convertisseur qu'elle produit lorsque le gaz circule moins vite.

Toutefois, la réduction dans la production est bien moins que proportionnelle au pourcentage d'augmentation de la vitesse spatiale. Du fait que la plus grande partie du gaz passe par la zone de réaction, l'augmentation dans la production de l'ammoniac compense largement la tendance d'une production décroissante due à une réaction moins complète (résidence réduite). Donc pour des débits normaux ou faibles, une augmentation du débit de gaz au convertisseur (vitesse spatiale), les autres conditions étant inchangées augmentera la production [4].

### III.5.8. Le taux de conversion en ammoniac

Le taux de conversion en ammoniac est le rapport entre la teneur en ammoniac (la fraction molaire d'ammoniac) à la sortie du convertisseur par la teneur en ammoniac théoriquement possible (teneur en ammoniac de l'usine). La teneur en ammoniac pour les conditions de l'usine est de 12%. Donc lorsqu'on arrive à obtenir 12% en ammoniac à la sortie du convertisseur 105-D on peut conclure qu'on a un taux de conversion de 100% [8].

$$f_{NH_3} (\%) = \frac{\text{Teneur en ammoniac réelle}}{\text{Teneur en ammoniac de design}} = \frac{\text{Teneur en ammoniac enregistrée}}{12}$$

### III.5.9. Stabilité thermique du catalyseur

Le catalyseur utilisé est l'oxyde ferreux (FeO) un oxyde de fer très réactif. Mais même avec un gaz de synthèse pur, le catalyseur de synthèse d'ammoniac ne conserve pas indéfiniment leur activité. Certaines études indiquent que les températures inférieures à 550°C n'affectent pas le catalyseur alors que des températures très élevées (environ 700°C) le détériorent.

Ces études ont montré également que le catalyseur qui a été tant soit peu soumis à des températures excessives peut donner des signes de perte en activité quand ils sont mis à l'essai à environ 390°C, alors que l'activité à environ 495°C peut rester inchangée.

Toutefois il y a lieu de souligner le fait qu'il n'existe aucune limite de température bien définie au-dessous de laquelle le catalyseur reste indemne. Il est à prévoir une détérioration plus rapide du catalyseur agissant à des températures fixes mais à des pressions et vitesses spatiales plus élevées.

La détérioration du catalyseur se remarquera d'abord par son rendement réduit à des températures plus basses, des pressions plus élevées et à des débits de gaz plus élevés (qui sont pourtant des conditions favorisant la thermodynamique et la cinétique de la réaction).

Il a été constaté que plus l'activité du catalyseur diminue par rapport à sa valeur initiale, moins le catalyseur est sensible aux conditions plus sévères qui le détériorent encore d'avantage [8].

### Conclusion

La synthèse d'ammoniac est donc un processus industriel très complexe faisant appel à une technologie de pointe et à un savoir-faire immense. D'après les considérations thermodynamiques et l'étude de la cinétique de la réaction, les valeurs optimales du procédé ne s'obtiennent qu'après d'importants jeux de paramètres opératoires. La vitesse de la réaction décrite par Temkin dépend à la fois de la température, de la pression, de la teneur en inertes et en ammoniac dans le gaz de synthèse. L'opération dans son ensemble étant un processus exothermique, la température du catalyseur doit aussi faire l'objet d'un control permanent pour maintenir un taux de conversion optimal.

D'après nos études bibliographiques, un meilleur rendement de l'opération ne serait obtenu qu'en opérant à des températures basses, des pressions élevées appliquées à un gaz de synthèse contenant une teneur faible en inertes avec un rapport  $H_2/N_2$  proche de celui d'un mélange stœchiométrique.

Ce processus multi-paramètre sera l'objet de base pour la suite de ce travail.

CHAPITRE IV :  
MODÉLISATION ET  
SIMULATION DU RÉACTEUR  
DE SYNTHÈSE D'AMMONIAC  
- FERTIAL- ANNABA

---

M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

## **Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac**

### **- Fertial- Annaba**

#### **Introduction :**

Nous présentons dans ce chapitre une modélisation de réacteur à lit fixe adiabatique à partir des corrélations établies pour les transformations chimiques, les transferts thermiques et les modèles cinétiques et thermodynamiques.

Tout d'abord, le système de modélisation de réacteur est présenté avec le détail des équations basées sur l'écriture en régime permanent des bilans de matière et thermiques au sein du milieu réactionnel. Ensuite, le modèle est confronté à l'étude de l'usine afin de vérifier sa validité. Après la vérification de la validité du modèle on l'utilisera pour confronter les résultats de la simulation d'une journée type avec les données réelles.

#### **IV.1. Description du convertisseur d'ammoniac (105-D) –Fertial- Annaba**

Le procédé de fabrication d'ammoniac qui existe à l'unité d'ammoniac à FERTIAL-Annaba est un procédé américain "KELLOGG". Le réacteur de synthèse (convertisseur d'ammoniac 105-D) est schématisé sur (Figure IV.1).

Le réacteur de synthèse comprend une enveloppe à haute pression qui contient une section catalytique et un échangeur. La section catalytique qui comprend quatre lits séparés, supportés par des grilles recouvertes de toile métallique est une cuve cylindrique placée à l'intérieur de l'enveloppe à haute pression, laissant ainsi un espace annulaire entre l'enveloppe et la cuve.

L'injection de charge froide est prévue dans les espaces entre les lits de catalyseur.

Le lit supérieur contient le volume le plus faible de catalyseur pour limiter la montée de température avant le premier point d'injection de gaz de trempe. Au-dessus du lit supérieur est prévu un échangeur dans lequel la charge du réacteur est réchauffée avec l'effluent du dernier lit de catalyseur.

Le point normal d'entrée de la charge se situe au bas du réacteur. Le gaz s'écoule verticalement entre l'enveloppe sous pression et la paroi de la partie catalyseur. Il sert de moyen de refroidissement pour l'enveloppe et reçoit ainsi un certain réchauffage avant d'entrer dans l'échangeur au sommet du réacteur.

En présence du catalyseur de fer, une partie de l'hydrogène et de l'azote réagissant à une pression de 138 à 145 bars effective pour donner une teneur d'environ 12 % à la sortie du dernier lit [6].

#### IV.1.1. Dimensions du convertisseur 105-D

Les dimensions d'échangeur, du réacteur, des lits catalytiques et du catalyseur sont résumées dans les tableaux IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 :

##### a) Echangeur :

**Tableau IV.1:** Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C [6]

	<b>Tube</b>	<b>calandre</b>
Debit	286 647 Kg/h	191 573 Kg/h
Température d'entrée	480°C	144 °C
Température de sortie	290°C	427 °C
Pression de service	138,3 bars	143,7 bars
Nombre de passes	1	1
Fluide	Gaz de synthèse	Gaz de synthèse
Diamètre intérieur	= 1 118 mm	
Epaisseur	= 2 × 60 mm	
Hauteur	= 7 584 mm	

##### b) Réacteur :

**Tableau IV.2:** Dimensions du convertisseur 105-D [6]

<b>Fond intérieur</b>	
Diamètre extérieur	3 506 mm
Epaisseur	2 × 60 mm
Rayon	1 594 mm
Diamètre de l'entrée du réacteur	600 mm
Diamètre de la vidange	508 mm (intérieur)
Diamètre intérieur du réacteur	3 188 mm
Epaisseur	2×59 mm
Hauteur	7 584 mm
Tube central	Diamètre = 355, mm
Hauteur totale du réacteur	25 365 mm
Nature des métaux	Acier inox.

c) Les lits catalytiques :

