

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire fin d'étude

2ème Année master

264



13/29/18

Département: Génie des Procédés

Spécialité :Génie chimique

Présenté par :

MEFROUCHE Hend

**La synthèse d'ammoniac et la production d'hydrogène par
le vapo-reformage**

Sous la Direction de :

Mme : LAHIOUEL Yasmina

Juin 2013

REMERCIEMENTS :

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné force, santé, courage et volonté pour accomplir ce travail.

Je tiens en second lieu à remercier Mme Lahiouel étant mon encadreur, et qui malgré ses responsabilités qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible, Son orientation, sa patience, sa confiance et ses conseils me sont sincèrement reconnaissants.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au complexe des engrais phosphatées et azotés de Fertial-Annaba. Je suis très heureuse d'exprimer mes sincères remerciements, ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance à monsieur Atak Abd lekrim chef de laboratoire contrôle qualité qui m'a bien guidé pour l'accomplissement de ce travail. Et tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près dans ce complexe.

J'adresse également mes vifs remerciements à ma petite famille pour leur soutien moral ainsi que pour leur présence et patience.

Je remercie mes camarades de classes qui ont toujours fait preuve de bonne amitié et qui ont contribué principalement à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens aussi à remercier tous les professeurs qui m'ont enseigné et soutenu dans la poursuite de ces années universitaires.

Je remercie enfin très sincèrement tout mes proches, mes amis, pour leur fidélité compréhension et tendresse.

Merci à tous.



A mes parents

A mes frères et ma sœur

A ma belle famille

A tous ceux qui me sont chères



Liste des figures

Figure I.1 : Molécule d'ammoniac.....	17
Figure I.2 : Chimie du méthane	24
Figure I.3 : Schéma du processus de fabrication de l'ammoniac	27
Figure I.4 : Schéma du fonctionnement de l'électrolyse de l'eau	28
Figure I.5 : Schéma simplifié de la production d'H ₂ nécessaire pour la synthèse d'ammoniac par les deux méthodes	29
Figure II.1 : Vue d'un Reformeur.....	35
Figure II.2 : Schéma d'un reformeur primaire	36
Figure II.3 : Schéma complet d'un reformeur (primaire + secondaire).....	37
Figure II.4 : Réacteur de conversion.	38
Figure II.5 : Colonnes de décarbonatation.....	40
Figure II.6 : Un compresseur de synthèse.	41
Figure II.7 : Réacteur de synthèse de l'ammoniac	42
Figure II.8 : Schéma générale pour la production de l'ammoniac par le procédé de Kellogg	44
Figure III.1 : Schéma d'un four du reforming primaire	49
Figure III.2 : Les éléments constitutifs principaux du four de vapo-reformage.....	52
Figure III.3 : Bruleurs en voûte du four de reforming utilisé dans l'unité Fertial.....	53
Figure IV.1 : Schéma simplifier l'étape de désulfuration du gaz naturel	60
Figure IV.2 : Schéma simplifié l'étape de reforming primaire.....	61
Figure IV.3 : Schéma simplifié de l'étape de reforming secondaire	62
Figure IV.4 : Schéma simplifié de l'étape de décarbonatation.....	65
Figure IV.5 : Schéma simplifié l'étape de méthanisation.....	66
Figure IV.6 : Schéma simplifié de l'étape de compression du gaz de synthèse purifié	67
Figure IV.7 : Schéma de production de l'NH ₃	70
Figure IV.8 : Une chromatographie en phase gazeuse	72

Figure IV.9 : Chromatogramme d'un échantillon contenant un seul constituant.....	73
Figure IV.10 : Chromatogramme d'un mélange contenant au moins 22 constituants	73
Figure IV.11 : Schéma explicatif de la sortie de la ligne de base.....	74
Figure IV.12 : Sortie du premier constituant	75
Figure IV.13 : Sortie du deuxième constituant.....	75
Figure IV.14 : Sortie du troisième constituant.....	76
Figure IV.15 : Sortie du quatrième constituant	76
Figure IV.16 : Schéma final de la sortie de tous les constituants	77
Figure IV.17 : Teneurs du CH ₄ à la sortie du reforming primaire.....	80
Figure IV.18 : Teneurs de H ₂ à la sortie du reforming primaire.....	80
Figure IV.19 : Teneurs du CH ₄ à la sortie du reforming secondaire	83
Figure IV.20 : Teneurs de H ₂ à la sortie du reforming secondaire	83

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés physiques de l'ammoniac	16
Tableau I.2 : Les propriétés physiques et chimiques du méthane	23
Tableau II.1 : Composition du gaz naturel du complexe Fertial	34
Tableau IV.1 : Résultats d'analyses de CH ₄ et H ₂ à la sortie du reforming primaire	79
Tableau IV.2 : Résultats d'analyses de CH ₄ et H ₂ à la sortie du reforming secondaire	82

Liste d'abréviation et symboles

ppm : Partie par million.

BT : Basse température.

HT : Haute température.

GN : Gaz naturel.

R°: Réaction.

HP : Haute pression.

BP : Basse pression.

MP : Moyenne pression.

EAC : Eau d'alimentation de chaudière.

CPG : chromatographie en phase gazeuse.

Sommaire

Introduction

Introduction	9
--------------------	---

Présentation de l'entreprise

Présentation de l'entreprise	12
------------------------------------	----

Chapitre I : Généralité sur l'ammoniac

I.1 Introduction	16
I.2 Les propriétés de l'ammoniac	16
I.3 Présence de l'ammoniac dans l'environnement	18
I.4 Principales utilisations de l'ammoniac	18
I.5 Les effets de l'ammoniac	19
I.6 Principes de production.....	21
I.7 Comparaison entre la production de l'ammoniac avec et sans émissions de CO ₂	30

Chapitre II : Description du procédé de production d'ammoniac

II.1 Introduction	33
II.2 Préparation de matières brutes d'alimentation	33
II.3 Purification du gaz	39
II.4 Synthèse de l'ammoniac	Erreur ! Signet non défini.
II.5 Les dangers rencontrés dans l'unité d'ammoniac.....	45

Chapitre III : Amélioration du vapo-reformage au niveau de la section reforming de l'unité d'ammoniac.

III.1 Introduction	47
III.2 Historique de reforming	47

III.3 Description du process au niveau de la section de reforming	48
III.4 Mise en œuvre du four de vapo-reformage	51
III.5 Les utilités de la section reforming	54
III.6 les dangers existants au niveau de la section reforming.....	56
III.7 Sécurité Industrielle.....	57

Chapitre IV : Synthèse de l'ammoniac

IV.1 Préparation de matières brutes d'alimentation	60
IV.2 Purification du gaz	64
IV.3 Synthèse de l'ammoniac	66
IV.4 Calculs.....	71

Conclusion

Conclusion	86
------------------	----

INTRODUCTION

Introduction

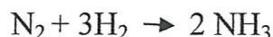
L'ammoniac est un gaz incolore, alcalin dans des conditions de température et de pression normales. Il a plusieurs caractéristiques précises à des utilisations directes et indirectes et dans différents cadres essentiellement son utilisation comme réfrigérant et dans l'industrie des engrais.

La présence de l'ammoniac dans l'environnement conduit à plusieurs effets, d'où sa présence dans l'eau affecte la vie aquatique, il donne aussi des effets sur la santé humaine où il cause généralement la mort. Comme il peut provoquer un risque d'explosion quand il est en contact avec certains produits. Toutes ces propriétés nous les étudierons dans le chapitre I sous le titre, Généralités sur l'ammoniac.

L'ammoniac est un des produits de référence de l'industrie inorganique et cela se traduit encore par la volonté de fabriquer des unités toujours plus grosses et de toujours faire progresser la technique de production.

Le gaz naturel est la matière première d'une bonne partie de l'industrie chimique et pétrochimique. C'est un mélange d'hydrogènes saturés dans lequel domine le méthane. L'utilisation du gaz naturel est généralement préférée et ce dernier restera dans un proche avenir la matière de base principale pour la fabrication de l'ammoniac. Il est consommé par toute l'unité de production d'ammoniac (processus + production de chaleur).

Actuellement la fabrication d'ammoniac repose sur la synthèse directe à partir des éléments de base comme N_2 et H_2 , c'est à dire tout simplement sur la difficile réaction :



La plupart des procédés actuels de production d'ammoniac sont basés sur cette première analyse et cette seule réaction.

La production d'hydrogène, nécessaire à la réaction est la principale difficulté pour la fabrication industrielle de l'ammoniac. Il existe principalement deux grandes méthodes, en fonction essentiellement du type de matière première utilisée.

