

864

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

*Contrôle et simulation dynamique sous MatLab de la
stabilité thermique du catalyseur de convertisseur
d'ammoniac FERTIAL-Annaba*

Filière : Génie des Procédés

Option : matériaux et génie des procédés : génie chimique

Présenté par :

Benkirat Hadjer

Hadjadji Imane

Sous la direction de :

Dr. Bendjaballah Malek

Juin 2017

Remerciement

17/3492

Nous remercions, avant tout, Allah, le tout puissant ;(le clément, le sage, qui nous protège et nous guide) de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

La réalisation de ce projet a été possible grâce à la contribution de plusieurs personnes auxquelles nous aimerions adresser les remerciements suivant :

Nous tenons à remercier infiniment l'oncologue Dr bendjaballah.malck, pour avoir su créer une atmosphère très favorable durant le travail ; pour les remarques très pointues et pour nous avoir fait confiance en nous accordant une grande autonomie, sa précieuse aide, ses orientations et le temps qu'il nous a accordé pour nous encadrer : merci du fond du cœur monsieur car ce fut un immense plaisir de travailler avec vous.

Merci tout particulier aux enseignants du département de génie de procédé qui grâce à eux, nous avons choisis cette spécialité, et grand merci pour les enseignants de la dernière année de master qui ont expliqué et répondu aux questions mystérieuses concernant ce domaine.

Nos remerciements vont aussi au personnel de l'administration du département de Génie des procédés et spécialement pour notre chef de département.

Nous tenons aussi à remercier monsieur sadraoui moussa, MCA à l'université 08 mai 1945, qu'il trouve ici, l'expression de gratitude pour l'aide et les conseils qu'il nous a apportés lors de ce travail.

Tout d'abord, nous tenons à remercier toute l'équipe l'entreprise FERTIAL d'ANNABA pour son accueil et sa collaboration.

Plus précisément, nous tenons à remercier :

- Monsieur BACHA directeur de production pour nous avoir accueilli et nous accorder un avis favorable pour effectuer ce stage au sein de l'entreprise.

-Monsieur DELLAL ALI le maitre de stage pour nous avoir accueilli dans son équipe, pris en charge, confié des tâches, fait confiance, conseillé, encouragé ...

- Monsieur DAOUD.N, pour avoir su créer une atmosphère très favorable durant ce stage ; pour leurs remarques très pointues et pour nous avoir faits confiance en nous accordant une grande autonomie.

De plus nous adresse les remerciements à :

- Monsieur houamria Rabah, chef de sécurité à Fertial pour tout

La facilité d'entrés à l'entreprise et pour tout la préparation des papiers dans un très courte période.

-un grand remerciement à madame chahrazed malem pour leurs précieux conseils, leurs soutiens inestimables et leurs encouragements.

Enfin, nos remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail. Nos remerciements à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin, d'une façon ou d'une autre.

Dédicace

Al –hamdoulillah

Je témoigne

**Que c'est par la grâce d'Allah le tout miséricordieux
(Le clément, le très sage de son aide incessante, de son orientation immense, de sa
protection et guide ainsi que la patience qu'il m'a accordé) qui m'a permis
d'arriver au bout de ce travail.**

**Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant
Qui m'a donné les capacités physiques, intellectuelles nécessaires à la
réalisation de ce projet de fin d'études**

Je dédie ce modeste travail:

A ma chère Mère

A mon père

A ma tante « Saida »

A mes frères : "Isslam, Wassim"

A ma tante « Fatima »

**A toute ma famille proche soit-elle ou lointaine surtout ma très chère
grand-mère et mon grand-père que Dieu les garde pour nous.**

A ma partenaire Imane pour son aide

A tous mes chères amies

Enfin A toute ma grande famille qui m'a toujours soutenue

A tous ceux qui m'aiment et que je n'ai pas cités

A mon encadreur m. bendjaballah

Hadjer Benkirat

Dédicace

Al –hamdoulillah

Je témoigne

**Que c'est par la grâce d'Allah le tout miséricordieux
(Le clément, le très sage de son aide incessante, de son orientation immense, de sa
protection et guide ainsi que la patience qu'il m'a accordé) qui m'a permis
d'arriver au bout de ce travail.**

**Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant
Qui m'a donné les capacités physiques, intellectuelles nécessaires à la
réalisation de ce projet de fin d'études**

Je dédie ce Modeste travail:

A ma chère Mère

A mon père

A mes sœurs : "Yamina, Warda, Moufida"

**A toute ma famille proche soit-elle ou lointaine surtout ma très chère grand-
mère et mon grand-père que Dieu les garde pour nous**

A ma partenaire Hadjer pour son aide

A tous mes chères amies

Enfin A toute ma grande famille

A tous ceux qui m'aiment et que je n'ai pas cités

A mon encadreur m. bendjaballah

Hadjadi Imane

Sommaire

Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Présentation de l'entreprise	3
Chapitre I : Généralités sur l'ammoniac	5
I.1. Définitions	5
I.2. Caractéristiques de l'ammoniac.....	6
I.2.1. Propriétés physiques.....	6
I.2.2. Propriétés chimiques.....	7
I.3. Principales applications.....	8
I.4. La production annuelle d'ammoniac.....	9
Chapitre II : description de procédé de fabrication d'ammoniac.....	10
II.1. Principe de production –FETIAL-.....	10
II.1. 1. Diagramme de fabrication et de contrôle.....	13
II.1. 2. Synoptique générale.....	14
II.1. 3. Matières premières.....	15
II.1. 4. Process de fabrication d'ammoniac.....	16
II.1. 4.1. Préparation de matières brutes d'alimentation.....	17

II.1. 4.1.1. Compression et désulfuration du gaz naturel.....	17
II.1. 4.1.2. Opération de reforming de gaz avec la vapeur.....	19
II.1. 4.1.3. Conversion de CO en CO ₂ (réacteur de Shift) (104-D).....	22
II.1. 4.2. Purification du gaz.....	24
II.1. 4.2.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E).....	24
II.1. 4.2.2. Méthanisation.....	26
II.1. 4.3. Synthèse de l'ammoniac.....	28
II.1.4.3.1. Compression du gaz de synthèse purifié.....	28
II.1.4.3.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.....	29
II.1.4.3.3. Stockage de l'ammoniac.....	34
Chapitre III : Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse.....	38
III.1. Bases thermodynamiques.....	38
III.2. Cinétique de la réaction chimique.....	41
III.2.1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin- Pyzhev).....	42
III.3. Caractéristiques des catalyseurs.....	42
III.3.1. Catalyseurs à base de fer.....	42
III.3.2. Autre catalyseur.....	45
III.4. Conclusion.....	45
Chapitre VI : Etude des paramètres opératoires du réacteur de synthèse d'ammoniac.....	46
VI.1. Les paramètres de marche du réacteur.....	46

VI.1.1. Température.....	46
VI.1.2. Pression.....	46
VI.1.3. Le rapport H_2/N_2	47
VI.1.4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse.....	47
VI.1.5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse.....	47
VI.1.6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse.....	47
VI.1.7. La vitesse spatiale.....	48
VI.1.8. Le taux de conversion en ammoniac.....	48
VI.1.9. Stabilité thermique du catalyseur.....	48
VI.1.10. Etude de l'influence de chaque paramètre sur le taux de conversion.....	49
VI.1.10.1. Température.....	49
VI.1.10.2. Pression.....	50
VI.1.10.3. Débit du gaz d'alimentation.....	51
VI.1.10.4. Rapport H_2/N_2	52
VI.1.10.5. Teneur en NH_3 à l'entrée.....	53
VI.1.10.6. Teneur en inerte.....	53
VI.1.10.7. La vitesse spatiale.....	55
VI.2. Courbe de production d'ammoniac de l'année 1998 à 2009	56
VI.2.1. Commentaire.....	56
VI.3. Conclusion.....	56

Chapitre V : Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac

- Fertil- Annaba	58
V.1. Description du convertisseur d'ammoniac (105-D) –Fertil- Annaba.....	58
V.1.1. Dimensions du convertisseur 105-D.....	59
V.2. Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac FertilAnnaba.....	61
V.2.1. Développement du modèle.....	62
V.2.1.1. Hypothèses du modèle.....	62
V.2.1.1.1. Critère de choix du modèle.....	63
V.2.1.1.2. Application au réacteur de synthèse d'ammoniac	63
V.2.1.2. Modèle cinétique.....	64
V.2.1.3. Les équations de conservation de masse	65
V.2.1.3.1. Bilan matière.....	65
V.2.1.3.2. bilan matière.....	68
V.2.1.3.3. Détermination des fractions molaires.....	69
V.2.1.4. Les équations de conservation d'énergie	71
V.2.1.4.1. Bilan énergétique.....	71
V.2.1.4.2. 1. Bilan énergétique à l'entrée du chaque trempé.....	72
V.2.1.5. L'équation de conservation de quantité de mouvement.....	73
V.2.1.5.1. La perte de charge.....	73
V.2.1.6. Méthodes et matériels	74
V.2.1.7. Détermination des paramètres.....	76
V.2.1.8. Procédure de résolution du modèle.....	84
V.2.1.9. Simulation au cas design.....	84
V.2.1.10. Simulation au cas actuel.....	93
V.2.1.11. Discussion.....	101

Conclusion générale103

Références bibliographie & Annexe

Listes des figures

Figure 1 : organigramme de la structure de l'entreprise FERTIAL-Annaba.....	3
Figure 2 : structure des unités de productions.....	4
Figure I.1 : La molécule d'ammoniac.....	5
Figure II.1 : Différentes sections du procédé de synthèse d'ammoniac.....	12
Figure II.2 : diagramme de fabrication et de contrôle.....	13
Figure II.3 : synoptique générale.....	14
Figure II.4 : Schéma simplifié de l'étape de désulfuration du gaz naturel.....	18
Figure II.5 : reforming primaire et secondaire.....	19
Figure II.6 : Reforming secondaire 103-D.....	21
Figure II.7 : Schéma simplifié de l'étape de conversion shift.....	23
Figure II.8 : la section de reforming +la conversion de CO en CO ₂	24
Figure II.9 : Colonnes de décarbonatation.....	25
Figure II. 10 : la section de décarbonatation.....	26
Figure II.11 : schéma simplifié l'étape de méthanisation.....	28
Figure II.12 : Schéma simplifié de la compression du gaz de synthèse purifié.....	29
Figure II.13 : schéma simplifié de la boucle de synthèse.....	30
Figure II.14 : Réacteur de synthèse d'ammoniac.....	31
Figure II.15 : Section de réfrigération d'ammoniac.....	34
Figure II.16 : Schéma de production de l'NH ₃	36
Figure II.17 : Schéma générale pour la production de l'ammoniac.....	37

Figure VI.1: Taux de conversion en ammoniac en fonction de la température du réacteur.....	50
Figure VI.2 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la pression opératoire.....	51
Figure VI.3: Taux de conversion en ammoniac en fonction du rapport H_2/N_2	52
Figure VI.4 : Effet de la concentration en NH_3 à l'entrée sur la conversion.....	53
Figure VI.5 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la teneur en inertes.....	54
Figure VI.6 : Production d'ammoniac en fonction de la vitesse spatiale.....	55
Figure VI.7 : l'évolution de production d'ammoniac de 1998 à 2009.....	56
Figure V.1: Réacteur de synthèse d'ammoniac –FertialAnnaba.....	61
Figure V.2 : Les étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse d'ammoniac.....	66
Figure V.3: Bilan matière sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique.....	69
Figure V.4 : Bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique...	71
Figure V.5 : schéma bloc du réacteur de synthèse.....	82
Figure V.6: Organigramme de calcul du réacteur de synthèse d'ammoniac105-D..	83
Figure V.7: Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	87
Figure V.8 : Profil de concentration de l'hydrogène en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	88
Figure V.9 : Profil de concentration de l'azote en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	88
Figure V.10 : Profil de concentration des inertes en fonction de la hauteur du Réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	88

Figure V.11 : Profil de concentration de CH ₄ , Ar, He en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	89
Figure V.12 : Profil de la température en fonction de la hauteur du réacteur.....	89
Figure V.13 : Profil de la pression en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.	89
Figure V.14 : Profil de vitesse de la réaction en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	90
Figure V.15 : Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la température du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	90
Figure V.16 : Profil de la constantes d'équilibre en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	90
Figure V.17 : Profil de facteur d'efficacité en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	91
Figure V.18 : Profil de rapport d'équilibre en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	91
Figure V.19 : Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	95
Figure V.20 : Profil de concentration de l'hydrogène en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	96
Figure V.21 : Profil de concentration de l'azote en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	96
Figure V.22 : Profil de concentration des inertes en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	96
Figure V.23 : Profil de concentration de CH ₄ , Ar en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	97

Figure V.24 : Profil de la température en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	97
Figure V.25 : Profil de la pression en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	98
Figure V.26 : Profil de vitesse de la réaction en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	98
Figure V.27: Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la température du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	98
Figure V.28 : Profil de vitesse de la réaction en fonction de la température du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	99
Figure V.29 : Profil de facteur d'efficacité en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques.....	99
Figure V.30 : Profil de rapport d'équilibre en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.....	99

Liste des tableaux

Tableau I.1 : a, b, c : Propriétés physiques d'ammoniac respectivement en phase solide, liquide, gaz.....	6
Tableau I.2 : Production annuelle d'ammoniac.....	9
Tableau II.1 : Composition du gaz naturel du complexe –Fertial-.....	15
Tableaux II.2 : Composition du gaz de synthèse en %.....	31
Tableau III.1 : Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur.....	38
Tableau III.2 : Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac.....	39
Tableau III.3 : Définition des constantes d'équilibre.....	40
Tableau III.4 : Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse de NH ₃	44
Tableau III.5 : Catalyseur de synthèse.....	44
Tableau VI.1 : Variation du taux de conversion en fonction de la température.....	49
Tableau VI.2 : Variation du taux de conversion en fonction de la pression.....	50
Tableau VI.3 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport H ₂ /N ₂	52
Tableau VI.4 : Variation du taux de conversion en fonction de la teneur en inertes.....	53
Tableau V.1(a) : Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C.....	59
Tableau V.1(b) : Dimensions du convertisseur 105-D.....	59
Tableau V.1(c) : Hauteurs et volumes des lits catalytiques.....	60
Tableau V.1(d) : Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur.....	60
Tableau V.2 : Classification des modèles du réacteur à lit fixe.....	63

Tableau V. 3: Les débits molaires des constituants dans chaque point du lit catalytique.....	70
Tableau V.4: Coefficient pour la relation d'Ergun.....	73
Tableau V.5: Les coefficients d'équation de facteur d'efficacité en fonction de la pression.....	78
Tableau V.6: Coefficients de polynôme de Cp des constituants de l'alimentation..	79
Tableau V.7: Composition de l'alimentation.....	80
Tableau V.8 : Propriétés des lits catalytiques de convertisseur d'ammoniac.....	81
Tableau V.9(a) : Débits et composition à l'entrée du premier lit catalytique.....	84
Tableau V.9 (b) : Débits et composition de la première quenche.....	85
Tableau V.9(c) : Débits et composition de la deuxième quenche.....	85
Tableau V.9(d) : Débits et composition de la troisième quenche.....	86
Tableau V.10 : Les chaleurs spécifiques des constituants dans les quenches.....	87
Tableau V.11 : La viscosité de la charge juste à l'entrée du 1 ^{er} lit catalytique.....	87
Tableau V.12 : Comparaison de la composition des produits à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation.....	91
Tableau V.13: Comparaison des températures à la sortie des lits catalytiques avec les résultats de la simulation.....	92
Tableau V.14: Comparaison de la température, pression et la perte de charge à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation.....	92
Tableau V.15(a) : Débits et composition à l'entrée du premier lit catalytique....	93
Tableau V.15(b) : Débits et composition de la by pass.....	93

Tableau V.15(c) : Débits et composition de la première quanche.....	94
Tableau V.15(d) : Débits et composition de la deuxième quanche.....	94
Tableau V.15(e) : Débits et composition de la troisième quanche.....	94
Tableau V.16 : Les chaleurs spécifiques des constituants dans les quenches en (KJ/kmol.K).....	95
Tableau V.17 : Les viscosités des chargés pour les deux cas design et actuel.....	95
Tableau V.18 : Comparaison de la composition des produits à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation.....	100
Tableau V.19 : Comparaison des températures à la sortie des lits catalytiques avec les résultats de la simulation.....	100
Tableau V.20 : Comparaison de la température, pression et la perte de charge à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation.....	100

Liste des abréviations

Symboles :

A : surface en coupe transversale du lit catalytique (la section de passage de gaz de synthèse) (m^2).

a_i : activité du composant i.

A : égouts.

B : bruleur.

C : chaudière de récupération / échangeur de chaleur.

C_{N_2} : la concentration à la sortie de l'azote (mole/m³).

C_p : chaleur spécifique à pression constante.

$C_{p_{mix}}$: capacité thermique spécifique du mélange de gaz (kJ/kmol).

D : réacteur.

E : colonne d'absorption/stripper de CO₂.

E_a : énergie d'activation.

F : séparateur ou filtre.

f_i^0 : fugacité de référence.

$F_{N_2, 0}$: débit initial d'azote (mole/h).

f_{NH_3} : taux de conversion en ammoniac.

HTS : High temperature shift.

J : compresseur.

k : constante de vitesse (en $kmol.m^{-3}.h^{-1}$).

K_a : constante d'équilibre.

K_0 : coefficient d'Arrhenius ;(8,849.10¹⁴).

K_ϕ : correction de non-idéalité, sans dimension.

LTS: low temperature shift.

L : longueur du lit (réacteur) (m).

m : débit massique total (kg/heure).

MTPD: metric tonne per day.

P_0 : pression de référence : 0,1013 MPa.

P : pression totale (en MPa).

R : constante molaire des gaz : 8,314 j/mol.K.

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

r_R : vitesse de réaction (en kmol.m⁻³.h⁻¹).

T : température (en K).

u : la vitesse du gaz (m/s).

X_1 : fraction molaire en NH_3 .

X_2 : fraction molaire en H_2 .

X_3 : fraction molaire en N_2 .

X : conversion d'azote.

Y_i : fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel.

Z : facteur de compressibilité (sans dimension).

$-\Delta H_R$: chaleur de réaction (kJ/kmol).

ΔL : épaisseur d'une tranche de lit catalytique.

η : facteur d'efficacité.

ϕ_i : coefficient d'activité.

GJ/t : giga joule par tonne.

T-101 : bac de stockage.

TI : indicateur de température.

Ppm : partie par million.

FR-122 : une vanne de sécurité.

TRCv103 : le contrôleur de température à l'entrée au convertisseur de CO de basse température qui effectue.

102-EA : le stripper.

102-EB : le stripper.

105-CA, 111-CA : un rebouilleur pour le stripper 102-EA.

105-CB et 111-CB : un rebouilleur pour le stripper pour le stripper 102-EB.

101-CA : un condenseur de tête.

110-CB : un condenseur de tête.

108-J/JS : les pompes en aval des vannes de contrôle.

PIC116 : la vanne de contrôle de la pression dans le système de la régénération.

MS : la vanne de vapeur de contrôle de pression.

103-JBT : la turbine à basse pression qui contrôle la vitesse du compresseur de synthèse 103-J.

103-JAT : la turbine à haute pression.

PRCa120 : le régulateur qui contrôle la pression qui règle l'arrivée de vapeur dans la turbine 103-JBT.

FICa-112 : une vanne qui mesure le débit pour réguler la vanne de contrôle dans la ligne de recyclage vers l'aspiration du premier étage prévue pour éviter de surcharger le compresseur.

Mica-107 : la vanne de contrôle de débit.

FICa117 : la vanne de contrôle de gaz libéré d'ammoniac sort de 108-F par le tamis contre entraînements.

LICa-125 : la vanne de contrôle de l'ammoniac liquide dans 107-F qui détendu.

101V : le ballon d'aspiration.

T.K.K : la société Japonaise.

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

Kellogg : une société d'ingénieries qui a réalisé une grande partie des unités modernes existant dans le monde.

UHDE : société d'ingénierie, en Allemagne.

KTI : société d'ingénierie, aux Etats unis et en grande Bretagne.

TOYO : société d'ingénierie, au japon.

SSQ: la somme totale des carrés.

$X_{m,i}$: valeur mesurée de la variable n° i.

$X_{r,i}$: valeur mesurée de la variable n° i.

S (X_i): déviation standard de la variable i.

N: nombre total des variables mesurées.

ATE : les températures approchent d'équilibre.

ReforMax 330 LDP : catalyseur de reforming.

EW : forme roue améliorée 16*18.

LDP : forme d'anneaux de Raschig 19*16.

Composés chimiques :

Al_2O_3 : oxyde d'aluminium ou alumine

Ar : argon

CaO : Oxyde de calcium

CH_4 : méthane

CO : monoxyde de carbone

CO_2 : dioxyde de carbone ou gaz carbonique

Cr_2O_3 : oxyde de Chrome

D: réacteur

Fe_3O_4 : magnétite

Fe_2O_3 : oxyde ferrique (hématite)

FeO : l'oxyde ferreux

Fe^{2+} : l'ion ferreux

Fe^{3+} : l'ion ferrique

H_2 : dihydrogène

H_2/N_2 : rapport hydrogène azote

H_2O : la vapeur d'eau

H_2S : sulfure d'hydrogène

He: Hélium

K_2O : oxyde de potassium

MEA: Monoéthanolamine

MgO : oxyde de magnésium

N_2 : diazote

NH_3 : ammoniac

NiO oxyde de Nickel

SiO_2 : dioxyde de silicium ou silice

V_2O_5 pentoxyde de vanadium

ZnO : oxyde de Zinc

ZnS : sulfure de Zinc

ZrO_2 : oxyde de Zirconium ou Zircone

C_4H_{10} : Iso butane.

C_4H_{10} : N –butane.

C_5H_{12} : Iso pentane.

C_5H_{12} : N –pentane.

CaAl_2O_9 : alumines de calcium.

Introduction

Introduction générale

L'ammoniac est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui est utilisé comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères.

En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes [1]. La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber-Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, qui sont portés à haute température (400 à 650 °C) et haute pression (100 à 250 bars) en présence de catalyseur à base de fer.

La synthèse d'ammoniac utilise un réacteur catalytique hétérogène à lit fixe, qui constitue le cœur de tout le procédé. Le procédé a beaucoup peu évoluer 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 MHPD 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].

Ce présent mémoire se propose de passer en revue les principes de base qui préside au fonctionnement et à la modélisation du procédé de synthèse d'ammoniac et aux systèmes réactionnels en connaissant mieux l'influence du catalyseur sur la stabilité thermique du convertisseur d'ammoniac.

Une brève présentation de l'entreprise FERTAIL Annaba ; lieu de notre stage pratique est précédemment donnée. Dans le premier chapitre, des généralités sur l'ammoniac seront exposées. Le deuxième chapitre se portera sur la description du procédé de production d'ammoniac. Le troisième chapitre sera basé à l'étude des aspects fondamentaux de la réaction de synthèse suivi d'une étude thermodynamique et cinétique de la réaction de la formation de l'ammoniac. Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence de chaque paramètre opératoire du réacteur sur le taux de conversion. Le cinquième chapitre sera porté sur 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.

Notre objectif majeur à travers ce présent travail consiste donc à établir un modèle mathématique en se basant sur les équations de conservation de masse et d'énergie en fonction des paramètres opératoires du réacteur susceptibles d'influencer ce rendement afin de prévoir le comportement du procédé lors d'une éventuelle variation de ces paramètres ; rôle de la simulation.

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

Présentation de l'entreprise

Présentation de l'entreprise

Le complexe d'engrais phosphatés et azotés << FERTIAL/ ANNABA >> d'une superficie de 108 hectares dont 40 hectares bâties, est situé à 3 km à l'est d'Annaba.

Réalisé par la société Française KREBS, son démarrage a eu lieu le 15 mai 1972 pour les engrais phosphatés (zone SUD) et en 1982 pour les engrais azotés (zone NORD).

Le choix de l'implantation de ce complexe a été basé sur les considérations économiques telles que :

- La proximité des installations portuaires
- La proximité des centrales thermiques d'Annaba et d'El – Hadjar
- L'existence de la voie ferrée
- Disponibilité des moyens de communication rapides

Le complexe pétrochimique était rattaché à la compagnie pétrolière << SONATRACH >> avant de devenir après la restructuration de 1989 << ASMIDAL >> puis à la suite de l'ouverture de ses capitaux, au partenariat étranger en l'occurrence << FERTIBERIA >> (à hauteur de 66%), le complexe est devenu << FERTIAL- ANNABA >>.

Le complexe emploie environ 720 travailleurs et il comporte 06 directions à savoir

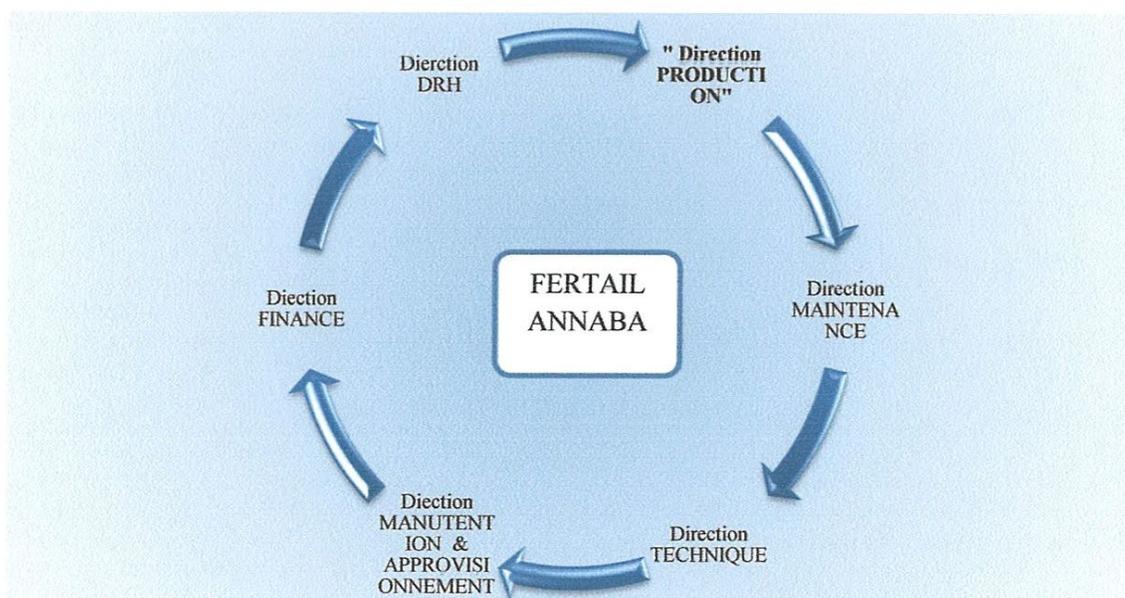


Figure 1 : Organigramme de la structure de l'entreprise FERTIAL-Annaba.

La direction << **PRODUCTION** >> comprend six unités de productions réparties ainsi :

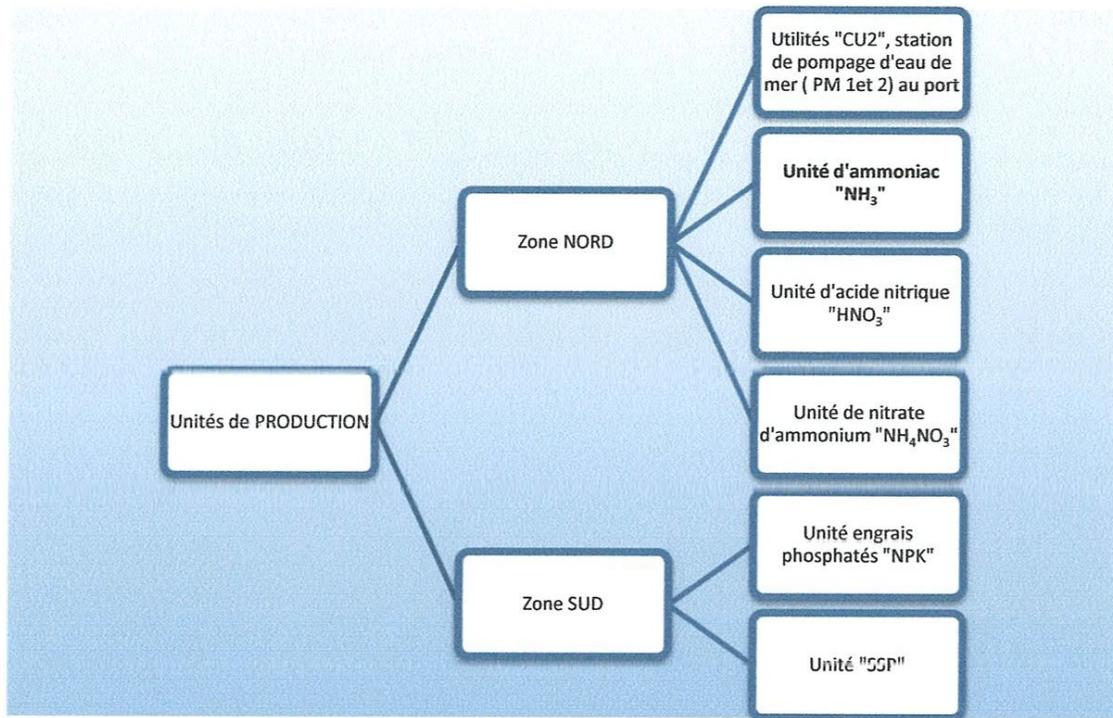


Figure 2 : Structure des unités de productions.

La capacité de production de Fertil est de 2 000 000 de tonnes (tous produits confondus) dont 330 000 tonnes **d'ammoniac** << NH_3 >> soit environ 16,5% de sa production total et les autres produits étant également à base d'ammoniac.

Chapitre I

Généralité sur l'ammoniac

Chapitre I

Généralités sur l'ammoniac

I.1. Définitions

L'ammoniac est un composé chimique, de formule NH_3 . Celui-ci est produit industriellement en quantité gigantesque par le procédé Haber-Bosch à partir d'azote de l'air atmosphérique et l'hydrogène provenant principalement du gaz naturel.

Selon Larousse l'ammoniac désigne la forme gazeuse alors que l'ammoniaque désigne une solution aqueuse d'ammoniac.