**Tableau IV.3:** Hauteurs et volumes des lits catalytiques [6]

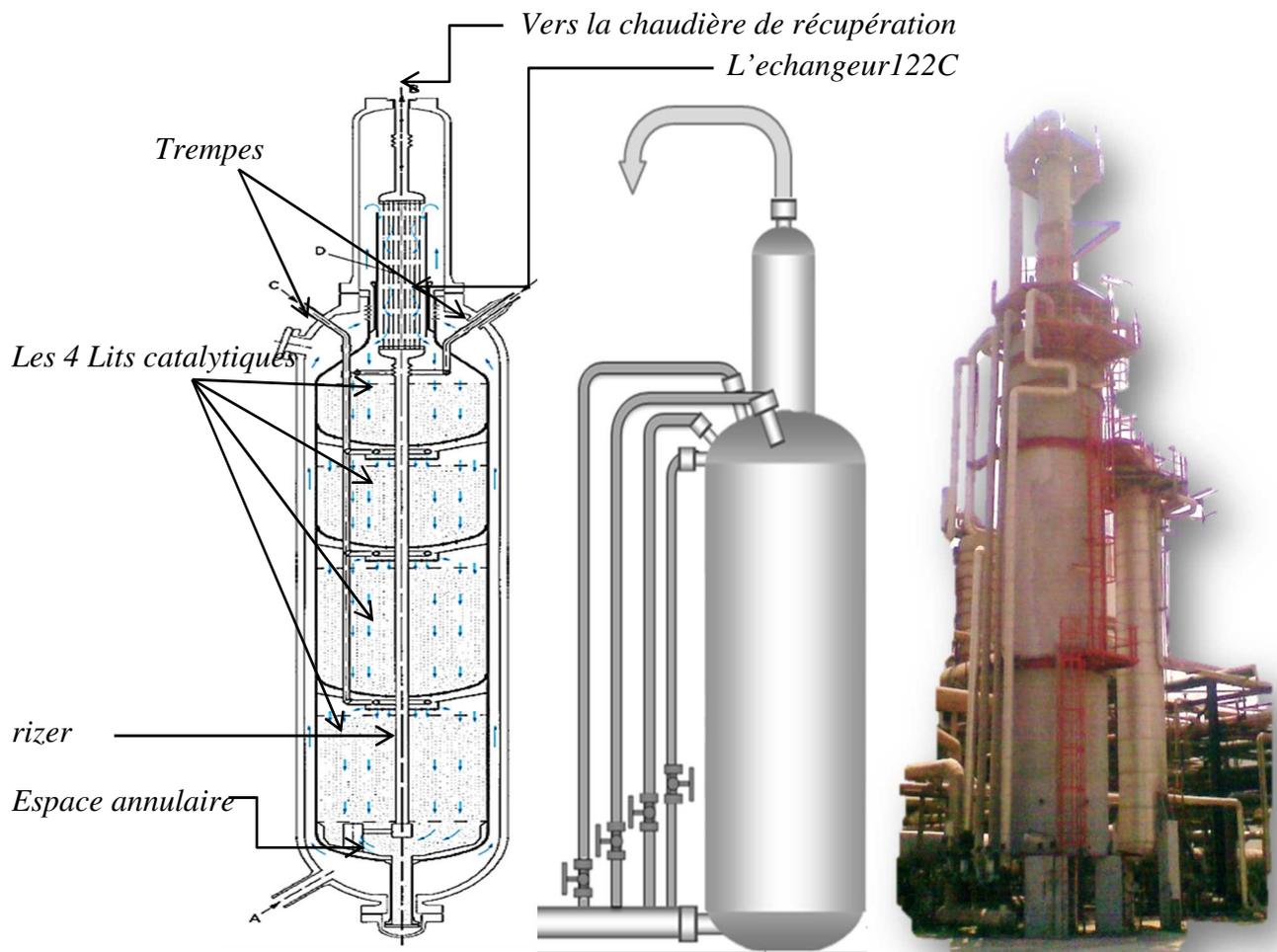
	Hauteur en mm	Distribution du catalyseur en m <sup>3</sup>
1 <sup>er</sup> lit	1 651	9,16
2 <sup>ème</sup> lit	2 057	11,94
3 <sup>ème</sup> lit	2 947	17,85
4 <sup>ème</sup> lit	3 759	25,25

d) Le catalyseur :

Type de catalyseur : le catalyseur C73 qui est l'oxyde de fer ; magnétite (Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

**Tableau IV.4:** Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur [6]

Caractéristiques physiques		
Type	C73-1-01	C73-2-01
Forme	Granules	Granules
Dimensions, mm	6 – 12	6 - 12
Densité, Kg/m <sup>3</sup>	2700 ± 150	2700 ± 150
Composition chimique (pourcent en poids)		
FeO	30 – 37	30 – 37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65 – 58	65 – 58
Fe libre	< 0,5	< 0,5
Fe total	67 – 69	67 – 69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 – 3, 0	3,0 – 4,0
K <sub>2</sub> O	0,5 – 0, 8	0,7 – 0,9
CaO	0,7 – 1, 2	1,0 – 1,3
SiO <sub>2</sub>	< 0,4	< 0,4
P	< 0,015	< 0,015
S	< 0,001	< 0,001
Cl	< 0,002	< 0,002
Fe <sup>++</sup> /Fe <sup>+++</sup>	0,45 – 0,65	0,45 – 0,65



**Figure IV.1:** Réacteur de synthèse d'ammoniac -FERTIAL-Annaba [6]

#### **IV.2. Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac - Ferial– Annaba**

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé [1].

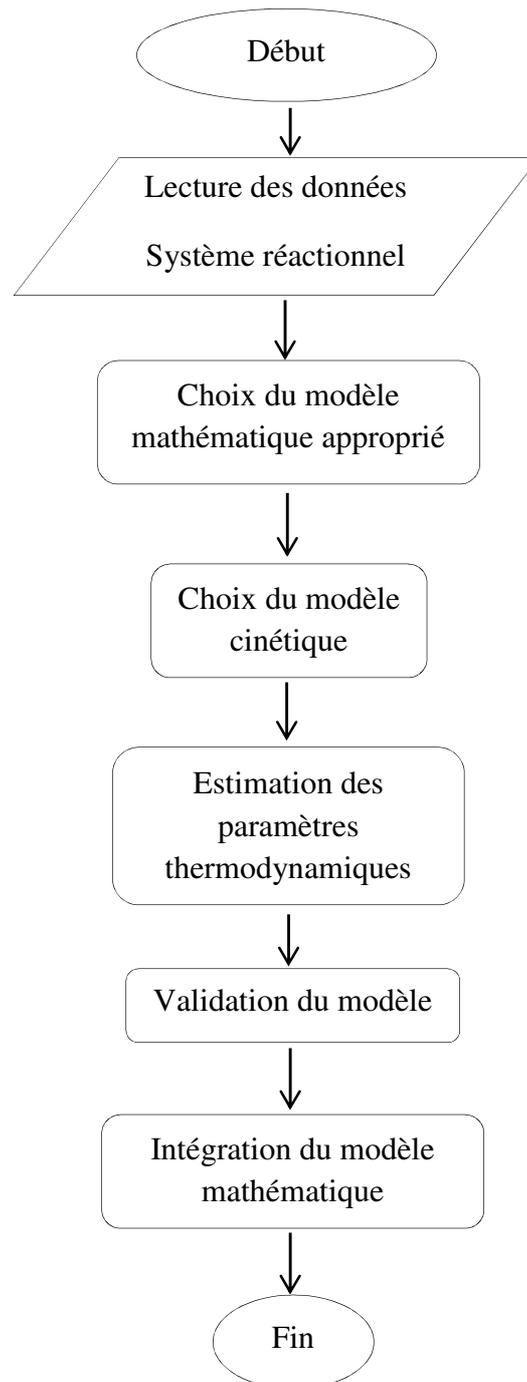
Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé.

L'étude d'un système à l'aide de la simulation se fait selon l'ordre suivant :

- 1- Formulation d'hypothèse de travail ;

- 2- Observation du système et recueil de données qualitatives et quantitatives ;
- 3- Mise au point d'un modèle formel ;
- 4- Réalisation des méthodes numériques à l'aide de l'ordinateur ;
- 5- Analyse des résultats [1].

Pour pouvoir simuler le réacteur de synthèse d'ammoniac il faut suivre les étapes montrées dans l'organigramme suivant :



**Figure IV.2 :** Les étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse d'ammoniac

## **IV.2.1. Développement du modèle**

### **IV.2.1.1. Hypothèses du modèle**

Les conditions suivantes ont été appliquées au convertisseur de synthèse d'ammoniac dans le développement de son modèle mathématique :

- La classification la plus acceptée des modèles de réacteur à lit fixe est celle où les modèles sont groupés en deux grandes catégories que sont les modèles pseudo-homogènes et les modèles hétérogènes [13].

Le modèle pseudo-homogène qui ne représente pas explicitement la présence d'un catalyseur peut être utilisé en modifiant la vitesse intrinsèque de la réaction, en la multipliant par un facteur d'efficacité. La relation empirique [14], qui concerne le facteur d'efficacité à tout point le long de la longueur du lit catalytique à la température et à la conversion à ce point précis est donc incorporée dans le modèle à développer.

- Le convertisseur fonctionne en régime permanent et l'écoulement à travers celui-ci est supposé être un écoulement piston qui signifie que la concentration varie sur la longueur (lit) du réacteur.
- Une dimension de coordonnées cartésiennes a été considérée le long de flux en masse. (Effets radiaux ne sont pas pris en compte).
- La densité du gaz est constante et les effets de la résistance à la pénétration dans le catalyseur, le gradient de température et la concentration de catalyseur à l'intérieur ont été incorporés dans l'équation de vitesse par un coefficient d'efficacité.
- Le lit est adiabatique et fonctionnant à l'état d'équilibre.

Sur la base de ces hypothèses un modèle pseudo-homogène à une dimension a été développé pour expliquer le comportement du système d'une manière simple en appliquant les principes de conservation de masse et d'énergie sur une section élémentaire (section différentielle) du convertisseur.

### **IV.2.1.2. Modèle cinétique**

Différents modèles cinétiques pour la synthèse d'ammoniac ont été proposés au cours des années. Ces modèles sont basés soit sur des considérations mécanistes ou sur des évaluations empiriques [15, 16, 17].

La cinétique de la synthèse de l'ammoniac sur divers catalyseurs ont également été signalés ; sur catalyseur de Ni-CeO<sub>2</sub> dopé et Ru/CeO<sub>2</sub> respectivement [18] et sur un catalyseur à base de ruthénium supporté sur du charbon actif [19] avec divers co-promoteurs. Ces études ont produit des expressions de vitesse pour la réaction de synthèse avec différentes complexités en fonction des conditions de fonctionnement.

Toutefois, l'expression de vitesse de Temkin-Pyzhev [20] est considérée et largement acceptée pour représenter avec précision la réaction de synthèse d'ammoniac sur les conditions larges et variées ; la forme modifiée de l'équation de Temkin- Pyzhew exprimée en terme des activités tel que développée par des travaux précédents [14] sera donc utilisée dans ce travail. L'expression de la vitesse de réaction est représentée comme suit :

$$R_{\text{NH}_3} = 2k \left[ K_a^2 a_{\text{N}_2} \left( \frac{a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - \left( \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (\text{IV.1})$$

Où  $k$  : la constante de vitesse pour la réaction inverse

$K_a$  : la constante d'équilibre

$a_i$  : l'activité du composant  $i$

$\alpha$  : une constante qui prend une valeur 0,5 à 0,75 [21].