La méthode majoritairement utilisée aujourd'hui est celle dite du vapo-reformage. Elle consiste à obtenir de l'hydrogène en faisant réagir le gaz naturel (méthane) avec la vapeur d'eau (H_2O) à haute température. On utilise cette technique qui va séparer les hydrocarbures

en deux, d'un coté de l'hydrogène et de l'autre coté du gaz carbonique (CO_2). Et c'est la méthode adoptée par l'unité de production de l'ammoniac Fertial-Annaba, et nous en discuterons avec beaucoup plus de détails et de toutes ses propriétés dans le chapitre II sous le titre, Description du procédé de production d'ammoniac.

La section de reforming est le début du process de production d'ammoniac, dans cette section on va procéder à la préparation du gaz naturel (compression, préchauffage) pour les différentes réactions chimiques qui vont aboutir au produit fini NH_3 . Le reformage qui est un équipement très important et complexe accomplissant le rôle de réacteur est utilisé dans le procédé, et est très important au four utilisé dans la section de reforming. Ce four a plusieurs propriétés plus ressorties dans le chapitre III sous le titre, Amélioration du vapo-reformage au niveau de la section reforming de l'unité d'ammoniac.

La partie calcul consiste en le suivi et le contrôle de la transformation du méthane (CH_4) en hydrogène (H_2) au niveau de la section reforming. Cette transformation se produit par le vapo-reformage.

Le gaz à la sortie de cette section est contrôlé par le laboratoire de contrôle qualité. Le laboratoire utilise à cet effet la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer la composition de la matrice du mélange gazeux, et suite à notre contribution à la pratique on a fini par prendre seulement les deux composants (CH_4 et H_2).

Présentation de l'entreprise

Le complexe des engrais phosphatés et azotés de ANNABA a été construit dans les années soixante dix par la société SONATRACH dans le but de satisfaire les besoins du pays en fertilisants et éventuellement exporter les excédents.

En 1985, suite à la restructuration de SONATRACH, ASMIDAL a été créée pour prendre en charge la production, la commercialisation et le développement des activités de production des engrais et phytosanitaires.

En 1991, l'EPE ASMIDAL a retenu dans son plan de restructuration l'affiliation des deux plateformes de production des engrais d'ANNABA et d'ARZEW c'est ainsi qu'en 2000 les filiales d'ARZEW et d'ANNABA ont vu le jour.

Au mois de janvier 2005 et dans le cadre de l'ouverture du capital des filiales et suite à l'intérêt du groupe VILLARMIL (Espagne) pour une prise de participation dans le groupe ASMIDAL, les patrimoines des plateformes de production ont été regroupés dans la filiale FERTIAL.

Le 04 aout 2005, ASMIDAL et le groupe VILLARMIR ont conclu un accord portant prise de participation de ce dernier dans FERTIAL par voie d'augmentation du capital à hauteur de 160 millions de dollars US, le ramenant ainsi à 17,7 milliards de dinars algériens.

Dans le complexe, il y a lieu de distinguer deux zones ; la zone sud qui comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972 «engrais phosphatés» et la zone Nord « engrais azotés» qui comprend les ateliers dits nouveaux et le démarrage remonte à 1982.

- ZONE SUD : «Engrais phosphatés» : Composée de trois ateliers principaux :
 - Atelier d'engrais : NPK et UAN liquide.
 - Ateliers super simple phosphate : SSP.
 - Centrale utilités 1.

- ZONE NORD : «Engrais azotés» : cette zone comprend également cinq ensembles:
 - Atelier acide nitrique.
 - Atelier nitrate d'ammonium.
 - Atelier d'ammoniac (NH₃).
 - L'installation de manutention et de stockage.

- Centrale utilités 2.

FERTIAL d'Annaba présente plusieurs activités, nous pouvons citer les activités les plus importantes :

- Production d'ammoniac (NH_3): capacité 1000 T/J.
- Production d'ammonium ou/et Nitrate d'Ammonium Calcique à 27% d'azote (CAN) : 02 lignes de 500T/J chacune.
- Production d'Acide nitrique : 02 lignes de 400 T/J chacune.
- Production des engrais phosphatés : 1000 T/J.
 - NPK 15 15.15 S.
 - NPK 15.15 15C.
 - PK 04.20.25.
 - TSP 0.46.0.
- SSP (super simple phosphate) : capacité 1200 T/J.
- UAN (urée acide nitrique) : capacité 600 T/j.
- Des engrais azotés :
 - Nitrate d'ammoniac.
 - UAN 32%.
 - Urée 46% (importée).
 - Sulfate d'ammonium (importé).

Une partie du nitrate et de l'ammoniac, est autoconsommée par FERTIAL pour la production d'autres produits.

Dans le cadre national du développement économique et social du pays, l'entreprise est chargée de :

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais et produits phytosanitaires.
- Exploiter, gérer et rentabiliser les moyens humains, matériels et financiers dont elle dispose.
- En vue de satisfaire les besoins du marché national et international.

- Favoriser l'épanouissement de l'esprit d'imagination et l'initiative et faire appel aux moyens locaux.
- Développer la coopération dans le cadre de la politique nationale en la matière.
 - Unité d'ammoniac :

L'installation est prévue pour la production de 1000 T/J D'AMMONIAC (NH₃) liquide dont les composants sont le gaz naturel, la vapeur l'eau et l'air.

Le produit obtenu par la méthode dite de REFORMING KELLOG à haute pression.

Les risques en cours sont la pollution de l'atmosphère par un produit irritant, dangereux et à forte concentration. Le processus technologique employé est complexe qui nécessite des connaissances techniques très poussées, et une maintenance préventive vigilante.

L'unité d'ammoniac est composée de plusieurs sections qui sont réparties comme suit :

- 1- Reforming (compression + désulfuration du gaz naturel).
- 2- Décarbonatation (MEA comme solvant).
- 3- Salle des machines.
- 4- Unité de traitement des eaux.
- 5- Section synthèse salle de contrôle.

CHAPITRE I:

Généralité sur l'ammoniac

I.1 Introduction :

Le mot « ammoniac » provient du nom grec d'un sel recueilli près du temple d'Ammon, en Libye [1]. Il est connu depuis que les alchimistes arabes en traitant par la chaux le « sel ammoniac » constatèrent la formation d'un gaz suffocant. Ce fut Joseph Priestley qui, en 1774, l'isola en le recueillant sur cuve à mercure et lui donna le nom « d'air alcalin », mais c'est Claude Louis Berthollet, qui, en 1785, en fit l'analyse et indiqua sa composition centésimale correspondant à la formule NH_3 . [2]

L'ammoniac est un gaz incolore, alcalin dans des conditions de température et de pression normales ; il présente une odeur piquante caractéristique mais il est généralement stocké et transporté sous forme de gaz liquéfié sous sa propre pression de vapeur saturante. [3]

Dans des conditions particulières, il est capable de former un mélange explosif avec l'air. L'inflammation exige à la fois une température élevée et une grande énergie de la source d'allumage. Ce gaz est toxique pour l'homme et pour l'environnement. [4]

I.2 Les propriétés de l'ammoniac :

I.2.1 Les propriétés physiques :

L'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante, plus léger que l'air. Il se liquéfie facilement. Ses principes caractéristiques physiques sont les suivantes : [5]

Tableau I.1 : Les propriétés physiques de l'ammoniac [5]

Masse molaire	17,03 g.mol ⁻¹
Point de fusion	-77,7 °C
Point d'ébullition	-33,3 °C
Chaleur d'évaporation	1371,2 kJ/kg
Densité (ammoniac liquide)	0,682 Kg.m ⁻³ à -33,3 °C
Pression critique	114,80 bars
Température critique	132 °C
Densité de vapeur	0,59
Tension de vapeur	860 KPa à 20 °C
Température d'auto-inflammation	651 °C

La température d'auto-inflammation d'un mélange gaz ou vapeur est la température minimale à partir de laquelle le mélange est le siège d'une réaction chimique suffisamment rapide pour qu'une flamme apparaisse spontanément et se propage dans tout le mélange. [6]

L'ammoniac est très soluble dans l'eau. La dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Les solutions obtenues sont connus sous le nom d'ammoniac (Eau ammoniacale) NH_4OH . [5]

I.2.2 Les propriétés chimiques :

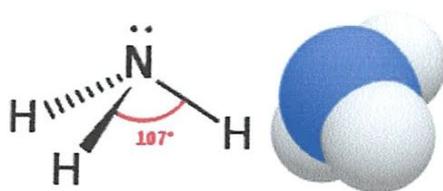


Figure I.1 : Molécule d'ammoniac [5]

L'ammoniac est une molécule pyramidale à base triangulaire : l'atome d'azote (N) est au sommet et les trois atomes d'hydrogène (H) occupent les trois coins (sommets) de la base triangulaire équilatérale. [5]

- A température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers $450-550\text{ }^\circ\text{C}$. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès $300\text{ }^\circ\text{C}$ et presque complète vers $500-600\text{ }^\circ\text{C}$.
- L'ammoniac est un composé gazeux qui donne par dissolution dans l'eau, une base organique : l'ammoniac (NH_4). L'ammoniac est le premier composé qui se forme au cours de la décomposition des matières organiques azotées.
- L'ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau.
- L'ammoniac réagit, généralement violemment, sur de nombreux oxydes et peroxydes.
- Les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) réagissent vivement sur l'ammoniac et ses solutions aqueuses.
- Des réactions explosives peuvent également se former avec l'aldéhyde acétique, l'acide hypochloreux.