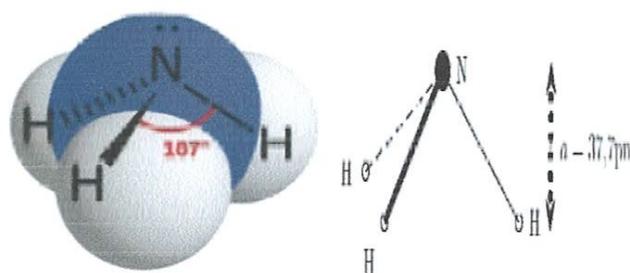


Figure I.1 : La molécule d'ammoniac

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide assez aplatie dont l'atome d'azote occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène forment la base, en forme de triangle équilatéral. La hauteur de la pyramide (distance de l'azote au plan des hydrogènes) vaut $\alpha = 37,7 \text{ pm}$; les liaisons NH ont une longueur $d = 101,2 \text{ pm}$. Chaque liaison NH fait un angle $\beta = 106,8^\circ$ avec ses voisines et l'angle $\alpha = 68^\circ$ avec la normale au plan des hydrogènes [2].

L'histoire de la synthèse de l'ammoniac remonte à la découverte par Haber en 1909 de l'effet catalytique du fer sur la synthèse directe à partir d'hydrogène et d'azote. Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé était rendu industriel. Déjà en 1920, un réacteur ayant une capacité de 50 t/j était mis en service par la société BASF à Ludwigshafen [3].

De nos jours, la plus grande usine d'ammoniac est située en Arabie saoudite, qui utilise le procédé (Uhde) d'une capacité de 3000t/j [3].

I.2. Caractéristiques de l'ammoniac

Dans des conditions normales de température et de pression (25 °C et 101,3 kPa (1 atm)), l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Il est incolore, plus léger que l'air (densité de 0,77g/l contre 1,29g/l pour l'air) et toxique avec une forte odeur piquante. Il se liquéfie facilement.

Dans sa forme pure, ce composé chimique est connu sous le nom d'ammoniac anhydre. Il est hygroscopique [2].

I.2.1. Propriétés physiques

- Formule chimique.....NH₃
- Poids moléculaire :.....17.03 g/mol

Tableau I.1 : Propriétés physiques d'ammoniac respectivement en phase solide, liquide, gaz (a, b, c) [1]

a) En phase solide :

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

b) En phase liquide :

Masse volumique dans la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition)	700 Kg/m ³
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 au point d'ébullition)	1371, 2 KJ/Kg
Pression de Vapeur (21°C)	8,852 bars
Viscosité de liquide (20°C)	0, 155 Cp (0, 155 mPa.s)

c) En phase gazeuse :

Masse Volumique du gaz à (1,013 bar au point d'ébullition)	0,86 Kg/m ³
Masse Volumique de la phase gazeuse à (1,013 bar et 15°C)	0,73 Kg/m ³
Facteur de compressibilité Z à (1,013 bar et 15°C)	0,9929
Volume spécifique à (1,013 bar et 25°C)	1,411 m ³ /Kg
Chaleur spécifique à pression constante Cp à (1,013 bar et 25°C)	0,037 KJ/mol.K
Chaleur spécifique à volume constant Cv à (1,013 bar et 25°C)	0,028 KJ/mol.K
Viscosité à (1,013 bar et 0°C)	0,000092 poise
Conductivité thermique à (1,013 bar et 0°C)	22,19 mW/m.K

Autres données

- Solubilité dans l'eau (1,013 bar et 0 °C) :862vol/vol
- Température d'auto inflammation :630°C

I.2.2. Propriétés chimiques

Les principales propriétés chimiques sont :

- A température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-550 °C. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès 300 °C.

- La plupart des métaux ne sont pas attaqués par l'ammoniac anhydre. Cependant, en présence d'humidité, l'ammoniac gazeux ou liquide attaque rapidement le cuivre, le zinc et de nombreux alliages, plus particulièrement les alliages de cuivre.

Avec l'or, l'argent et le mercure, l'ammoniac forme des composés explosifs.

- Certaines matières plastiques ainsi que des élastomères (caoutchouc synthétique et naturel) résistent bien à l'ammoniac anhydre. Cependant, le chlorure de polyvinyle ne résiste pas à l'ammoniac liquide anhydre.
- En cas de combustion l'ammoniac forme des gaz et des vapeurs toxiques et corrosives (NOx).
- L'ammoniac réagit de façon exothermique avec les acides et les oxydants [2].

I.3. Principales applications

- **Industrie chimique** : le gaz ammoniac est principalement utilisé par l'industrie des engrais, en application directe et autant que matière pour la synthèse des engrais azotés comme l'urée, le nitrate d'ammonium, sulfate d'ammonium, le phosphate d'ammonium et les engrais azotés en solution, on l'utilise aussi pour la synthèse de l'acide nitrique et dans les industries des fibres et des plastiques, pour la production de caprolactames, d'acrylonitrile, d'hexaméthylène diamine.

L'ammoniac est un intermédiaire dans la fabrication d'acide nitrique, d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et d'engrais.

- **Laboratoires et analyses** : L'ammoniac est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôle de l'environnement, les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie. Aussi, pour la régulation de pH à partir l'élimination des oxydes d'azote et des oxydes de soufre, des gaz de combustion, comme inhibiteur de la corrosion.

- **Electronique** : Dans la fabrication des semi-conducteurs et des nouveaux matériaux, l'ammoniac est utilisé pour le dépôt de couches de nitrure de silicium (Si_3N_4) par dépôt chimique en phase gazeuse.

- **Environnement** : L'ammoniac est un fluide réfrigérant utilisé à la place de certains chlorofluorocarbures (fréons) pour certains réfrigérateurs. par exemple, en 1992, pour les jeux olympiques d'hiver d'Albertville, 45 tonnes de NH_3 circulent dans 80 km de canalisation pour réfrigérer la piste de bobsleigh de la plage en remplacement des CFC

Il est également utilisé dans la fabrication de matières plastiques et fibres (polyuréthane, résines urée-formol, nylon, acrylonitrile...), d'explosifs (NH_4NO_3), de tissus, de fibres, de pesticides, de colorantes d'autres produits chimiques...etc.

Sous forme aqueuse (appelée ammoniacale), l'ammoniac entre dans la composition de nombreux produits ménagers destinés au grand public ou aux industries.

Ces utilisations représentent 18 % de la consommation mondiale, à 77 % par la chimie, 17 % la fabrication d'explosifs, 5 % l'environnement.

-Autres secteurs d'utilisations : l'ammoniac est utilisé aussi dans l'industrie des aliments et des boissons, dans l'industrie des pâtes et papiers, comme agent de traitement pour la fabrication de cuir, dans l'industrie pour la production du produit pharmaceutique et cosmétique, dans la fabrication de l'explosif, comme fluide frigorigène dans des systèmes à compression et absorption. NH_3 est aussi utilisé pour l'aflatoxine (substance toxique) des sous produits du pressage de l'huile d'arachide employée pour fabrication des tourteaux pour l'alimentation animale.

I.4. La production annuelle d'ammoniac

En raison de ses nombreuses applications, l'ammoniac est l'un des produits chimiques inorganiques le plus hautement produit. Il est de plus en plus synthétisé dans les pays qui ont des sources de faible coût du gaz naturel et du charbon (Chine et la Russie représentent environ 40%). Les plus grandes plantes produisent environ 3000 tonnes par jour et il ya des plans pour construire des usines qui produisent 4000-5000 tonnes par jour, ce qui signifierait que la production mondiale totale pourrait être gérée avec 100 de ces unités [2]. La production actuelle est donnée dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Production annuelle d'ammoniac [1]

Monde	140 millions de tonnes
L'Europe	16 millions de tonnes
Amérique du Nord	15 millions de tonnes
NOUS	8 millions de tonnes
Asie	74 millions de tonnes
Russie	12,5 millions de tonnes
Moyen-Orient	13 millions de tonnes

Chapitre II

Description du procédé de production d'ammoniac

Chapitre II

Description du procédé de production d'ammoniac

Par son tonnage produit dans le monde, l'ammoniac est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse et se situe au deuxième rang derrière l'acide sulfurique. Quelque 87 % de la production d'ammoniac est utilisé pour la fertilisation des sols et, de ce fait, la consommation d'ammoniac devrait suivre la croissance de la population de la planète.

L'ammoniac est synthétisé par réaction catalytique entre l'azote de l'air et l'hydrogène provenant des hydrocarbures et de la vapeur d'eau.

Les procédés de fabrication 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 [4].

II.1. Principe de production –FETIAL–

Le procédé du complexe -Fertial- est calculé pour la production de 1000 tonnes par jour d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming « Kellogg » à haute pression [5].

L'unité de production d'ammoniac est subdivisée en trois sections principales (figure II.1):

Section 1 : Préparation des matières brutes d'alimentation.

- Désulfuration
- Reforming
- Shift oxyde de carbone

Section 2 : Purification du gaz.

- Extraction de dioxyde de carbone

- Méthanation

Section 3 : Synthèse d'ammoniac.

- Compression de gaz de synthèse purifié

- Synthèse

- Réfrigération

- Stockage ammoniac liquide à -33°C [5]

L'installation est calculée pour la production de 1000 tonnes par journée de production d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming Kellogg à haute pression et dans l'ordre suivant [5] :

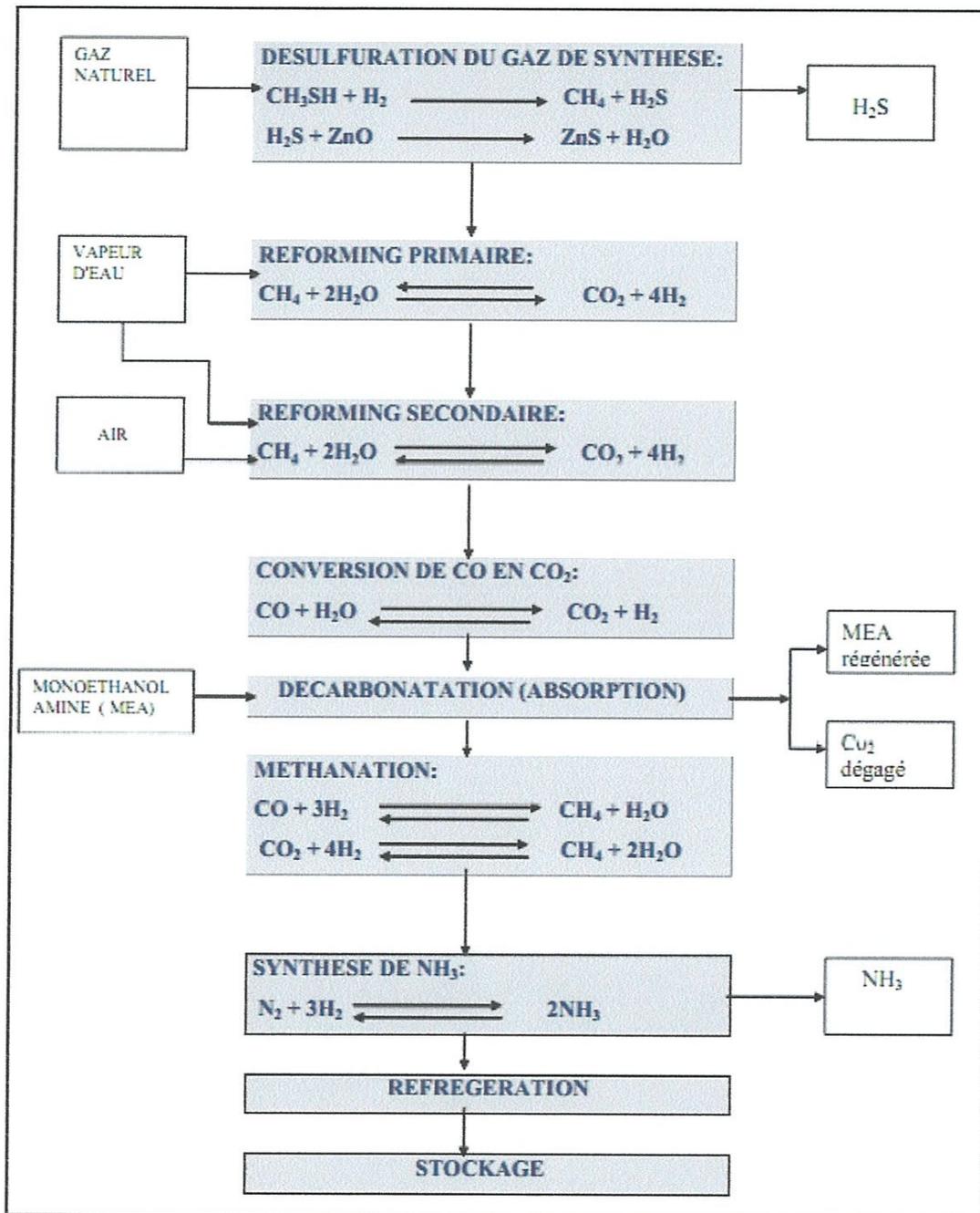


Figure II.1 : Différentes sections du procédé de synthèse d'ammoniac [5]

II.1. 1. Diagramme de fabrication et de contrôle

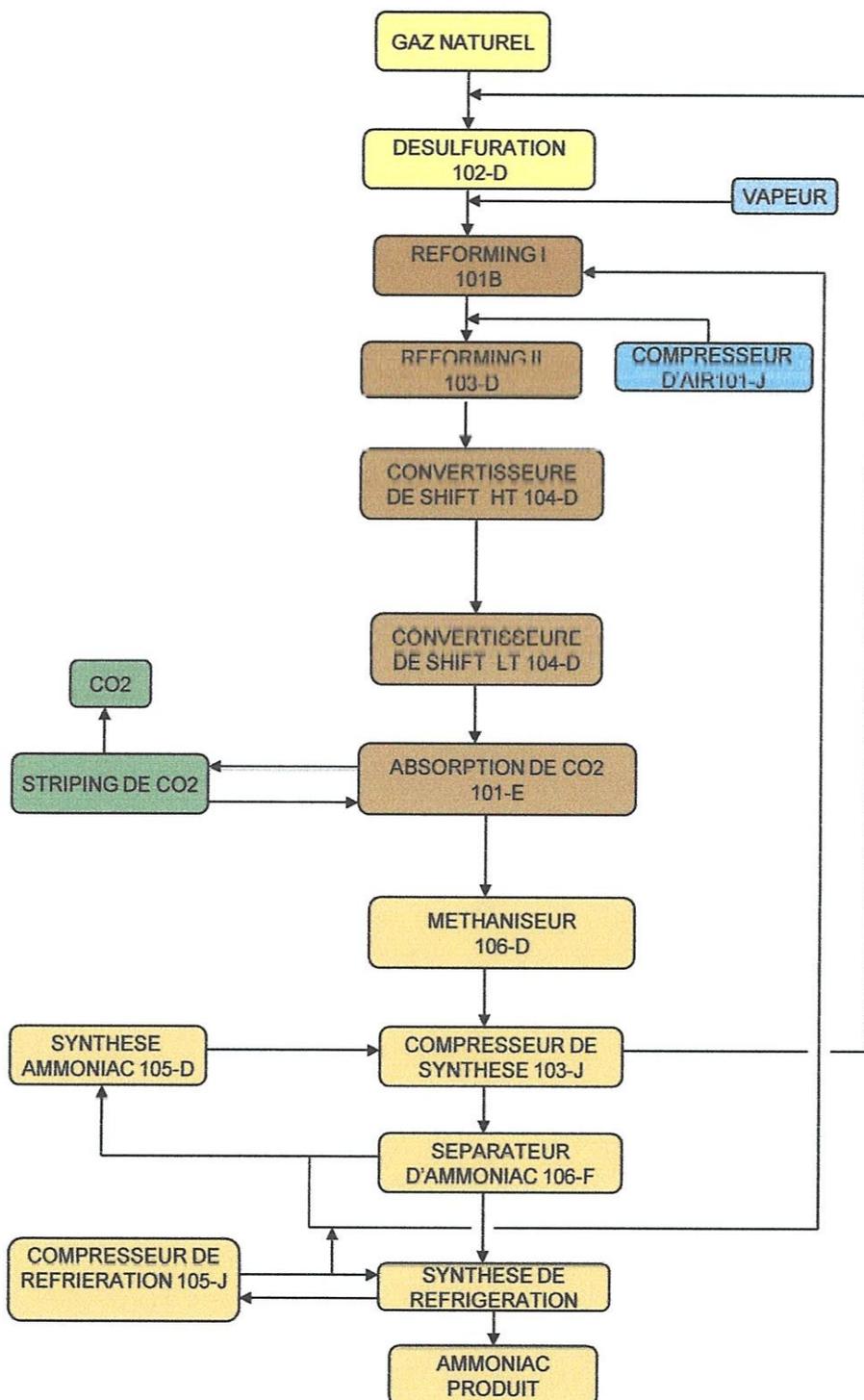


Figure II.2 : Diagramme de fabrication et de contrôle [6].

II.1. 2.Synoptique générale

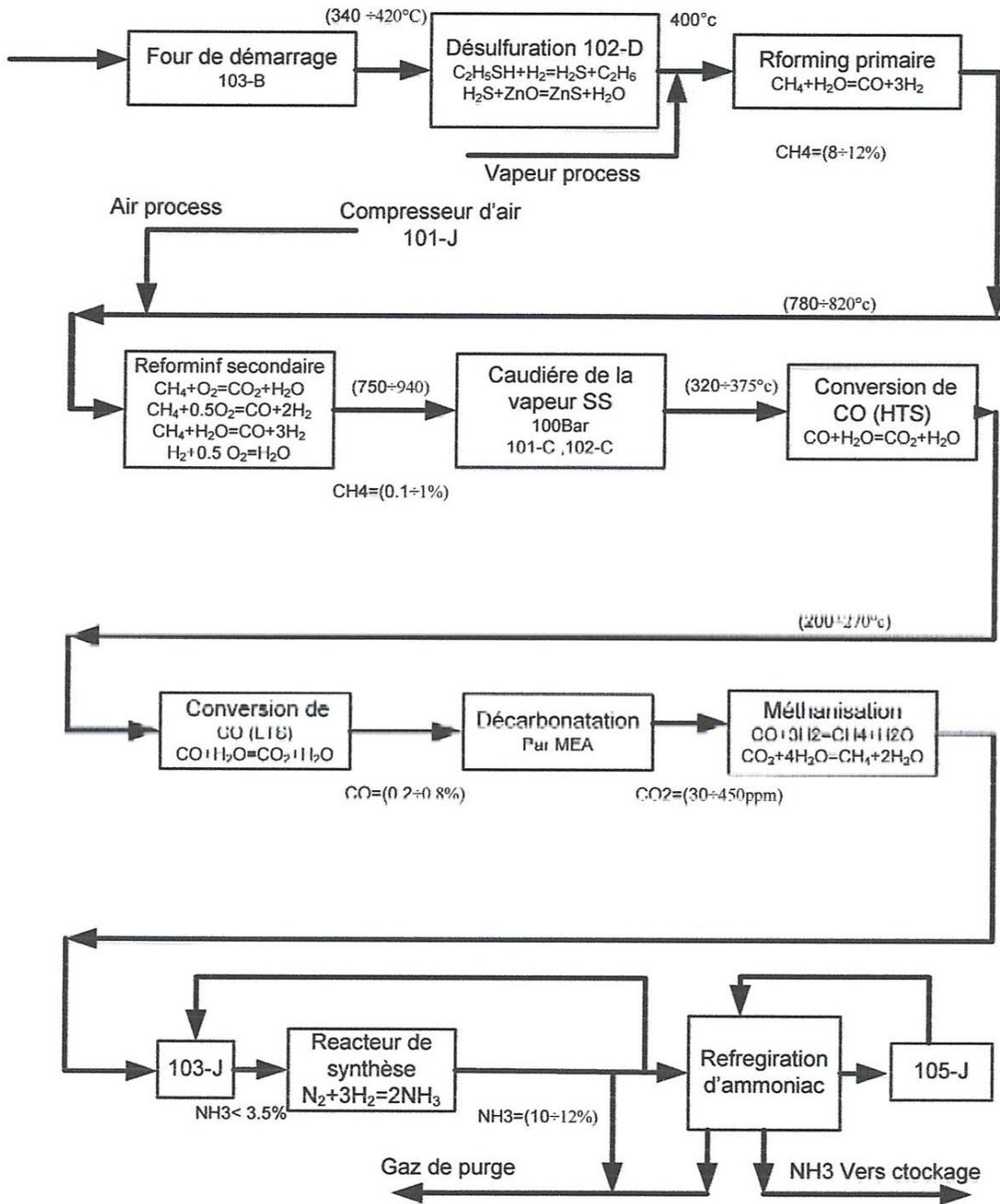


Figure II.3 : Synoptique générale [6].

II.1. 3.Matières premières

a) Le gaz naturel

Le gaz naturel dont la composition est donnée au tableau II.1 est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Environ 90 % de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour des raisons économiques : coût de matière première, coûts d'investissement et d'exploitation [4].

Tableau II.1 : Composition du gaz naturel du complexe –Fertial-[7]

Composition	Valeurs en %
Méthane (CH ₄)	83,77
Ethane (C ₂ H ₆)	7,85
Propane (C ₃ H ₈)	1,87
Iso butane (C ₄ H ₁₀)	0,27
N –butane (C ₄ H ₁₀)	0,42
Iso pentane (C ₅ H ₁₂)	0,10
N –pentane(C ₅ H ₁₂)	0,07
Hexane (C ₆ +)	0,03
Azote+hélium (N ₂) + (He)	5,42
Dioxyde de carbone (CO ₂)	0,20

b) L'eau

L'eau utilisée sous deux formes physiques :

- 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.

La majeure partie de la vapeur d'eau est produite sur place par les chaudières de récupération et les chaudières auxiliaires [4].

c)L'air

L'air est un élément vital sur la planète. Il est constitué principalement d'azote et d'oxygène. L'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac provient essentiellement de l'air, soit par distillation soit par un procédé qui vise à éliminer l'oxygène en le brûlant par un hydrocarbure puis éliminant les produits de combustion [6].

II.1. 4. Process de fabrication d'ammoniac

L'unité est conçue pour produire jusqu'à **1000 T/jour** d'ammoniac anhydre par un process de reforming catalytique de gaz naturel avec vapeur, procédé de **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 (**CH₄**) sont transformés principalement en **H₂**, **CO** et **CO₂**, 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 **N₂** afin d'avoir un **rapport H₂/N₂** adéquat dans le gaz de synthèse.

Le **CO** est éliminée 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 **CO₂** et la vapeur d'eau sont éliminés du gaz process dans la décarbonatation, le **CO₂** 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 **CO₂** éliminé du gaz est récupérée pour l'exporter à des unités avoisinantes pour la production du méthanol.

Le (**CO** et **CO₂**) résiduels sont transformés en méthane (**CH₄**) en passant par la Méthanisation catalytique avec **H₂**, en obtenant le gaz de synthèse purifier, ce gaz est comprimé, à partir d'une pression approximativement **25 bar** jusqu'à environ (**110 à 140 bar**), et envoyé vers la boucle de synthèse.

Dans un convertisseur catalytique approximativement à **137 bar** et **440° 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 [5].

II.1. 4.1. Préparation de matières brutes d'alimentation

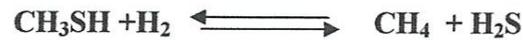
II.1. 4.1.1. Compression et désulfuration du gaz naturel

Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac, peut contenir des composés de soufre qui agissent comme polluants pour le nickel et le cuivre, métaux lesquels se basent les catalyseurs. Pour assurer une durée raisonnable et prolongée de ces catalyseurs, il est nécessaire que la teneur en soufre dans le gaz d'alimentation soit inférieure à **0.5 ppm**.

Ce 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, puis envoyé au réacteur de désulfuration 102-D pour éliminer toute trace de soufre. Pour obtenir ces conditions le gaz naturel est désulfuré, consistant une hydrogénation des composés de soufre non réactifs et, postérieurement, à une adsorption du sulfure d'hydrogène formé avec **oxyde de zinc (ZnO)**. L'hydrogénation est effectuée à une température approximative **400°C** et en présence d'un catalyseur de **cobalt - molybdène(CO-MO)**.

Le gaz naturel à environ (**45 bar et 25° C**) est divisé en deux courants : une comme alimentation au process et l'autre que préalable réduction de pression approximativement à **1.8 bar**, est utilisé comme gaz combustible avec les gaz de purge. Le courant utilisé comme gaz process, est préchauffé dans la partie convection basse température du four ; postérieurement le **FR-122** mesure le débit nécessaire pour le gaz process, en réchauffant jusqu'à approximativement **400°C** dans le préchauffeur de désulfuration **103-B**, en ayant préalablement ajouté le gaz d'hydrogénation nécessaire (**200-1300 Nm³/h**). Ce mélange de gaz réchauffés à **400°C** passe au réacteur de désulfuration **102-D**, composé d'un lit de catalyseur de cobalt - molybdène et un lit d'oxyde de zinc.

Le premier lit : transforme les composés de soufre en H_2S et sont adsorbés dans le second lit par l'oxyde de zinc pour avoir le ZnS selon les réactions suivantes. Il est formé d'un volume 6 m^3 de catalyseur d'hydrogénation à base de cobalt molybdène (Co-Mo) sur alumine:



• Deuxième lit: Ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbeur du composé sulfureux; d'un volume de $9,9 \text{ m}^3$:



Dans cette opération, la teneur en soufre est réduite de **1 ppm à 0,25 ppm**

À la sortie de la désulfuration le gaz contient moins de **0.50 ppm** de soufre, et il est disponible pour l'alimentation du reforming.

Pour le chauffage du gaz dans le **103-B**, on utilise le gaz de combustion [5].

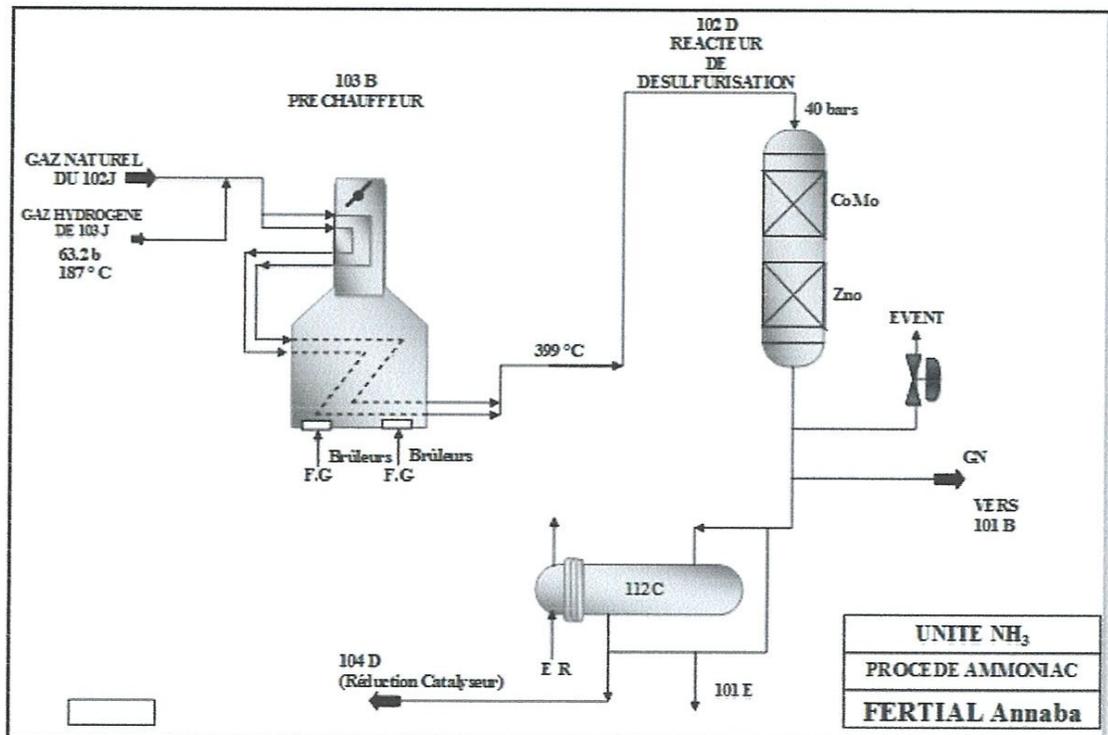


Figure II.4 : Schéma simplifié de l'étape de désulfuration du gaz naturel [5].

II.1. 4.1.2. Opération de reforming de gaz avec la vapeur

Le gaz naturel contenant plus de 80% de méthane est reformé en deux étapes dans deux équipements différents en l'occurrence [6]:

- Le reforming primaire (101-B)
- Le reforming secondaire (103-D)

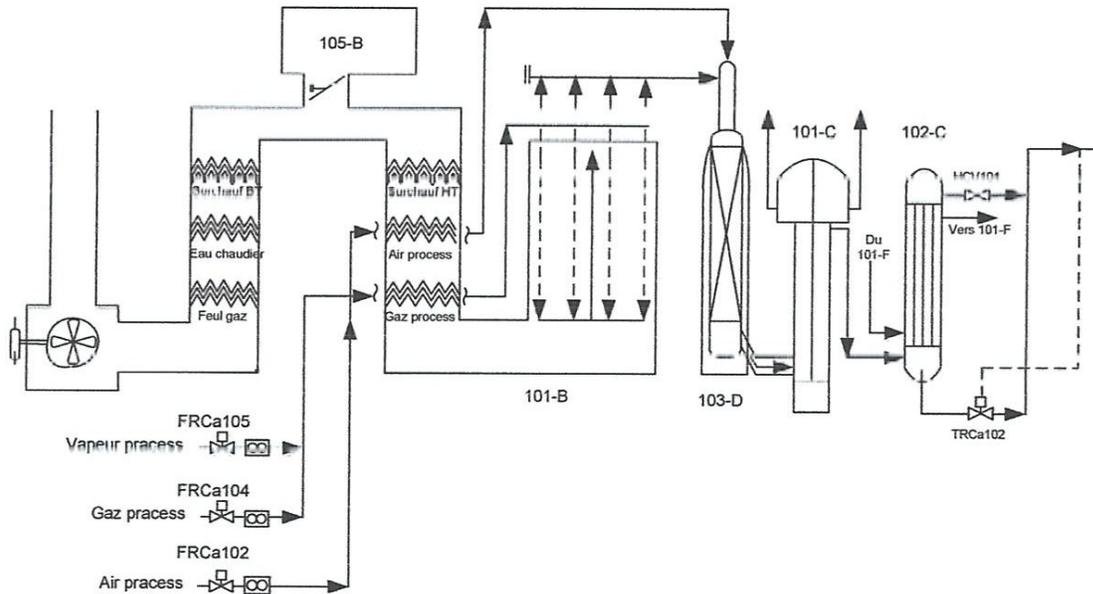


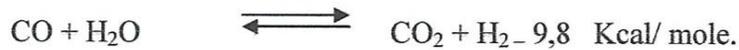
Figure II.5 : Reforming primaire et secondaire [8].

a) 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 convection du four 101-B, par les gaz de carneau jusqu'à 524 °C avant d'être distribué dans les 378 tubes catalytiques du four du reforming primaire (figure II.4).