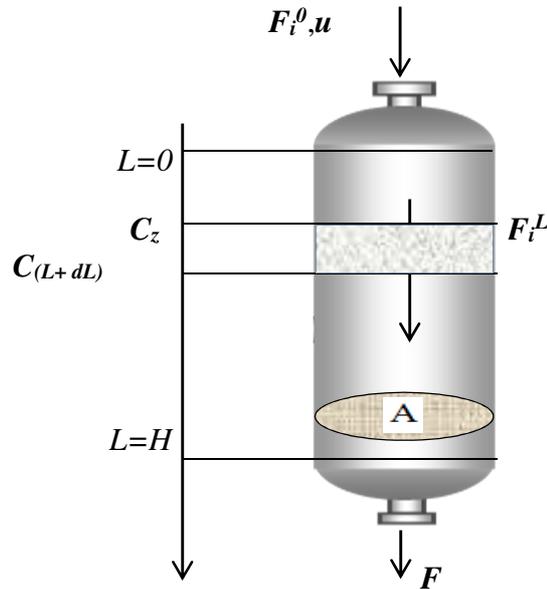
Les équations de la vitesse de réaction pour les corps réactionnels ont été déterminées en utilisant la stœchiométrie de la réaction  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  pour lier les vitesses individuelles de chaque élément comme suit:

$$-R_{\text{N}_2} = -\frac{1}{3} R_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} R_{\text{NH}_3} \quad (\text{IV.2})$$

#### IV.2.1.3. Les équations de conservation de masse et d'énergie

La modélisation du réacteur de synthèse d'ammoniac s'articule sur trois types d'équations ; il s'agit de l'équation de conservation de masse, de l'énergie et la perte de charge sur un volume élémentaire de lit.

### IV.2.1.3.1. Bilan matière



**Figure IV.3:** Bilan matière sur une tranche d'épaisseur  $dL$  du lit catalytique

On considère dans un premier temps que l'écoulement est de type piston, ce qui permet d'écrire pour un élément de volume de réacteur  $dV (=A*dL)$ , un bilan molaire pour un constituant  $i$  :

**L'accumulation = le flux d'entrée – le flux de sortie + la production**

Dans un régime permanent il n'y aura aucune accumulation comme le système a été considéré pour être dans un état stable :

$$AuC_{(z)} - AuC_{(z+\Delta z)} + (r_{NH_3}) \eta \Delta Z = 0 \quad (IV.3)$$

Divisant l'équation par  $A\Delta z$  et  $\Delta z \rightarrow 0$  on obtient :

$$u \frac{dc}{dL} + (-r_{NH_3}) \eta = 0 \quad (IV.4)$$

Comme au-dessous on introduit le débit molaire de l'ammoniac ( $F_{NH_3} = C.Q = C.A.u$ ) montré par  $z$  donc l'équation V.4 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dF_{NH_3}}{dz} = A\eta r_{NH_3} \quad (IV.5)$$

$F_{NH_3}$  : représente le débit molaire de l'ammoniac dans la charge à une hauteur  $L$  du lit catalytique.

$$u \frac{dC_i}{dL} = \eta R_i \quad (IV.6)$$

Cette équation peut être écrite par rapport au réactif limitant (azote) en tant que:

$$u \frac{dC_{N_2}}{dL} = \eta R_{N_2} \quad (IV.7)$$

Avec  $u$  : la vitesse du gaz (m/s)

$A$  : la section de passage de gaz de synthèse (m<sup>2</sup>)

$C_{N_2}$  : la concentration de l'azote à la sortie (mole / m<sup>3</sup>)

$L$  = longueur du lit (réacteur) (m)

$\Delta L$ : l'épaisseur d'une tranche de lit catalytique

$\eta$  : facteur d'efficacité

$r_{NH_3}$  : la vitesse de réaction par rapport à l'ammoniac.

Exprimant l'équation (V.3) en termes de conversion d'azote ( $X$ ) et débit initial d'azote  $F_{N_2,0}$  (mole / h) comme suit:

$$\frac{dX}{dL} = - \eta \frac{(R_{N_2})A}{F_{N_2,0}} \quad (IV.8)$$

L'équation V.5 peut être exprimée en termes de la vitesse de réaction par rapport à l'ammoniac en utilisant la relation dans l'équation V.2 pour donner :

$$\frac{dX}{dL} = \eta \frac{(R_{NH_3})A}{2F_{N_2,0}} \quad (IV.9)$$

#### IV.2.1.3.1.1 Bilan matière sur les points des trempes

Après chaque quenche et à l'entrée de chaque lit catalytique il faut calculer :  $F^{\circ}_{NH_3}$  ,  
 $F^{\circ}_{N_2}$  ,  $F^{\circ}_{H_2}$  ,  $F^{\circ}_{CH_4}$  ,  $F^{\circ}_{Ar}$  ,  $F^{\circ}_{He}$

Avec :

$F^{\circ}_{NH_3}$  : Le débit molaire initial de l'ammoniac après la trempe

$F^{\circ}_{N_2}$  : Le débit molaire initial de nitrogène après la trempe

$F^{\circ}_{H_2}$  : Le débit molaire initial de l'hydrogène après la trempe

$F^{\circ}_{CH_4}$  : Le débit molaire de méthane après la trempe

$F^{\circ}_{Ar}$  : Le débit molaire de l'argon après la trempe

$F^{\circ}_{He}$  : Le débit molaire de l'hélium après la trempe

$F^{\circ}$  : Le débit molaire initial total après la trempe

$F^{\circ}_i$  : Le débit molaire initial de constituant  $i$  après la trempe

### Méthode de calcul des différents débits molaires initiaux

A l'entrée du lit catalytique par exemple :

$$F_i^0 = F_i + F_{ij} \quad (IV.10)$$

$F_{ij}$  : Le débit molaire de constituant i dans la quenche j.

$$F_{ij} = F_j \times x_i^0 \quad (IV.11)$$

$J = 0$  pour le by pass

$F_j$  : Le débit molaire de la quenche numéro j (j=0 ; 1 ; 2 ; 3)

$x_i^0$  : La fraction molaire de constituant i dans la quenche ou dans l'alimentation principale

$F_i$  : Le débit molaire de la constituant i dans l'alimentation principal (sortant du lit catalytique précédant pour la 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> quenche)

$$F_i = F \times x_i \quad (IV.12)$$

$F$  : Le débit molaire de l'alimentation principale (débit molaire sortant du lit catalytique pour le calcul du débit de mélange entrant au lit catalytique suivant)

$x_i$  : La fraction molaire de constituant i dans l'alimentation principale (sortant du lit catalytique précédant pour le 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> lit)

#### IV.2.1.3.1.2 Détermination des fractions molaires des différents constituants

L'ammoniac produit ( $F_1^L$ ) dans l'élément différentiel  $dv = Adl$  du lit catalytique est donnée par l'intégration numérique de l'équation différentielle (IV.5).

Les débits molaires des autres constituants dans chaque hauteur du lit catalytique sont calculés par les relations présentées dans le tableau IV.3

**Tableau IV.5** : les débits molaires des constituants dans chaque point du lit catalytique

	2NH <sub>3</sub>	↔	3H <sub>2</sub>	+	N <sub>2</sub>
L=0	$F_1^0$		$F_2^0$		$F_3^0$
L=L <sub>1</sub>	$F_1^Z = F_1^0(1 + 2X)$		$F_2^Z = F_2^0 - 3F_1^0X$		$F_3^0 = F_3^0 - F_1^0X$

Avec X : le taux de conversion de l'ammoniac.

$$X = \frac{F_1^L}{2F_1^0} - \frac{1}{2} \quad (IV.13)$$

$F_4^L$  : Le débit molaire des inertes à chaque hauteur de lit (constante à travers tout le lit catalytique)

$$\text{Soit } F_4^L = F_4^0 = F_{CH_4}^0 + F_{He}^0 + F_{Ar}^0 \quad (\text{IV.14})$$

$F_1^0, F_1^L$  : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour l'ammoniac

$F_2^0, F_2^L$  : Le débit molaire initial et à chaque hauteur du lit pour l'hydrogène

$F_3^0, F_3^L$  : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour l'azote

$F_4^0, F_4^L$  : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour les inertes

$$F^L = \sum_{i=1}^4 F_i^L \quad (\text{IV.15})$$

$F^L$  : Le débit molaire total à chaque hauteur du lit catalytique

$F_i^L$  : Le débit molaire du constituant  $i$  à chaque hauteur du lit catalytique

$$\text{Et } x_4^L = x_{He}^L + x_{Ar}^L + x_{CH_4}^L \quad (\text{IV.16})$$

$x_4^L$  : La fraction molaire des inertes à chaque hauteur du lit catalytique

$x_1^L$  : La fraction molaire de l'ammoniac à chaque hauteur du lit catalytique

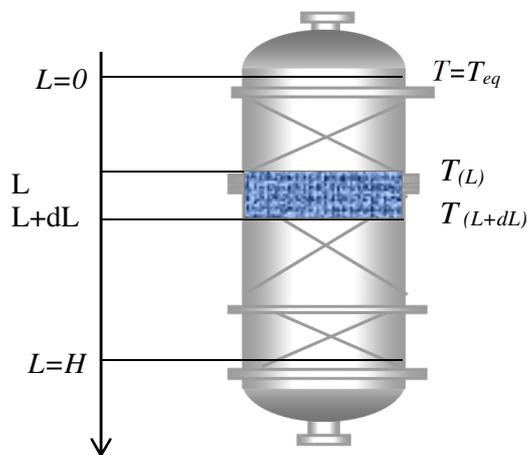
$x_2^L$  : La fraction molaire de l'hydrogène à chaque hauteur du lit catalytique

$x_3^L$  : La fraction molaire de l'azote à chaque hauteur du lit catalytique

$$\text{Avec } x_i^L = \frac{F_i^L}{F^L} \quad (\text{IV.17})$$

#### IV.2.1.3.2. Bilan énergétique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Les termes d'échange sont nuls :  $Q = 0$ . Il en résulte que la chaleur absorbée ou dégagée par la réaction de synthèse est prise ou cédée au milieu réactionnel lui-même.