- 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. [9]
- 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. [9]
- L'ammoniac est un fluide réfrigérant utilisé à la fabrication des explosifs, comme frigorigène dans des systèmes à compression et absorption, dans l'industrie des pâtes et papiers. [9]
- Pour des opérations de traitement des métaux, comme la nitruration des aciers, pour l'extraction de certains métaux de leurs minerais, comme le cuivre, le nickel et le molybdène. [8]
- Pour la régulation de pH , pour l'élimination des oxydes d'azote et des oxydes de soufre, des gaz de combustion, comme inhibiteur de la corrosion dans les raffineries de pétrole et des usines à gaz naturel, dans l'industrie des aliments et des boissons, comme agent de traitement pour la fabrication de cuir, dans l'industrie pour la production des produits pharmaceutiques et cosmétiques, etc. [9]

I.5 Les effets de l'ammoniac :

I.5.1 Sur l'environnement :

La présence dans l'eau de l'ammoniac affecte la vie aquatique. Pour les eaux douces courantes, sa toxicité provoque chez les poissons notamment des lésions branchiales et une asphyxie des espèces sensibles. Pour les eaux douces stagnantes, le risque d'intoxication aiguë est plus marqué en été car la hausse des températures entraîne l'augmentation de la photosynthèse. Ce phénomène, s'accompagne d'une augmentation du pH qui privilégie la forme NH_3 (toxique) aux ions ammonium (NH_4^+). En outre, ce milieu peut-être également sujet à eutrophisation. En milieu marin, le brassage de l'eau et l'importance de la dilution évitent les risques de toxicité aiguë. En revanche, dans les eaux côtières, l'excès de nutriment favorise la prolifération d'algues « opportunistes » entraînant des troubles tels que les marées vertes et les eaux colorées. [10]

Pour les plantes, l'excès d'ammoniac entraîne une détérioration des conditions de nutrition minérale et une modification des populations végétales avec l'installation d'espèces opportunistes nitrophiles au détriment d'espèces rares préalablement présentes dans les

écosystèmes sensibles (tourbières, marais...). De plus, l'absorption importante d'azote ammoniacal par les arbres augmente leur sensibilité aux facteurs de stress comme le gel, la sécheresse, l'ozone, les insectes ravageurs et les champignons pathogènes. [10]

I.5.2 Sur la santé :

Voies d'exposition principales : Inhalation. Contact cutané. Contact oculaire.

- **Inhalation :** très toxique, peut causer la mort. Peut causer une grave irritation du nez et de la gorge. Peut causer une accumulation potentiellement mortelle de liquide dans les poumons (œdème pulmonaire), des difficultés respiratoires et une oppression à la poitrine. Les symptômes peuvent se manifester des heures après l'exposition et sont aggravés par l'effort physique. Une exposition sévère à court terme peut causer des répercussions graves à long terme. [11]
- **Contact avec la peau :** corrosif. Le gaz irrite ou brûle la peau. Peut causer des cicatrices permanentes. Le contact direct avec le gaz liquéfié peut refroidir ou geler la peau (gelures). Les symptômes de gelures plus sérieuses comprennent une sensation de brûlure et une raideur. La peau peut prendre une coloration blanc ciré ou jaune. Une vésication, la mort de tissus et une infection peuvent se manifester dans les cas graves.
- **Contact avec les yeux :** corrosif. Le gaz irrite ou brûle les yeux. Des dommages permanents, y compris la cécité, pourraient en résulter. Le contact direct avec le gaz liquéfié peut geler l'œil. Des dommages oculaires permanents ou la cécité peuvent en résulter. [11]

I.5.3 Incendie et explosion :

Mélangé à l'air, l'ammoniac présente dans certains cas (confinement en particulier), un risque d'explosion. [12]

Ce risque peut généralement être considéré comme faible. En effet, l'allumage est difficile ; de plus une explosion violente n'est possible qu'en cas de confinement ou d'amorçage énergétique. Ceci explique que les explosions violentes constatées aient concerné principalement les installations frigorifiques. [12]

A partir de 450 °C, l'ammoniac se décompose en donnant l'hydrogène, qui est inflammable, et de l'azote. Cette décomposition peut se produire à une température plus faible en présence de métaux comme le fer. [12]

Les surpressions en cas de chaleur excessive entraînent un dégagement des gaz toxiques et inflammables. [12]

Le contact de l'ammoniac avec certains produits tels que le mercure, les halogènes, le calcium, l'oxyde d'argent ... est une source d'incendies et d'explosions. [13]

Les feux provoqués par l'ammoniac sont difficiles à éteindre ; les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone et les poudres. [13]

Il faut refroidir les récipients voisins exposés au feu en les arrosant avec de l'eau pour éviter les risques d'explosion. [13]

I.6 Principes de production :

L'ammoniac pur a été produit pour la première fois en 1774 par Priestley. Les travaux de Haber et la mise au point du procédé Haber-Brosch ont abouti à la première production industrielle de l'ammoniac en 1913 dans l'usine BASF en Allemagne. [7]

Deux procédés permettent sa fabrication : [14]

- Le premier à partir de gaz naturel, d'eau et d'air atmosphérique avec émissions de CO₂.
- Le second à partir d'électricité, d'eau et d'air atmosphérique sans émissions de CO₂.

[14]

La production de l'ammoniac repose sur la combinaison de l'azote avec l'hydrogène dans la proportion stœchiométrique de 1 pour 3. La production d'hydrogène, nécessaire à la réaction est la principale difficulté pour la fabrication industrielle de l'ammoniac. Au cours des 90 dernières années, la plupart des améliorations technologiques ont concerné l'étape de production d'hydrogène plutôt que la synthèse de l'ammoniac. [7]

I.6.1 Production de l'ammoniac avec émissions de CO₂ :

Dans la majorité des cas, la production industrielle de l'ammoniac se fait par application du procédé Haber-Bosch amélioré, basé sur le reformage à la vapeur. L'ammoniac est obtenu à partir de l'azote de l'air avec une source d'hydrogène comme le méthane, l'éthylène, le naphta ou le gaz naturel, qui sont portés à haute température (400 à 650 °C) et haute pression (100 à 900 atm) en présence de catalyseurs à base de fer. Plus récemment, le procédé Kellogg utilise un catalyseur qui donne un rendement performant en ammoniac tout en gardant une pression et une température plus basse. Les impuretés de l'ammoniac sont éliminées par un système de purges intégrées dans le système de fabrication, et certains composés comme le dioxyde de carbone sont récupérés comme sous-produits et dirigés vers d'autres applications industrielles. L'hydrogène en excès est recyclé dans le propre système de fabrication de l'ammoniac. [7]

I.6.1.a Matières premières :

Le gaz naturel :

Source d'énergie très pratique, utilisable quasiment sans transformations, facilement transportable, le gaz naturel, tout comme le pétrole, est devenu depuis quelques temps une source énergétique des plus convoitées. Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon. [15]

La conversion du gaz naturel en gaz de synthèse (H₂ + CO) constitue un enjeu majeur pour la production d'hydrogène ou de carburants propres, fournissant ainsi une alternative aux produits pétroliers et réduisant l'émission de gaz à effet de serre. [15]

Le gaz naturel est un mélange d'hydrogènes saturés dans lequel domine le méthane. Après épuration, le gaz naturel contient entre 81 et 97 % de méthane, il contient aussi des alcanes, des composés oxygénés, azoté ou sulfurés en proportions variables. [15]

Le gaz naturel est la matière première d'une bonne partie de l'industrie chimique et pétrochimique : à la quasi-totalité de la production d'hydrogène de méthanol et d'ammoniac, trois produits de base, qui à leur tour servent dans diverses industries. C'est aussi à partir du méthane qu'on synthétise l'ammoniac (NH₃) et l'urée (CO(NH₂)₂), qui sont le point de départ de l'industrie des engrais. [15]

Enfin, l'hydrogène est déjà une matière de base dans l'industrie chimique et pétrochimique. Il peut être fabriqué spécifiquement pour répondre aux besoins d'une industrie ou être sous-produit dans une autre fabrication (fabrication d'éthylène ou de chlore par exemple). Les utilisations industrielles de l'hydrogène sont principalement la fabrication d'ammoniac. [15]

Tableau I.2 : les propriétés physiques et chimiques du méthane [15]