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 [5].

A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58 % en CH₄) est collecté dans des collecteurs de sortie ensuite remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de 847°C, puis le gaz est envoyé dans le réacteur du reforming secondaire. Le pourcentage de CH₄ est contrôlé par le service laboratoire avec une fréquence d'une fois par 6 heures, dont la valeur normale 8 -12 %(design : 9-10%).

b) Reforming secondaire 103-D

Le gaz entrant avec une température d'environ 822 °C et contenant les 9,58 % de CH₄ non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur 103-D (figures II.5 a et b). 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 [5]:

- **Premier lit :**



Ce lit est en Cr₂O₃/Al₂O₃ de 5.03 m³ de volume.

- **Deuxième lit:**



Réaction globale:



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

A la sortie du reforming secondaire, la composition du gaz de process ne contient que 0,33% de CH₄ ; 21% d'N₂ en plus de H₂, CO, CO₂, H₂O.

L'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H₂/N₂ nécessaire pour le gaz de synthèse.

L'effluent contenant 0,33% de CH₄ est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section de conversion [5].

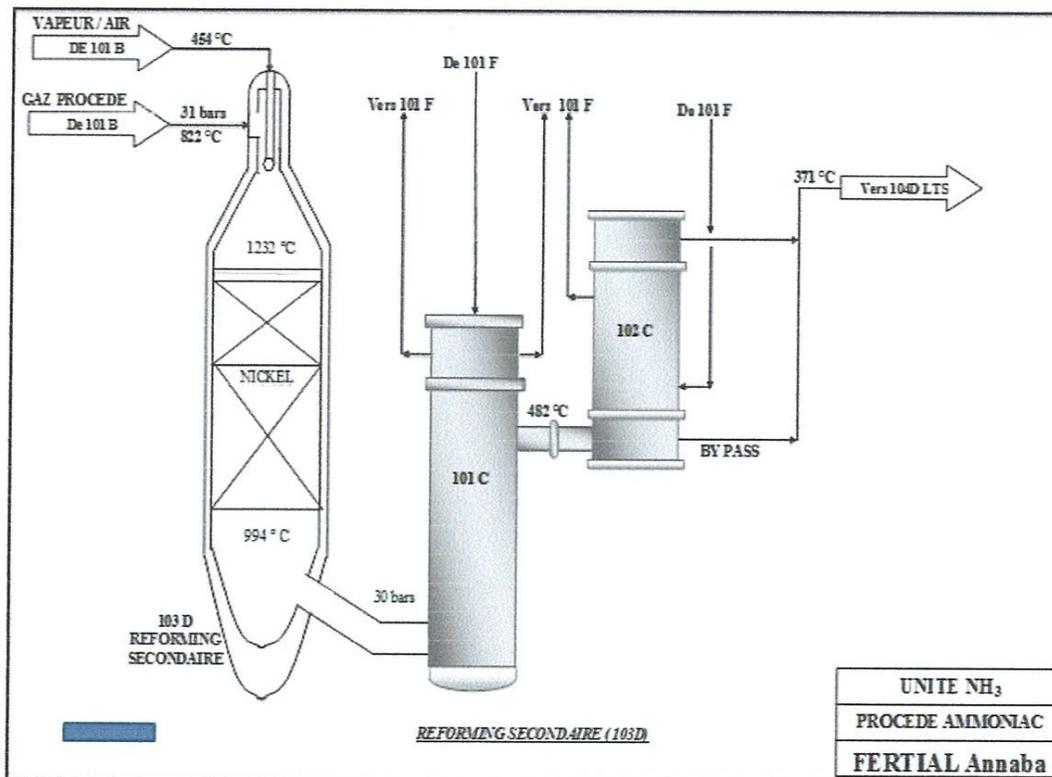


Figure II.6: Reforming secondaire 103-D [5].

II.1. 4.1.3. Conversion de CO en CO₂ (réacteur de Shift) (104-D)

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur Shift (réaction de shift : 104-D) (figure II.6) pour transformer la majeure partie de CO en CO₂. 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 Fe₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃ de 58,3 m³ de volume. Les produits de la réaction sortants avec une température de 431 °C sont refroidis dans deux chaudières de récupération 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^{er} lit** : On utilise un adsorbant(ZnO) de 16,6 m³ pour éliminer le soufre encore présent suivant la réaction :



- **2^{ème} lit**: Le catalyseur utilisé est à base de CuO, ZnO/Al₂O₃



L'effluent sortant avec une température de 254 °C et une pression de 27,3 bars effectifs est refroidi jusqu'à 177 °C par les condensats provenant du séparateur 102-F ensuite jusqu'à 63°C dans les rebouilleurs 105-CA et 105-CB par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section décarbonatation [5].

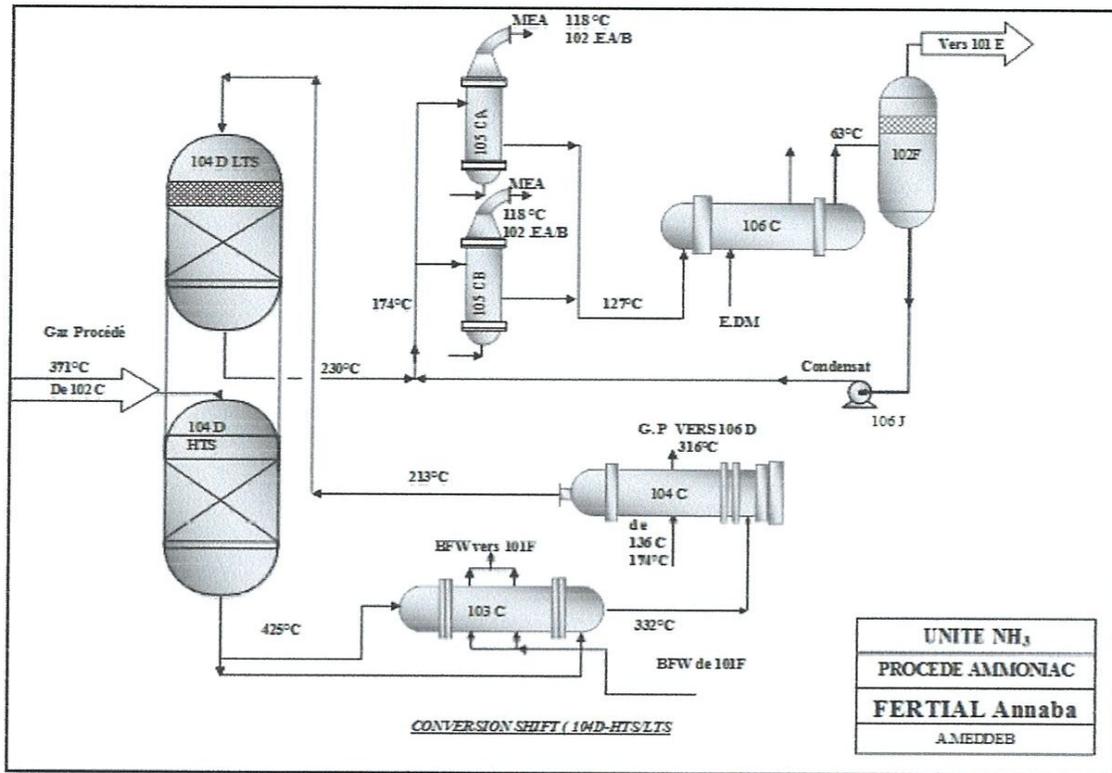


Figure II.7: Schéma simplifié de l'étape de conversion shift [5].

La réaction est exothermique, c'est pourquoi la température du gaz à la sortie est supérieure à celle de l'entrée.

Pour des raisons d'équilibre chimique, la réaction de conversion est effectuée en deux étapes, conversion de **CO** haute température et conversion de **CO** à basse température.

Le gaz process sortie reforming, refroidie à **315 - 380°C**, entre au réacteur de conversion de **CO** à haute température qui contient un lit de catalyseur de chrome, fer et cuivre et sort à une température entre **330-400° C**.

Le **CO** dans le gaz sortie de ce réacteur est analysée par le laboratoire, dont les valeurs sont de **2.5 à 4.5 %**. Le gaz process plus la vapeur qui n'a pas réagi doivent être refroidis jusqu'à **190 -230°C** avant d'entrer dans le réacteur de conversion de **CO** en **CO₂** à basse température.

Ce courant de gaz se refroidie en passant par deux échangeurs ; dans le premier nous produisons une partie de la vapeur saturée de **100 bar** et dans le deuxième nous réchauffons le

gaz à l'entrée de Méthanisation. Le contrôle de température à l'entrée au convertisseur de CO de basse température est effectué le contrôleur TRCv103.

La teneur en CO dans le gaz à la sortie de ce réacteur est analysée par laboratoire dont les valeurs normales (0.1 - 0,7 %).

Le gaz et la vapeur qui n'ont pas réagi sortent du réacteur à une température de 210 - 240°C [8].

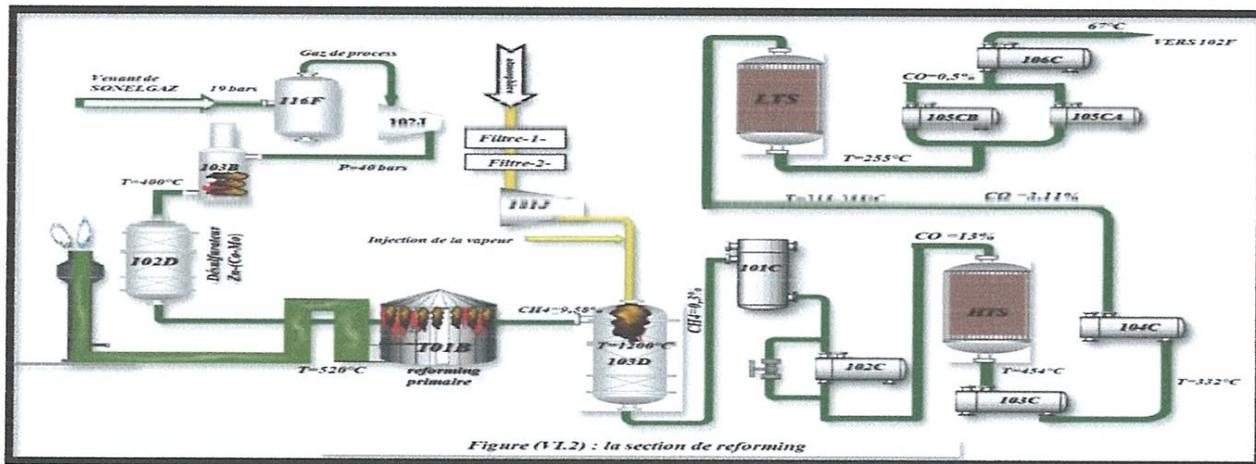


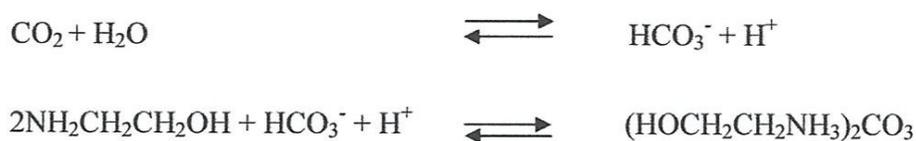
Figure II.8 : Section de reforming et la conversion de CO en CO2 [9].

II.1. 4.2. Purification du gaz

II.1. 4.2.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

Dans cette partie de l'unité, le gaz de synthèse brut venant du séparateur 102-F à 27 bars et 63 °C est traité pour extraire le gaz carbonique jusqu'à une faible concentration de CO/CO₂ (0,01% ou 100 ppm) et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur.

La décarbonatation a pour but de réduire la teneur en CO₂ de 18,5% à 0,01% dans une colonne d'absorption 101-E en utilisant la MEA à 20% en poids. Le gaz riche en CO₂ 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 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 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 110-CB, de deux rebouilleurs (105-CA, 111-CA) pour le stripper 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 (hydrocarbures lourdes, chlore...) contenues dans la MEA.

Le CO_2 sortant du haut du 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 CO_2 est évacuée à l'atmosphère [5].

Le gaz process qui sort de la conversion passe ensuite vers la section de décarbonatation où il est nécessaire d'éliminer le CO_2 par une solution aqueuse appelée l'MEA, en absorbant le CO_2 dans une colonne d'absorption 101E. Dans cette section on distingue quatre circuits [8].

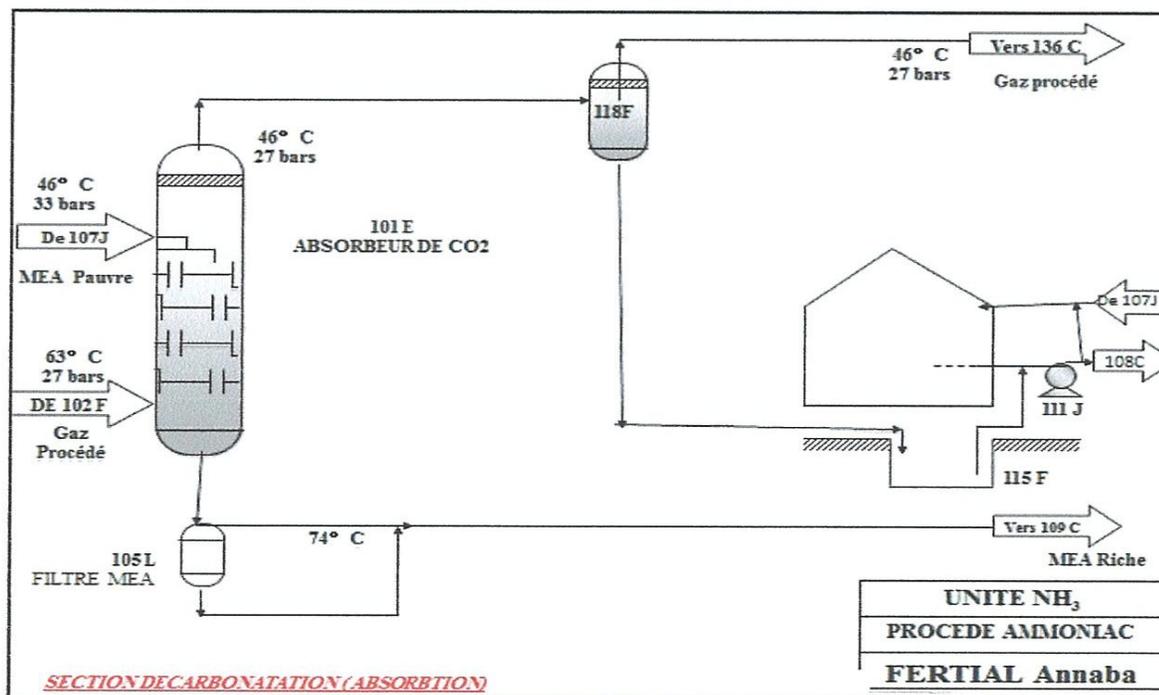


Figure II.9 : Colonnes de décarbonatation [5].

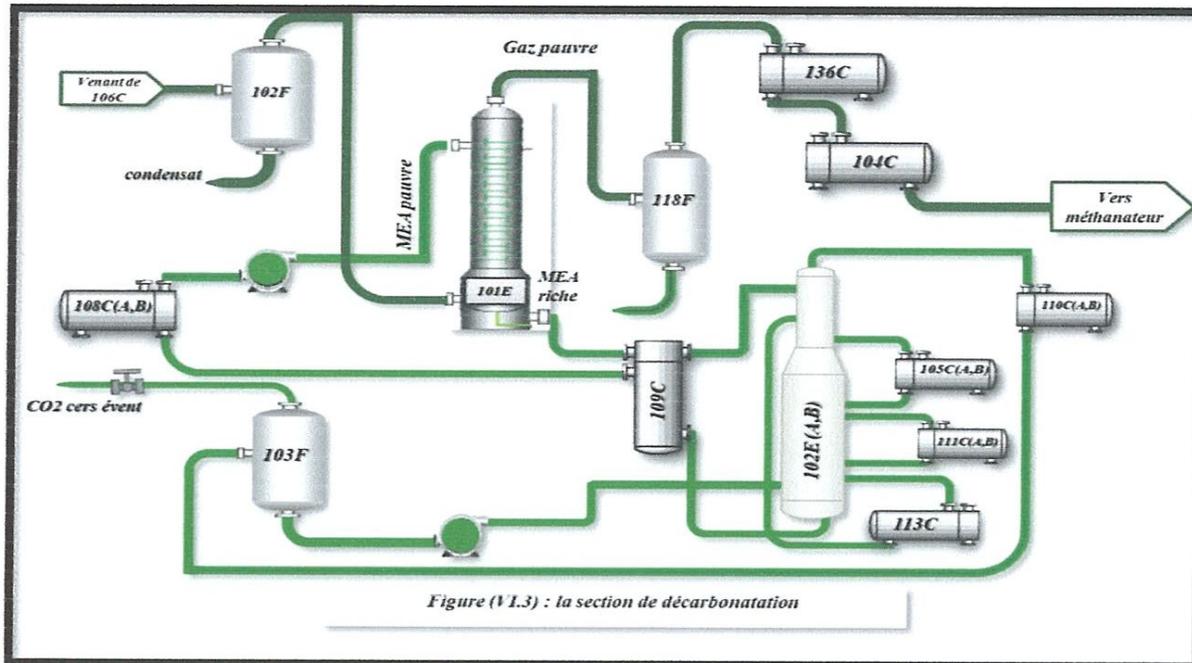
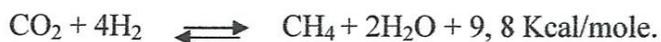
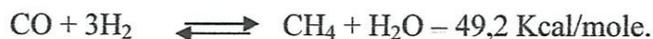


Figure II. 10 : la section de décarbonation [9].

II.1. 4.2.2. Méthanisation

Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur 101-F 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 [8].

Le méthanateur est un réacteur catalytique, prévu pour réduire les oxydes de carbone à au moins 10 ppm .La teneur en (CO+CO₂) dans le gaz obtenus après la conversion à basse température et l'élimination de CO₂ ne satisfait pas les exigences techniques requises pour le catalyseur de synthèse d'ammoniac. À la sortie de la station d'élimination de CO₂, le gaz contient moins de **500 ppm** de CO₂ et pas plus de **0.7%** de CO, lesquels sont éliminés au moyen d'hydrogénation en méthane. Les réactions sont exothermiques et développés comme suite [8] :



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de Nickel NiO/Al₂O₃. La température de service de ce réacteur est de **(260 - 360°C)**.

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 CH₄, Ar et He.

Le gaz du méthanateur a 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. Le gaz de process de la section d'élimination de CO₂ a une température de **70-80°C**, et Comme L'hydrogénation et la conversion en méthane du CO et du CO₂ contenu dans le gaz, s'effectue seulement à des températures supérieures à **260°C** dans le réacteur de Méthanisation, le gaz passe par l'échangeur **136-C' (inter étage 103J)** puis par le **104-C**, le contrôle de la température à environ **(260 à 360°C)** à l'entrée du méthaniseur se fait par la **TRCa-104**, le gaz de procédé entre par le haut du méthaniseur et traverse le lit catalytique à base de nickel où tous oxydes carboniques se transforme en méthane et eau.

Le gaz qui sort du méthaniseur est alors progressivement refroidi par l'eau d'alimentation de chaudière dans **114-C**, par l'eau déminéralisée dans **115-C** et enfin par l'eau de refroidissement de **2003F** dans **142-C**, pour entrer dans le ballon séparateur **104F** à l'aspiration du compresseur de synthèse, à environ une température de **(35°C, 50°C)**. 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 CH₄, Ar et He. Le gaz du méthanateur a 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. La teneur en **(CO+CO₂)** dans le gaz de sortie du méthaniseur est analysée par le laboratoire, étant les valeurs normales inférieur à **15 ppm [8]**.

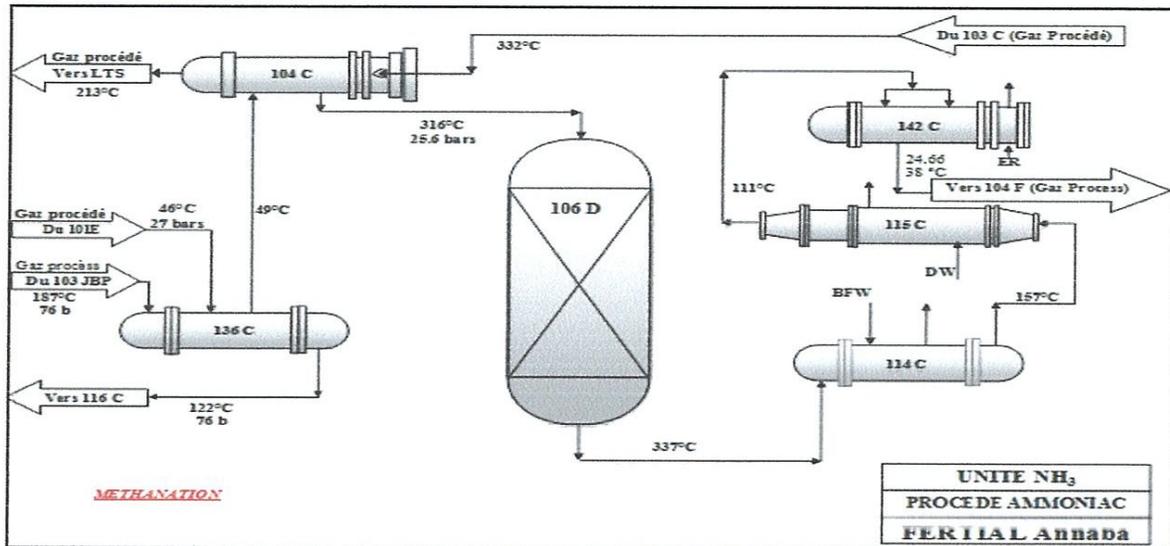


Figure II.11 : Schéma simplifié l'étape de méthanisation [5].

II.1. 4.3.Synthèse de l'ammoniac

II.1.4.3.1. 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 à 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 refroidi 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 °C dans l'échangeur 120-C, et par le gaz qui sort du ballon de séparation 106-F, à -23 °C.

- L'autre courant est refroidi jusqu'à 19°C dans l'échangeur 117-C, par échange avec l'ammoniac à 13°C (venant de 110-F) puis jusqu'à -2°C dans l'échangeur 118-C, par échange avec l'ammoniac à -7 °C (venant de 111-F).

Le mélange des deux courants qui donne une température de -6°C est soumis à un dernier refroidissement à -23°C dans l'échangeur 119-C, par échange avec l'ammoniac à -33 °C (venant de 112-F).

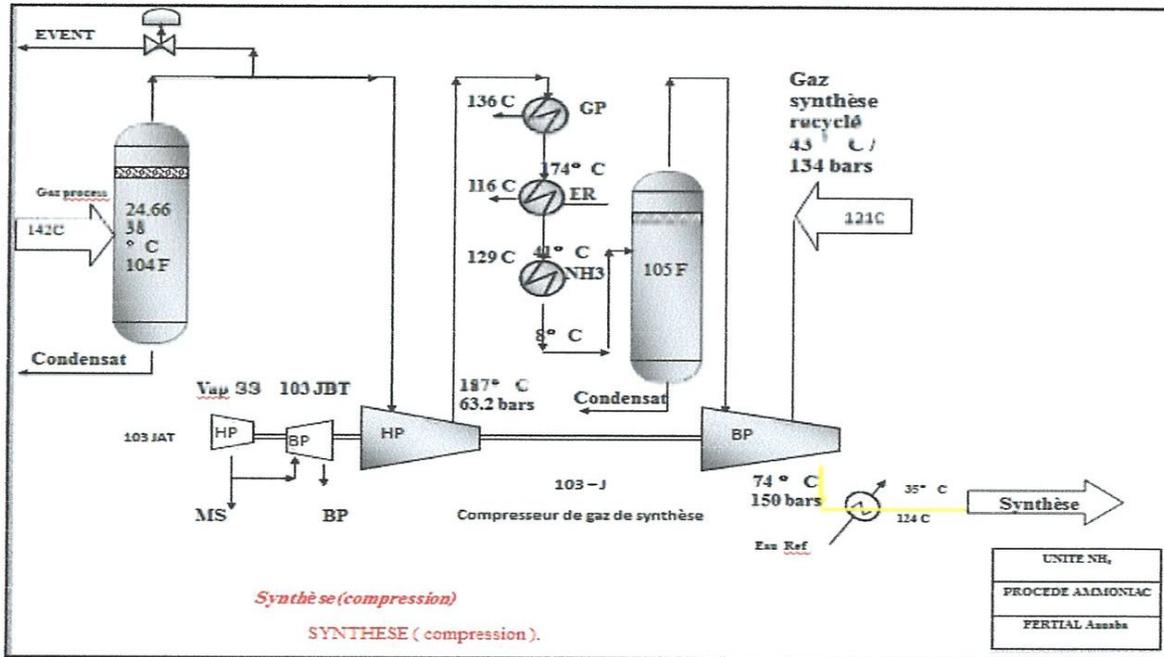


Figure II.12 : Schéma simplifié de la compression du gaz de synthèse purifié [5]

II.1.4.3.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac

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° 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.

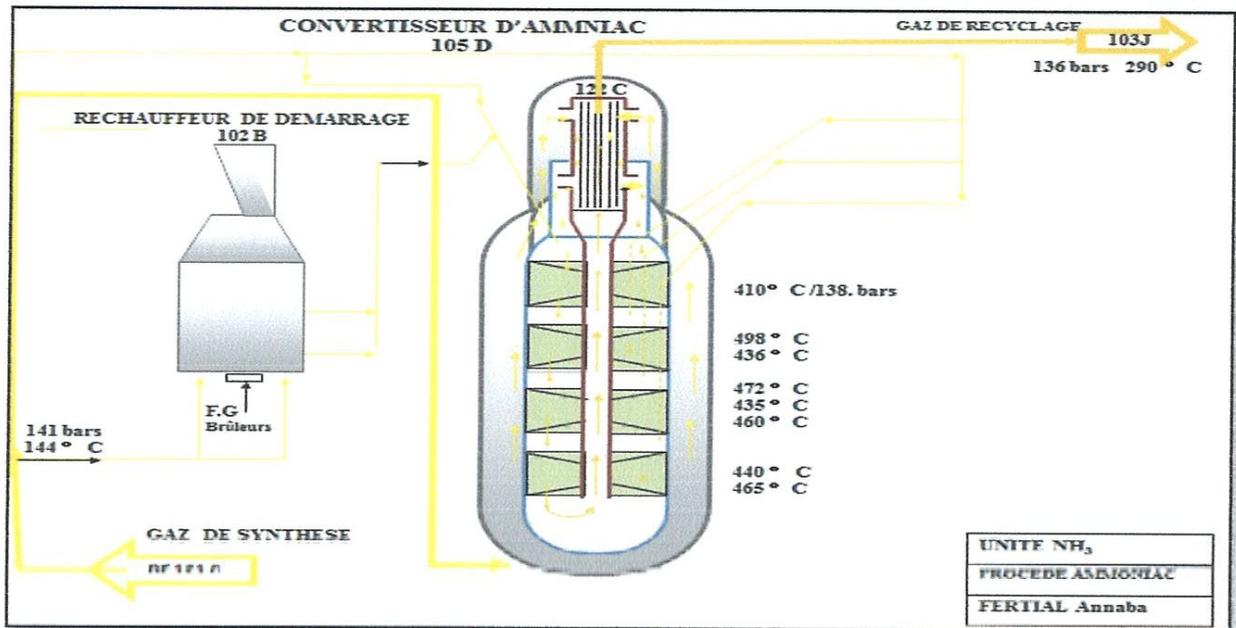


Figure II.14 : Réacteur de synthèse d'ammoniac

Design du convertisseur (105-D) :

D'après les conditions de calcul, la production journalière du convertisseur en ammoniac est de 1000 tonnes. Ces conditions sont basées sur le chargement de 621469 m³/h de gaz de synthèse avec l'ammoniac extrait dans le séparateur 106-F et dont la composition est la suivante [9]:

Tableaux II.2 : Composition du gaz de synthèse en % [5]

Composition du gaz de synthèse en %	
Hydrogène	63,35
Azote	21
Ammoniac	2,05
Inertes (Argon + Méthane)	13,05
Oxyde de carbone (CO et CO ₂)	<0,05

Avec une pression d'entrée environ 143 à 144 bar effective et environ 136 bar à la sortie du convertisseur. Ceci pour obtenir une pression minimale de 138,2 bars à la sortie du dernier lit.

Les températures de design des lits catalytique sont les suivantes :

Entrée 1 ^{er} lit catalytique du convertisseur 105-D (TI-101-100).....	400-410°C.
Sortie 1 ^{er} lit catalytique du convertisseur 105-D (TI-101-101).....	470-490°C.
Intérieur 2 ^{ème} lit catalytique du convertisseur 105-D (TI-101-102).....	460-470°C.
Intérieur 3 ^{ème} lit catalytique du convertisseur 105-D (TI-101-103).....	440-455°C.
Intérieur 4 ^{ème} lit catalytique du convertisseur 105-D (TI-101-104).....	440-460°C.
Sortie convertisseur 105-D.....	290-300°C.

Ces températures peuvent être contrôlées par arrosage entre les lits pour les maintenir à des valeurs voulues.

La température de sortie du dernier lit est contrôlée de très près pour maintenir la température de réaction optimale dans ce lit et dans le premier lit aussi. Ceci permet d'obtenir une longévité optimale du catalyseur et une production d'ammoniac acceptable. Une augmentation de chaleur en ce point peut avoir pour résultat une augmentation de chaleur dans le lit supérieur par échange dans l'échangeur 122-C [5].