**Figure IV.4** : Bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur  $dL$  du lit catalytique

On considère dans un premier temps que l'écoulement est de type piston, ce qui permet d'écrire pour un élément de volume de réacteur  $dV (=A*dL)$ , un bilan énergétique pour un constituant  $i$  :

**L'accumulation = l'énergie d'entrée – l'énergie de sortie + l'énergie de la réaction**

Dans l'état stable (régime permanent) l'accumulation est nulle.

$$A\{\rho_{molaire}uCpT_{(L)} - \rho_{molaire}uCpT_{(L+\Delta l)}\} + A\Delta z (-\Delta H_r)r_{NH_3}\eta = 0$$

Divisant les deux côtés de l'équation par  $A\Delta z$  et  $\Delta z \rightarrow 0$  on obtient

$$-\rho_{molaire}uCp\frac{dT}{dL} + (-\Delta H_r)r_{NH_3}\eta = 0$$

$$\frac{dT}{dL} = \frac{(-\Delta H_r)r_{NH_3}\eta}{\rho_{molaire}uC_p} \quad (IV.18)$$

Où

- $(-\Delta H_r)$  : Chaleur de réaction (KJ / kmol)
- $T$  : grandeur de la température dans le réacteur (K)
- $C_p$  : capacité thermique spécifique du mélange de gaz (kJ / kmol.K)
- $\rho_{molaire}$  : la masse volumique du gaz

#### IV.2.1.3.2.1 Bilan énergétique à l'entrée de chaque trempe

Au niveau de chaque trempe la chaleur cédée par le mélange réactionnelle sortant du lit catalytique égale à la chaleur reçue par le débit de trempe froid entrant :

$$Q_{cédées} = Q_{reçue}$$

Donc :  $F_i^0, T_{eq} = F_{ij}, T_j, C_{p_{ij}}$

$$\sum_{i=1}^6 F_{ij} \times C_{p_{ij}} \times (T_{eq} - T_j) = \sum_{i=1}^6 F_i \times C_{p_j} \times (T - T_{eq}) \quad (IV.19)$$

$$T_{eq} = \frac{\sum_{i=1}^6 F_i \times C_{p_j} \times T + \sum_{i=1}^6 F_{ij} \times C_{p_{ij}} \times T_j}{\sum_{i=1}^6 F_{ij} \times C_{p_{ij}} + \sum_{i=1}^6 F_i \times C_{p_j}} \quad (IV.20)$$

Avec

$C_{p_i}$  : La chaleur spécifique du constituant  $i$  dans le mélange réactionnel avant de se mélanger avec la trempe

$T$  : La température du mélange réactionnel avant de se mélanger avec la trempe (juste à la sortie du lit catalytique)

$T_{eq}$  : La température du mélange gazeux après le quench juste à l'entrée du lit suivant

T<sub>j</sub> : La température de la trempe j

C<sub>Pij</sub> : Les chaleurs spécifique du constituant i dans la quench j

### IV.2.1.3.3. La perte de charge

Pour calculer la perte de charge à l'intérieur des lits, l'équation d'ERGUN a été appliquée. Cette relation pour un courant monodimensionnel est comme au-dessous

$$\frac{\Delta p}{L} = 151.2 \frac{\mu}{d^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} u + 1.8 \frac{\rho}{d} \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} u^2 \quad (\text{IV.21})$$

Avec :

- Δp est la perte de charge
- L l'épaisseur du lit
- ε sa porosité
- d diamètre équivalent pour les particules
- ρ la masse volumique du fluide
- μ la viscosité dynamique
- u la vitesse du fluide

Cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{dp}{dL} = -f \times \frac{\rho u^2}{d} \quad (\text{IV.22})$$

f : est le facteur de frottement (ou coefficient de friction) qui est calculé à partir de corrélation ; ce dernier peut se mettre sous la forme suivante :

$$f = \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \times \left( a + \frac{b(1-\epsilon)}{Re} \right) \quad (\text{IV.23})$$

les coefficients a et b dependent du regime d'écoulement

si  $\frac{Re}{1-\epsilon} < 500 \Leftrightarrow a=1,75$  et  $b=150$  Ergun(1952)

et si  $1000 < \frac{Re}{1-\epsilon} < 5000 \Leftrightarrow a=1,24$  et  $b=368$  Handley et heggs(1968)

D'après la valeur de  $\frac{Re}{1-\epsilon}$  obtenue(eniron 5000) on va prendre les coefficients de Handley et Heggs pour faire le calcul de f .

$$\text{Avec } Re = \frac{dp \times u \times \rho}{\mu} \quad (\text{IV.24})$$

- $\mu$  est la viscosité du mélange =  $3,06 \times 10^{-5}$  NS/m<sup>2</sup>
- Re le nombre de Reynolds
- $d_p$  le diamètre moyen des particules du catalyseur on prend 0,01m
- $\epsilon$  la porosité du lit catalytique = 0,21

#### IV.2.1.4. Matériaux et méthodes

##### a) Le calcul de la section de passage de gaz de synthèse –A-

A = la section à l'intérieur du réacteur – la section du rizer

$$A = \frac{\pi D_i^2 - \pi D_{\text{rizer}}^2}{4} \quad (\text{IV.25})$$

$$\text{AN: } A = \frac{\pi(3,070^2 - 0,3556^2)}{4} = 7,299 \text{ m}^2$$

##### b) L'activité :

Les activités des composants de l'équation de la vitesse de réaction de synthèse ont été exprimées en termes de fugacité que [1]:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{IV.26})$$

Où :

$f_i^0$  : Fugacité de référence. Pris à 1 atm

La fugacité du composant i ( $f_i$ ) peut être déterminée à partir de l'expression du coefficient adimensionnel de fugacité :

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i} \quad (\text{IV.27})$$

$$f_i = \phi_i \cdot P_i \quad (\text{IV.28})$$

Les pressions partielles des composants ont été converties en fractions molaires en utilisant l'expression suivante :

$$P_i = Y_i \cdot P_T = \left( \frac{N_i}{\sum N_i} \right) P_T \quad (\text{IV.29})$$

En remplaçant ceux-ci, les activités des composants peuvent être exprimées comme suit :

$$a_i = \phi_i Y_i P_T \quad (\text{IV.30})$$

$\phi_i$  : Le coefficient d'activité.

$P_T$  : La pression totale.

$Y_i$  : Fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel

### c) Calcul de la masse volumique de la charge

On a la loi des gaz parfaits :  $P.V = n.R.T$  avec  $n = \frac{m}{M}$

$$\text{On considère } \rho_{molaire} = \frac{P}{RT} \quad (\text{IV.31})$$

- $\rho_{molaire}$  : la masse volumique du gaz à chaque hauteur du lit z en  $\text{Kmol/m}^3$
- P : la pression dans le réacteur en bar
- T : la température du gaz en K
- M : la masse molaire du gaz en  $\text{Kg/mol}$
- m : la masse du gaz en Kg
- V : le volume du gaz en  $\text{m}^3$
- R : la constante des gaz parfaits en  $\text{m}^3 \cdot \text{bar/mol} \cdot \text{K}$

$$\text{Débit volumique} = \frac{\text{débit molaire}}{\rho_{molaire}} = \frac{F^L}{\rho_{molaire}} \quad (\text{IV.32})$$

$$\text{La masse molaire du mélange réactionnelle : } M = \sum_{i=1}^6 x_i^L \times M_i \quad (\text{IV.33})$$

$$\text{Débit du mélange : } \rho = \rho_{molaire} \times M \quad (\text{IV.34})$$

### d) Calcul de la vitesse du gaz

La vitesse à chaque longueur L du lit catalytique est calculée par la formule suivante :

$$u = \frac{\text{débit volumique}}{\text{la section de passage (A)}} \quad (\text{en m/s}) \quad (\text{IV.35})$$

### e) Equation du modèle qu'on va utiliser pour la simulation

$$\frac{dF_{NH_3}}{dl} = A\eta r_{NH_3}$$

$$\frac{dT}{dL} = \frac{(-\Delta H_r)r_{NH_3}\eta}{\rho_{molaire}u C_P}$$

$$\frac{dp}{dL} = -f \times \frac{\rho u^2}{dp}$$

#### IV.2.1.5. Détermination des paramètres

Pour résoudre les équations du modèle développé, il est nécessaire de déterminer certaines constantes et paramètres. Ceux-ci ont été déterminés comme suit:

##### a) Coefficient de fugacité d'un composant

Les coefficients de fugacité de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), l'azote (N<sub>2</sub>) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ont été déterminés en utilisant les expressions suivantes [14] :

$$\phi_{H_2} = \exp \left[ \frac{P e^{(-3,8402T^{0,125}+0,541)} - P^2 e^{(-0,1263 T^{0,5}-15,98)}}{300(e^{(-0,011907 T-5,941)})(e^{\frac{P}{300}} - 1)} \right] \quad (IV.36)$$

$$\phi_{N_2} = 0,93431737 + 0,2028538 \times 10^{-3}T + 0,295896 \times 10^{-3}P - 0,270727 \times 10^{-6}T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6}P^2 \quad (IV.37)$$

$$\phi_{NH_3} = 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2}T - 0,4487672 \times 10^{-3}P - 0,1142945 \times 10^{-5}T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6}P^2 \quad (IV.38)$$

##### b) Constante de vitesse de la réaction inverse

La constante de vitesse de la réaction inverse a été obtenue en utilisant la relation d'Arrhenius avec des valeurs de K<sub>0</sub>, R et E pour la réaction de synthèse [21] :

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (IV.39)$$

Où:

K<sub>0</sub> : coefficient d'Arrhenius; (8,849. 10<sup>14</sup>)

E : l'énergie d'activation qui varie avec la température. Sa valeur moyenne est 40765 Kcal / kmol.