Symbole chimique	CH ₄
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	16,043
Masse volumique (kg.m ⁻³)	0,715 (273 K, 1 atm)
Température critique (°C)	190,1
Volume critique (cm ³ .mol ⁻¹)	99,03
Pression critique (atm)	45,8
Enthalpie de formation (Kcal.mol ⁻¹)	-17,889 (25 °C)
Température de liquéfaction (°C)	-161,4 (1 atm)
Température de solidification (°C)	-182,5 (1 atm)
Viscosité cinématique (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	1,013.10 ⁻⁵ (0 °C)
Energie de liaison C-H	420 kJ/mol
Conductivité thermique (w.m ⁻¹ .k ⁻¹)	219,63.10 ⁻⁴ (0 °C)
Capacité calorifique (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	34,45 (0 °C)

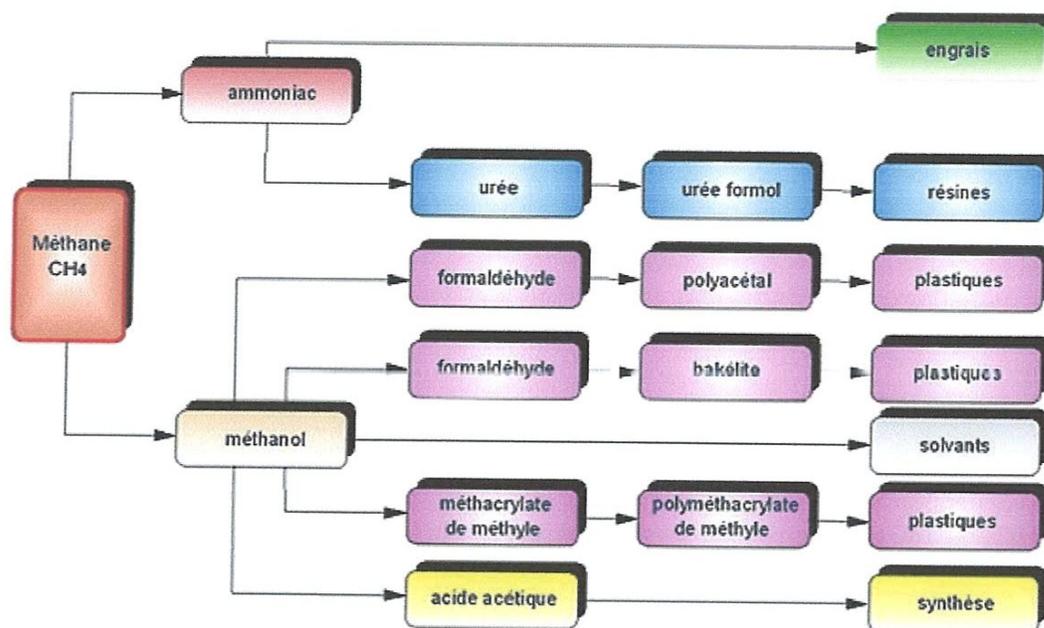


Figure I.2 : Chimie du méthane [15]

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 turbo-compresseurs.

La majeure partie de la vapeur d'eau est produite sur place par les chaudières de récupération et les chaudières auxiliaires. L'autre partie provient de la centrale thermique en cas de besoin. [12]

L'air :

L'air est un élément vital sur la planète, il est constitué principalement d'azote et d'oxygène. Outre leur fonction humanitaire et leur utilisation directe sous forme de mélange, ces deux principaux constituants ont aussi nombreuses applications industrielles. [4]

L'azote 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. Il est notamment utilisé pour faire de l'ammoniac, élément de base de l'industrie minérale mais il est aussi utilisé comme réfrigérant dans l'industrie du froid. [4]

I.6.1.b Le gaz de synthèse :

Le terme gaz de synthèse peut prêter à une interprétation très vaste. En réalité, il est d'usage de considérer qu'il s'applique à des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques ou celle de l'ammoniac. [16]

On trouve systématiquement, dans les gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combinés ou non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. L'oxygène est pratiquement toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou de dioxyde de carbone. [16]

L'hydrogène est le composant essentiel du gaz de synthèse. L'azote est indispensable à la synthèse de l'ammoniac, mais serait inerte dans le cas des synthèses de produits organiques. [16]

Les hydrocarbures (gaz naturel ou plus rarement coupes pétrolières) sont la source principale de gaz de synthèse. [16]

La quasi-totalité du gaz de synthèse produit dans le monde est purifié et/ou converti au sein même de l'unité de production pour obtenir le produit fini (hydrogène, ammoniac, méthanol, alcool oxo...). Il n'existe donc pas de marché du gaz de synthèse. [16]

Les consommateurs principaux d'hydrogène sont les raffineries avec près de 50 % du marché, suivies par les unités de production d'ammoniac (près de 40 %), les unités de production de méthanol (dans ces derniers cas le chiffre prend en compte la fraction d'hydrogène contenue dans le gaz de synthèse), la chimie et la métallurgie. L'ammoniac sert essentiellement de base à la production d'urée et d'engrais. [16]

I.6.1.c Description du procédé de production :

Le procédé est basé sur le reforming Kellogg à haute pression pour produire l'ammoniac à gaz naturel.

L'étude est prévue pour une production journalière d'ammoniac, avec un gaz d'alimentation d'une pression effective minimale de 29 bars et une température de 42 °C. [12]

Ce procédé dit reforming Kellogg s'accomplit dans l'ordre suivant :

I.6.2 Production de l'ammoniac sans émission de CO₂:

L'ammoniac est principalement produit à partir d'hydrogène issu du gaz naturel. Un coût peu élevé de l'électricité permettrait sa fabrication à partir d'hydrogène issu de l'électrolyse de l'eau. [14]

La fabrication d'ammoniac à partir d'électricité issue d'énergies renouvelables se fait sans émission de CO₂. [14]

L'électricité peut se présenter soit à un réseau alimenté par des combustibles fossiles soit dans une région dépourvue de réseau ou ne disposant que d'un réseau alimenté par de l'électricité. [14]

Réseau alimenté par des combustibles fossiles : Une électricité continue pourrait remplacer complètement ces combustibles fossiles jusqu'à l'arrêt des centrales thermiques. Le débit stable et continu de ces énergies garantit en effet l'alimentation satisfaisante du réseau. [14]

La solution à court terme serait l'électrolyse de l'eau à partir d'énergies renouvelables (solaire, éolien, biomasse, géothermie ou encore hydroélectrique). Ainsi les molécules d'eau (H₂O) sont cassées pour former de l'hydrogène et de l'oxygène sans la moindre émission de gaz polluants : [17]

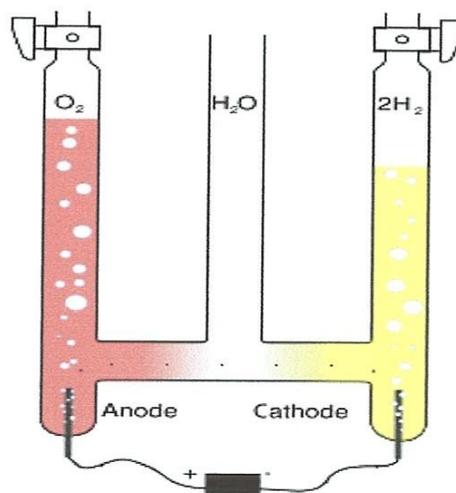
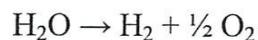


Figure I.4 : Schéma du fonctionnement de l'électrolyse de l'eau [17]

Le courant électrique entre les deux électrodes permet la réaction. Cette technique est donc parfaite (propre et renouvelable), mais pourquoi alors a-t-elle du mal à s'imposer ?