La température et le débit du fluide d'arrosage peuvent changer pendant la marche d'après les conditions que dicte le catalyseur et la forme que doivent prendre les températures est établie par le vendeur du catalyseur lorsque ce catalyseur est entièrement réduit dans le convertisseur de synthèse [8].

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 sortants des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire alors que l'ammoniac liquide est transférée 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 système après passage à travers l'échangeur 126-C, ensuite l'ammoniac liquide 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 produites 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 issues de la détente passent dans le deuxième étage du compresseur 105 J alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidit 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).

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 sortants des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire alors que l'ammoniac liquide est transférée 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 système après passage à travers l'échangeur 126-C, ensuite l'ammoniac liquide 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 produites 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 refroidit 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) [8].

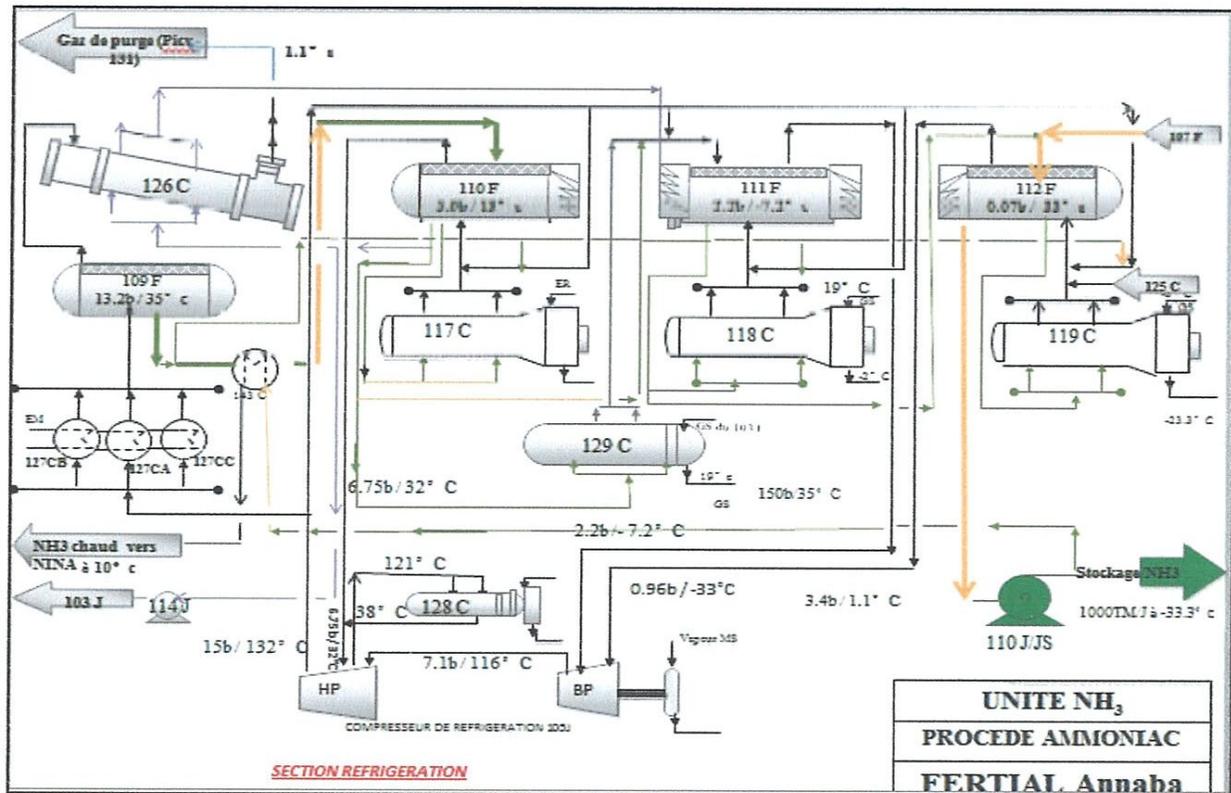


Figure II.15: Section de réfrigération d'ammoniac [5]

II.1.4.3.3. Stockage de l'ammoniac

L' NH_3 liquide arrivant de la section réfrigération avec une température de -33,3 °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 (K101A , K101B et K101C) jusqu'à 3,15 bars effectif ensuite refroidie jusqu'à -2 °C dans le ballon d'aspiration (101V) par contact avec l' NH_3 liquide.

Les gaz sortants de (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 de l' NH_3 (102V) avec 13.8 bars effectif et 38 °C avant de passer dans le ballon (101V) où ils sont détendus jusqu'à 3 bars et -2 °C.

Le liquide dans le ballon (101V) sera utilisé comme agent de refroidissement des gaz en provenance du premier étage des compresseurs (101 A, 101 B et 101 C) ; après avoir été détendu l' NH_3 liquide est renvoyé vers le bac (T101).

Le bac T101 a été construit par la société Japonaise T.K.K et possède les caractéristiques suivantes :

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

La pression à l'intérieure du bac de stockage ne doit pas dépasser 68 mbar [5].

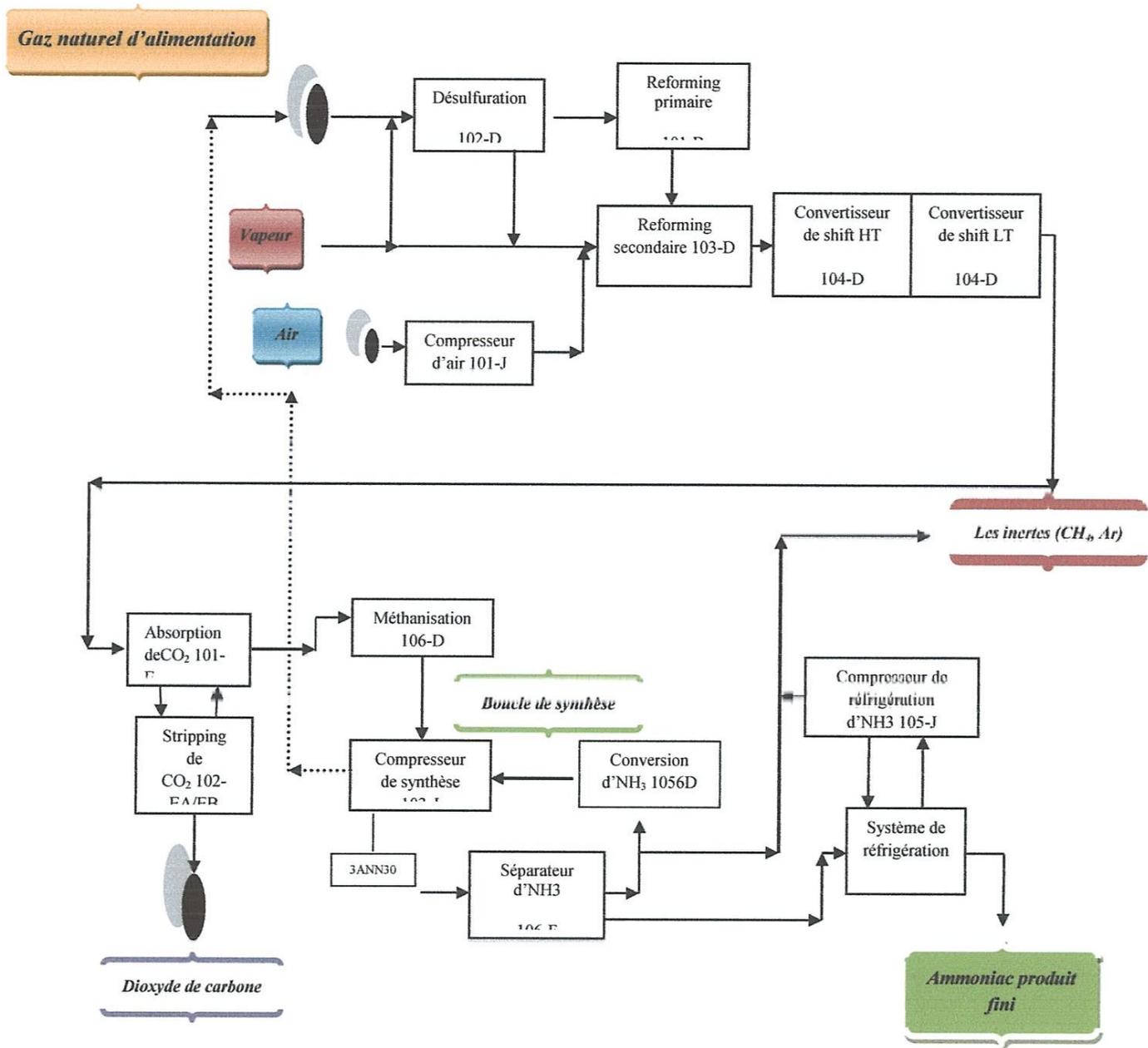
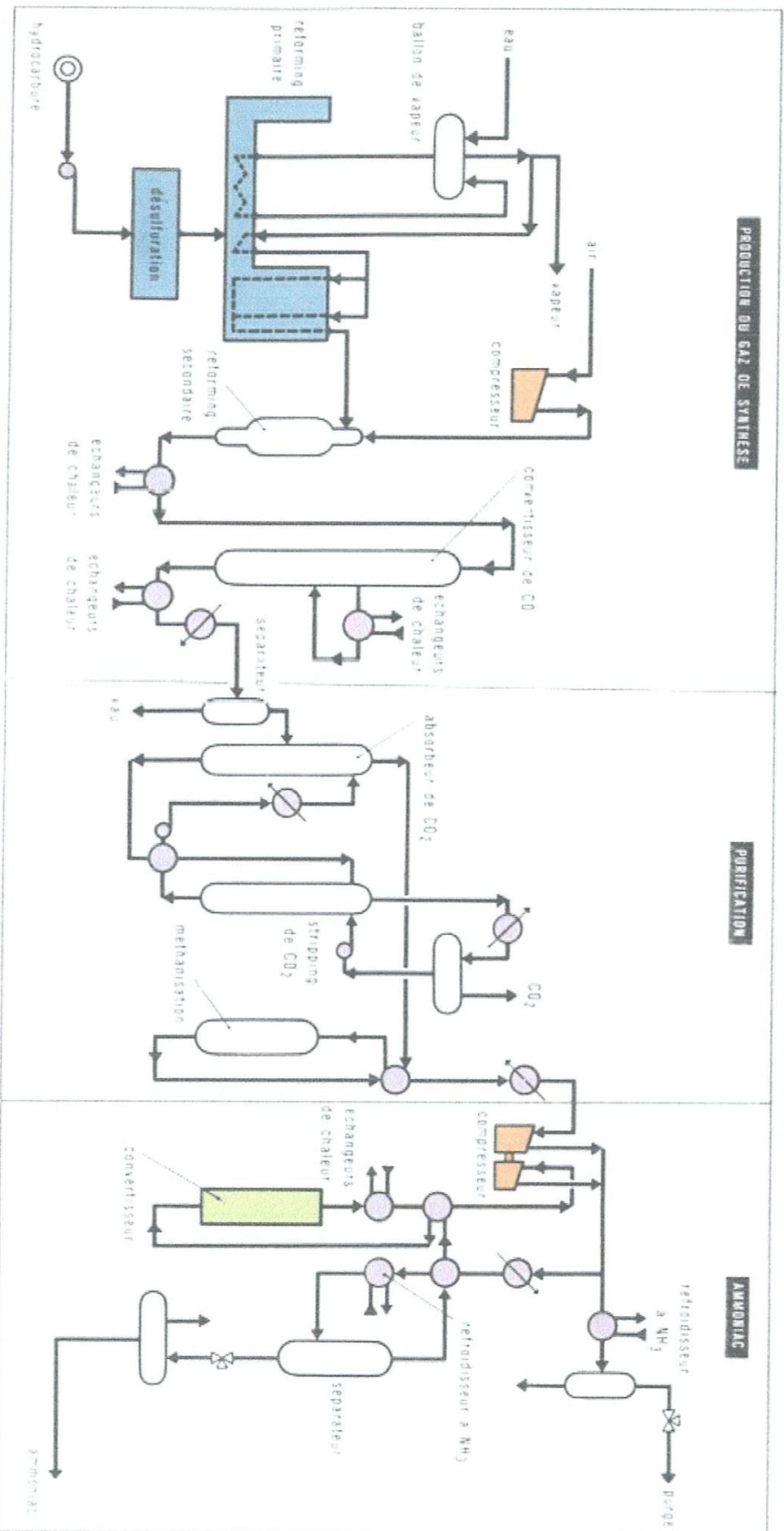


Figure II.16 : Schéma de production de l' NH_3 [5]



Procédé Kelllogg pour la fabrication de l'ammoniac pétrochimique.

Figure II.17 : Schéma générale pour la production de l'ammoniac par le procédé de Kelllogg [5].

Chapitre III
Aspects fondamentaux de la
réaction de synthèse

Chapitre III

Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse

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.

Si, dans le passé, le calcul des compositions à l'équilibre posait quelques problèmes en raison de la non-idéalité du mélange de gaz à haute pression, il n'en est plus de même aujourd'hui.

En effet, l'équation d'état de Soave-Redlich [10] 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 inerts (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 [11].

Tableau III.1 : Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur [10]

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. Dans ce but, le tableau III.2 présente les données thermodynamiques de base de la réaction.

Tableau III.2 : Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac [10]

$$3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$$

Enthalpie standard de réaction : $-45,96 \text{ kJ/mol NH}_3$
 Conditions de la synthèse : $650 \text{ K} < T < 775 \text{ K}$

Enthalpie de réaction : ΔH_R

53 à 53,2 kJ/mol entre 8 et 10 MPa
 54 à 54,3 kJ/mol entre 18 et 20 MPa

Constante d'équilibre de référence $K_0(1)$

T (K)	K_0	T (K)	K_0
373	249,651	723	$14,10^{-5}$
423	6,531	807	$19,10^{-5}$
473	489,76	1023	$78,10^{-6}$
523	146,11	1187	$55,10^{-6}$
573	143,79	1323	$19,10^{-7}$
623	375,07	1473	$37,10^{-7}$
673	1,674	1673	2,397
723	22,10		

(1) Valable pour la réaction écrite ci-dessus (2 mol NH₃), K₀ ne dépend que de la température et de la pression de référence, ici 0,1013 MPa ; c'est la constante relative aux fugacités (sans dimension).

Capacité thermique molaire Cp des mélanges

$$\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3(2)$$

Teneur en hydrogène (3)..... (% molaire)	50	55	60	65	70	75
Cp..... (J/mol. K)	37,0	35,3	33,6	31,9	30,8	30,0

(2) Elle varie peu avec la pression et la température. Pour des calculs non approchés, on utilisera les valeurs calculées à partir des formules $C_p = f(T)$.

(3) Les teneurs complémentaires en azote et en ammoniac sont déduites des proportions stœchiométriques de la réaction.

Le tableau III.3 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_ϕ de non-idéalité sont également reportées pour certaines conditions de température et de pression (marge d'erreur environ 5 % sur les constantes d'équilibre) [10].

Tableau III.3 : Définition des constantes d'équilibre [10]

	NH₃	H₂	N₂	Constante d'équilibre
fraction molaire	X_1	X_2	X_3	K_x (sans unité)
concentration (Kmol/m³)	$[NH_3]$	$[H_2]$	$[N_2]$	K_c (m ⁶ /Kmol ²)

$$K_x = K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 K^{-1} \phi = \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} ; K_c = K_0 (RTZ/P_0)^2 K^{-1} \phi = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Avec K_0 : constante définie dans le tableau III.2,

P : pression absolue (en MPa),

P_0 : pression de référence : 0,1013 MPa,

R : constante molaire des gaz : 8,314 J/mol.K,

T : température (en K),

Z : facteur de compressibilité (sans dimension),

K_ϕ : correction de non-idéalité, sans dimension (pratiquement indépendante de la composition),

Valeurs de K_ϕ et de Z en fonction de P et T

		P = 8 MPa	P = 15 MPa	P = 25 MPa
K_ϕ	T = 600 K	0,924	0,692	0,434
	T = 800 K	0,980	0,935	0,860

Z	T = 600 K	1,016	1,026	1,032
	T = 800 K	1,023	1,043	1,077

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 [10].

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 absorption 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 [6, 7,8].

Le catalyseur se présente sous la forme de particules irrégulières de taille variable (1,5 à 20 mm), dont la porosité est produite notamment au cours de la réduction de l'oxyde de fer. Les transferts de masse et de chaleur, de l'intérieur des particules vers leur surface et de la surface vers le gaz s'écoulant dans les interstices, introduisent des résistances supplémentaires pouvant être prises en compte dans la valeur numérique de la constante de vitesse [10].

En raison de la conductivité thermique élevée ($3,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du fer et du gaz riche en hydrogène, les différences de températures à l'intérieur des particules sont assez faibles (moins de $1 \text{ }^\circ\text{C}$). Par contre, la concentration en ammoniac peut, à l'intérieur des particules de 5,7 mm de diamètre, être supérieure de 4 à 5 % à sa teneur dans le gaz [16], ce qui réduit considérablement l'activité apparente du catalyseur. Si les particules de 2 mm sont prises comme référence, l'activité apparente relative des particules de 4 et 6 mm est respectivement de 65 % et de 50 %. On voit bien l'importance de ce point dans le calcul du réacteur.

Malgré la difficulté d'identifier avec certitude le mécanisme moléculaire sur des surfaces catalytiques hétérogènes comme celle du catalyseur au fer avec addition

d'autres oxydes, on constate que l'équation de Temkin-Pyzhew est parfaitement utilisable en pratique.

La taille des particules de catalyseur est l'élément principal jouant sur l'activité apparente du catalyseur et elle influe sur les valeurs de la constante de vitesse k et de l'exposant m [10].

III.2.1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin- Pyzhew)

$$r_R = K * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} X_3 \left(\frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}}\right) * \gamma_3 \left(\frac{\gamma_2^3}{\gamma_1^3}\right)^m \left[K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 - \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} * \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2^3 \gamma_3} \right] \dots \text{(III.1)[10]}$$

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

$k = 1,7698 * 10^{15} \exp(-20516/T)$; constante de vitesse (en $\text{Kmol. m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) [12].

$m = 0,5$; exposant constant [12].

P_0 : pression de référence : 0,1013 MPa,

P : pression totale (en MPa),

X : fractions molaires (X_1 : fraction molaire en NH_3 ; X_2 : fraction molaire en H_2 ; X_3 : fraction molaire en N_2),

γ : coefficients d'activité (γ_1 : coefficient d'activité de NH_3 ; γ_2 : coefficient d'activité de H_2 ; γ_3 : coefficients d'activité de N_2),

K_0 : constante d'équilibre,

T : température (en K),

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 α du fer, obtenue par réduction de la magnétite Fe_3O_4 . Des additifs à base

d'oxydes d'autres métaux sont nécessaires pour assurer une stabilité thermique et mécanique suffisante [8].

Les qualités du catalyseur sont déterminées par les éléments suivants :

- **Rapport FeO/Fe₂O₃**: il s'agit, en fait, du rapport Fe²⁺/Fe³⁺ qui est de 0,5 pour la magnétite pure. Un surplus de 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 FeO comprise entre 31 et 35 % en masse.

- **Promoteurs**: ils sont de deux types.

- Les oxydes Al₂O₃, SiO₂, MgO, Cr₂O₃, V₂O₅ et ZrO₂ modifient la structure du catalyseur. Ainsi Al₂O₃ 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 d'Al₂O₃, ce qui compense partiellement la perte d'activité.

- Les oxydes basiques K₂O et 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 H₂O, CO₂ et CO [10].

Le tableau III.4 présente des compositions typiques de catalyseurs de synthèse de l'ammoniac.

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 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. Il faut donc disposer de catalyseurs de forte activité. Ces catalyseurs, développés récemment, contiennent de l'oxyde de cobalt comme promoteur. Une composition typique d'un tel catalyseur basse pression est donnée dans le tableau III.4 [10].

Tableau III.4 : Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse de NH₃ [10].

Composition	Catalyseur usuel	Catalyseur usuel
FeO	31 à 38	27,5
Fe ₂ O ₃	52 à 72	61,4
Al ₂ O ₃	1,5 à 3,7	2,5
MgO	0,2 à 3,5	0,2
SiO ₂	0,3 à 1,1	0,5
K ₂ O	0,5 à 1,5	0,8
CaO	0,2 à 3,0	1,9
CoO	5,2
Total	100 %	100 %

Tableau III.5 : Catalyseur de synthèse [13]

Fournisseur	I C I
Référence	35-4grade E
Volume	65m ³
Dimensions	6*10
Formes	Granulés
Type	95% Fe ₂ O ₃
Densité kg/l	2,4 ou 2,7
Date de chargement	Septembre 1996
Duré de vie	10ans

Nombre de bed	1	2	3	4
Dimension de particule	6*10	6*10	6*10	6*10
Volume m3	9,16	11,94	17,85	25,25
Quantité kg	22900	29850	44625	63125

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 [14,15].

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 [10].

III.4. Conclusion

La synthèse d'ammoniac est donc un processus industriel très complexe faisant appel à une technologie de pointe et 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 contrôle 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 stœchiométriques.

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

Chapitre VI

**Etude des paramètres
opératoires du réacteur de
synthèse d'ammoniac**

Chapitre VI

Etude de l'influence des paramètres opératoires

Dans ce chapitre, nous allons identifier et étudier les paramètres opératoires du réacteur de synthèse d'ammoniac. L'étude de l'influence de chacun de ses paramètres sera basée sur les données réelles relevées afin d'affirmer les concepts thermodynamiques et cinétique de la réaction précédemment vus au chapitre III.

VI.1. Les paramètres de marche du réacteur

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

VI.1.1. Température

Les effets d'un changement de température sur la réaction de synthèse d'ammoniac sont à deux fins puisqu'ils influent l'équilibre et la vitesse de la réaction. Du fait que la réaction de la synthèse est exothermique, une hausse de température réduit le pourcentage d'équilibre de l'ammoniac et, en même temps, accélère la réaction. Ceci veut dire que, dans les conditions éloignées de l'équilibre, la hausse de température mènera à une conversion élevée alors que, d'autre part, pour une synthèse à conversion qui s'approche du pourcentage d'équilibre, une hausse de température mènera à une conversion plus faible.

Le rendement est directement proportionnel à la température lorsque la détérioration du catalyseur n'est pas prise en considération [16].

VI.1.2. 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 [16].

VI.1.3. Le rapport H_2/N_2

Le gaz de synthèse frais (recyclage non compris) doit avoir un rapport H_2/N_2 égal à 3/1 (stœchiométrie de la réaction l'exige). Toutefois, il faut admettre que le rapport H_2/N_2 dans le convertisseur d'ammoniac peut être autre que (3/1). Le pourcentage maximum de conversion s'obtient par un rapport H_2/N_2 de (2,5/1) dans le convertisseur. Le rapport dans le gaz d'alimentation frais peut être légèrement modifié du rapport de (3/1) pour obtenir un rapport H_2/N_2 optimum dans l'alimentation combinée au convertisseur [5].

VI.1.4. 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 [5].

VI.1.5. 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. Une purge continue de gaz est maintenue en boucle de synthèse.

Cette purge est pour contrôler la concentration de méthane et autres gaz inertes lesquels, autrement, s'accumuleraient dans le circuit de synthèse d'ammoniac, ce qui aurait pour résultats une conversion plus faible et une capacité de production réduite [5].

VI.1.6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse

Le débit de gaz de synthèse est le paramètre le plus important de tous. Une augmentation du débit d'alimentation du gaz de synthèse produit plus d'ammoniac et aura également effets sur les paramètres suivants :

- La pression du système sera augmentée
- Les températures des lits catalytiques seront augmentées
- La teneur en inertes sera augmentée
- Le rapport H_2/N_2 pourra changer

Réciproquement une réduction du débit de l'alimentation du gaz de synthèse produira les effets inverses [5].

VI.1.7. La vitesse spatiale

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

Toutefois, la réduction dans la production est bien moins 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 de la vitesse du gaz au convertisseur (les autres conditions étant inchangées) augmentera la production [5].

VI.1.8. 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 design). La teneur en ammoniac pour les conditions de design est de 12%. Donc lorsqu'on arrive à obtenir 12% en ammoniac à la sortie du convertisseur 105-D on aura un taux de conversion de 100% [9].

$$f_{\text{NH}_3} (\%) = \frac{\text{Teneur en ammoniac réelle}}{\text{Teneur en ammoniac de design}} = \frac{\text{Teneur en ammoniac enregistrée}}{12} \dots [\text{VI.1}]$$

VI.1.9. Stabilité thermique du catalyseur

Le catalyseur utilisé pour la synthèse d'ammoniac est l'oxyde ferreux (FeO) ; très réactif. Mais même avec un gaz de synthèse pur, le catalyseur de synthèse d'ammoniac ne conserve pas indéfiniment son 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 montrées

également que le catalyseur qui a été tant 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, le moins le catalyseur est sensible aux conditions plus sévères qui le détériorent encore d'avantage [9].

VI.1.10. Etude de l'influence de chaque paramètre sur le taux de conversion

Pour étudier l'influence d'un paramètre sur le taux de conversion, on doit fixer tous les paramètres sauf celui dont il fait question. Les valeurs utilisées dans cette partie sont issues de la nouvelle évaluation effectuée sur l'usine FERTIAL-Annaba par la société Katalco, ainsi que les valeurs que nous avons relevées durant la période de stage à l'usine. Ces valeurs couvrent les données de l'usine du mois de juillet 2016 au mois de Mars 2017.

VI.1.10.1. Température

Tableau VI.1 : Variation du taux de conversion en fonction de la température [17]

P = 140 bars H ₂ /N ₂ = 3,05						
T (°C)	439	442	450	466	500	550
f _{NH₃} (%)	97	87,8	83,3	66,6	50	21,16

Sur la gamme de température du réacteur de synthèse à savoir de 380 °C jusqu'à environ 570 °C, l'augmentation de la température se traduit par une baisse du taux de conversion lorsque les autres paramètres restent fixes. A ce stade le caractère exothermique de la réaction permet d'atteindre rapidement l'équilibre chimique et par la suite lorsque la chaleur excédentaire n'est pas évacuée l'ammoniac formé peut alors commencer à se décomposer aux alentours de 650°C (qui est la température d'auto-inflammation de l'ammoniac).

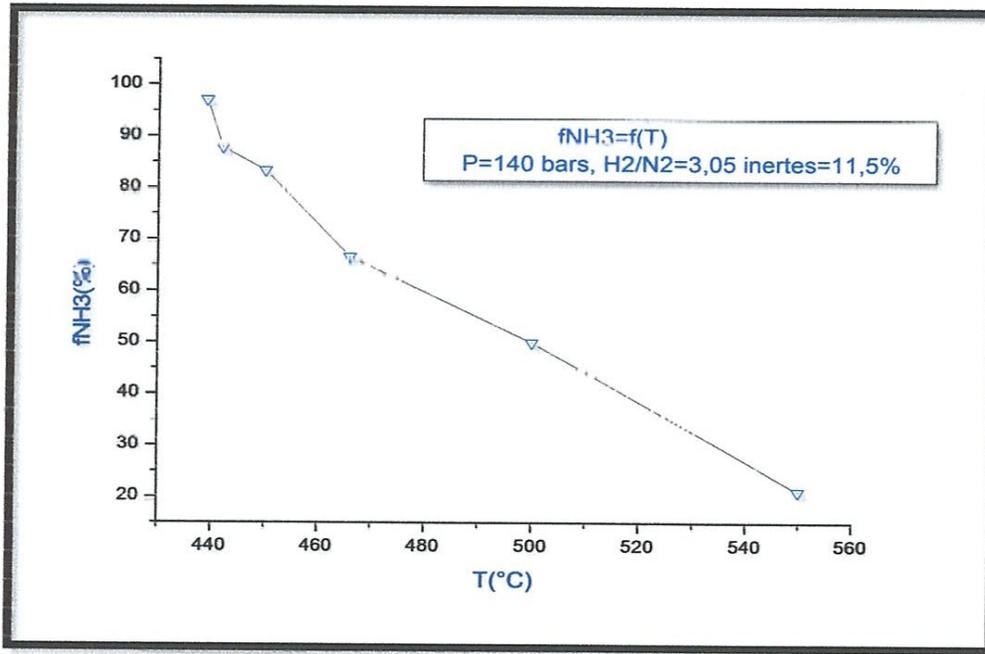


Figure VI.1: Taux de conversion en ammoniac en fonction de la température du réacteur [17]

VI.1.10.2. Pression

Tableau VI.2 : Variation du taux de conversion en fonction de la pression [17]

T = 439°C et H ₂ /N ₂ = 3,05			
P (bars)	120	140	144
f_{NH_3} (%)	92,5	97	97,5

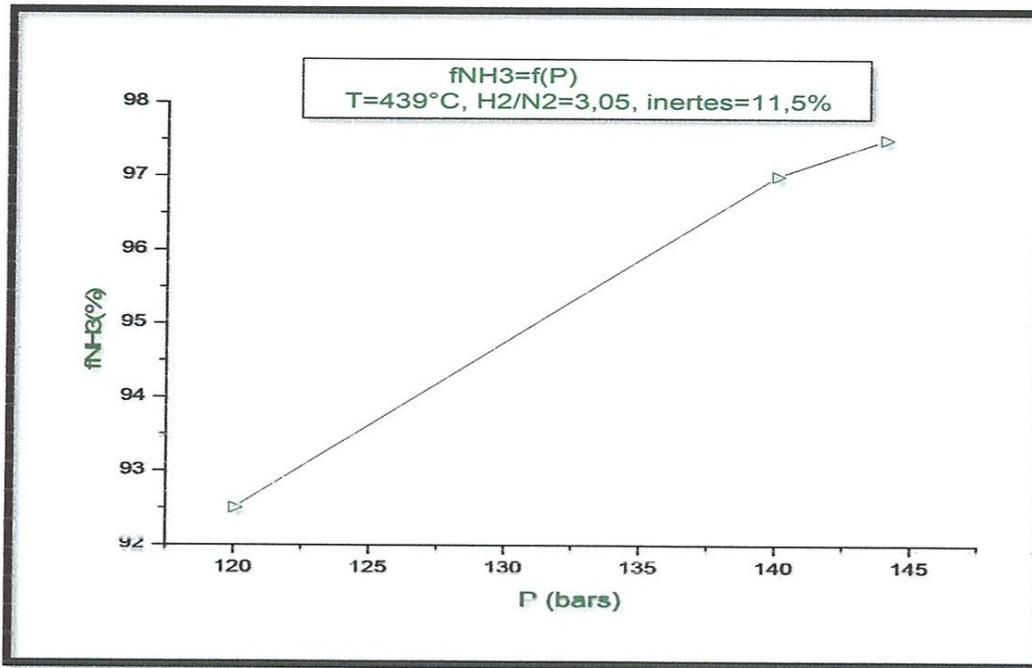


Figure VI.2 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la pression opératoire [17].