T : la température en K

R : constante universelle des gaz (8.314 J / mol.K).

### c) Constante d'équilibre $K_a$

La constante d'équilibre a été obtenue en utilisant l'expression suivante [21]:

$$K_a = \exp(-2,69112 \log T - 5,519265 \times 10^{-5} T + 1,848863 \times 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899) \quad (\text{IV.40})$$

### d) Facteur d'efficacité ( $\eta$ )

Pour calculer le réacteur catalytique de la synthèse d'ammoniac à l'échelle industrielle en utilisant une cinétique établie au laboratoire sur une poudre fine du même type de catalyseur, il est nécessaire d'introduire des corrections à cette cinétique pour tenir compte des phénomènes de diffusion, des effets de température, la densité à l'intérieur du catalyseur et enfin la différence entre ces paramètres avec ceux de la surface du catalyseur. Pour quantifier ces phénomènes, un facteur d'efficacité  $\eta$  est calculé par l'équation donnée par la formule suivante [14] :

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 X + b_3 T^2 + b_4 X^2 + b_5 T^3 + b_6 X^3 \quad (\text{IV.41})$$

L'équation précitée dépend de la température et de pourcentage de la conversion d'azote (X). Les coefficients de cette équation pour trois pressions différentes ont été représentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.6:** Les coefficients d'équation de facteur d'efficacité en fonction de la pression [14]

Pression (bar)	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3 \times 10^{-4}$	$b_4$	$b_5 \times 10^{-8}$	$b_6$
<b>150</b>	-17,539096	0,07697849	6,900548	-1,082790	-26,42469	4,927648	38,937
<b>225</b>	-8,2125534	0,03774149	6,190112	-5,354571	-20,86963	2,379142	27,880
<b>300</b>	-4,6757259	0,02354872	4,687353	-3,463308	-11,28031	1,540881	10,460

La pression à laquelle on travail est comprise entre 140 et 150 bar donc on peut prendre les coefficients qui correspond à 150 bar.

e) **La capacité thermique spécifique**

➤ **Capacité thermique spécifique du mélange**

La capacité de chaleur spécifique du mélange gazeux a été obtenue en utilisant l'équation suivante [22] :

$$C_{P_{\text{mix}}} = \sum_{i=1}^n Y_i C_{P_i} \quad (\text{IV.42})$$

Où :

$Y_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$ ,

$C_{P_i}$  : Capacité thermique spécifique de composant  $i$

➤ **Capacité thermique spécifique des réactifs/produits**

Les capacités thermiques des réactifs gazeux ont été obtenues avec l'expression suivante [23]:

$$C_{P_i} = 4,1884 (a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) \quad (\text{IV.43})$$

Où

$a_i, b_i, c_i$  et  $d_i$  : Des constantes des polynômes des  $C_{P_i}$ . Elles sont données dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7:** Coefficients de polynôme de  $C_p$  des constituants de l'alimentation [23]

Constituant $i$	$a_i$	$b_i \times 10^{-2}$	$c_i \times 10^{-5}$	$d_i \times 10^{-9}$
<b>H<sub>2</sub></b>	6,952	-0,04567	0,095663	-0,2079
<b>N<sub>2</sub></b>	6,903	-0,03753	0,193	-0,6861
<b>CH<sub>4</sub></b>	4,75	1,2	0,303	-2,63
<b>CH<sub>3</sub></b>	6,58460	0,61251	0,23663	-1,59810
<b>Argon</b>	4,9675			
<b>He</b>	4,97848			

### f) Chaleur de la réaction

L'équation développée pour calculer la chaleur de la réaction est la suivante [22] :

$$\Delta_{H_r} = 4,184 \left( - \left( 0,54526 + \left( \frac{846,609}{T} \right) + \left( 459,734 \frac{10^6}{T^3} \right) \right) P - 5,34685T - 0,2525 \cdot 10^{-3} T^2 + 1069197 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157,09 \right) \quad (\text{IV.45})$$

Avec :        T en K  
                   P en bar

### g) Détermination des propriétés de l'alimentation et des conditions opératoires

La composition de l'alimentation et les propriétés de chaque lit catalytique du réacteur d'ammoniac d'Annaba sont donnés dans les tableaux IV.8 et IV.9.

**Tableau IV.8:** Composition de l'alimentation [6]

Composition de l'alimentation (% mole)					Débit d'alimentation		
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	Ar	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Alimentation (kg/hr)	N <sub>2</sub> (kmol/hr)
63,35	21,00	10,05	2,05	3,10	3/1	238983	4273

**Tableau IV.9 :** Propriétés des lits catalytiques de convertisseur d'ammoniac [6]

	Lit N°1	Lit N°2	Lit N°3	Lit N°4
<b>Température d'entrée (°C)</b>	411	472	471	486
<b>Volume (m<sup>3</sup>)</b>	9.16	11.94	17.85	25.25
<b>Diamètre du réacteur</b>	3 m (3000mm)			
<b>Pression du réacteur</b>	143.7 bar			

## IV.2.2. Les résultats du programme

### ➤ L'alimentation principale

Tableau IV.10 : Débit et composition à l'entrée du 1 <sup>er</sup> lit catalytique				
Constituants	$x_i$	$M_i(\text{g/mol})$	$x_i \times M_i$	$F(\text{Kmol/s})$
H <sub>2</sub>	0,6335	02,016	1,277136	3,580892529
N <sub>2</sub>	0,2100	28,013	5,882730	1,187036197
CH <sub>4</sub>	0,1005	16,042	1,6123114	0,568081609
NH <sub>3</sub>	0,0205	17,030	0,349115	0,115877343
Ar	0,0310	04,040	0,125240	0,175229153
He	0,0042	39,940	0,167748	0,023740724
masse molaire			9,41428045	g/mol
Débit massique			191573	Kg/h
F			5,652553321	Kmol/s

$$F = \frac{\text{débit massique}}{\text{masse molaire}}$$

$$\text{La masse molaire} = M_{\text{alimentation}} = \sum_{i=1}^6 M_i \times x_i \quad (\text{IV.46})$$

$$M_{\text{alimentation}} = 9,41428 \text{ g/mol}$$

$$\text{Débit d'alimentation du réacteur} = 191573 \text{ Kg/h}$$

$$F = \frac{191573}{9,41428 \times 10^{-3} \times 3600} = 5,65255 \text{ Kmol/s}$$

### ➤ Le by passe :

Pour le cas l'usine, la vanne de by passe est ouvert à 0% (fermée) donc il n'y a aucun bilan matière au niveau de cette zone

➤ **Les débits molaires des quenches**

Au cas modèle les vannes de trempe sont ouvertes à 100% donc les débits sont égaux aux débits totaux des conduites et ses valeurs sont calculés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.11** : débits des composés dans les quenches

	1 <sup>er</sup> quanche	2 <sup>e</sup> quanche	3 <sup>e</sup> quanche
Longueur du lit L	3,708	6,655	10,414
Débit massique (Kg/h)	<b>41996</b>	<b>35956</b>	<b>18122</b>
Débit $F_{N_2}$ (Kmol/s)	0,2602182	0,2227927	0,1122886
Débit $F_{H_2}$ (Kmol/s)	0,7849914	0,6720914	0,3387374
Débit $F_{CH_4}$ (Kmol/s)	0,1245329	0,1066222	0,0537381
Débit $F_{NH_3}$ (Kmol/s)	0,0254022	0,0217488	0,0109615
Débit $F_{Ar}$ (Kmol/s)	0,0384131	0,0328884	0,0165759
Débit $F_{He}$ (Kmol/s)	0,0052044	0,0044559	0,0022458
Débit de la réaction $F_r$ (Kmol/s)	<b>1,2391341</b>	<b>1,0609178</b>	<b>0,5347077</b>

Les températures des trempes : 417 K (sont égales).

La température juste à l'entrée du 1<sup>er</sup> lit catalytique : 673 K.