Elle possède quelques inconvénients:

- Un coût élevé de l'ordre de 3 à 4 fois plus que le vapo-reformage.
- Un rendement plutôt faible par rapport au vapo-reformage (100 000 m³ d'hydrogène à l'heure pour le vapo-reformage alors que l'électrolyse permet quelques dizaines à centaines de m³ d'hydrogène à l'heure). [17]

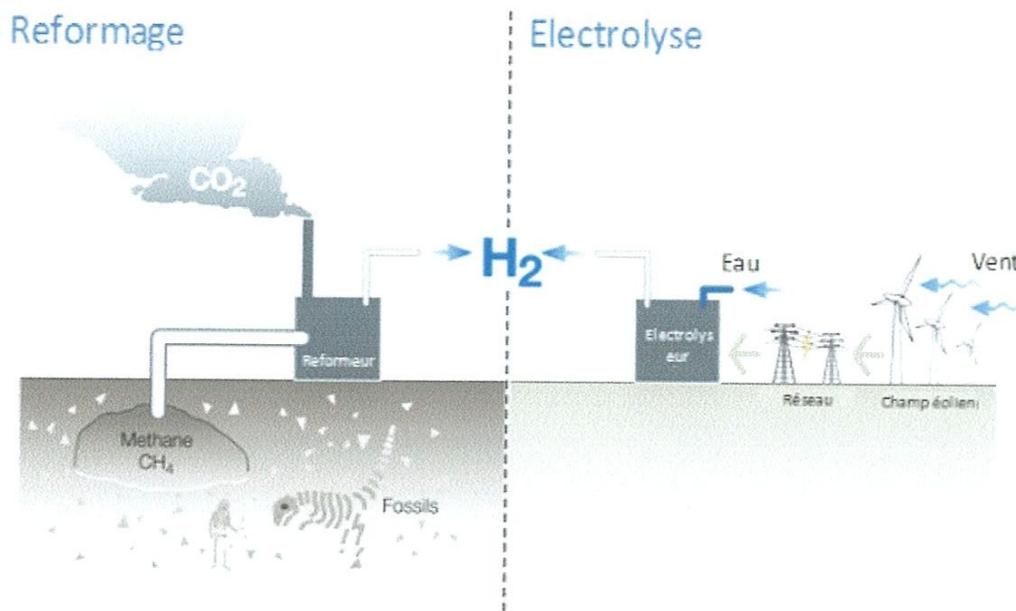


Figure I.5 : Schéma simplifié de la production d'H₂ nécessaire pour la synthèse d'ammoniac par les deux méthodes [18]

CHAPITRE II:

Description du procédé de production
d'ammoniac

II.1 Introduction :

L'ammoniac (NH_3) est un des produits de référence de l'industrie inorganique et cela se traduit encore par la volonté de fabriquer des unités toujours plus grosses et de toujours faire progresser la technique de production. [4]

Environ 85% de la production mondiale d'ammoniac est basée sur le concept de reformage à la vapeur. [19]

L'unité de production d'ammoniac est subdivisée en trois sections principales :

Section 1 : préparation des matières brutes d'alimentation.

Section 2 : purification du gaz.

Section 3 : synthèse d'ammoniac. [20]

II.2 Préparation de matières brutes d'alimentation :

II.2.1 Compréhension et désulfuration du gaz naturel :

Le gaz naturel est une source d'énergie très pratique utilisable quasiment sans transformation, facilement transportable. C'est un mélange d'hydrogènes saturés dans lequel domine le méthane. Après épuration, le gaz naturel contient environ 82,88 % de méthane. Il contient aussi des alcanes, des composés oxygénés, azotés et sulfurés en proportions variables comme l'indique le tableau suivant :

Tableau II.1 : Composition du gaz naturel du complexe Fertial.

Composants	[%]
CO ₂	0,21
N ₂ + Ar + He	5,87
CH ₄	82,88
C ₂ H ₆	7,81
C ₃ H ₈	2,11
C ₄ H ₁₀	0,85
C ₅ H ₁₂	0,25
C ₆ H ₁₄	0,02

Le gaz dans cette section de l'unité est comprimé dans le compresseur de gaz naturel pour filtrer toute impureté ou gouttelette d'eau, présente dans le gaz, à l'aide d'un tamis contre entraînements placé à l'intérieur du séparateur. Il est aussi désulfuré pour éliminer toute trace de soufre existant dans le gaz.

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

II.2.2 Reforming :

Ce procédé qui est largement majoritaire à l'heure actuelle consiste, après une désulfuration préalable. Le reformage du gaz naturel consiste en la conversion des hydrocarbures en gaz de synthèse contenant du CO et du H₂ [22]

Le processus de reformage casse les molécules d'hydrocarbure sous l'action de la chaleur pour en libérer l'hydrogène et par conséquent, ce processus est effectué dans un four afin de considérer l'important transfert calorifique et produire un gaz réformé et composé d'environ 10% de méthane approximativement. [16]

Le reformage est constitué de deux parties, à savoir le reformage primaire et le reformage secondaire. Entre les deux, se trouvent des échangeurs de récupération de chaleur qui permettent de préchauffer certains flux du procédé. [3]

processus préchauffé, entre dans les tubes à travers les « manifolds » (conduite de rassemblement de tubes) situés au-dessus du four. Le mélange de gaz produit est collecté en bas des tubes par des manifolds de sortie. Un manifold est prévu pour chaque rangée de tubes du four. [16]

Les tubes utilisés dans les fours de reformage sont toujours des tubes centrifugés en acier allié. Les diamètres communément vont de 70 à 160 mm, les épaisseurs de 10 à 20 mm et les longueurs de 6 à 12 m. Le tube doit d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais il sert également de milieu de transmission de chaleur. [16]

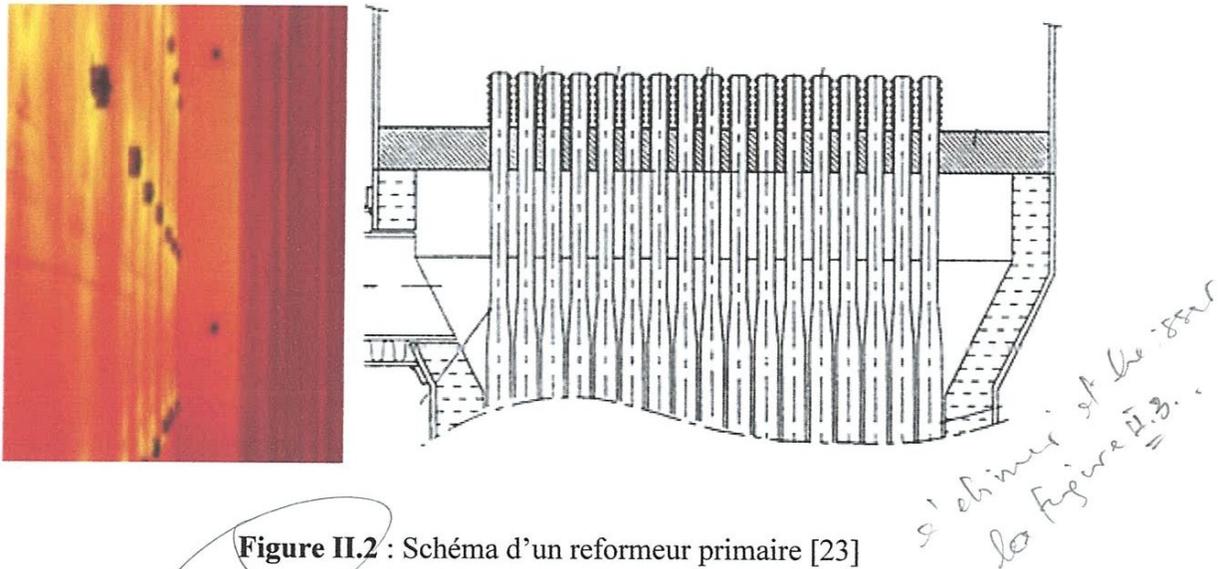


Figure II.2 : Schéma d'un reformeur primaire [23]

II.2.2.b Reforming secondaire :

Le réacteur du reformage secondaire est un grand cylindre composé de deux à trois lits catalytiques, la quantité de chaleur est surtout apportée par la combustion rapide de l'hydrogène. Il s'agit d'une combustion indirecte du CH_4 qui disparaît. [3]

Le reforming secondaire à un double objectif :

- Réduire la teneur en CH_4 qui s'accumulerait dans le gaz de synthèse lors du recyclage intervenant après la synthèse de l'ammoniac.
- Introduire l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac.

Pour réaliser ce double objectif, il faut additionner l'air en quantité appropriée, au mélange gazeux sortant du reforming primaire. [24]

La réaction de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau est connue et mise en œuvre depuis fort longtemps. Elle caractérisée par sa simplicité et l'absence de réactions secondaires. [16]

Le convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections, une section où se déroule la réaction de shift à haute température et l'autre où se déroule la réaction à basse température à l'aide des différents catalyseurs. Les catalyseurs de conversion sont fournis sous leur forme oxydée et une des premières opérations pour leur mise en service est leur réduction. Cette opération s'effectue par action directe du gaz réformé sur le catalyseur : la réduction commence à environ 150 °C et est pratiquement complète à 300 °C. Pendant cette période et même pendant plusieurs jours de fonctionnement de la conversion HT (haute température), la conversion BT (basse température) est isolée, car le catalyseur HT génère des composés soufrés provenant de la réduction des sulfates qu'il contient. La réduction du catalyseur BT s'effectue très progressivement en élevant lentement la température jusqu'à 180°C, en faisant circuler de l'azote et en introduisant des quantités mesurées d'hydrogène (0,5 à 2 % vol), ce qui se traduit par des élévations de températures qu'il faut rigoureusement surveiller. Quand l'addition d'hydrogène ne produit plus d'élévation de température, le catalyseur est réduit. Il est alors apte à recevoir le gaz de synthèse pour la conversion de CO. [16]