L'augmentation de la pression favorise la synthèse d'ammoniac. Donc pour comprimer les 4 moles de gaz au départ pour former 2 moles de gaz une pression importante est donc souhaitable tout en maintenant les autres paramètres fixes. Dans le cas si après, un changement d'un paramètre autre que la pression peut se traduire par une modification de taux de conversion. Par exemple, lorsque la teneur des inertes augmente dans la boucle de synthèse cela réduit la pression des gaz actifs ce qui provoque une perte de charge qui finira par réduire le taux de conversion de la synthèse d'ammoniac.

VI.1.10.3. Débit du gaz d'alimentation

Le taux de conversion de la réaction de synthèse d'ammoniac augmente avec l'augmentation du débit d'alimentation en gaz de synthèse lorsque tous les autres paramètres restent optimaux et inchangés. Un quelconque changement de débit de gaz de synthèse se traduit par une modification de tous les autres paramètres opératoires. Il convient donc de trouver les paramètres optimaux pour chaque débit de gaz.

VI.1.10.4. Rapport H₂/N₂

Tableau VI.3 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport H₂/N₂
[17]

T = 439°C et P = 144 bars				
H ₂ /N ₂	2	2,5	2,7	3,05
f _{NH₃} (%)	92	91	90,75	90,41

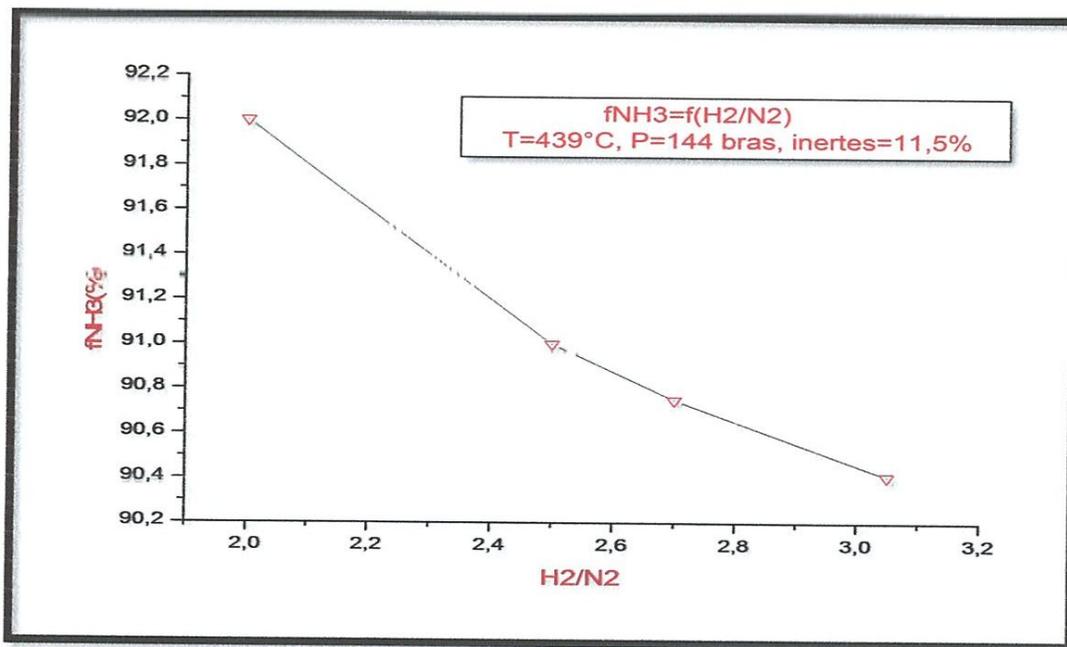


Figure VI.3: Taux de conversion en ammoniac en fonction du rapport H₂/N₂ [17].

L'un des paramètres le plus influant est le rapport H₂/N₂. Les taux de conversions optimaux sont obtenus lorsque sa valeur se trouve dans l'intervalle de (2/1) à (3/1). L'opération nécessite donc un excès d'azote pour les températures basses et pression élevées.

VI.1.10.5. Teneur en NH_3 à l'entrée

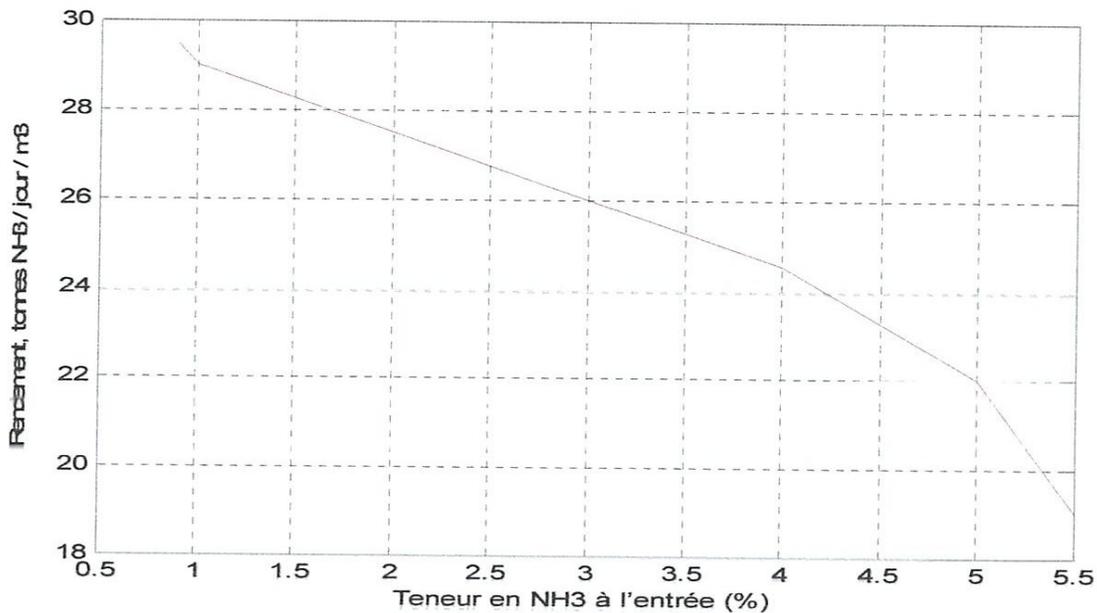


Figure VI.4 : Effet de la concentration en NH_3 à l'entrée sur la conversion [17].

La teneur en NH_3 à l'entrée du convertisseur provient en général du gaz de recyclage. Une augmentation de la teneur en NH_3 à l'entrée (%) se traduit par une diminution de la conversion. Mais l'augmentation de cette teneur est la conséquence soit d'un mauvais réglage du gaz de recyclage ou soit d'une mauvaise réfrigération de l'ammoniac synthétisé. Donc ce paramètre peut ne pas être considéré parmi les paramètres influant directement mais sa modification nous renseigne plutôt sur les opérations en aval du réacteur de synthèse.

VI.1.10.6. Teneur en inerte

Tableau VI.4 : Variation du taux de conversion en fonction de la teneur en inertes [17]

Teneur en inertes(%)	12,56	11,68	11,36	11,09
f_{NH_3} (%)	89,16	89,16	90	87,5

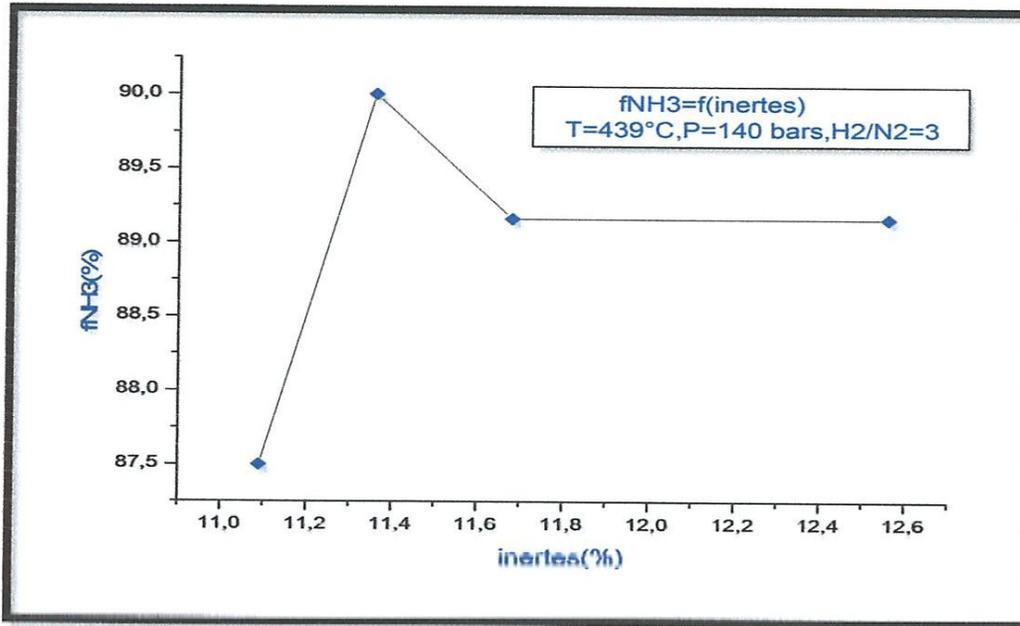


Figure VI.5 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la teneur en inertes [17].

La variation de la teneur en inertes n'a pas une influence direct selon les valeurs que nous avons relevées. Ceci s'explique par le fait que la teneur en inertes est bien inférieure à la norme indiquée par le constructeur (le design qui vaut 13,6 %). Par contre si la teneur excédait la valeur de design, cela aurait pour conséquence l'étouffement du catalyseur par les molécules d'inertes. Mais dans notre cas les inertes ne seront pas considérés comme paramètres influents.

VI.1.10.7. La vitesse spatiale

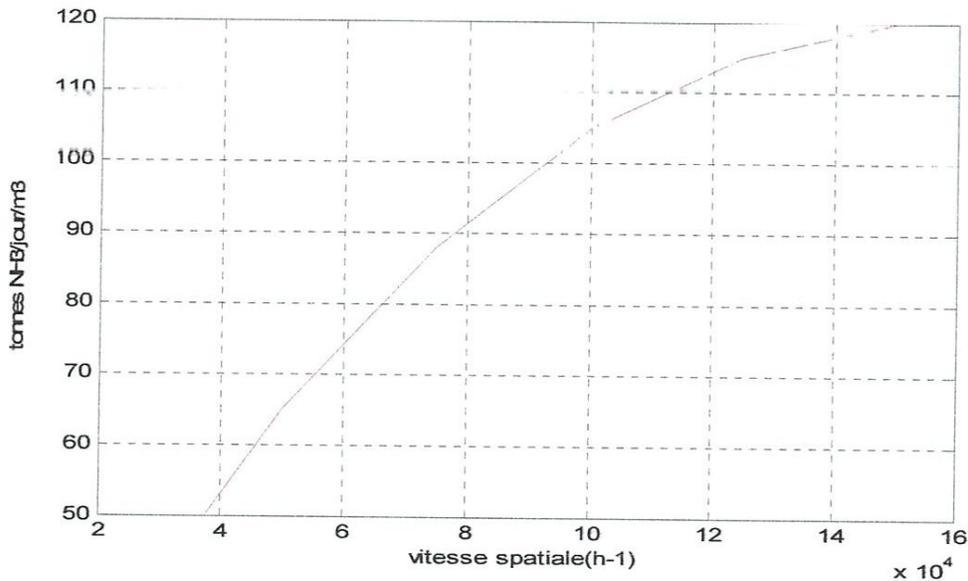
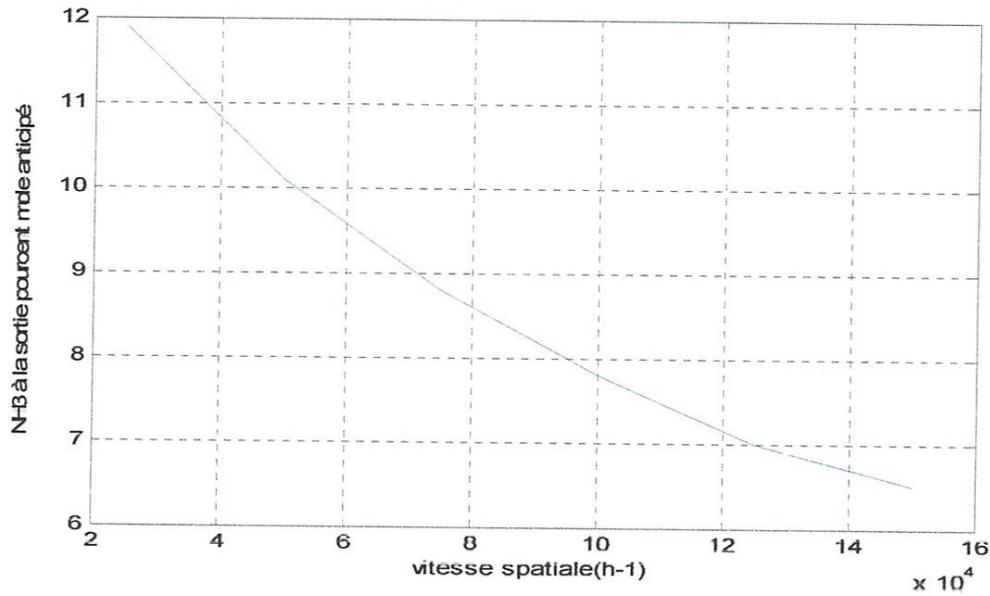


Figure VI.6 : Production d'ammoniac en fonction de la vitesse spatiale [17].

Pour des débits normaux, ou faibles, une augmentation de la vitesse du gaz au convertisseur (les autres conditions étant inchangées) augmentera la production. Par contre à des vitesses plus élevées du gaz de procédé (vitesse spatiale plus élevée dans le convertisseur) la réaction de la synthèse a moins de temps pour ce 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.

VI.2.Courbe de production d'ammoniac de l'année 1998 à 2009 :

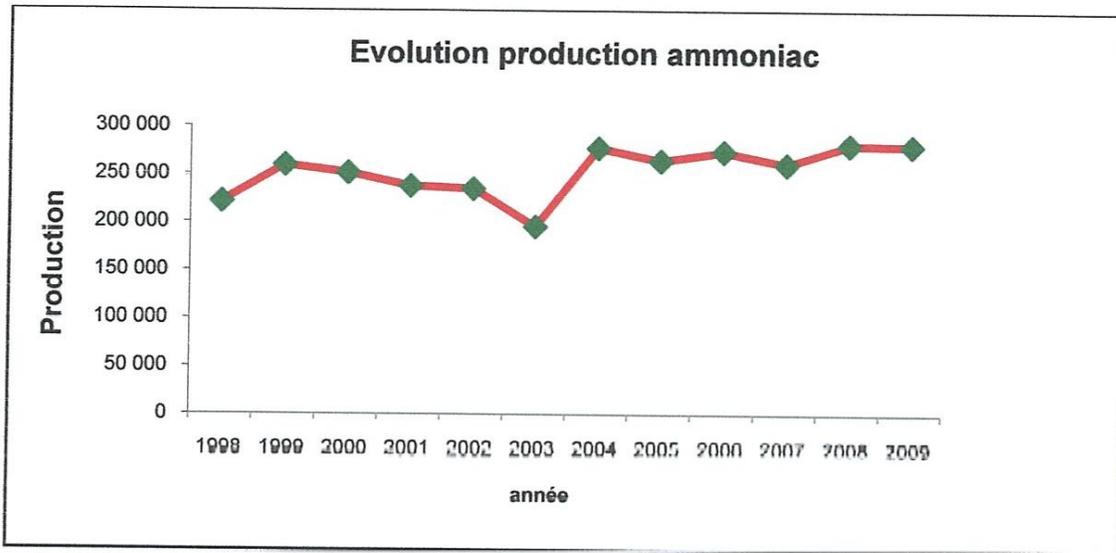


Figure VI.7 : Evolution de production d'ammoniac de 1998 à 2009[17].

VI.2.1.Commentaire :

La production d'ammoniac de l'usine Fertial –Annaba de l'année 1998 à 2009 parfois augmente et parfois diminue .de l'année 1998 à 1999 la production d'ammoniac est augmente mais de l'année 1999 à 2000 est diminue jusqu'a l'année 2001 mais en remarque que la production est stable de l'année 2001 à 2002.après 2002 jusqu'à 2003 la diminution de production est continue (moins de 200 000 tonnes) (moins valeur de production) .après l'année 2003 à 2004 est augmente (grand valeur de production).

Après l'année 2004 jusqu'à 2008 la production parfois augmente et parfois diminue, la valeur de production de l'ammoniac de l'année 2008 est la plus grande valeur (dépasser la valeur de 2003 à 2004) cette valeur est reste constante jusqu'à l'année 2009.

VI.3.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu l'influence des différents paramètres sur le taux de conversion de la réaction. Ceci a été obtenu en fixant tous les autres paramètres et en faisant varier le paramètre dont il est question. Ainsi nous savons à présent l'effet de chacun de ces paramètres. Certains sont liés entre eux comme le

débit et la vitesse spatiale et ne peuvent pas être considérés comme variables car la variation de ces paramètres induit automatiquement la variation de tous les autres paramètres.

Nous savons également que la teneur en ammoniac à l'entrée du réacteur est une conséquence des opérations qui précèdent le réacteur de synthèse. Quant aux inertes leur teneur est en dessous de seuil (soit 13,6%) donc la purge pour les gaz inertes est parfaitement réglée à FERTAL-ANNABA. Donc les facteurs à tenir en compte pour notre travail sont : la température, la pression et le rapport H_2/N_2 .

Mais l'opération en industrie ne fixe pas les paramètres constants. Donc la question est de savoir ce qui se produirait lorsque les facteurs considérés subissent des variations en même temps ? Quelles sont les précautions à adopter pour une telle situation ? Et c'est à ces questions qu'on va tenter de répondre dans les chapitres suivants.

Chapitre V

Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac

- Fertial- Annaba

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].

V.1.1. Dimensions du convertisseur 105-D

Les dimensions d'échangeur, du réacteur, des lits catalytiques et du catalyseur sont résumées dans les tableaux V.1 : a, b, c et d :

a) Echangeur : Tableau V.1(a): Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C [6]

	Tube	calandre
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 V.1(b): Dimensions du convertisseur 105-D [6]

Fond intérieur	
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 V.1(c): Hauteurs et volumes des lits catalytiques [6]

	Hauteur en mm	Distribution du catalyseur en m ³
1 ^{er} lit	1 651	9,16
2 ^{ème} lit	2 057	11,94
3 ^{ème} lit	2 947	17,85
4 ^{ème} lit	3 759	25,25

d) Le catalyseur :

Le type de catalyseur utilisé est C73 qui est l'oxyde de fer ; magnétite (Fe₂O₄).

Tableau V.1(d): Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur C73 [6]

Caractéristiques physiques		
Type	C73-1-01	C73-2-01
Forme	Granules	Granules
Dimensions, mm	6 – 12	6 – 12
Densité, Kg/m ³	2700 ± 150	2700 ± 150
Analyse chimique, pourcent poids		
FeO	30 – 37	30 – 37
Fe ₂ O ₃	65 – 58	65 – 58
Fe libre	< 0,5	< 0,5
Fe total	67 – 69	67 – 69
Al ₂ O ₃	2,0 – 3, 0	3,0 – 4,0
K ₂ O	0,5 – 0, 8	0,7 – 0,9
CaO	0,7 – 1, 2	1,0 – 1,3
SiO ₂	< 0,4	< 0,4
P	< 0,015	< 0,015

S	< 0,001	< 0,001
Cl	< 0,002	< 0,002
Fe ⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺	0,45 – 0,65	0,45 – 0,65

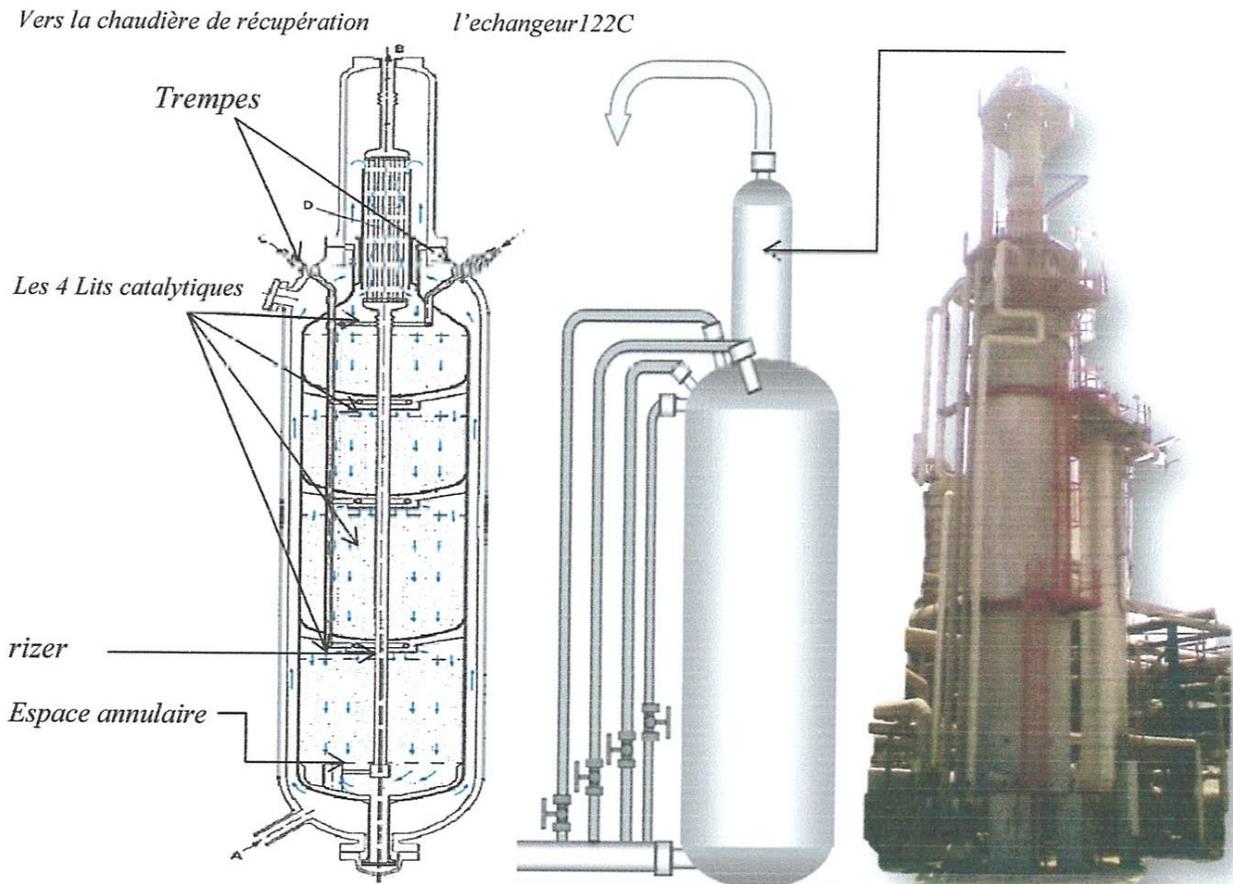


Figure V.1: Réacteur de synthèse d'ammoniac -FERTIAL-Annaba [6]

V.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 [2].

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.

V.2.1. Développement du modèle

V.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 est celle où les modèles sont groupés en deux grandes catégories que sont les modèles pseudo-homogènes et les modèles hétérogènes [18].

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 [19], 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. Alors que les modèles hétérogènes donnent lieu à des équations de conservation différentes pour le fluide et pour le catalyseur solide. Dans chaque catégorie, les modèles sont classés par ordre de complexité croissante, voire Tableau V.2 :

Tableau V.2 : Classification des modèles du réacteur à lit fixe [1,3].

Modèles pseudo-homogènes ($T = T_s$, $C = C_s$)	Modèles hétérogènes ($T \neq T_s$, $C \neq C_s$)
PH1=modèle idéal de base	HT1=modèle à gradient externe HT1=PH1+résistance externe
PH2=modèle idéal +dispersion axiale PH2=PH1+dispersion axiale	HT2=modèle à gradient interne et externe HT2=HT1+résistance interne
Modèle aux gradients radiaux	HT3=modèles à gradient radial HT3=HT2+gradients radiaux

V.2.1.1. 1.Critère de choix du modèle :

Le choix d'un modèle rigoureux est important pour réaliser la conception ou la vérification de la performance d'un réacteur en fonctionnement. Il est choisi en tenant compte des facteurs principaux suivant :

1. La nature du système réactionnel.
2. La thermicité des réactions chimiques.
3. La conduite de l'opération de synthèse.
4. La simplicité.

V.2.1.1.2.Application au réacteur de synthèse d'ammoniac (lit fixe adiabatique) :

Hypothèse :

-Dans ce travail on utilise le modèle pseudo- homogène PH2 [1,2] ; modèle idéal plus une dispersion axiale dont on suppose que la variation de concentration et de la température se produise dans la direction axiale seulement. Le mécanisme du transport seul qui opère dans cette direction est considéré pour être du type écoulement piston. Les équations de la conservation sont écrites pour un régime permanent.

-Pour calculer la masse volumique du mélange réactionnelle à chaque hauteur « z » on applique la loi des gaz parfait.

-Dans cette étude on suppose que la viscosité est constante tout le long du réacteur.

-Les variations de température des trempes pendant le passage à travers les lits catalytiques sont négligeables.

-On néglige l'effet de refroidissement du gaz à travers l'enveloppe du réacteur

-Le convertisseur fonctionne en régime permanent et l'écoulement à travers celui-ci est supposé être un écoulement piston qui signifie que la fraction molaire 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.

V.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 [20, 21,22].

(enthalpies) sur un volume élémentaire de lit. En examinant une situation stationnaire telle que représentée dans la figure (V.2) :

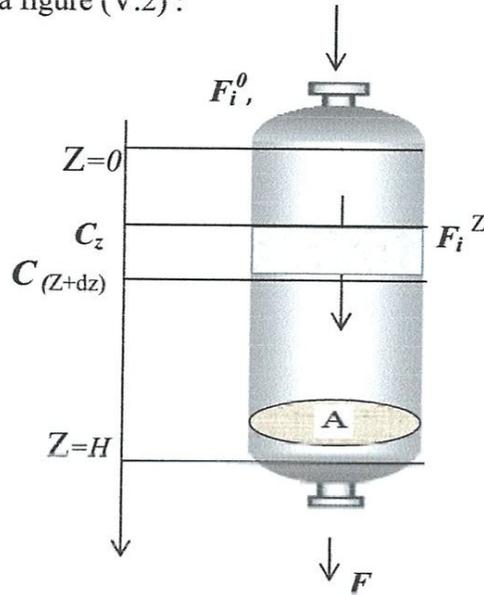


Figure V.2: Bilan matière sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique

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 $dV (=A*dz)$, 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 :

$$AuC_{(z)} - AuC_{(z+\Delta z)} + (r_{NH_3}) \eta A \Delta z = 0 \dots \dots \dots (V.3)$$

Avec u : la vitesse d'écoulement de gaz de synthèse

C : la concentration

A : la section de passage de gaz de synthèse

Δz : l'épaisseur d'une tranche de lit catalytique

η : l'efficacité du catalyseur

r_{NH_3} : La vitesse de réaction par rapport à l'ammoniac

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

$$u \frac{dC}{dz} + (-r_{NH_3})\eta = 0 \dots\dots\dots (V.4)$$

Cette équation peut être réécrite comme au-dessous en introduisant le débit molaire de l'ammoniac ($F_{NH_3} = C \cdot Q = C \cdot A \cdot u$) montré par z:

$$\boxed{\frac{dF_{NH_3}}{dz} = A \eta r_{NH_3}} \dots\dots\dots (V.5)$$

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

$$u \frac{dC_i}{dz} = \eta R_i \dots\dots\dots (V.6)$$

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

$$u \frac{dC_{N_2}}{dz} = \eta R_{N_2} \dots\dots\dots (V.7)$$

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

A : surface en coupe transversale du lit catalytique (la section de passage de gaz de synthèse) (m^2)

C_{N_2} : la concentration à la sortie de l'azote (mole / m^3)

Z : longueur du lit (réacteur) (m)

ΔZ : l'épaisseur d'une tranche de lit catalytique

η : facteur d'efficacité

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

Exprimant l'équation (V.7) en termes de conversion d'azote (X) et débit initial d'azote $F_{N_2,0}$ (mole / h) comme suit:

$$\frac{dX}{dZ} = - \eta \frac{(R_{N_2})A}{F_{N_2,0}} \dots\dots\dots (V.8)$$

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 (2) pour donner:

$$\frac{dX}{dZ} = \eta \frac{(R_{NH_3})A}{2F_{N_2,0}} \dots \dots \dots (V.9)$$

V.2.1.3.2. Bilan matière sur les points des trempes:

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

Avec :

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

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

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

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

F_{Ar}° : Le débit molaire initial de l'argon après la trempe

F_{He}° : Le débit molaire initial de l'hélium après la trempe

F_i° : Le débit molaire initial de constituant i après la trempe

F° : Le débit molaire initial total après la trempe



❖ LA METHODE DE CALCUL DE : $F_{NH_3}^{\circ}$, $F_{H_2}^{\circ}$, $F_{N_2}^{\circ}$, $F_{CH_4}^{\circ}$, F_{Ar}° , F_{He}° :

A l'entrée du premier lit catalytique par exemple :

$$F_i^{\circ} = F_i + F_{ij} \dots \dots \dots (V.10)$$

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

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

$j = 0$, Pour le by pass

F_j : Le débit molaire de la quench numéro j, ($j=0 ; 1 ; 2 ; 3$) voir Tableaux V.3.