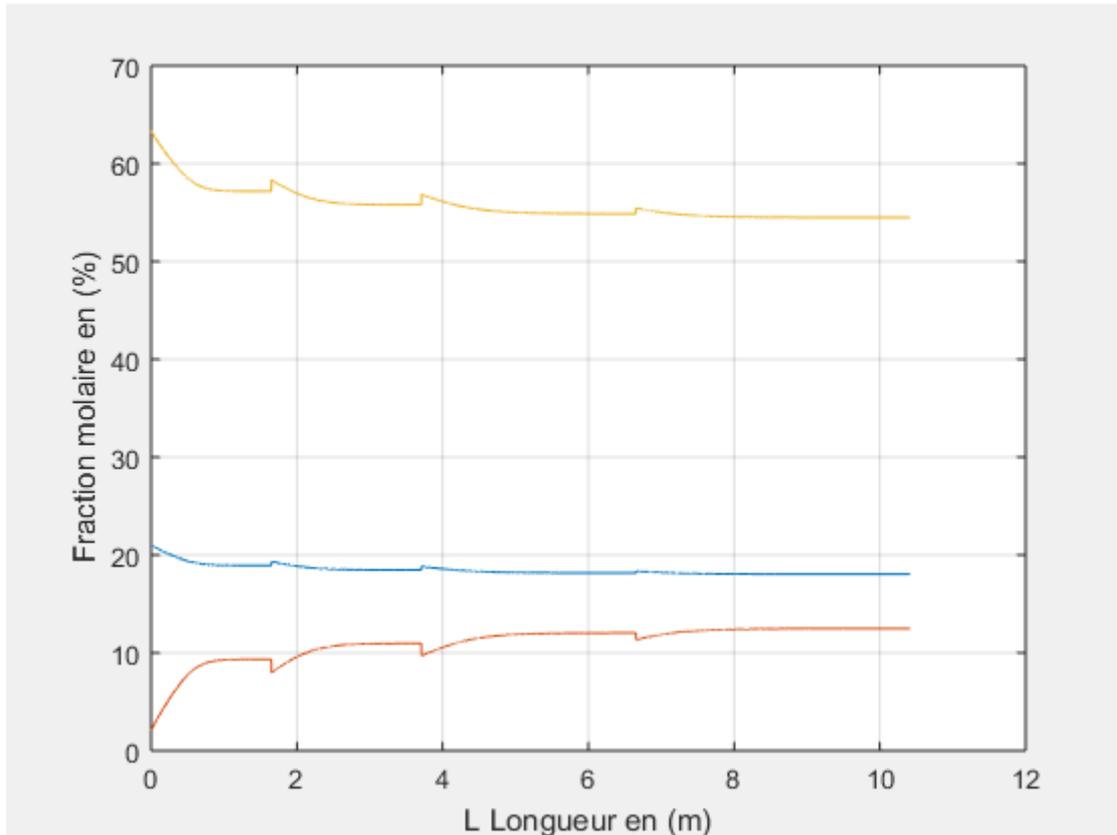
La pression de la charge à l'entrée : 143,7 bars

Viscosité  $\mu = 3,06 \times 10^{-5}$  NS/m<sup>2</sup>

### IV.2.3. Résultats de la simulation et analyse des données

#### IV.2.3.1. Les fractions molaires des réactifs/ produit

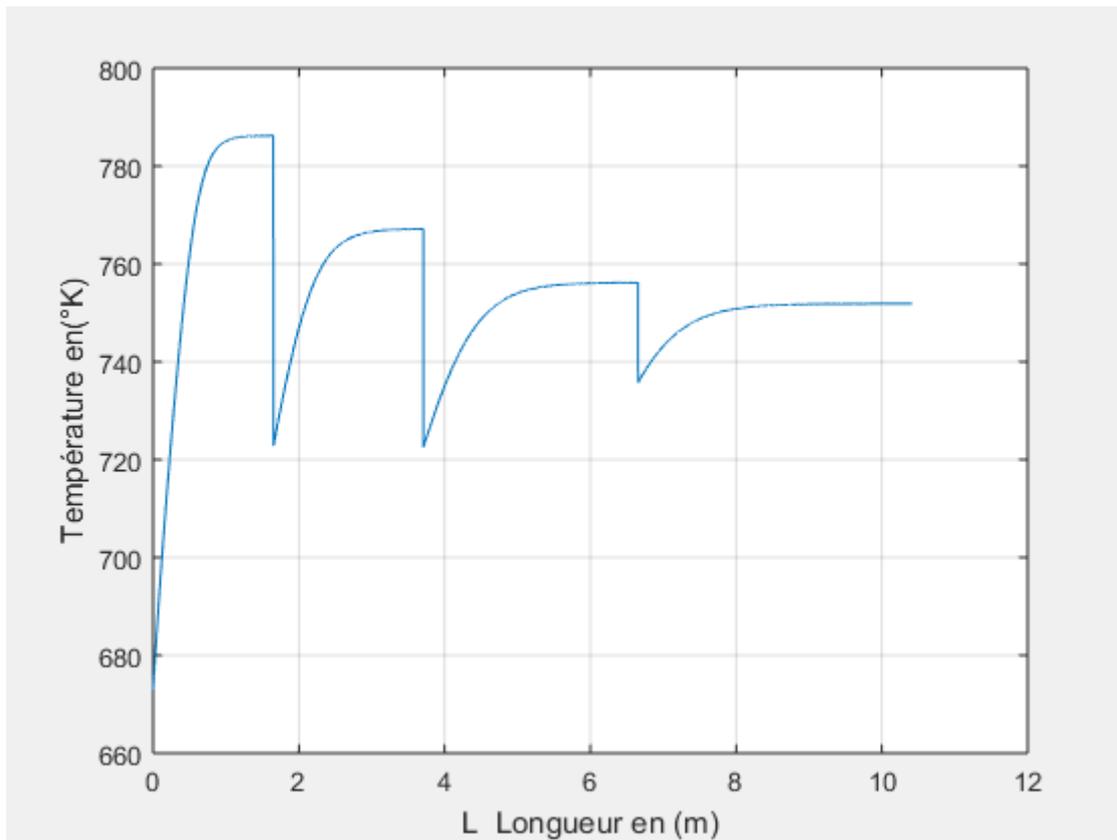
Les profils des fractions molaires (% mol) des réactifs et du produit dans chaque lit catalytique qui ont été tracés en utilisant le programme de matlab



**Figure IV.5 :** Fractions molaires des réactifs et des produits le long des lits catalytiques.

A première vue, nous avons trois courbes qui représentent les fractions molaires en fonction de la longueur du lit. La courbe bleue qui représente la fraction de N<sub>2</sub> et la courbe jaune qui représente la fraction molaire de H<sub>2</sub>, diminuent progressivement à mesure qu'ils sont convertis en produit NH<sub>3</sub>, tandis que la fraction molaire du produit NH<sub>3</sub> augmente de sa valeur initiale.

#### IV.2.3.2. Profil de température en fonction de la longueur des lits



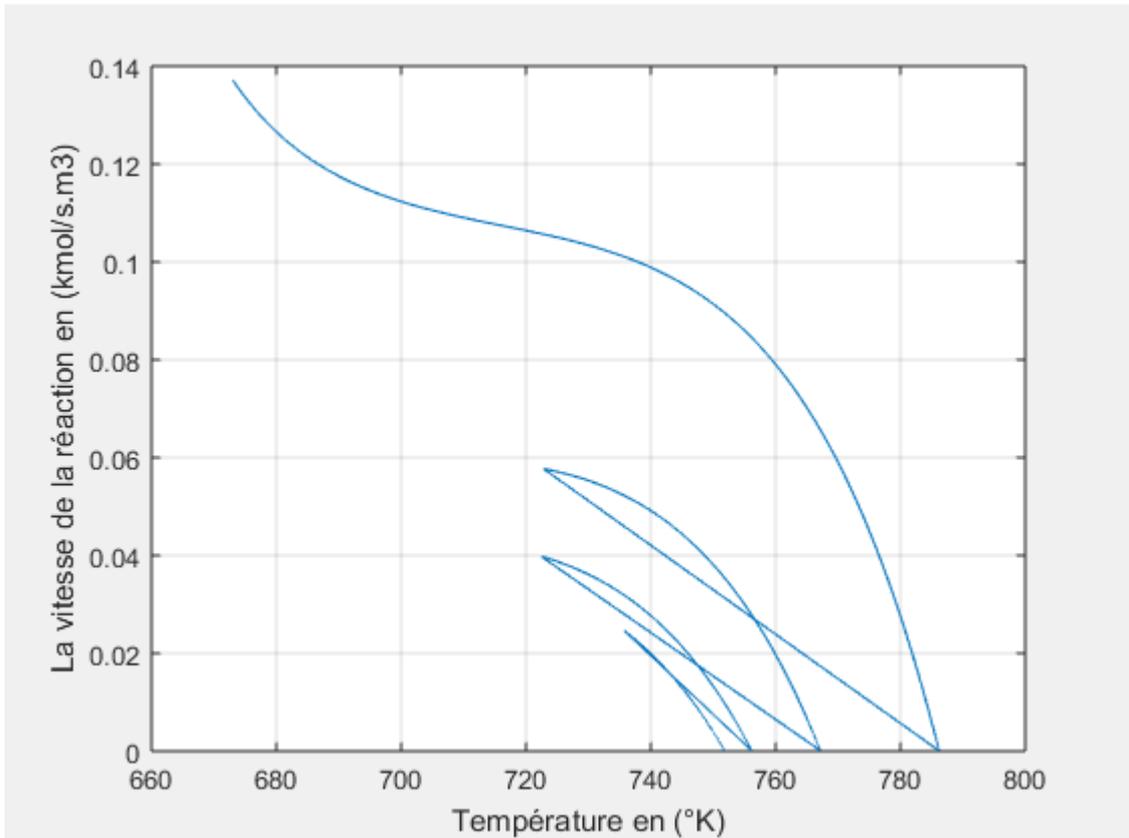
**Figure IV.6 :** Evolution de la température de synthèse d'ammoniac le long des lits catalytiques.

**Tableau V.12:** Evolution de la température de synthèse d'ammoniac le long des lits catalytiques.

Lit (m)	1.651	3.708	6.655	10.414
Te (K)	673	722,8	722,4	735,7
Ts (K)	784	764	758	756,4

La température le long de chaque lit augmente en raison de l'exothermicité de la réaction de synthèse d'ammoniac conduisant à la libération de la chaleur. Il faut noter que la température diminue d'un lit à un autre lit ce qui s'explique à un refroidissement inter lits (Quenches).