Figure II.4 : Réacteur de conversion [23]

Les réacteurs de conversion sont simples : ce sont des enceintes de forme cylindrique, installées verticalement. Le refroidissement des gaz est pratiquement toujours extérieur au réacteur. Les réacteurs de conversion HT sont habituellement calculés pour des températures

de 480 à 500 °C, alors que les réacteurs de conversion BT sont eux calculés vers 280 à 300 °C. Compte tenu des conditions de températures et de pressions partielles d'hydrogène. [16]

II.3 Purification du gaz :

La teneur du gaz en dioxyde de carbone et en oxyde carbone sera réduite dans l'absorbeur par la solution MEA, à la sortie le gaz renferme encore une certaine quantité de poison CO et CO₂ qui sont hydrogénés dans le méthanateur ou le gaz de synthèse entre par le haut du méthanateur et travers le lit catalytique au Nickel ou tous les oxydes carboniques se transforment en méthane et en eau par les étapes suivants : [20]

II.3.1 Décarbonatation du gaz (extraction du gaz carbonique) :

Les procédés de décarbonatation du gaz de synthèse visent à éliminer le dioxyde de carbone, obtenu dans les réactions de reformage ainsi que dans les réactions de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau. En effet, ce composant est indésirable dans les unités de production d'ammoniac ainsi que dans les unités de production d'hydrogène quand la purification finale est effectuée par méthanisation. [16]

Le CO₂ est extrait le plus généralement par lavage du gaz de synthèse avec une solution absorbante, de nombreux solvants pouvant être utilisés. Ainsi, on distingue trois catégories de procédés :

- Les procédés dits chimiques : procédés au carbonate de potassium, procédés aux éthanolamines ;
- Les procédés dits physiques : procédé au méthanol (Rectisol), procédé à la N-méthyl-2 pyrrolidone (Purisol), procédé aux éthers de glycol (Selexol) ;
- Les procédés dits hybrides : procédé Sulfinol utilisant un mélange d'un solvant chimique (di-isopropanolamine DIPA) et d'un solvant physique (Sulfolane). [16]

Le choix du procédé retenu se fait principalement sur des considérations économiques. Pour la production d'ammoniac, les procédés aux éthanolamines ou aux carbonates sont les plus utilisés. Après traitement du gaz de synthèse, le CO₂ résiduel ne représente plus que quelques centaines de ppm volume. [16]



Figure II.5 : Colonnes de décarbonatation [23]

- **Fonctionnement du système MEA :**

Pour réduire la teneur en CO_2 du gaz purifié, la solution MEA entre par le haut de l'absorbeur, doit être suffisamment pauvre. La teneur en CO_2 dans la solution pauvre retarde l'absorption du CO_2 et augmente l'effet de la corrosivité. [20]

La contamination de la solution pauvre est provoquée par une chauffe insuffisante des rebouilleurs ou par la présence de CO_2 en excès dans la solution MEA pauvre. [20]

La MEA riche en CO_2 sort par le fond de l'absorbeur pour aller aux strippers d'où le CO_2 est extrait de la MEA qui est récupérée pour être utilisée à nouveau. [20]

Un orifice de restriction dans la ligne du MEA riche venant de l'absorbeur, détourne une partie du produit vers le filtre MEA, le produit récupère de la chaleur dans les échangeurs du MEA pauvre, qui sort des strippers pour s'écouler par le côté tube de deux paires d'échangeurs en parallèle. [20]

Les produits de tête des strippers de CO_2 passent par le tamis contre entrainement, jusqu'à au bac de reflux, le CO_2 obtenu est libéré à l'atmosphère. [20]

La MEA condensée retourne aux strippers, rejoint la MEA riche. [20]

II.3.2 Méthanisation :

Bien que la méthanisation ait été utilisée depuis très longtemps en aval des reformeurs, elle présente l'avantage de produire un hydrogène très pur. [26]

Le terme méthanisation s'applique aux réactions des oxydes de carbone (CO , CO_2) avec l'hydrogène pour former du méthane et de l'eau. C'est en quelque sorte la réaction inverse de celle du reformage du méthane par la vapeur d'eau. [16]

La méthanisation est aussi utilisée pour la production de substituts de gaz naturel et permet, à partir de gaz pauvres (gazéification de biomasse en particulier), de produire des gaz à haut pouvoir calorifique. Les techniques mises en œuvre sont sensiblement différentes de celle utilisée pour la production de gaz de synthèse d'ammoniac. [16]

II.4 Synthèse de l'ammoniac :

La synthèse de l'ammoniac se fait en trois étapes essentielles :

II.4.1 Compression du gaz de synthèse purifié :

Cette étape a pour but de comprimer le gaz de synthèse provenant de l'étape de purification pour produire un liquide riche en hydrogène et azote, l'ammoniac. Il est ensuite envoyé vers le réacteur de synthèse.



Figure II.6 : Un compresseur de synthèse [23]

II.4.2 Synthèse et réfrigération de l'ammoniac :

Après une série de refroidissements et une séparation, le gaz de synthèse est chauffé puis introduit par la partie inférieure du réacteur de synthèse pour produire un ammoniac pur.

Le réacteur de synthèse est formé d'une enveloppe à haute pression qui contient une section catalytique et un échangeur de chaleur. [21]

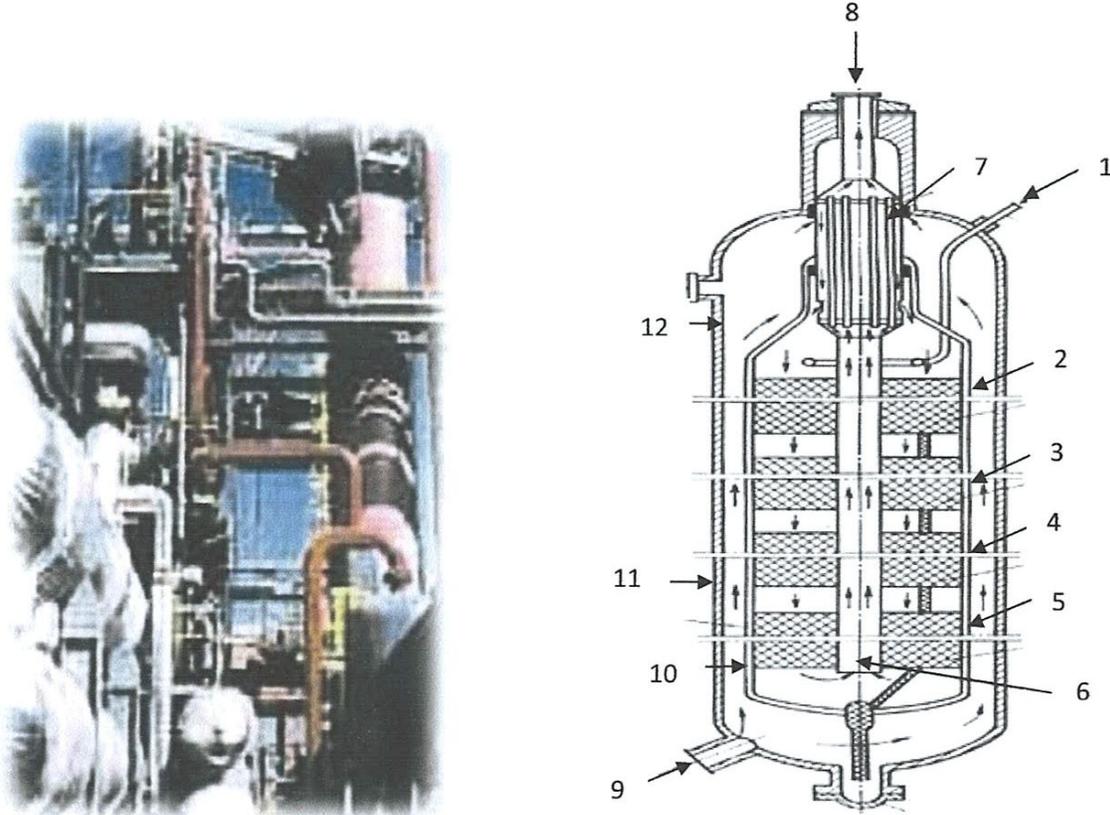


Figure II.7 : Réacteur de synthèse de l'ammoniac [27]

Avec :

- 1- Entrée de la charge froide
- 2- 1^{er} lit
- 3- 2^{ème} lit
- 4- 3^{ème} lit
- 5- 4^{ème} lit
- 6- Colonne montante
- 7- Echangeur de chaleur
- 8- Sortie du gaz converti

- 9- Entré du Gaz froid
- 10- Enveloppe intérieur
- 11- Enveloppe extérieur
- 12- Espace annulaire