F_i, F, x_i

x_i^0 : La fraction molaire de constituant i dans la quenche ou dans l'alimentation principale (sont égaux) voir tableau 2. F_{ij}, F_j, x_i^0

$$F_i^o, F^o$$

F_i : Le débit molaire de constituant i dans l'alimentation principal (sortant du lit catalytique précédant pour le 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} quenche)

$$F_i = F \times x_i \dots\dots\dots (V.12)$$

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

x_i : La fraction molaire de constituant i dans l'alimentation principale (sortant du lit catalytique précédant pour les 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} lits)

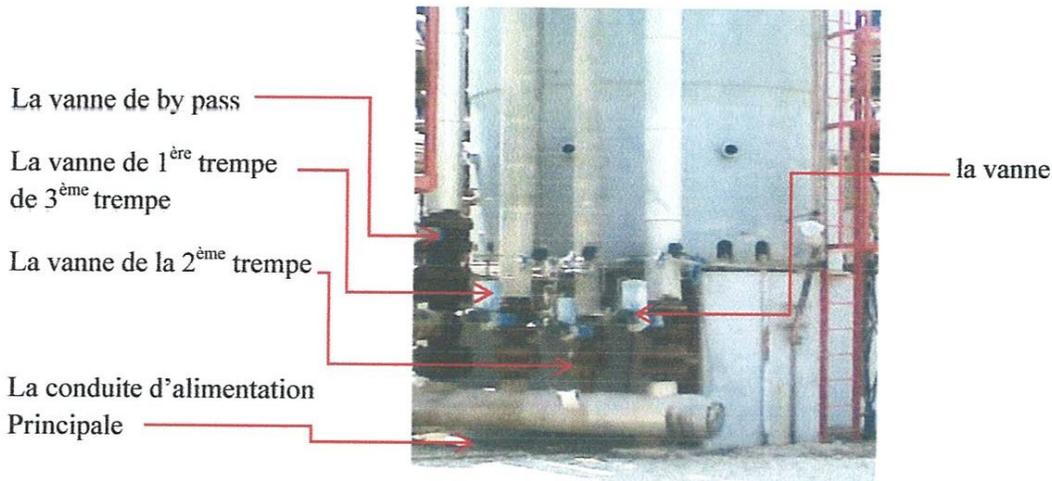


Figure V.3: Vannes et conduites des quenches

V.2.1.3.3. Détermination des fractions molaires des différents constituants :

L'ammoniac produit (F_1^Z) dans l'élément différentiel $dv = Adz$ du lit catalytique est donné par l'intégration numérique de l'équation différentielle (V.5).

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

Tableau V. 3: les débits molaires des constituants dans chaque point du lit catalytique

	2NH_3	\rightleftharpoons	3H_2	+	N_2
$z=0$	F_1°		F_2°		F_3°
$z=z_1$	$F_1^z = F_1^\circ(1 + 2X)$		$F_2^z = F_2^\circ - 3F_1^\circ X$		$F_3^z = F_3^\circ - F_1^\circ X$

X : le taux de conversion de l'ammoniac.

$$X = \frac{F_1^z}{2 \times F_1^\circ} - \frac{1}{2} \dots\dots\dots (V.13)$$

On peut mettre $F_4^z = F_4^\circ = F_{\text{CH}_4}^\circ + F_{\text{He}}^\circ + F_{\text{Ar}}^\circ \dots\dots\dots (V.14).$

F_4° : Le débit molaire des inertes à chaque hauteur de lit (constantes à travers tout le lit catalytique)

F_1°, F_1^z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour l'ammoniac.

F_2°, F_2^z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour l'hydrogène.

F_3°, F_3^z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour l'azote.

F_4°, F_4^z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur de lit pour les inertes.

$$F^z = \sum_{i=1}^4 F_i^z \dots\dots\dots (V.15).$$

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

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

On peut mettre $x_{\text{He}}^z + x_{\text{CH}_4}^z + x_{\text{Ar}}^z = x_4^z \dots\dots\dots (V.16).$

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

x_2^z : La fraction molaire l'hydrogène à chaque hauteur du lit catalytique

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

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

- **La fraction molaire de chaque constituant :**

$$\begin{cases} x_1^z = F_1^z/F^z \\ x_2^z = F_2^z/F^z \\ x_3^z = F_3^z/F^z \\ x_4^z = F_4^z/F^z \end{cases} \dots\dots\dots \text{les équations (V.17).}$$

V.2.1.4. Les équations de conservation d'énergie :

V.2.1.4.1. 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.

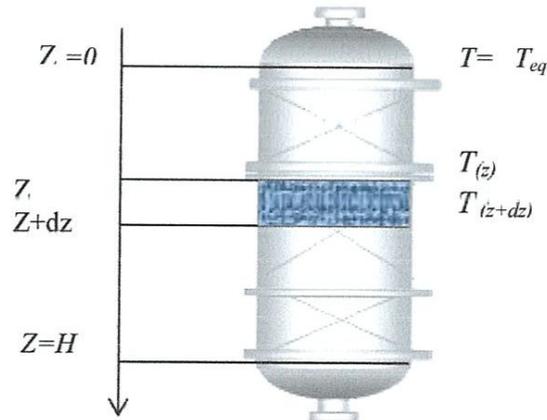


Figure V.4 : Bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique

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 $dV (=A*dz)$, un bilan énergétique pour un constituant i :

$$\text{L'accumulation} = \text{l'énergie d'entrée} - \text{l'énergie de sortie} + \text{l'énergie de la réaction}$$

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

$$A\{\rho_{\text{molaire}} u C_p T_{(z)} - \rho_{\text{molaire}} u C_p T_{(z+\Delta z)}\} + A\Delta z(-\Delta H_r) r_{\text{NH}_3} \eta = 0$$

Divisant les deux côtés de l'équation par $A \Delta z$ et $\Delta z \rightarrow 0$ on obtient [3] :

$$-\rho_{\text{molaire}} u C_p \frac{dT}{dz} + (-\Delta H_R) r_{\text{NH}_3} \eta = 0$$

$$\boxed{\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_R) r_{\text{NH}_3} \eta}{\rho_{\text{molaire}} u C_p}} \dots\dots\dots (V.18)$$

V.2.1.4.2. 1. Bilan énergétique à l'entrée du 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 :

$$Q_{\text{cédée}} = Q_{\text{reçue}}$$

Donc :

$$F_i^\circ, T_{eq} \quad F_{ij}, T_j, C_{p_{ij}}$$

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

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

Avec

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

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

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

T_j : La température de la trempe j .

$C_{p_{ij}}$: La chaleur spécifique du constituant i dans la quenche j , ces valeurs sont présentées dans le **Tableau V.6** et **Tableau V.10**

V.2.1.5. L'équation de conservation de quantité de mouvement :

V.2.1.5.1. La perte de charge :

Pour calculer la perte de charge à l'intérieur de lits, l'équation d'ERGUN a été appliquée. Cette relation pour un courant monodimensionnel est comme au-dessous [1, 9, 10]:

$$\frac{dP}{dz} = -\mu \nabla^2 u = a \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \times \frac{\mu u}{d_p} - b \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \times \frac{\rho u^2}{d_p} \dots\dots\dots(V.21).$$

Cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -f \times \frac{\rho u^2}{d_p}} \dots\dots\dots (V.22).$$

f : est un facteur de frottement (ou coefficient de friction) qui est calculé à partir de corrélation ces dernières peuvent se mettre sous la forme suivante [1, 9, 10, 3]:

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \times \left(a + \frac{b(1-\varepsilon)}{Re} \right)$$

Les coefficients dépendent du régime d'écoulement et pour un lit homogène constitué par des particules sphériques de dimensions similaires les coefficients a et b sont donnés dans le **Tableau V.4**.

Tableau V.4: Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphériques [1,10]

	$\frac{Re}{1-\varepsilon} < 500$	$1000 < \frac{Re}{1-\varepsilon} < 5000$
	Ergun (1952)	Handley & Heggs (1968)
a	1,75	1,24
b	150	368

D'après les valeurs de $\frac{Re}{1-\varepsilon}$ obtenus (environ 5000) on va prendre les coefficients de Handley & Heggs :

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \times \left(1,24 + \frac{368(1-\varepsilon)}{Re}\right) \dots\dots\dots (V.23).$$

$$Re = \frac{d_p \times u \times \rho}{\mu} \dots\dots\dots (V.24).$$

avec: μ : La viscosité du mélange, voire Tableau V.11.

Re : Nombre de Reynolds

d_p : Le diamètre moyen des particules du catalyseur en prend 0,01m

ε : La porosité du lit catalytique =0,21

V.2.1.6. Méthodes et matériels

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

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

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]:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \dots\dots\dots (V.26)$$

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:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i} \dots \dots \dots (V.27)$$

$$f_i = \phi_i \cdot P_i \dots \dots \dots (V.28)$$

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

$$P_i = Y_i \cdot P_T = \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right) P_T \dots \dots \dots (V.29)$$

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

$$a_i = \phi_i \cdot Y_i \cdot P_T \dots \dots \dots (V.30)$$

ϕ_i : est le coefficient d'activité.

P_T : La pression totale.

Y_i : Fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel

c) Calcule de la masse volumique de la charge

On a la loi des gaz parfait :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Avec $n = \frac{m}{M}$ on considère [8] :

$$\rho_{molaire} = \frac{P}{RT} \dots \dots \dots (V.31).$$

Avec : $\rho_{molaire}$: la masse volumique du gaz à chaque hauteur du lit z (en Kmol/m^3)

P : la pression dans le réacteur en atm.

T : la température du gaz ($^{\circ}\text{K}$).

M : la masse moléculaire du gaz (Kg/mol).

m : La masse du gaz (Kg).

V : le volume du gaz (m³).

R : la constante des gaz (l. atm/mol.K).

$$\text{débit volumique} = \frac{\text{débit molaire}}{\rho_{\text{molaire}}}$$

$$\text{débit volumique} = \frac{F^z}{\rho_{\text{molaire}}} \dots\dots\dots (V.32).$$

$$\text{la masse molaire du mélange réactionnelle: } M = \sum_{i=1}^6 x_i^z \times M_i \dots\dots\dots (V.33).$$

$$\rho = \rho_{\text{molaire}} \times M \dots\dots\dots (V.34).$$

d) Calcule la vitesse du gaz :

La vitesse à chaque hauteur z du lit catalytique est calculée par la formule suivante :

$$u = \frac{\text{débit volumique}}{\text{la section de passage } (A)} \text{ En (m/s) } \dots\dots\dots (V.35).$$

• Equations du modèle qu'on va utiliser pour la simulation

$$\begin{aligned} \frac{dF_{\text{NH}_3}}{dz} &= A\eta r_{\text{NH}_3} \\ \frac{dT}{dz} &= \frac{(-\Delta H_R)r_{\text{NH}_3}\eta}{\rho_{\text{molaire}}u C_p} \dots\dots\dots (V.36) \\ \frac{dP}{dz} &= -f \times \frac{\rho u^2}{d_p} \end{aligned}$$

V.2.1.7. 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 (H₂), l'azote (N₂) et l'ammoniac (NH₃) ont été déterminées en utilisant les expressions suivantes [19]:

$$\phi_{H_2} = \exp \left[\frac{P e^{(-3,8402T^{0,125}+0,541)} - P^2 e^{(-0,1263 T^{0,5}-15,98)}}{300(e^{(-0,011907 T-5,941)})(e^{\frac{P}{300}} - 1)} + \right] \dots\dots\dots (V.37)$$

$$\phi_{N_2} = 0,93431737 + 0,2028538 \times 10^{-3}T + 0,295896 \times 10^{-3}P - 0,270727 \times 10^{-6}T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6}P^2 \dots\dots\dots(V.38)$$

$$\phi_{NH_3} = 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2}T - 0,4407672 \times 10^{-3}P - 0,1142945 \times 10^{-5}T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6}P^2 \dots\dots\dots(V.39)$$

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 K₀, R et E pour la réaction de synthèse [26]:

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \dots\dots\dots (V.40)$$

Où:

K₀ : coefficient d'Arrhenius; (8,849. 10¹⁴)

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 kJ / kmol.K).

c) Constante d'équilibre Ka

La constante d'équilibre a été obtenue en utilisant l'expression suivante [26]:

$$K_a = \exp\left(-2,69112\log T - 5,519265 \times 10^{-5}T + 1,848863 \times 10^{-7}T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899\right) \dots \dots \dots (V.41)$$

d) Facteur d'efficacité (η)

Pour calculer un réacteur catalytique 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 η est calculé par l'équation donnée par la formule suivante [19] :

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 X + b_3 T^2 + b_4 X^2 + b_5 T^3 + b_6 X^3 \dots \dots \dots (V.42)$$

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

Tableau V.5: Les coefficients d'équation de facteur d'efficacité en fonction de la pression [19] :

Pression (bar)	b_0	b_1	b_2	$b_3 \times 10^4$	b_4	$b_5 \times 10^8$	b_6
150	-17,539096	0,07697849	6,900548	-1,082790	-26,42469	4,927648	38,937
225	-8,2125534	0,03774149	6,190112	-5,354571	-20,86963	2,379142	27,880
300	-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 [27]:

$$C_{P_{\text{mix}}} = \sum_{i=1}^n Y_i C_{P_i} \dots \dots \dots (V.43)$$

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'expresslon suivante [27]:

$$C_{P_i} = 4,1884 (a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) \dots \dots \dots (V.44)$$

Où

a_i, b_i, c_i et d_i : des constantes des polynômes des C_{P_i} . Elles sont données dans le tableau V.3.

Tableau V.6: Coefficients de polynôme de Cp des constituants de l'alimentation [27]

Constituant i	a_i	$b_i \times 10^2$	$c_i \times 10^5$	$d_i \times 10^5$
H₂	6,952	-0,04567	0,095663	-0,2079
N₂	6,903	-0,03753	0,193	-0,6861
CH₄	4,75	1,2	0,303	-2,63
Argon	4,9675	-----	-----	-----

Par contre, la capacité calorifique du produit (NH₃) a été obtenue avec l'équation suivante [27] :

$$C_{P_{NH_3}} = (6,5846 - 0,61251 \cdot 10^{-2} + 0,23663 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,5981 \cdot 10^{-9} T^3 + 96,1678 - 0,067571 P + (0,2225 + 1,6847 \cdot 10^{-4} P) T + (1,289 \cdot 10^{-4} - 1,0095 \cdot 10^{-7} P) T^2) \dots \dots \dots (V.45)$$

f) Chaleur de la réaction

L'équation développée pour calculer la chaleur de la réaction est la suivante [33] :

$$\Delta H_r = 4,184 (-0,54526 + (846,609/T) + (459,734 \cdot 10^6/T^3)) P - 5,34685 T - 0,2525 \cdot 10^{-3} T^2 + 1069197 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157,09) \dots \dots \dots (V.46)$$

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 V.7 et V.8.

Tableau V.7: Composition de l'alimentation [6]

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

Tableau V.8 : Propriétés des lits catalytiques de convertisseur d'ammoniac [6]

	Lit N°1	Lit N°2	Lit N°3	Lit N°4
Température d'entrée (°C)	411	472	471	486
Volume (m³)	9.16	11.94	17.85	25.25
Diamètre du réacteur	3 m (3000mm)			
Pression du réacteur	143.7 bar			

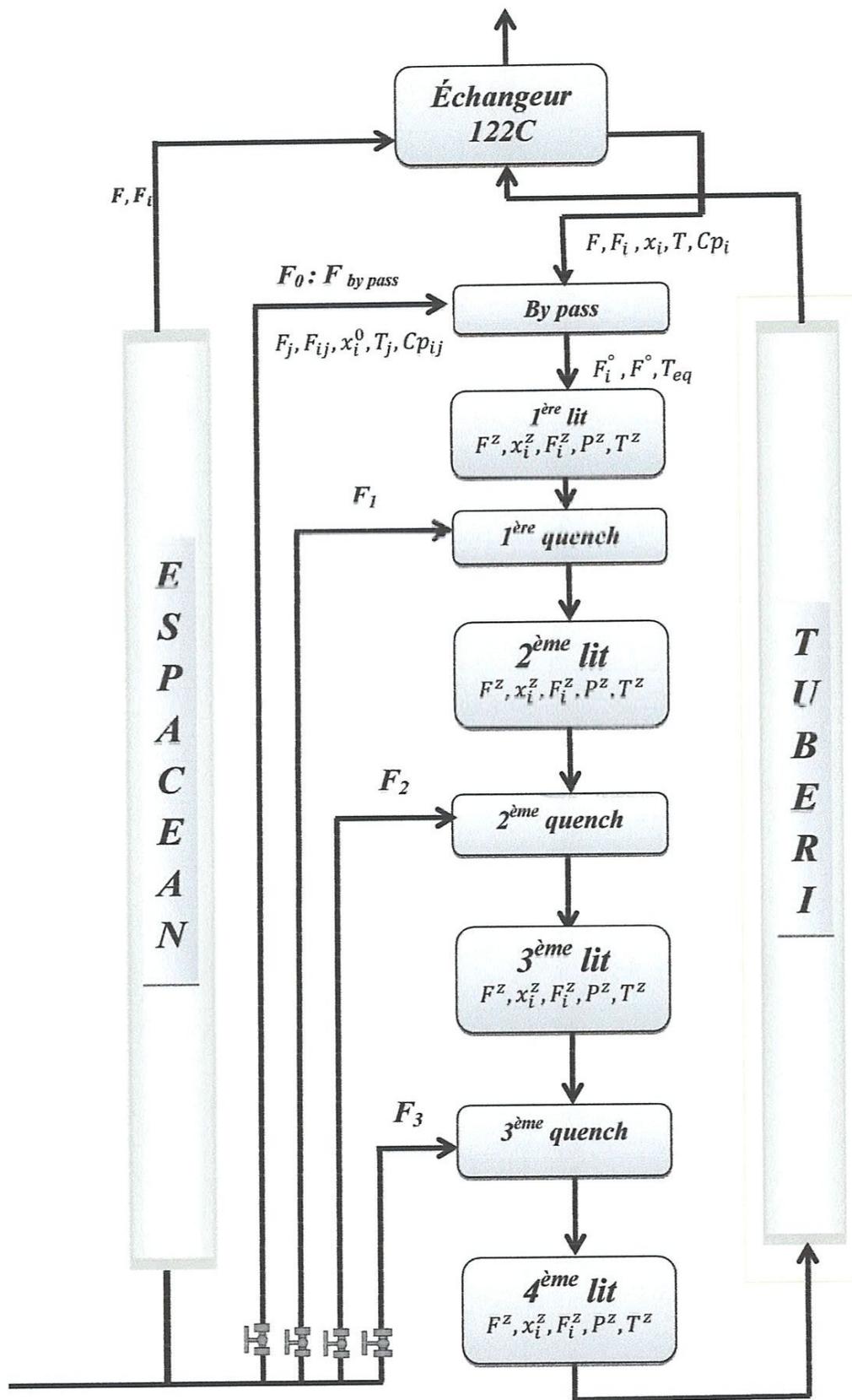


Figure V.5 : Schéma bloc du réacteur de synthèse.

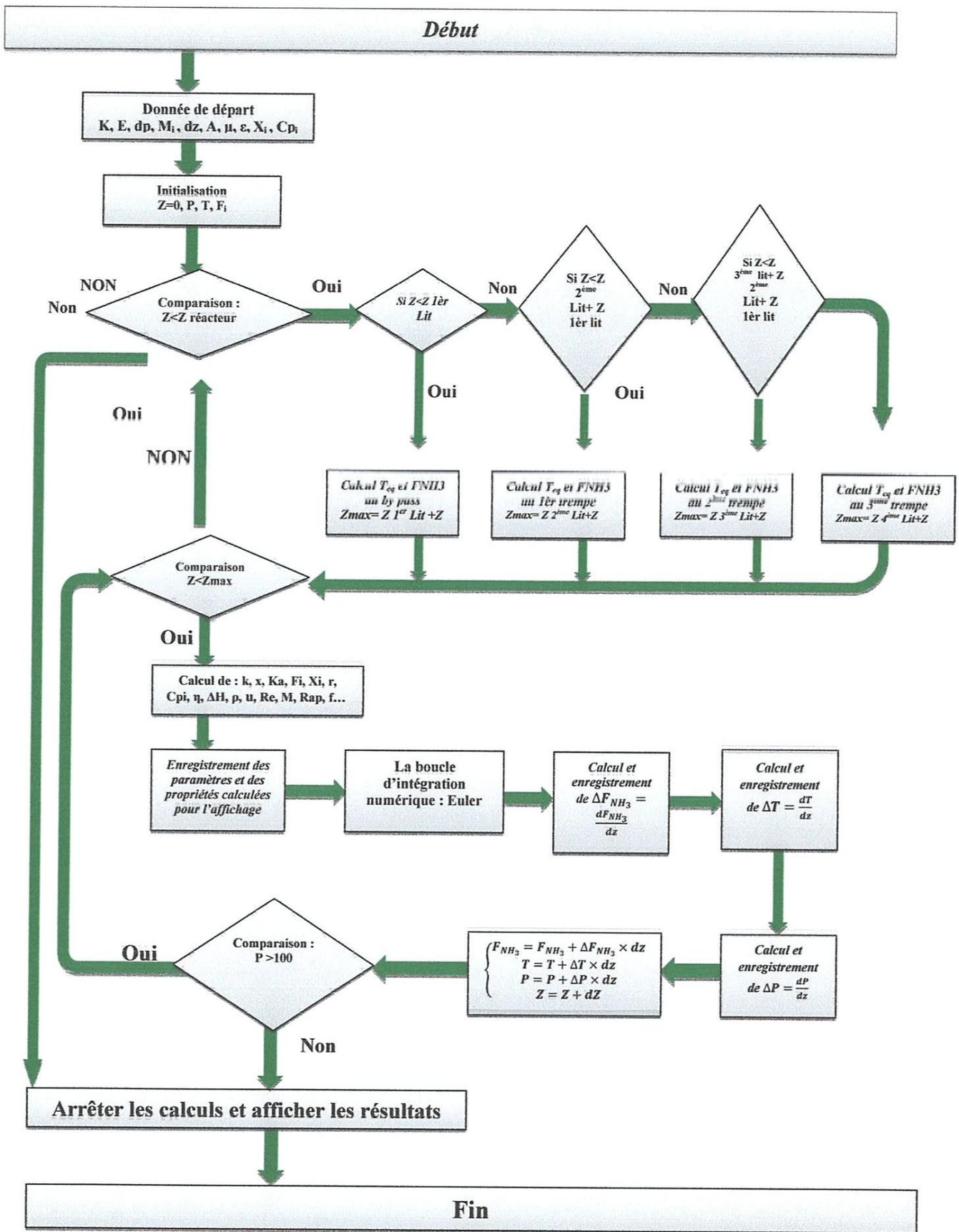


Figure V.6: Organigramme de calcul du réacteur de synthèse d'ammoniac105-D.

V.2.1.8. Procédure de résolution du modèle : La procédure utilisée consiste à résoudre le système des 3 équations différentielles (les profils axiaux de concentration, température et pression) par intégration numérique simultanée en utilisant la méthode d'Euler, le schéma bloc et l'organigramme de calcul sont représentées dans les schémas V.5, V.6 [28].

V.2.1.9. Simulation au cas design :

a) calcul des propriétés et conditions opératoires

Les résultats obtenus sont résumés dans les Tableaux V.9 [6] :

➤ **L'alimentation principale**

Tableau V.9(a) : Débits et composition à l'entrée du premier lit catalytique

les constituants	x_i	M_i (g/mol)	$x_i \times M_i$	F (Kmol/s)
H2	0,6335	02,016	1,277136	3,580892529
N2	0,2100	28,013	5,882730	1,187036197
CH4	0,1005	16,042	1,6123114	0,568081609
NH3	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

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

$$\text{la masse molaire} = M_{\text{alimentation}} = \sum_{i=1}^6 M_i x_i \dots\dots\dots(V.47)$$

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

Débit d'alimentation du réacteur = 191573 kg/h

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

➤ **le by pass :**

Au cas design la vanne de by passe est ouvert à 0% (fermé) donc il n'y a aucun bilan matière au niveau de cette zone.

➤ **les débits molaires des quenches :**

Au cas design les vannes de trempe sont ouvertes à 100% donc les débits est égale aux débits totaux des conduites et ses valeurs sont calculés dans les tableaux au-dessous [6] :

Tableau V.9 (b) : Débits et composition de la première quanche

les constituants	x_i^0	M_i (g/mol)	$x_i^0 \times M_i$	F_{i1} (Kmol/s)
H2	0,6335	2,016	1,277136	0,784991427
N2	0,2100	28,013	5,88273	0,260218153
CH4	0,1005	16,042	1,61231145	0,124532973
NH3	0,0205	17,030	0,349115	0,025402248
Ar	0,0310	04,040	0,12524	0,038413156
He	0,0042	39,940	0,167748	0,005204363
masse molaire			9,41428045	g/mol
débit massique			41996	Kg/h
F₁			1,23913406	kmol/s

Tableau V.9(c) : Débits et composition de la deuxième quanche

les constituants	x_i^0	M_i (g/mol)	$x_i^0 \times M_i$	F_{i2} (Kmol/s)
H2	0,6335	02,016	1,277136	0,672091431
N2	0,2100	28,013	5,88273	0,22279274
CH4	0,1005	16,042	1,612311	0,10662224
NH3	0,0205	17,030	0,349115	0,021748815
Ar	0,0310	04,040	0,12524	0,032888452
He	0,0042	39,940	0,167748	0,004455855

masse molaire	9,41428045	g/mol
débit	35956	Kg/h
massique		
F₂	1,060917808	kmol/s

Tableau V.9(d) : Débits et composition de la troisième quenche

les	x_i⁰	M_i	x_i⁰ × M_i	F_{i3} (Kmol/s)
constituants		(g/mol)		
H₂	0,6335	02,016	1,277136	0,338737371
N₂	0,2100	28,013	5,882730	0,112288631
CH₄	0,1005	16,042	1,6123114	0,053738131
NH₃	0,0205	17,030	0,349115	0,010961509
Ar	0,0310	04,040	0,12524	0,016575941
He	0,0042	39,940	0,167748	0,002245773
masse		9,41428045	g/mol	
molaire				
débit		18122	Kg/h	
massique				
F₃		0,534707768	kmol/s	

Les températures des trempes : 417 °K (sont égaux)

La température juste à l'entrée du 1^{er} lit catalytiques : 673 °K.

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

Les chaleurs spécifiques des constituants dans les quenches sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.10 : Les chaleurs spécifiques des constituants dans les quenches en (KJ/kmol.K) [6].

Le cas	T en °K	CpNH ₃	CpN ₂	CpH ₂	CpCH ₄	CpAr	CpHe
Design	417	18,1000	29,423374	28,9230	42,2173	20,7840	20,8299
		9	9	3		2	6

La viscosité de la charge entrant au premier lit catalytique est présentée dans le tableau suivant :

Tableau V.11 : La viscosité de la charge juste à l'entrée du 1^{er} lit catalytique [6]

Le cas	T en (°K)	P en (bars)	viscosité μ en (N.S/m ²)
design	673	143,7	$3,06 \times 10^{-5}$

b) Résultats de la simulation avec des données design

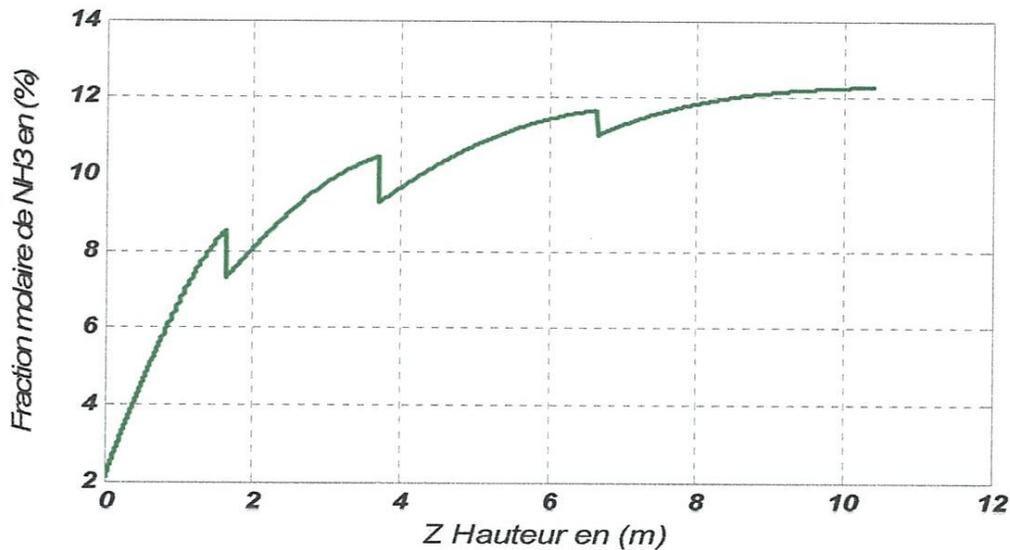


Figure V.7: Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

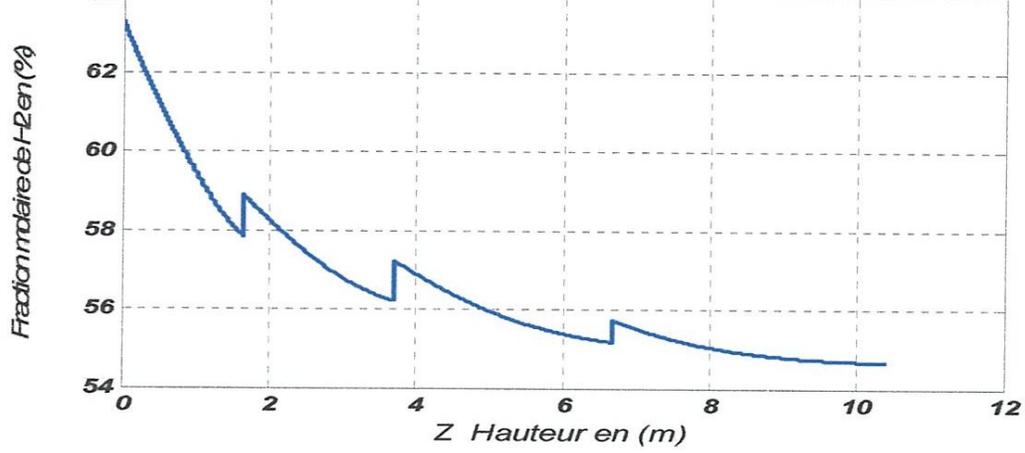


Figure V.8 : Profil de concentration de l'hydrogène en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

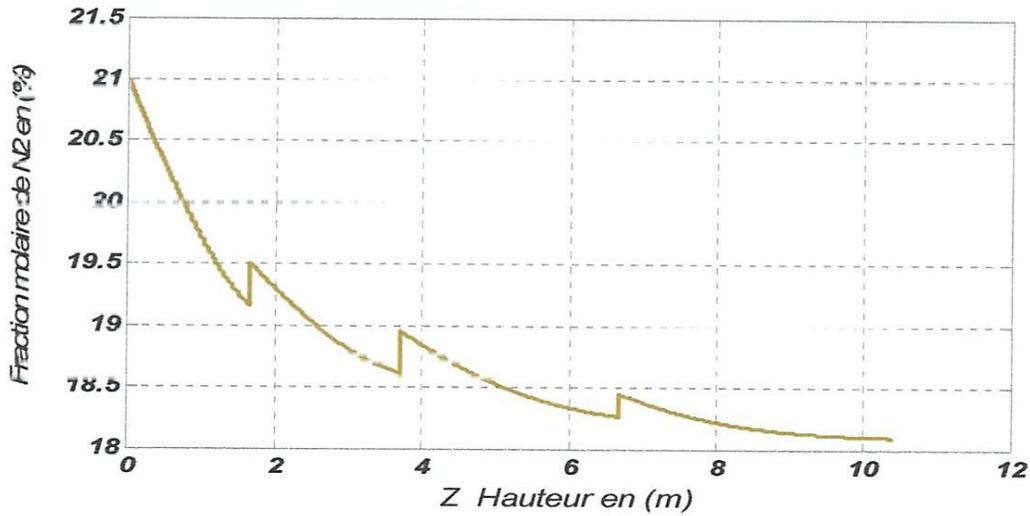


Figure V.9 : Profil de concentration de l'azote en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

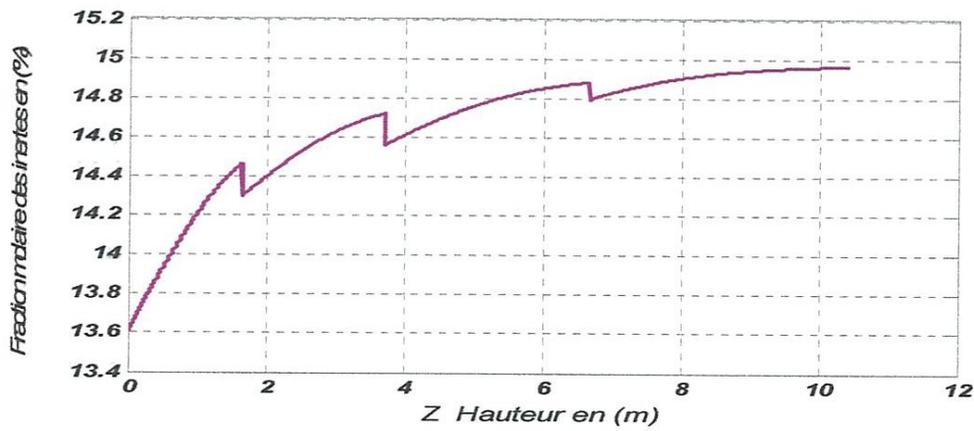


Figure V.10 : Profil de concentration des inertes en fonction de la hauteur du Réacteur pour les quatre lit catalytiques.