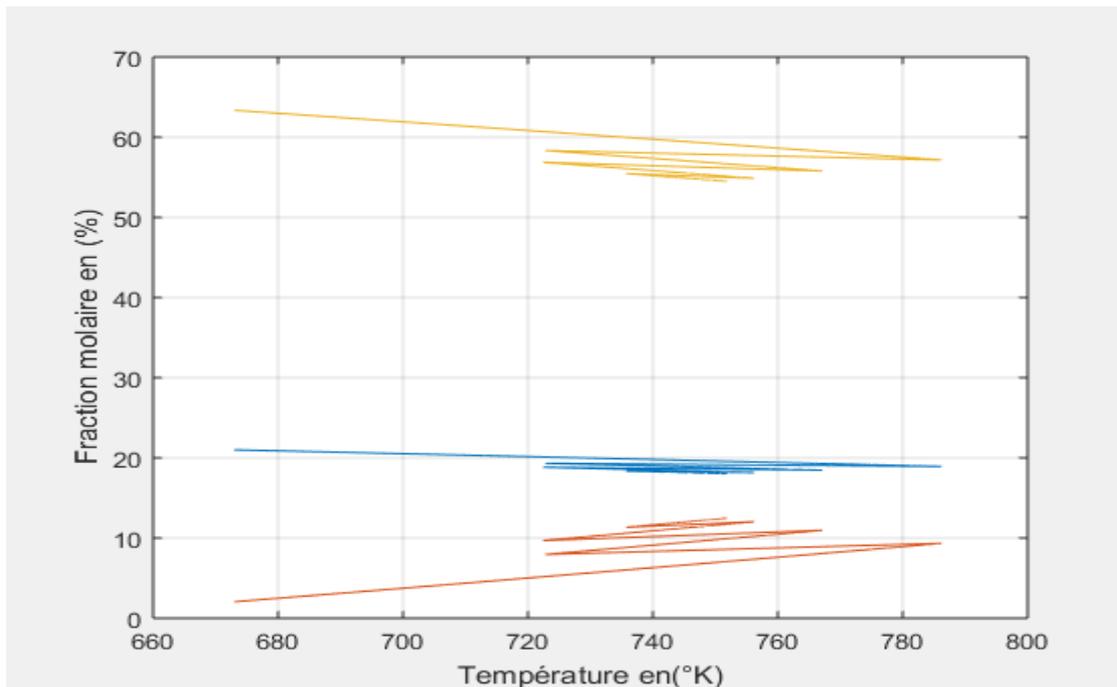
### IV.2.3.3. Profil de la vitesse de la réaction en fonction de la température



**Figure IV.7 :** Profil de vitesse de la réaction en fonction de la température du réacteur le long des lits catalytiques.

Le profil de la vitesse de réaction décroît d'un lit à un autre en fonction de la température du lit ce qui s'explique par l'effet majeur de la température sur la cinétique, au niveau de chaque trempe il y a augmentation de la vitesse par refroidissement et l'ajout des réactifs ce qui est fortement justifié par le principe de le Chatelier

#### IV.2.3.4. Fractions molaires des réactifs et des produits en fonction de la température.



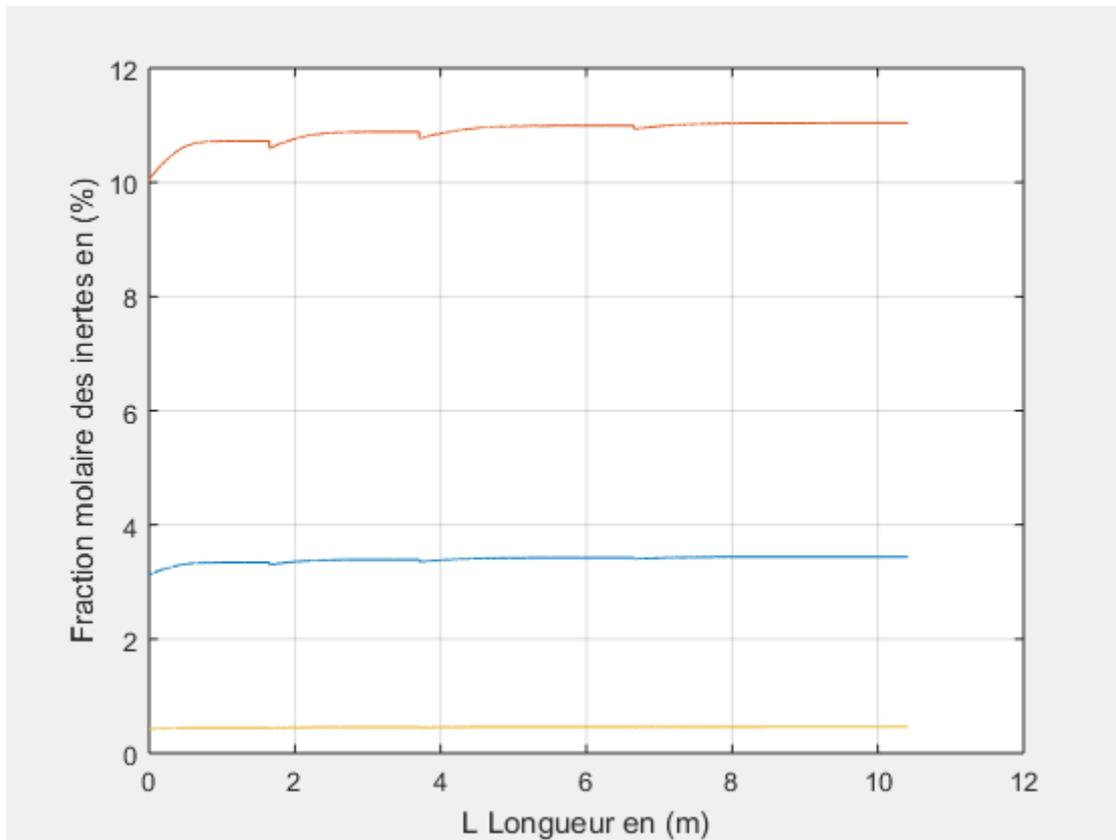
**Figure IV.8 :** Fractions molaires des réactifs et des produits en fonction de la température.

**Tableau IV.13 :** Comparaison des données d'usine avec les résultats de simulation à la sortie du 4<sup>e</sup> lit

Paramètre	Données de l'usine	Résultats de simulation	Ecart relatif en (%)
<b>NH<sub>3</sub> (% molaire)</b>	12,00	12,48	3,846
<b>N<sub>2</sub> (% molaire)</b>	18,18	18,04	0,770
<b>H<sub>2</sub> (% molaire)</b>	54,90	54,49	0,747
<b>Température de sortie (K)</b>	757,8	756,4	0,185

Le tableau IV.13 représente la comparaison des données de l'usine avec les résultats de simulation, cependant on peut bien dire que l'écart relatif nous montre belle et bien que les données de la simulation sont acceptables parce que les compositions à la sortie du 4<sup>e</sup> lit sont presque pareilles dans les deux cas de figures

#### IV.2.3.5. Fractions molaires des inertes et des produits en fonction de la longueur des lits



**Figure IV.9 :** profil de concentration de CH<sub>4</sub>, Ar, He en fonction de la longueur des lits catalytiques

Au première vue nous avons trois courbes des fractions molaires en fonction de la longueur du lit.

- La courbe rouge qui représente la fraction molaire de CH<sub>4</sub> montre qu'il y a eu augmentation de et cela s'explique par la forte présence du CH<sub>4</sub> dans le gaz de l'ammoniac à la sortie du réacteur
- La bleue qui représente la fraction de l'argon montre une légère augmentation de la quantité de l'Ar dans le gaz de l'ammoniac à la sortie du réacteur
- La courbe jaune qui est constante représente la fraction de l'hélium qui ne change pas à la sortie du réacteur

#### IV.2.4. Données réelles de l'usine

##### ➤ L'alimentation principale

**Tableau IV.14 : Débit et composition à l'entrée du 1<sup>er</sup> lit catalytique de l'usine**

Constituants	$x_i$	$M_i(\text{g/mol})$	$x_i \times M_i$	F(Kmol/s)
H <sub>2</sub>	0,6424	02,016	1,2950784	3,7433008
N <sub>2</sub>	0,1941	28,013	5,4373233	1,1310316
CH <sub>4</sub>	0,1039	16,042	1,6668573	0,6054311
NH <sub>3</sub>	0,0223	17,030	0,379769	0,1299433
Ar	0,0366	04,040	0,147864	0,2132703
He	0,0000	39,940	0,000000	0,0000000
masse molaire			<b>8,926892</b>	g/mol
Débit massique			<b>187263</b>	Kg/h
F			<b>5,827056</b>	Kmol/s

**Tableau IV.15 : débits des composés des données réelles de l'usine**

	By pass F <sub>i0</sub>	1 <sup>er</sup> quenche	2 <sup>e</sup> quenche	3 <sup>e</sup> quenche
Longueur du lit L	.....	3,708	6,655	10,414
Débit massique (Kg/h)	<b>3410</b>	<b>41996</b>	<b>35956</b>	<b>18122</b>
Débit F <sub>N<sub>2</sub></sub> (Kmol/s)	0,0205957	0,2536476	0,2171671	0,1094533
Débit F <sub>H<sub>2</sub></sub> (Kmol/s)	0,0681643	0,8394806	0,7187438	0,3622504
Débit F <sub>CH<sub>4</sub></sub> (Kmol/s)	0,0110247	0,1357753	0,1162476	0,0585894
Débit F <sub>NH<sub>3</sub></sub> (Kmol/s)	0,0023662	0,0291414	0,0249502	0,012575
Débit F <sub>Ar</sub> (Kmol/s)	0,0038836	0,0478284	0,0409496	0,0206388
Débit F <sub>He</sub> (Kmol/s)	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Débit de la réaction F <sub>r</sub> (Kmol/s)	<b>0,1061088</b>	<b>1,306788</b>	<b>1,1188416</b>	<b>0,5639016</b>

Les températures des trempes : 433 °K (sont égaux)

La température juste à l'entrée du 1<sup>er</sup> lit catalytiques : 685 °K.