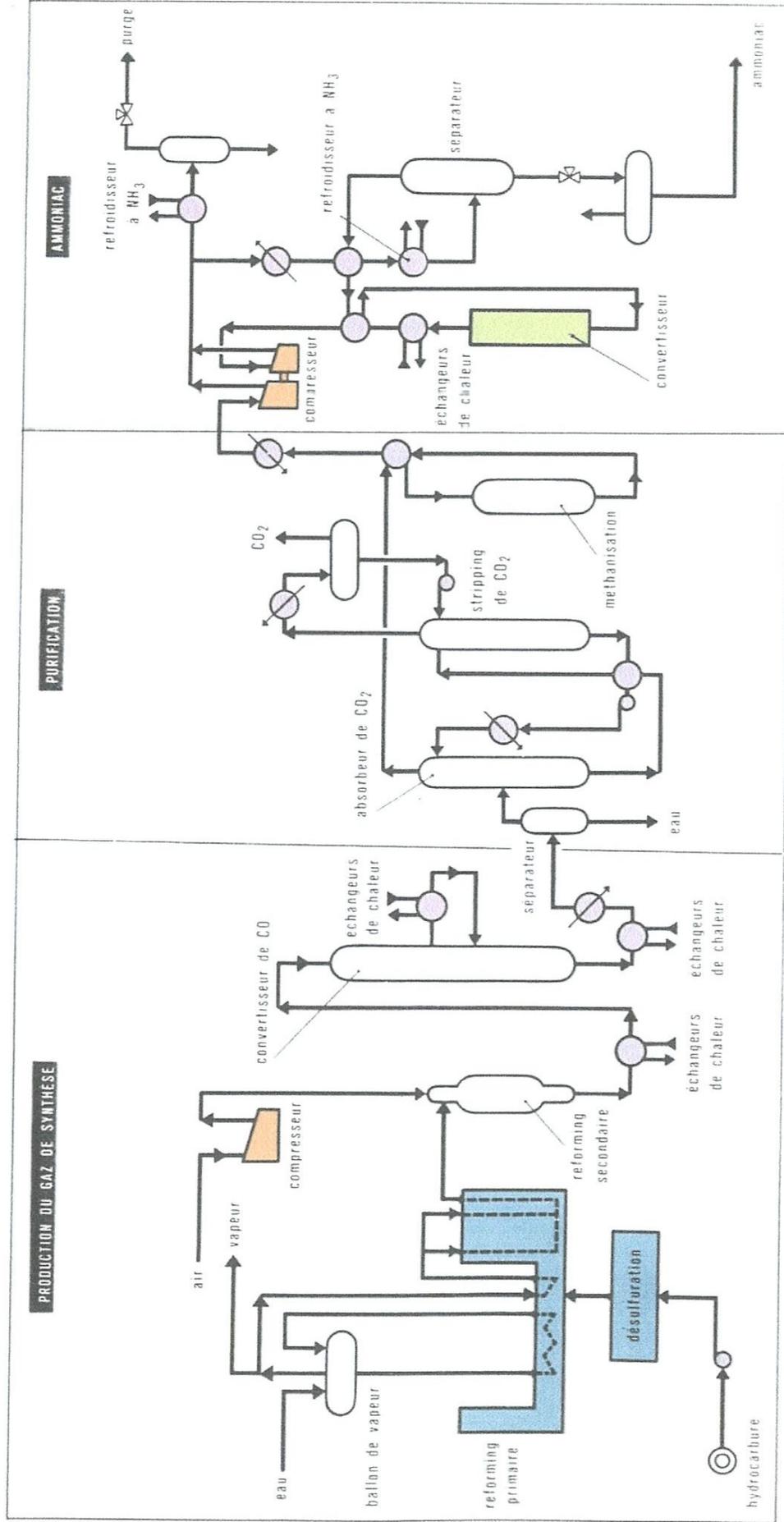
Puis l'ammoniac est envoyé vers le stockage.

II.4.3 Stockage de l'ammoniac :

L'ammoniac liquide est stocké dans le bac de stockage 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'intérieur du bac de stockage ne doit pas dépasser 68 mbars. [21]



Procédé Kellogg pour la fabrication de l'ammoniac pétrochimique.

Figure II.8 : Schéma général pour la production de l'ammoniac par le procédé de Kellogg [28].

II.5 Les dangers rencontrés dans l'unité d'ammoniac :

La nature des produits traités, gaz naturel, hydrogène, monoxyde de carbone, ainsi que les conditions opératoires de haute température et de pression élevée, font des ateliers de production du gaz de synthèse par reformage des installations relativement dangereuses. Le danger est lié à la nature explosive et inflammable des produits et à la toxicité du monoxyde de carbone. [16]

Le caractère dangereux de ces produits est tempéré dans les installations de production de gaz de synthèse par le fait qu'il n'y a pas de volume de rétention important de ces gaz, ni de stockage, et aussi par le fait qu'étant plus légers que l'air, leur diffusion en cas de fuite est grande, limitant ainsi les concentrations dangereuses. [16]

À titre d'exemple, on a pu identifier, dans une installation de production de gaz de synthèse, des zones à risques plus importants, correspondant aux étapes suivantes :

- Compression du gaz naturel : risque d'incendie et d'explosion. [16]
- Reformage secondaire dans les ateliers d'ammoniac : les conditions opératoires très sévères à 1000 °C et 35 bars (3,5 MPa) rendent cette zone très sensible et imposent une surveillance et une protection particulières des appareils (réacteur, chaudière de récupération) pour éviter tout risque de fuite de gaz et de détérioration des matériels. Ce risque est particulièrement accru lors de la phase d'allumage de la postcombustion par injection d'air. [16]
- Décarbonatations : surtout celles utilisant des solutions alcalines, elles présentent le danger lié à la corrosion et donc à la tenue mécanique des équipements et matériels véhiculant des solutions alcalines à températures élevées (80 à 100 °C). [16]
- Méthanisation : outre la présence de gaz inflammables et toxiques (H_2 , CO, CH_4), il y a un risque d'emballement de la réaction avec élévation rapide de la température, pouvant conduire à la détérioration du réacteur, avec donc un risque de fuite de gaz. [16]

CHAPITRE III:

Amélioration du vapo-reformage au niveau
de la section reforming de l'unité
d'ammoniac

III.1 Introduction :

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane. Toutefois, il doit généralement être désulfuré ^{avant} d'être dirigé vers l'unité de vapo-reformage. La section de reforming est le début du process de production d'ammoniac, dans cette section on va procéder à la préparation du gaz naturel (compression, préchauffage) pour les différentes réactions chimiques qui vont aboutir au produit fini NH_3 .

Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau constitue le procédé le plus économique, il consiste à transformer les charges d'hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au Nickel. Cette transformation peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à la production de l'hydrogène. [26]

III.2 Historique de reforming :

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début de ce siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr F. Bergius, puis développées en Allemagne à l'IG Farben pour la fabrication de carburants de synthèse. [16]

Les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures à la vapeur furent réalisées dès 1930 aux États-Unis par la Standard Oil Company of New Jersey. D'autres réalisations suivirent rapidement, en Angleterre et en Allemagne principalement. Seulement après la guerre furent installés les premiers fours de reformage à l'ONIA à Toulouse (1946-1949). [16]

Jusque vers les années 1950, seuls les hydrocarbures légers étaient traités et ce, à basse pression.

Au cours de la décennie 1960 se développèrent les installations de reformage des hydrocarbures supérieurs, notamment les hydrocarbures liquides : ce fut la grande période des unités de production d'ammoniac (1 000 T/j) utilisant les naphthas ou les essences légères comme matières premières. [16]

Les années 1970 virent le déclin du reformage du naphtha remplacé progressivement par le gaz naturel de plus en plus abondant et moins onéreux.

La quasi-totalité des unités d'ammoniac et d'hydrogène utilisant le reformage et construites dans le monde depuis lors est alimentée en gaz naturel. Bien entendu, la raison majeure de

cette évolution est le coût de la matière première, la simplification du reformage et de meilleures performances énergétiques. [16]

III.3 Description du process au niveau de la section de reforming

Le gaz naturel venant de la limite batterie à une pression de 19 bars et une température de 38 °C passe par le séparateur pour filtrer toute impureté ou gouttelette d'eau, présentes dans le gaz, à l'aide d'un tamis contre entraînements placé à l'intérieur.

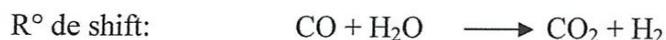
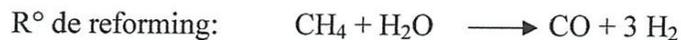
En sortant par le haut de ce séparateur, le gaz naturel passe vers le compresseur pour la pression du GN à 41 bars qui est la pression de réaction utilisée dans le procédé KELLOGG. Le GN refoulé par le compresseur est envoyé vers le pré-chauffeur pour augmenter la température du GN à 399 °C.