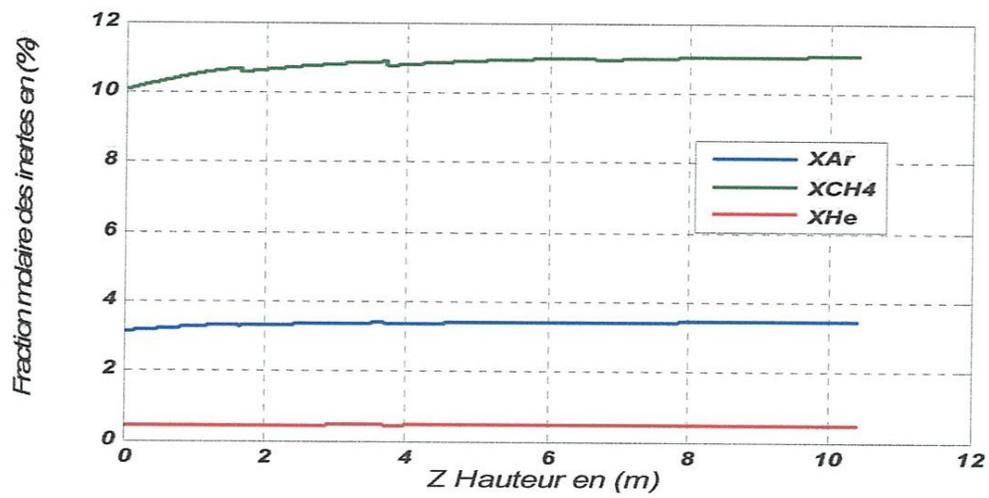


Figure V.11 : Profil de concentration de CH₄, Ar, He en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.

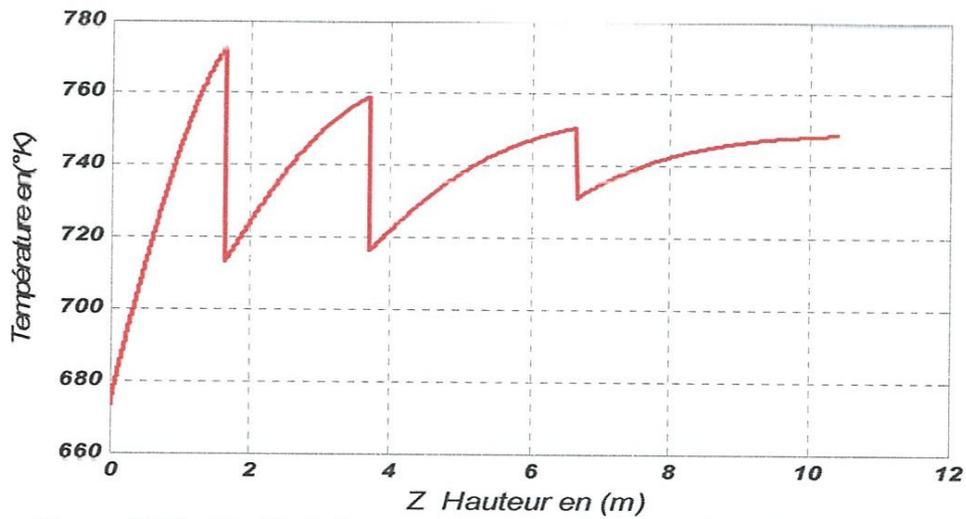


Figure V.12 : Profil de la température en fonction de la hauteur du réacteur

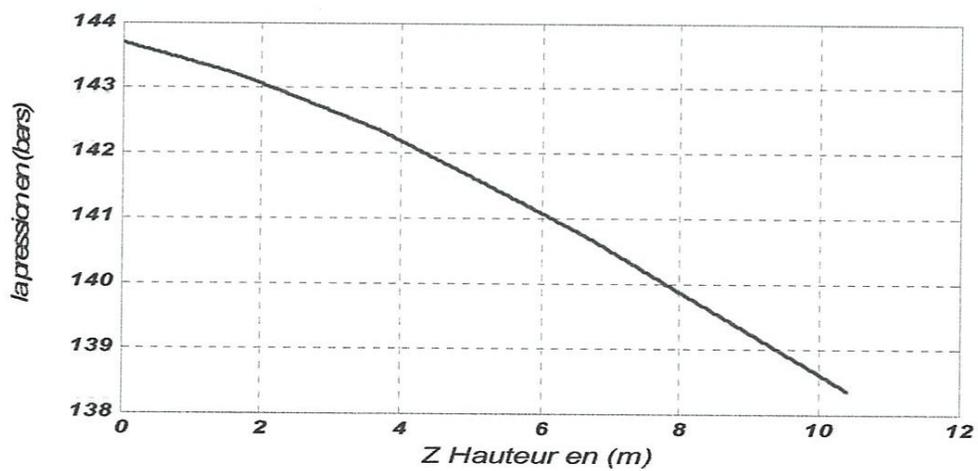


Figure V.13 : Profil de la pression en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.

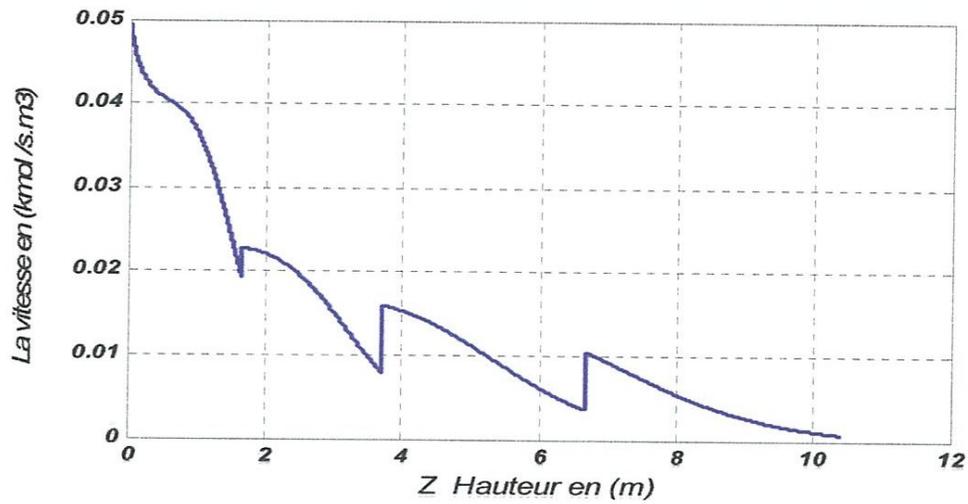


Figure V.14: Profil de vitesse de la réaction en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

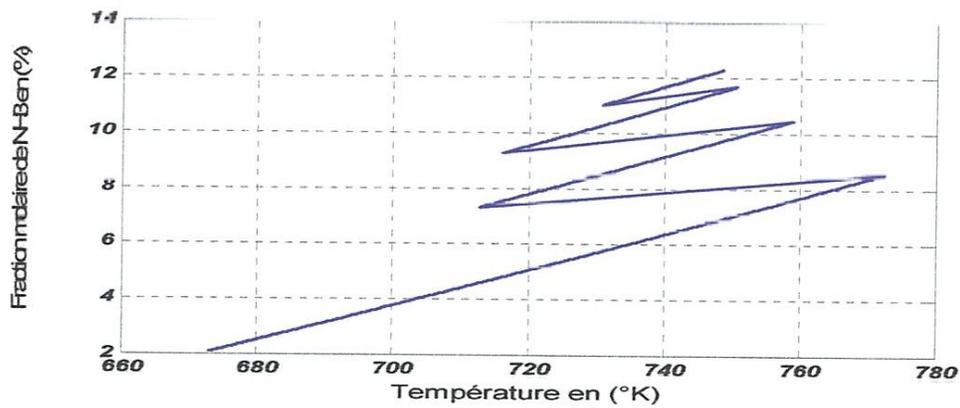


Figure V.15 : Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la température du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

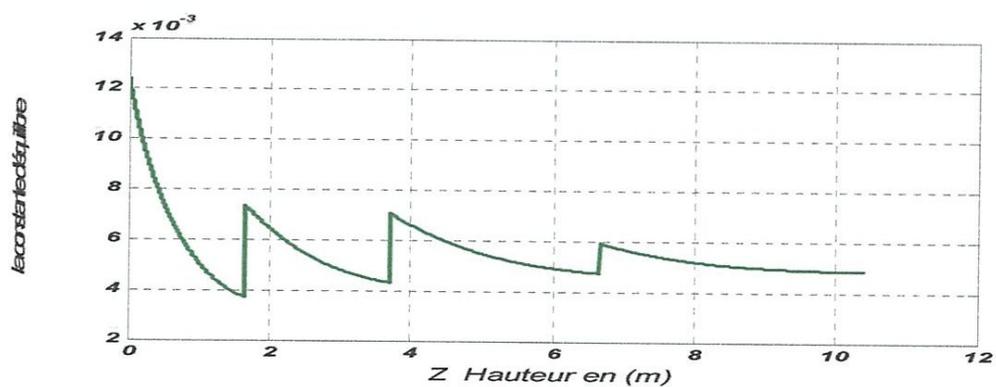


Figure V.16 : Profil de la constantes d'équilibre en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

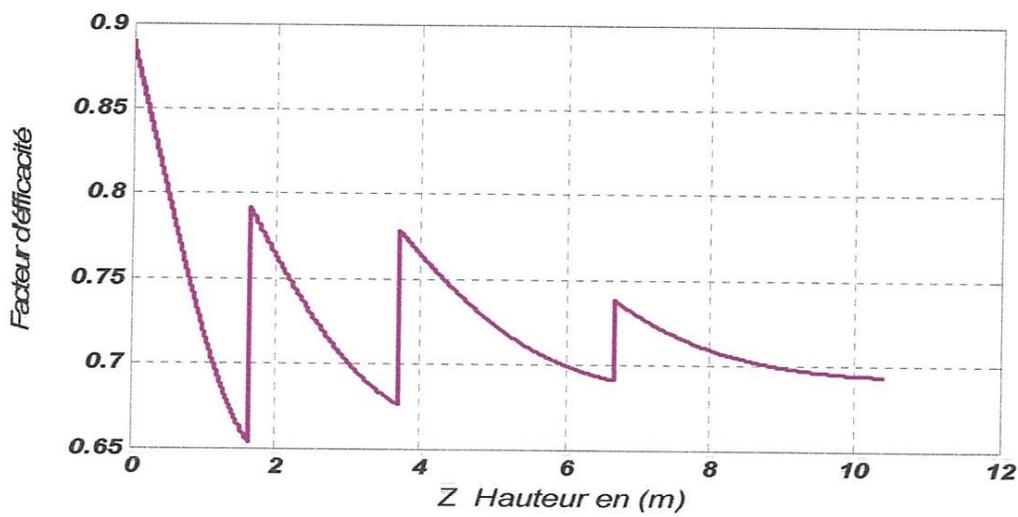


Figure V.17 : Profil de facteur d'efficacité en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

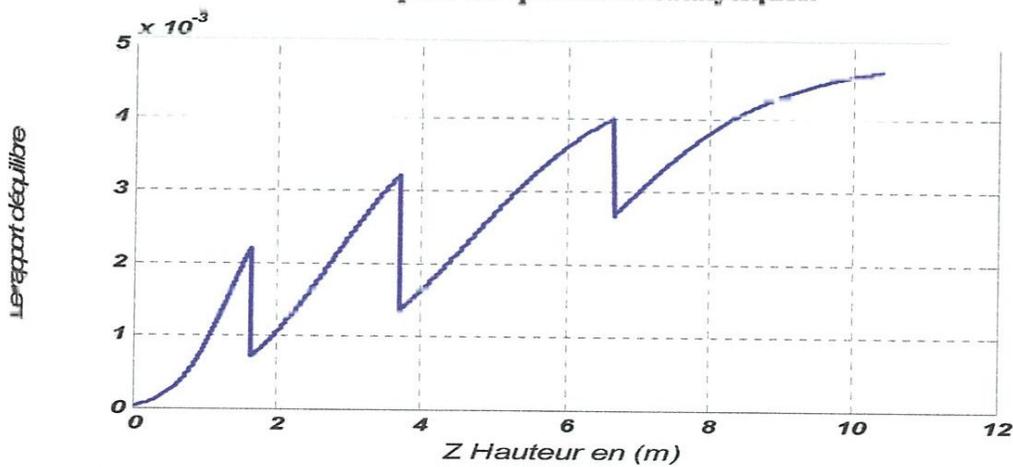


Figure V.18 : Profil de rapport d'équilibre en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

c) Comparaison des résultats de simulation avec les données design

Tableau V.12 : Comparaison de la composition des produits à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

constitua nt	Composition en (% molaire)			
	Entrée lit N° 1	sortie lit N°4 design	sortie lit N°4 simulation	
			résultats	Ecart relatif en (%)
H ₂	63,35	54,90	54,65	0,45
N ₂	21,00	18,18	18,09	0,49
CH ₄	10,05	11,03	11,06	0,27
NH ₃	02,05	12,00	12,28	2,28
Ar	03,10	03,43	03,44	0,29
He	00,42	00,46	00,46	0

Tableau V.13: Comparaison des températures à la sortie des lits catalytiques avec les résultats de la simulation

lit	Température à l'entrée du lit N° 1= 673 °K	Température à la sortie de chaque lit en (°K) Simulation
	Température à la sortie du lit en °K design	
1	763<	772,5
2	743<	758,9
3	728<	750,7
4	733<	748,8

Tableau V.14: Comparaison de la température, pression et la perte de charge à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

Le paramètre	Entrée lit N° 1	sortie lit N°4 design	sortie lit N°4 simulation
T (°K)	673	733 <	748,8
P (bars)	143,7	137,1	138,8
ΔP (bars)		6,6	4,9

Les résultats de comparaison de la simulation avec ceux du réacteur industriel d'Annaba sont donnés par les tableaux **Tableau V.13** à **Tableau V.14**

A partir du **Tableau V.13** on voit que la production d'ammoniac simulé est plus importante que celle données par le constructeur. Les résultats obtenus tenant compte également des travaux sur la désactivation du catalyseur nous permettent de dire que ces résultats reflètent le comportement du réacteur industriel. Les facteurs sur lesquels nous nous sommes appuyés dans cette analyse sont :

1. Le catalyseur du premier lit se désactive rapidement tandis que les lits subséquents se désactivent moins rapidement alors que notre modèle ne tient pas compte de la désactivation du catalyseur.

2. Généralement la production d'un réacteur est établie par le constructeur sur la base d'une moyenne en tenant compte de la durée de vie du catalyseur et ce à cause de baisse de son activité en fonction du temps. A partir de là, on peut considérer que les résultats de simulation sont acceptable parce que la composition à la sortie du dernier lit (Figures (V.7) à (V.11)) est du même ordre de grandeur que celle données par le constructeur.

V.2.1.10. Simulation au cas actuel

a) Calcul des propriétés et conditions opératoires

Les débits de l'alimentation principale et des trempes ainsi que la composition sont données dans les **Tableaux V.15**

Pour la composition de l'alimentation et des trempes on a pris les résultats d'analyse de laboratoire de l'unité d'une journée.

➤ L'alimentation principale :

Tableau V.15(a) : Débits et composition à l'entrée du premier lit catalytique

<i>les constituants</i>	x_i	M_i (g/mol)	$x_i \times M_i$	F (Kmol/s)
H_2	0,6424	02,016	1,2950784	3,7433008
N_2	0,1941	28,013	5,4373233	1,1310316
CH_4	0,1039	16,042	1,6668573	0,6054311
NH_3	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
<i>masse molaire</i>			8,926892	g/mol
<i>débit massique</i>			187263	Kg/h
F			5,827056	kmol/s

➤ le by pass

Tableau V.15(b) : Débits et composition de la by pass

<i>les constituants</i>	x_i^0	M_i (g/mol)	$x_i^0 \times M_i$	F_{i0} (Kmol/s)
H_2	0,6424	02,016	1,2950784	0,0681643
N_2	0,1941	28,013	5,4373233	0,0205957
CH_4	0,1039	16,042	1,6668573	0,0110247
NH_3	0,0223	17,030	0,379769	0,0023662
Ar	0,0366	04,040	0,147864	0,0038836
He	000000	39,940	0000000	00000000
<i>masse molaire</i>			8,926892	g/mol
<i>débit massique</i>			3410	Kg/h
F_0			0,1061088	kmol/s

➤ Les quenches

Tableau V.15(c) : Débits et composition de la première quanche

les constituants	x_i^0	M_i (g/mol)	$x_i^0 \times M_i$	F_{i1} (Kmol/s)
H_2	0,6424	02,016	1,2950784	0,8394806
N_2	0,1941	28,013	5,4373233	0,2536476
CH_4	0,1039	16,042	1,6668573	0,1357753
NH_3	0,0223	17,030	0,379769	0,0291414
Ar	0,0366	04,040	0,147864	0,0478284
He	000000	39,940	00000000	00000000
masse molaire			8,926892	g/mol
débit massique			41996	Kg/h
F_1			1,306788	kmol/s

Tableau V.15(d) : Débits et composition de la deuxième quanche

les constituants	x_i^0	M_i (g/mol)	$x_i^0 \times M_i$	F_{i2} (Kmol/s)
H_2	0,6424	02,016	1,2950784	0,7187438
N_2	0,1941	28,013	5,4373233	0,2171671
CH_4	0,1039	16,042	1,6668573	0,1162476
NH_3	0,0223	17,030	0,379769	0,0249502
Ar	0,0366	04,040	0,147864	0,0409496
He	000000	39,940	00000000	00000000
masse molaire			8,926892	g/mol
débit massique			35956	Kg/h
F_2			1,1188416	kmol/s

Tableau V.15(e) : Débits et composition de la troisième quanche

les constituants	x_i^0	M_i (g/mol)	$x_i^0 \times M_i$	F_{i3} (Kmol/s)
H_2	0,6424	02,016	1,2950784	0,3622504
N_2	0,1941	28,013	5,4373233	0,1094533
CH_4	0,1039	16,042	1,6668573	0,0585894
NH_3	0,0223	17,030	0,379769	0,012575
Ar	0,0366	04,040	0,147864	0,0206388
He	000000	39,940	00000000	00000000
masse molaire			8,926892	g/mol
débit massique			18122	Kg/h
F_3			0,5639016	kmol/s

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

La température juste à l'entrée du 1^{er} lit catalytiques : 685 °K.

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

La viscosité de la charge entrant au premier lit catalytique est présentée dans le tableau suivant :

Tableau V.16 : Les chaleurs spécifiques des constituants dans les quenches en (KJ/kmol.K).

Le cas	T en (°K)	CpNH ₃	CpN ₂	CpH ₂	CpCH ₄	CpAr	CpHe
actuel	433	17,76672	29,4831811	28,93933	43,09763	20,78402	20,82996

Les chaleurs spécifiques des constituants dans les quenches sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.17 : Les viscosités des chargés pour les deux cas design et actuel

Le cas	T en (°K)	P en (bars)	viscosité μ en (N.S/m ²)
actuel	685	142,8	$3,035 \times 10^{-5}$

b) Les résultats de la simulation au cas actuel

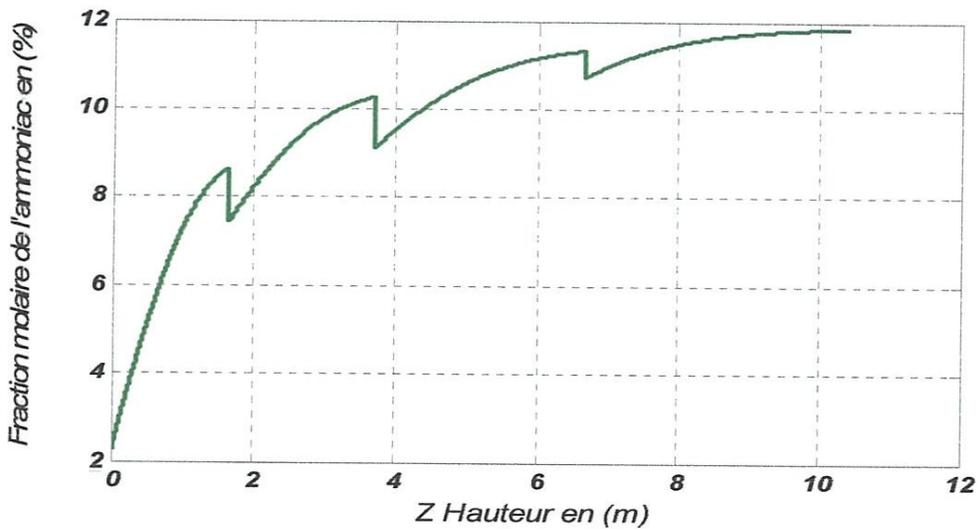


Figure V.19 : Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.

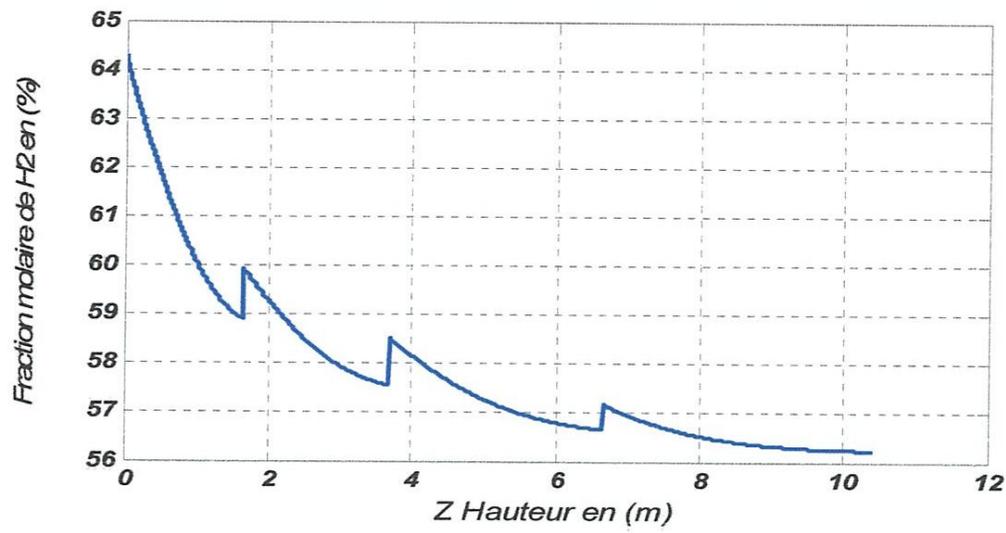


Figure V.20 : Profil de concentration de l'hydrogène en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

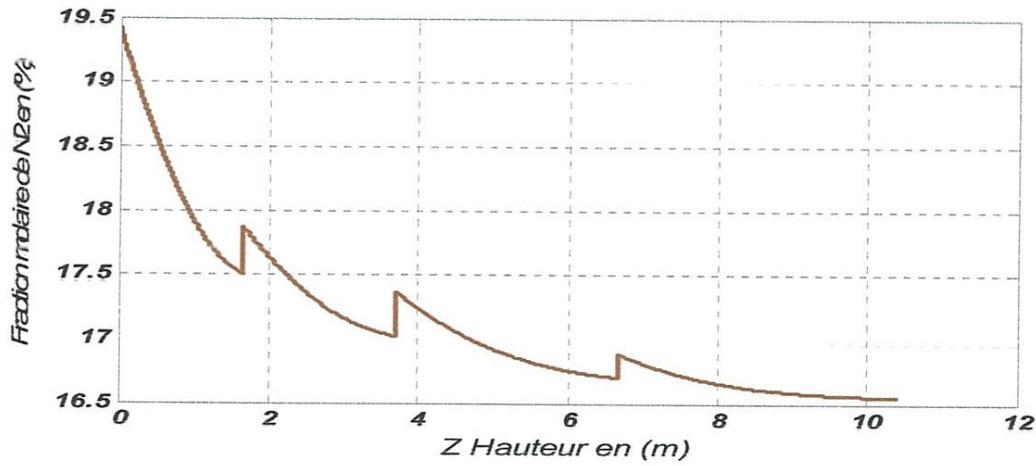


Figure V.21 : Profil de concentration de l'azote en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

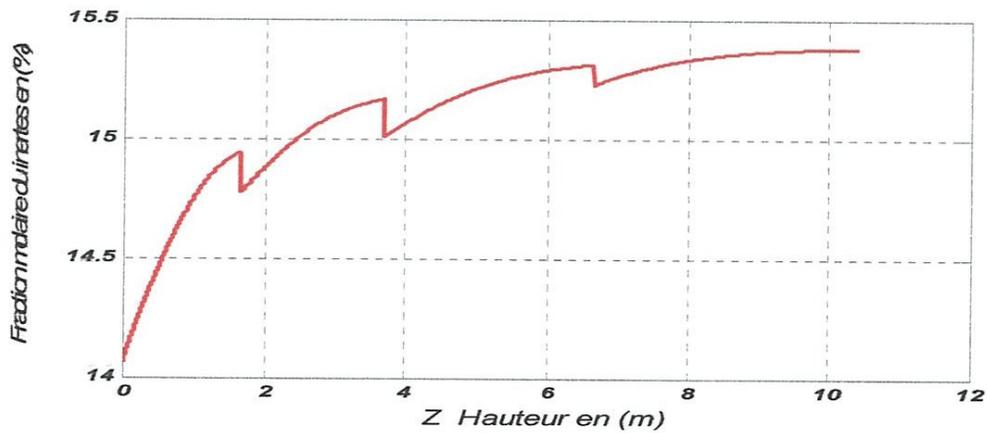


Figure V.22 : Profil de concentration des inertes en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

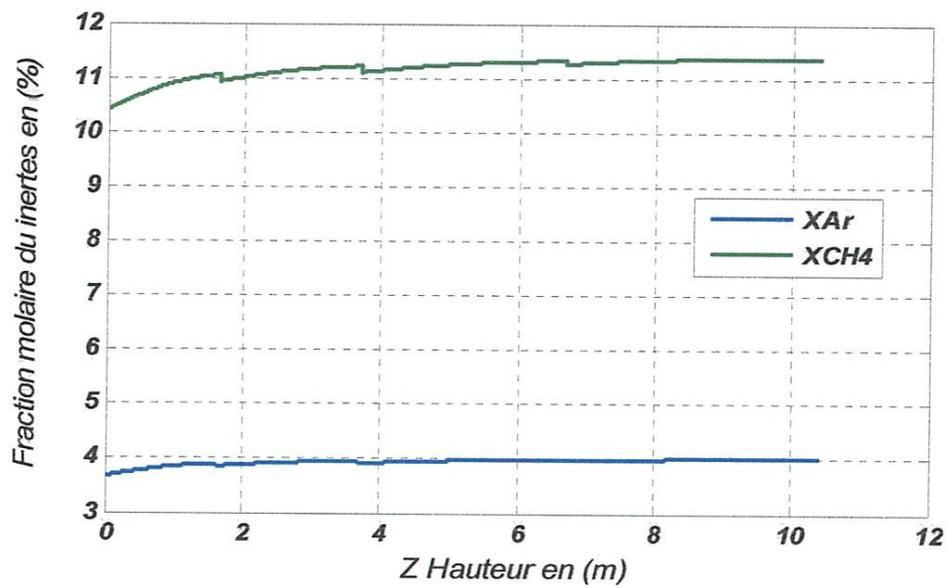


Figure V.23 : Profil de concentration de CH_4 , Ar en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lits catalytiques.