La pression de l'entées de la charge : 142,8 bars.

#### IV.2.4.1. Validation de la simulation à partir des débits

La comparaison des prédictions des sorties du modèle (débit molaire et la température du 3<sup>ème</sup> quenche) avec les sorties d'installation industrielle sont présentés dans le tableau IV.15.

**Tableau IV.16** : Comparaison des résultats de simulation et les données réelles

Paramètres	Résultats de simulation	Données de l'usine	Ecart relatif en (%)
Températures	756,4	757,8	0,185
Débit $F_{N_2}$ (Kmol/s)	0,1122886	0,1094533	2,525
Débit $F_{H_2}$ (Kmol/s)	0,3387374	0,3622504	6,491
Débit $F_{NH_3}$ (Kmol/s)	0,0109615	0,012575	12,831
Débit de la réaction $F_r$ (Kmol/s)	<b>0,5347077</b>	<b>0,5639016</b>	5,177

D'après les résultats de notre simulation en prenant en considération l'écart relatif avec les données réelles de l'usine, on peut dire que les données théoriques (de simulation) sont acceptables pour être exploitées en temps réel et on peut aussi voir comment le facteur température a de l'influence sur le débit de la réaction à obtenir ; certains résultats et calculs sont reportés à l'annexe.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

## Conclusion :

Les outils de type génie chimique offrent des ressources importantes pour aider à la compréhension d'un procédé et à la définition d'une structure de procédé. Mais cette puissance est redoutable car elle impose une parfaite maîtrise des méthodes thermodynamique.

Tout au long de ce travail, nous nous sommes efforcés de simuler et prévoir les performances de réacteur de synthèse 105D de l'ammoniac qui est véritablement le cœur de procédé qui requiert notre attention, mettant en œuvre un système de réaction de vitesse connue, et de chercher à présenter la circulation des phases par un modèle réaliste aussi simple que possible. Réaliste c'est-à-dire reposant sur les bases physique solides, s'inspirant de la configuration réelle du réacteur et prenant en compte la circulation du fluide. La progression des réactions est alors calculée de proche en proche dans les motifs idéaux qui composent de modèle. Si celui-ci est effectivement réaliste, leur association postule une histoire de mélange proche de celle qui existe réellement de sorte que les performances du modèle soient très proches de celles du réacteur réel.

Dans cette étude, on a essayé de mettre l'accent sur les relations qui gouvernent le fonctionnement du réacteur et du système réactionnel, d'une réaction exothermique ou l'on s'affranchit de toutes influences des phénomènes de transfert de matières et de chaleur.

Les formules qui sont établies, les illustrations pratiques qui sont présentées, les calculs qui sont développés ont contribué à l'organisation de trois modèles mathématiques reliant les sorties de la structure physique à ses entrées. Cette démarche permet de construire un outil mathématique en se fondant sur la méthode d'Euler.

Ce travail s'efforce donc d'exposer une méthodologie et vise à fournir les briques élémentaires qui permet d'attaquer le problème de simulation des variables opératoires assurant d'une part, la stabilité thermique du réacteur, et d'autre part augmentant le taux de conversion et par conséquent favorisant une productivité optimale.

Enfin, il est certain que notre travail demeurera bénéfique et doit être complété davantage afin de réaliser l'objectif visé dès le départ.

*« La grandeur à optimiser n'est plus la simple rentabilité économique, mais une fonction plus complexe economico-exergético-écologique qui prend en compte l'ensemble de ces facteurs liés à la taille limitée de notre planète terre ».*

# RÉFÉRENCES

# BIBLIOGRAPHIQUES

---

M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

- [1] Benkirat Hadjer, Hadjadji Imane. Contrôle et simulation dynamique sous matlab de la stabilité thermique du catalyseur de convertisseur d'ammoniac FERTIAL-Annaba. Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 de Guelma 2017.
- [2] [www.dangereux.fr/ammoniac\\_et\\_ammoniaque\\_utilisation\\_proprietes\\_et\\_dangers.html](http://www.dangereux.fr/ammoniac_et_ammoniaque_utilisation_proprietes_et_dangers.html)
- [3] Chimie PSI, 2014–2015 Université Paris-Sud - Lycée de l'Essouriau.
- [4] Jean-Paul mazaud.ammoniac techniques de l'ingenieur. Saint- Denis.10 juin 1997.
- [5] Manuel opératoire, Technology « Kellogg », volume 01, 02, 03, Fertial-Annaba.
- [6] Romain Gary, étude d'association agréée de protection de l'environnement et de défense des consommateurs- membre de France nature environnement et du bureau européen de l'environnement.l'ammoniac un polluant acide de l'air, des sols et des eaux superficielles. Article de magazinr : eau& rivières- Bretagne.1974.
- [7] <https://sites.google.com/site/gaznaturelcomposition/gaz-naturel-algerien>
- [8]Présentation de Fertial – unité d'ammoniac – Annaba.2016.
- [9] Victor kaiser, ermanno filippi, henri Dominique leger, pierre lesur.calcul des réacteurs catalytique : synthèse d'ammoniac.technique de l'ingénieur.ornano Saint-Denis.1999.
- [10]Zardi (u). Revien thèse développements in Ammonia and méthanol converters (développements de réacteurs d'ammoniac et de méthanol).hydrocarbon processing (usa), p.129-33, aout 1982.
- [11] Davies (o.l.).the design and analysis of industrial experiments (la conception et l'analyse d'essais industriels).2<sup>ème</sup> éd.longman group Ltd.1979.
- [12] Gillespie l.j. and Beattie, J.A.'the thermodynamic treatment of chemical equilibria in systems composed of real gases'.An approximate equation for the mess action function applied to the existing data on the Haber aquilibrium',phys.rev.36,743-753.1930.
- [13] Catalyseur d'ammoniac, manuel opératoire NH<sub>3</sub>-Kellogg (volume :1)-usine-Fertial-Annaba
- [14] Reddy kv. and Husairi,a. Modeling and simulation of an ammonia synthesis loop, ind.eng.chem.process des.dev.21(3) :359-367.1982.%
- [15] Dyson, dc. and Simon, jm.a kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst, ind.ing.chem.fundamental.7(4) :605.1986.

[16] Temkin m i. the kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions, *adv.catal.*28,173.1979.

[17]Nielsen a. ammonia synthesis : exploratory and applied research.*catal.rev.sci.eng.*23,17.1981.

[18] Boudart m., kinetics and mechanism of ammonia synthesis, *catal.rev.sci.eng.*23 :1.1981.

[19] Izumi y., Iwata, t.and aika, k.catalysis on ruthenium clusters supported on CeO<sub>2</sub> ; adsorption behavior of H<sub>2</sub> and ammonia synthesis, *j. phus. Chem.*100 :9421-9428.

[20] Zbigniew k. , Slawomir j. and Jan s. Studies of kinetics of ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on active carbon, *Applied catalysis a : general.*138 : 83-91.1996.

[21]Temkin m. and Pyzhew, v.kinetics of synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *Journal of physical Chemistry.*13 :851-867.1940.

[22] Dashti a., khorsand k. , Marvast m. and kahavand m. Modeling and simulation of ammonia synthesis reactor. *Journal of petroleum and coal.*48(2) :15-23.2006.

[23]Sadaf Siddiq, Shahab Khushnood , Zafar Ullah Koreshi , and M. Tasneem Shah. Process simulation of ammonia synthesis for increasing heat recovery in a thermal storage plant : A REVIEW . *Technical Journal, University of Engineering and Technology Taxila*, 2011

# ANNEXE

---

M. Paclem

UNIVERSITE 8 MAI 1945-GUELMA | GP

## Annexe

**Tableau** des restes de résultats du programme

Constante vitesse de réaction : k	1,4916 kmol/m <sup>3</sup> .h
Constante d'équilibre : ka	0,0047
Taux de conversion de NH <sub>3</sub> : x	0,0445
Rapport d'équilibre	0,0047
Rapport H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3,01
efficacité	0,685
Enthalpie de la réaction	-5,058.10 <sup>5</sup> kj/kmol
Chaleur spécifique du mélange	34,45 j/kmol.k
Chaleur spécifique H <sub>2</sub>	29,34 J/kmol.k
Chaleur spécifique N <sub>2</sub>	30,60 J/kmol.k
Chaleur spécifique NH <sub>3</sub>	47,24 J/kmol.k
Chaleur spécifique CH <sub>4</sub>	56,11 J/kmol.k
Nombre de Reynolds	3,5692.10 <sup>3</sup>
Vitesse de la réaction	9,55.10 <sup>-6</sup> kmol/m <sup>3</sup> h
Vitesse du gaz	4,58.10 <sup>-4</sup> m/h
Débit volumique	0,0033 m <sup>3</sup> /h
Masse volumique de la charge	2,298.103 kg/m <sup>3</sup>
Fugacité de H <sub>2</sub>	149,209
Fugacité de N <sub>2</sub>	141,707
Fugacité NH <sub>3</sub>	138,55

En définitive, nous pouvons dire que l'outil informatique avec les logiciels de simulation utilisé améliore la production d'une usine de production en prédisant les résultats, ce qui nous permet d'éviter les pertes lors de la production réelle en respectant les paramètres introduits au cours de la simulation.