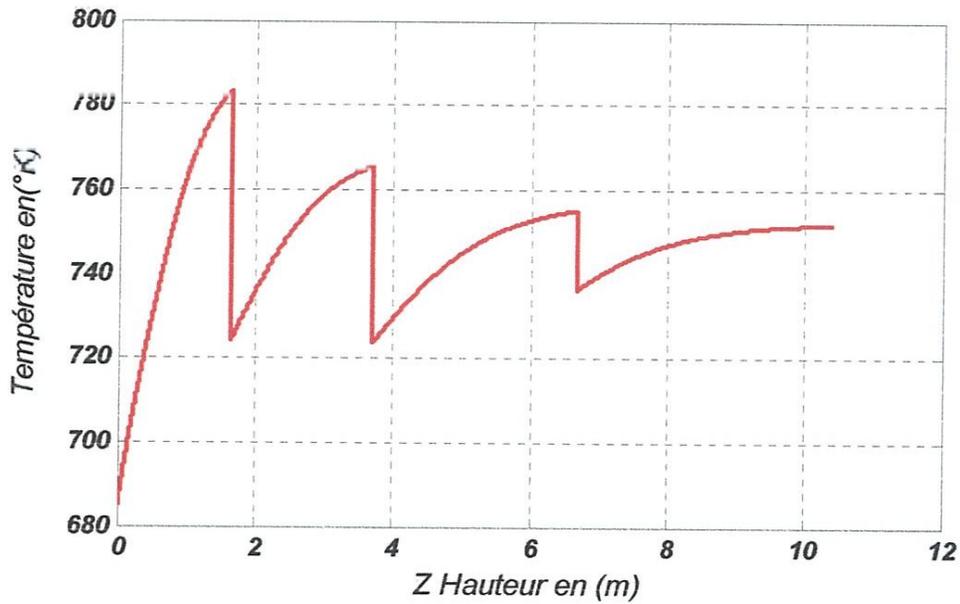


Figure V.24 : Profil de la température en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatres lit catalytiques

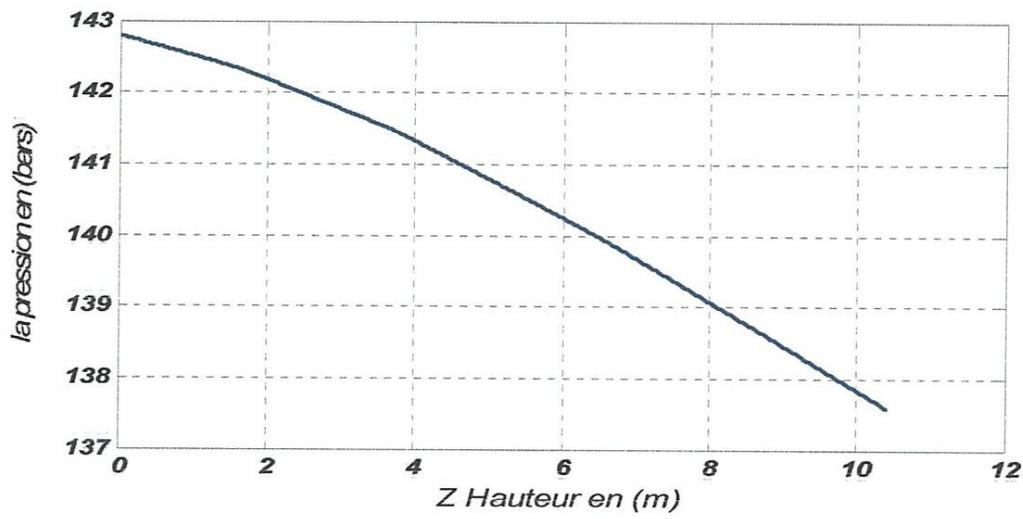


Figure V.25 : Profil de la pression en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

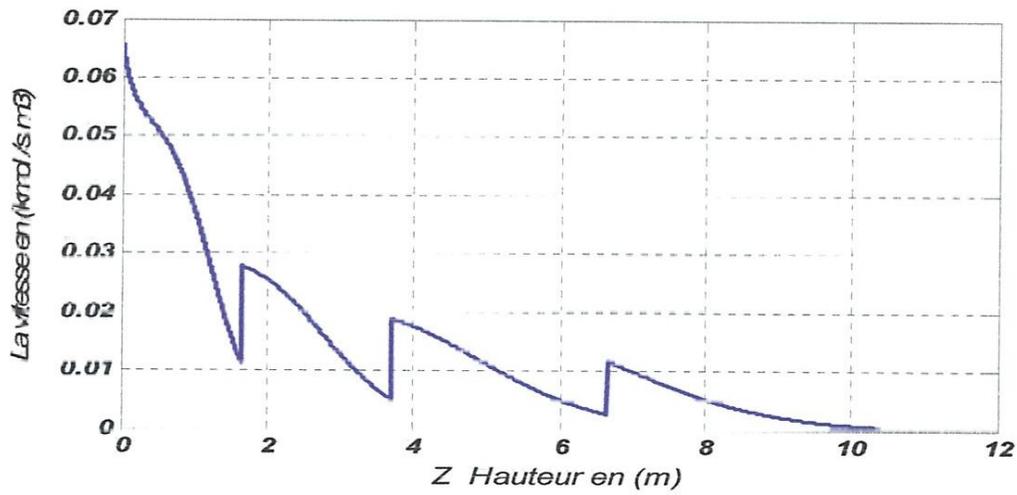


Figure V.26 : Profil de vitesse de la réaction en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques

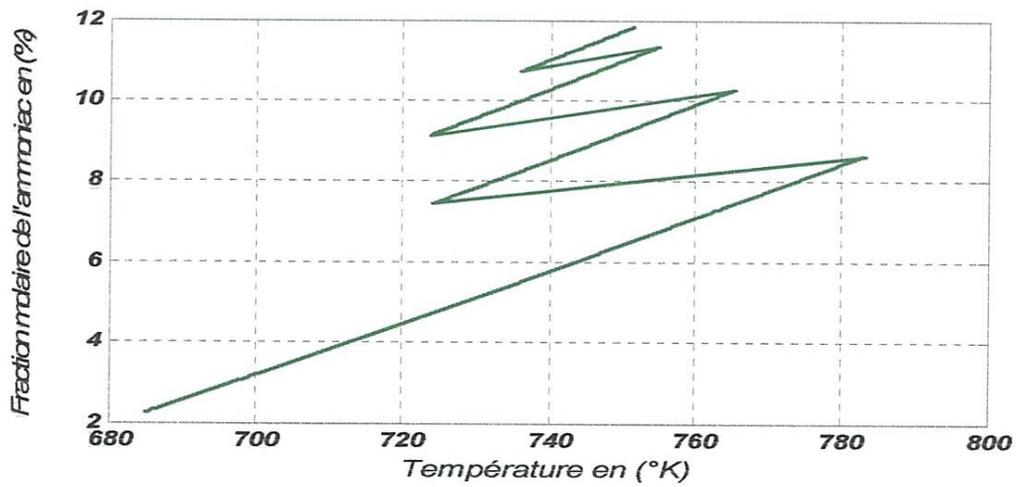


Figure V.27: Profil de concentration de l'ammoniac en fonction de la température du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

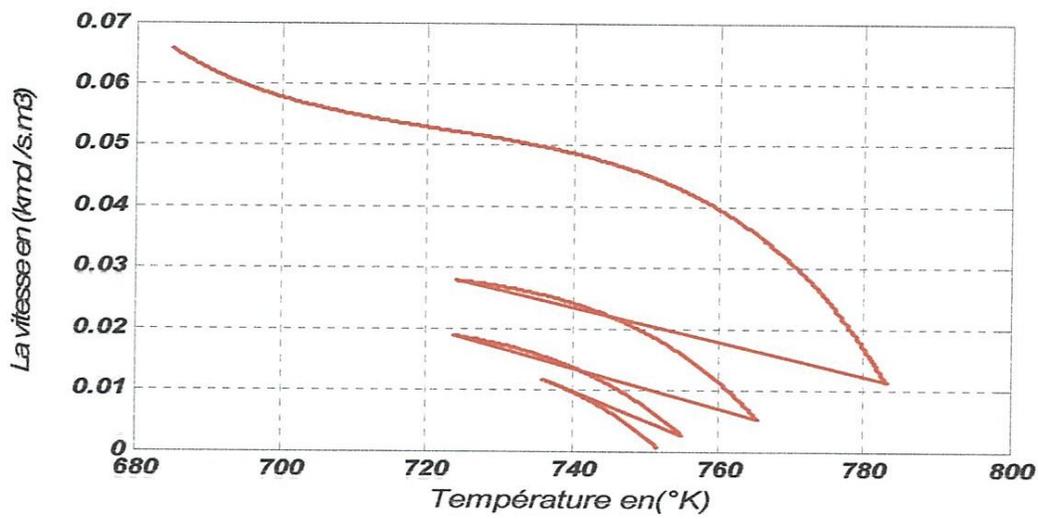


Figure V.28 : Profil de vitesse de la réaction en fonction de la température du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

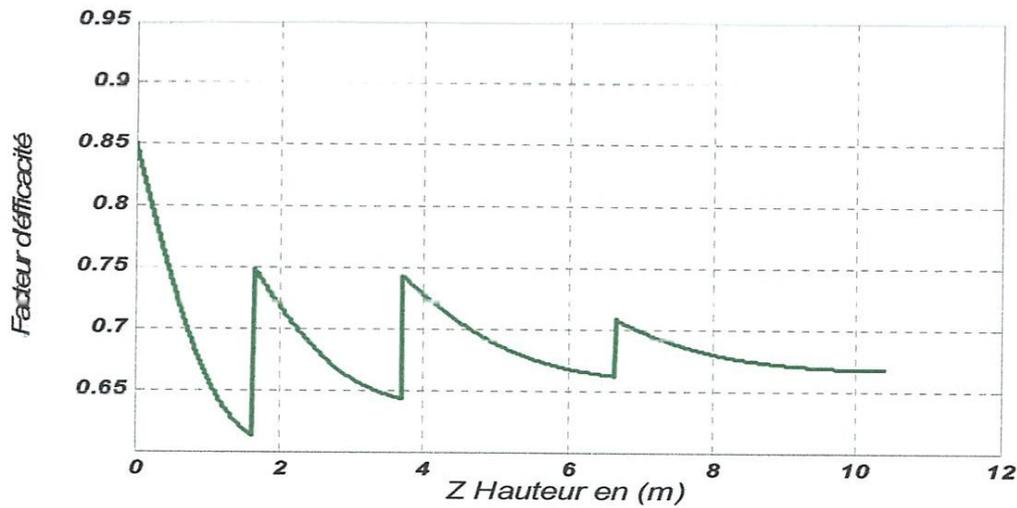


Figure V.29 : Profil de facteur d'efficacité en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lit catalytiques.

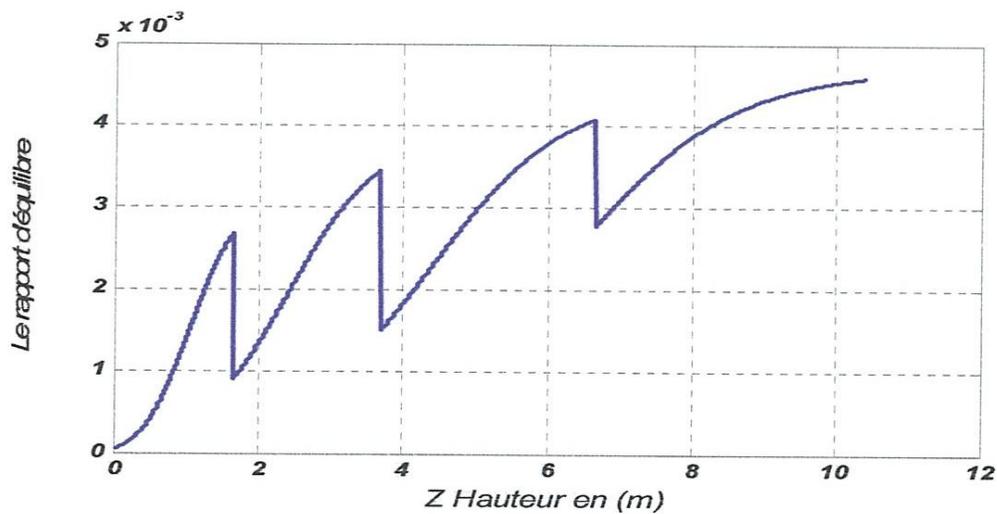


Figure V.30 : Profil de rapport d'équilibre en fonction de la hauteur du réacteur pour les quatre lits catalytiques.

c) Comparaison des résultats de simulation avec les données industrielles (donnés actuel)

Tableau V.18 : Comparaison de la composition des produits à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

constituants	Composition en (% molaire)			
	Entrée lit N° 1	sortie lit N°4 données laboratoire	sortie lit N°4 simulation	
			résultats	Ecarte relatif en(%)
H_2	0,6424	56,49	56,23	0,46
N_2	0,1941	16,75	16,55	1,19
CH_4	0,1039	11,42	11,37	0,43
NH_3	0,0223	11,19	11,84	5,80
Ar	0,0366	04,15	04,01	3,37
He	0,0000	00,00	00,00	0,00

Tableau V.19 : Comparaison des températures à la sortie des lits catalytiques avec les résultats de la simulation

lits	Température à l'entrée du lit N° 1= 673 °K	Température à la sortie de chaque lit en °K
	Température à la sortie du lit en °K données actuel	
1	748<	783,1
2	737<	765,2
3	759<	755,1
4	708<	751,7

Tableau V.20 : Comparaison de la température, pression et la perte de charge à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

Les paramètres	Entrée lit N° 1	sortie lit N°4 données actuel	sortie lit N°4 simulation
T (°K)	685	708 <	751,7
P (bars)	142,8	137,67	137,58
ΔP (bars)		5,13	5,22

V.2.1.11. Discussion

a) Profils de température

Les résultats de la simulation du réacteur de synthèse de l'ammoniac sont montrés à travers les Figures de (V.7) à (V.30). Le profil de température (Figure (V.13) et (V.24)) suit une allure croissante, ceci est dû à la nature exothermique de la réaction de la synthèse. Le domaine de variation de la température diminue d'un lit à un autre. Ceci est expliqué à partir du profil de vitesse de réaction Figures (V.14) et (V.26) Qui est décroît d'une part (par la loi d'Arrhenius) et d'autre part le design présent un refroidissement entre les lits catalytiques suite à la force exothermicité de la réaction.

Ce comportement est dû à la réversibilité de cette réaction qui est quantifiée par le rapport d'équilibre représentant le produit de la fugacité de chaque constituant élevé à la puissance du coefficient stœchiométrique divisé par la constante d'équilibre de cette réaction. Ce rapport quantifie l'approche d'une réaction chimique réversible à son équilibre thermodynamique.

b) Profils de rapport d'équilibre

A partir des Figures (V.18) et (V.30) le profil de rapport d'équilibre suit une allure croissante et le domaine de variation diminue d'un lit à un autre, à l'entrée du réacteur, le rapport est inférieur à un (1), et tend vers un (1) quand l'équilibre est atteint.

c) Profils de vitesse de la réaction

Le profil de la vitesse de réaction suit une allure décroissante à partir du premier lit est démontré aussi par la Figure (V.28) représentant la variation de la vitesse avec la température, dont on remarquent un proportionnalité entre la variation de la vitesse et l'écart de la température, ou l'importance de ce dernier diminue d'un lit à l'autre ce qui explique l'effet majeur de la température sur la cinétique, au niveau de chaque trempe il y a augmentation de la vitesse par refroidissement et ajout des réactifs ce qui est fortement justifier par le principe de le Chatelier.

d) Profils des réactifs et des inertes

En se référant aux Figure (V.7) à (V.9) et Figure (V.19) à (V.21). Donnant l'évolution des concentrations le long du réacteur il y a lieu de constater une décroissance dans les profils des réactifs et une croissance pour les produits. Le profil de concentration des inertes de son côté est croissante et ceci est montré par les Figure (V.10) à (V.11) et Figure (V.22) à (V.23).

e) Profils de facteur d'efficacité

En ce qui concerne le facteur d'efficacité de la réaction de synthèse de l'ammoniac porté sur la Figure (V.17) et la Figure (V.29), il a des valeurs élevées à l'entrée du premier lit avec une évolution décroissante sur toute la hauteur du lit, et une augmentation à chaque point d'injection de la charge fraîche.

f) Profils de la pression

Les Figures (V.13), (V.25) nous montrent que le profil de la pression suit une allure décroissante sur toute la hauteur des couches catalytiques et ceci expliqué par la perte de charge ainsi que la réaction est accompagnée par une diminution de nombre de mole,

D'après les différentes figures mettant en évidence les résultats de la simulation nous pouvons conclure que :

La plus grande quantité d'ammoniac est produite le long du premier lit catalytique, la pente de décroissance étant la plus grande, voir Figures (V.7) et (V.19), ceci peut être expliquées par le profil décroissant des vitesses de réaction sur le long du réacteur, c'est-à-dire d'un lit catalytique à un autre et par la même constatation le long du premier lit, ou nous remarquons que la vitesse atteint sa valeur maximale au niveau des premiers cm, et chute brusquement par la suite, sachant que la vitesse d'une réaction dépend entre autre, de la concentration des réactifs et celle des produits le profil, le profil décroissant des vitesses quant à lui peut être expliqué par la diminution de la concentration des réactifs, et l'augmentation de celle de l'ammoniac.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons vue d'abord l'importance de l'ammoniac dans l'industrie des engrains chimique. La synthèse de l'ammoniac n'est donc pas une question de choix. L'étude des paramètres opératoires nous a montré que la température est le facteur le plus influent sur le taux de conversion de la réaction de formation d'ammoniac. Nous avons également vue que la teneur des inertes dans le gaz de synthèse était inférieure à la norme indiqué par le fabriquant, ce qui veut dire que la purge des gaz inertes est bien contrôlé à FERTIAL-Annaba.

La synthèse d'ammoniac constitue un domaine de recherche très vaste, et revêt une importance économique considérable. A cet égard, la compréhension du procédé de synthèse d'ammoniac nécessite l'utilisation de la simulation pas à pas du mécanisme réactionnel, afin d'améliorer la performance du réacteur.

A cet effet , un modèle unidimensionnel pseudo homogène et à l'état stationnaire, basé sur les bilans de matière et de l'énergie ,est utilisé pour l'étude du comportement du convertisseur d'ammoniac ou se déroule une réaction exothermique et réversible .le modèle proposé et la méthode de résolution (Runge-Kutta d'ordre 4), qui lui à été associée, permettent de mieux comprendre la cinétique de la réaction de synthèse d'ammoniac et d'obtenir les profils de température, des concentrations et de conversion le long du réacteur.

Les résultats obtenus à partir de la résolution du modèle ont été comparés aux données de design avec un écart maximum entre les sorties des modèles résolus et les données réelles de l'usine FERTIAL-Annaba de 2,28% [5]. Après avoir validé le modèle ce dernier à été utilisé pour simuler le convertisseur d'ammoniac .des paramètres tels que les températures d'entrés et des pressions dans le premier lit catalytique étaient simulés pour étudier leur effet sur les performances du convertisseur.les résultats de simulation ont montré une bonne concordance avec les données industrielles.

En conclusion, nous pouvons dire que la modélisation et la simulation constituent à l'heure actuelle des outils puissants et performants. L'amélioration continue des techniques et des matériels informatique accroissent encore leurs potentialités.

Recommandations

Ce travail nous a permis de connaître l'influence de trois (03) principaux facteurs parmi les quatre (04) qui agissent de manière directe et significative sur le taux de conversion de la réaction de synthèse d'ammoniac. Compte tenu de la courte période de stage ainsi que la difficulté dans l'accessibilité des données relevées de l'unité d'ammoniac, nous n'avons pas pu étudier l'influence de tous les paramètres opératoires sur le taux de conversion. Cependant il reste d'important travail à faire pour affirmer avec certitude l'obtention d'un taux de conversion optimal atteignant celui de design (12%). On peut citer entre autre :

- Rien vraie que leur teneur soit inférieur à 13,6% (soit le design), un control beaucoup plus poussé sur la teneur des inertes doit être effectué. Et pour cela il convient d'analyser les opérations précédentes notamment celle du méthanateur, de la décarbonatation ainsi que celle de la section de conversion de shift qui peut être à l'origine des inertes présents dans le convertisseur

- Une diminution du débit si possible du débit de gaz naturel ce qui pourrait être à l'origine d'une augmentation du taux de conversion comme on la vue tout au long de ce travail.

- Un débit contrôlé du gaz frais venant des trempes qui peuvent aussi diminuer la conversion surtout lorsque qu'il est en excès d'hydrogène (rapport $H_2/N_2 > 3$).

- La réfrigération des vapeurs d'ammoniac doit aussi faire l'objet d'une étude à part entière.

- La température étant le facteur le plus influent, une étude de modélisation permettant de représenter la distribution de ce facteur le long des lits catalytiques serait préférable pour mieux cerner ce problème vu que l'activité du catalyseur démunie en fonction du temps (vieillessement).

Nous rejetons l'idée selon laquelle une seule modélisation est suffisante car un modèle établi décrit un procédé, donc aussi optimal qu'il puisse paraître, il a une durée de vie et cette durée démunie en fonction du temps ainsi que l'environnement contraignant au quelle le procédé fait fasse.

Référence bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Le site de Fertial grupo villar mir : www.fertial-dz.com.
- [2] Zeghayoud.h.modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac Fertial –Annaba avec MatLab et l'étude de l'influence du rapport p_{H_2}/p_{N_2} sur le rendement de synthèse .mémoire d'ingénieur. Université badji mokhtar Annaba-2010.
- [3] D.roukh, b.zerigui.validation des analyses faites sur l'unité d'ammoniac complexe Fertial/arzew.mémoire de master .université d'Oran Mohamed boudiaf.septembre 2013.
- [4] 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 magazine : eau& rivières –Bretagne.1974.
- [5]Jean-Paul mazaud.ammoniac techniques de l'ingénieur. Saint –Denis.10 juin 1997.
- [6] Manuel opératoire, Technology « Kellogg », volumes 01, 02, 03, Fertial-Annaba.
- [7] Halouane morad.production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. Mémoire de magister. Université mouloud Mammeri –Tizi-Ouzou.2011.
- [8] Direction technique –structure control qualité environnement-unité ammoniac – échantillon : gaz naturel-dates prélèvement : 01/01/2017-Fertial-usine –Annaba.
- [9] Présentation de Fertial-unité d'ammoniac-Annaba.2016.
- [10]Victor kaiser, ermanno filippi, henri Dominique leger, pierre lesur.calcul des réacteurs catalytiques : synthèse d'ammoniac .techniques de l'ingénieur.ornano Saint-Denis.1999.
- [11]Temkin (m.i).Morozov (n.m) et shapatine (e.n).kenetics and catalysis (usa à 4 1963 p565.

- [12] Procédé pour la production d'ammoniac .brevet européen n^o78300276.9 du 10.08.78, numéro de publication 0000993.titulaire : impérial Chemical industries ; inventeur : Pinto(a).
- [13]Katalco performance catalyst evaluation report-Fertial-Annaba-company, ammonia –Algeria, 15th march 2009.
- [14]Zardi (u) .Review thèse developments in Ammonia and méthanol converters (développments de réacteurs d'ammoniac et de méthanol).hydrocarbon processing (usa), p.129-33, aout 1982.
- [15]Davics (o.l.).the design and analysis of industrial experiments (la conception et l'analyse d'essais industriels).2éme éd.longman group Ltd.1979.
- [16] Gillespie, I.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 equilibrium', phys.rev.36, 743-753.1930.
- [17] Catalyseurs d'ammoniac, manuel opératoire NH₃-Kellogg (volume : 1)-usine – Fertial –Annaba.
- [18] Reddy, kv.and Husairi, a. Modeling and simulation of an ammonia synthesis loop, ind.eng.chem.process des .dev.21 (3):359-367.1982.
- [19] 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.
- [20] Temkin, m i. the kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions, adv, catal.28, 173.1979.
- [21] Nielson, a. ammonia synthesis: exploratory and applied research .catal.rev.sci.eng.23, 17.1981.
- [22] Boudart, m.kinetics and mechanism of ammonia synthesis, catal.rev.sci.eng.23:1.1981.

- [23] Izumi, y., iwata, t.and aika, k.catalysis on ruthenium clusters supported on ceo₂; adsorption behavior of h₂ and ammonia synthesis, j.phys .chem.100:9421-9428.
- [24] Zbigniew, k., slawomir, j.and Jan, s.studies on kinetics of ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on active carbon, applied catalysis a: general.138:83-91.1996.
- [25] Temkin, m.and Pyzhew, v.kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts .journal of physical chemistry .13:851-867.1940.
- [26] Dashti, a., khorsand, k., mar vast, m.and kahavand, m.modeling and simulation of ammonia synthesis reactor. Journal of petroleum and coal,48 (2):15-23.2006.
- [27] Elverse, b., Hawkins, s., russey, g.and Schulz, g.gullman's encyclopedia of industrial chemistry (5 Th Ed.),85-98.1993.
- [28] Nikola ,n.,mina,j.and manka,p.enhance ammonia synthesis in multi functional reactor with in situ adsorption, chemical engineering research and design, faculty of technology and metallurgy, university of Belgrade ,serbia.2010.

Annexes

Annexe 1

 record partiel mensuel ou mensuel cumulé
 record historique (journalier / mensuel / annuel)

le 4 avril: 1.084 tonnes

Evolution Production ammoniac de 1998 à 2010

U = T/M

NH3	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Janvier	25 067	27 963	25 510	26 000	22 549	27 136	27 740	21 920	20 054	24 608	9 994	29 581	31 646
Février	25 532	23 624	25 560	20 400	26 394	18 200	25 360	11 430	23 693	3 939	29 600	25 276	28 350
Mars	26 328	10 355	25 262	26 060	933	23 730	25 730	27 850	7 551	16 278	31 701	31 145	24 956
Avril	17 091	27 342	24 690	19 300	22 733	15 570	24 205	28 360	23 150	30 149	29 830	19 251	27 734
Mai	8 746	21 090	19 550	22 080	23 805	19 590	20 830	27 040	27 273	31 501	23 075	19 871	20 500
Juin	23 660	23 380	24 870	18 550	22 960	20 300	21 500	18 790	25 394	6 101	17 426	18 201	
Juillet	21 627	5 324	19 775	20 772	19 341	18 110	10 394	29 161	26 144	21 157	16 170	25 297	
Aout	22 538	24 829	1 600	5 757	15 577	19 750	25 505	23 460	20 260	24 667	30 085	30 024	
Septembre	15 045	24 000	11 317	5 340	12 808	4 220	17 190	20 613	23 065	18 527	29 243	27 305	
Octobre	14 730	23 313	23 860	28 443	22 170	0	29 310	3 849	27 624	29 217	28 663	15 010	
Novembre	6 260	22 081	21 190	25 759	19 710	3 370	26 100	27 670	20 873	30 270	15 413	17 188	
Décembre	14 875	25 350	28 235	19 387	26 115	25 955	23 791	24 380	28 975	24 553	20 060	22 444	
Total	221 499	259 451	251 419	237 848	235 095	195 931	277 655	264 523	274 056	260 967	281 260	280 563	133 186

CUMULE

Ammoniac	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Janvier	25 067	27 963	25 510	26 000	22 549	27 136	27 740	21 920	20 054	24 608	9 994	29 581	31 646
Février	50 599	51 587	51 070	46 400	48 943	45 336	53 100	33 350	43 747	28 547	39 594	54 857	59 996
Mars	76 927	61 942	76 332	72 460	49 876	69 066	78 830	61 200	51 298	44 825	71 295	86 002	84 952
Avril	94 018	89 284	101 022	91 760	72 609	84 636	103 035	89 560	74 448	74 974	101 125	105 253	112 686
Mai	102 764	110 374	120 572	113 840	96 414	104 226	123 865	116 600	101 721	106 475	124 200	125 124	133 186
Juin	126 424	133 754	145 442	132 390	119 374	124 526	145 365	135 390	127 115	112 576	141 626	143 325	
Juillet	148 051	139 078	165 217	153 162	138 715	142 636	155 759	164 551	153 259	133 733	157 796	168 622	
Aout	170 589	163 907	166 817	158 919	154 292	162 386	181 264	188 011	173 519	158 400	187 881	198 646	
Septembre	185 634	187 907	178 134	164 259	167 100	166 606	198 454	208 624	196 584	176 927	217 124	225 951	
Octobre	200 364	211 220	201 994	192 702	189 270	166 606	227 764	212 473	224 208	206 144	245 787	240 961	
Novembre	206 624	234 101	223 184	218 461	208 980	169 976	253 864	240 143	245 081	236 414	261 200	258 119	
Décembre	221 499	259 451	251 419	237 848	235 095	195 931	277 655	264 523	274 056	260 967	281 260	280 563	
Total	221 499	259 451	251 419	237 848	235 095	195 931	277 655	264 523	274 056	260 967	281 260	280 563	

Annexe (date : 15-03-2009)

Le débit :

Le débit total de conversion	672739 Nm ³ /h
Le débit de gaz de purge	8922 Nm ³ /h
La production d'ammoniac	1055 T/jour

	Température	Pression
Converter inlet	152 ⁰ C	141bars
Converter exit	298 ⁰ C	130bars

Analyse de gaz :

	H ₂	N ₂	CH ₄	Ar	NH ₃
Purge Gas	62,17	17,71	12,78	4,45	2,98
Converter inlet	64,65	19,49	10,1	3,73	2,04
Converter exit	56,74	17,05	11,08	4,07	11,06

Bed temperature :

Bed nombre	Temperature
Bed 1 inlet	251 ⁰ C
Bed 1 exit	463 ⁰ C
Bed 2 inlet	463 ⁰ C
Bed 2 exit	457 ⁰ C
Bed 3 inlet	457 ⁰ C
Bed 3 exit	477 ⁰ C
Bed 4 inlet	477 ⁰ C
Bed 4 exit	421 ⁰ C

Réacteur de synthèse [21] :