Notons qu'avant de pénétrer dans le pré-chauffeur, le GN est mélangé à du gaz riche en hydrogène provenant du refoulement du corps BP (basse pression) du compresseur, le but de ce mélange est de transformer les corps organiques sulfureux présents dans le GN en H₂S qui est facilement extrait par l'oxyde de zinc dans le désulfureur.

Le mélange gaz/vapeur va au serpentin de pré-chauffage gaz/vapeur dans la section de convection du reforming primaire pour augmenter sa température de 339 °C à 524 °C en échangeant la chaleur avec les gaz de carneau passant dans cette zone.

III.3.1 Le reforming primaire (101-B) :

Le réacteur du reforming primaire est un grand four où a lieu la réaction de craquage du méthane qui est la double réaction suivante :



Pour cela le four du reforming primaire est composé de :

- 1- 200 brûleurs de voûte, dirigés vers le bas, répartis en 10 rangées de 20 brûleurs chacune, pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction de craquage du CH₄. [21]
- 2- 378 tubes catalytiques, répartis en 9 rangées de 42 tubes chacune, remplis de catalyseur à base de nickel pour activer la réaction de reforming, chaque rangée de tubes se trouvant au milieu de 2 rangées de brûleurs de voûte.
- 3- un grand four garnit de brique réfractaire pour supporter la grande chaleur générée par les brûleurs de voûtes, cette zone est la zone de rayonnement du reforming primaire.

méthane) et du coup récupérer l'azote, nécessaire à la production d'ammoniac, de l'air atmosphérique. Notons que lors de cette combustion une certaine quantité d'hydrogène potentiel sera détruite. [21]

Le débit d'air vers 103-D est régulé par une vanne automatique motorisée qui peut couper l'arrivée d'air en cas de déclenchements.

En raison des températures de flamme très élevées à l'entrée du 103-D, on superpose au catalyseur de nickel un catalyseur d'oxyde de chrome spécial de haute résistance thermique pour protéger le premier catalyseur. [21]

A la sortie du reforming secondaire 103-D, le gaz process contient :

- 56,13 % de H₂.
- 22,27 % de N₂.
- 12,96 % de CO.
- 8 % de CO₂.
- 0,33 % de CH₄.

A 994 °C, il passe par deux chaudières de récupération après vers le convertisseur Shift pour continuer la synthèse de production de l'ammoniac. [21]

III.4 Mise en œuvre du four de vapo-reformage :

Le four de vapo-reformage se compose de deux zones distinctes :

- la zone de radiation dans laquelle sont disposés les tubes de vapo-reformage chauffés par des brûleurs.
- la zone de convection qui a pour but de récupérer l'énergie disponible dans les fumées en générant de la vapeur et en préchauffant les différents fluides. [16]

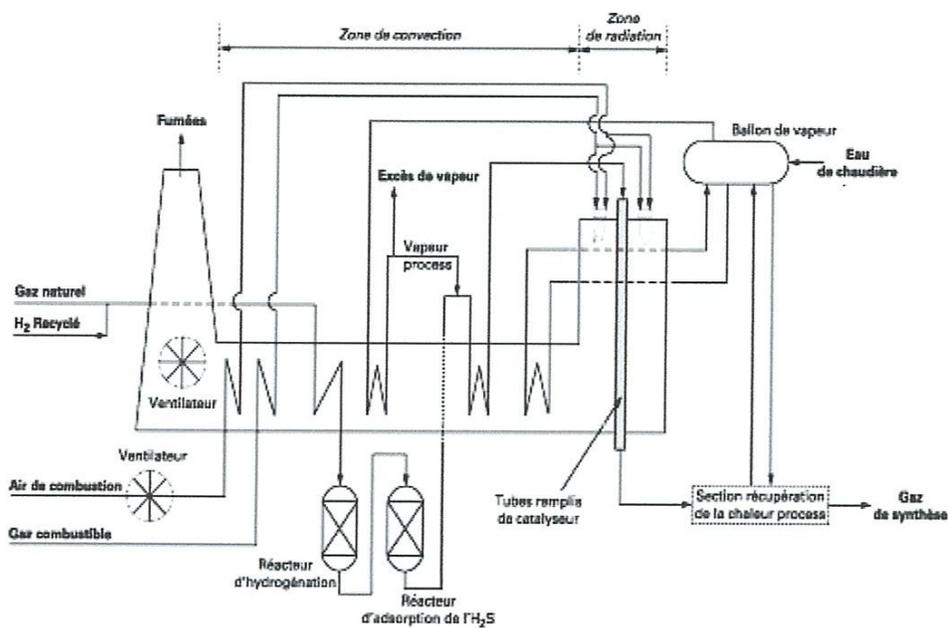


Figure III.2 : Les éléments constitutifs principaux du four de vapo-reformage [16]

III.4.1 Zone de radiation :

L'essentiel du transfert de chaleur aux tubes se fait par radiation (radiation des flammes et des parois réfractaires du four). [16]

On distingue deux types de brûleurs :

- les brûleurs radiants à flamme plate, disposés en nombre important sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes (brûleurs latéraux) ;
- les brûleurs à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (10 fois moins), et dont la flamme irradie directement les tubes (brûleurs en terrasse, en voûte ou en sole).

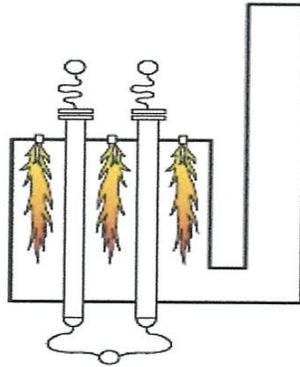


Figure III.3 : Brûleurs en voûte du four de reforming utilisé dans l'unité Fertial [16]

- Fours à brûleurs en voûte :

Ce concept a été initialement développé par la société ICI (Imperial Chemical Industries). De nombreuses sociétés ont développé des fours originaux à partir de cette conception de base ; parmi les plus connues, citons : KBR, Davy Power Technology DPT, Humphrey and Glasgow, Uhde, Technip. Les fours verticaux avec brûleurs en voûte ont deux ou plusieurs rangées de tubes et des brûleurs disposés entre ces rangées, ainsi qu'entre les rangées d'extrémité et les murs réfractaires. [16]

III.4.2 Zone de convection :

En sortie de zone de radiation, les fumées sont encore à une température très élevée (généralement supérieure à 900°C) et de l'énergie peut encore être récupérée dans la zone aval dite de convection. [16]

La zone de convection du four contient les différents faisceaux permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées.

Les zones de convection sont installées, soit au-dessus de la chambre de radiation, soit verticalement à côté du four, soit horizontalement. Il s'agit d'une technologie classique propre à tous les grands fours industriels. [16]

III.5 Les utilités de la section reforming :

La section de reforming contient des utilités nécessaires pour le bon déroulement du process :

III.5.1 Le ballon 101-U :

C'est un ballon qui se compose de deux sections :

- 1- Section supérieure de réchauffage.
- 2- Section inférieure de stockage.

La section de réchauffage est remplie d'eau de condensât qui est lavé à la vapeur BP pour être désaûré.

La section de stockage est remplie d'eau déminée qui est traitée chimiquement par injection d'hydrazine pour éliminer l'oxygène résiduel et de morpholine pour régler le PH entre 7,80 et 8,20.

La température de l'eau au 101-U est de l'ordre de 120 °C et la pression est de 1 bar. [21]

III.5.2 Les pompes 104-J :

Quatre pompes au total aspirent l'eau de 101-U et la refoulent vers le ballon 101-F. Il y'a trois turbopompes (104-JA/JB/JC) qui fonctionnent à la vapeur MP et une pompe électrique (104-JS) utilisée au démarrage ou en cas de perturbations dans le réseau de vapeur MS. En marche normale de l'unité 2 turbopompes sont toujours en service. [21]

III.5.3 Le ballon 101-F :

Divisé en deux parties :

- 1- Partie supérieure où sera stockée et distribuée la vapeur HP.
- 2- Partie inférieure remplie d'EAC liquide qui alimente les différents échangeurs de l'unité ainsi que la chaudière auxiliaire 105-B. [21]

III.5.4 La chaudière auxiliaire (105-B) :

Elle contient cinq brûleurs horizontaux, avec pilotes, qui assurent la fourniture en chaleur pour la transformation de l'EAC (eau d'alimentation de chaudière) venant de 101-F en vapeur HP. Cette chaudière comprend une section de convection reliant la section de convection du 101-B, la dépression dans cette chaudière est régulée de la salle de contrôle. La production de vapeur HP du 105-B est de l'ordre de 60 tonnes/heure. [21]

III.5.5 Le ventilateur 101-BJT/BJM :

Les gaz de carneau générés par les brûleurs du four 101-B et de la chaudière 105-B sont aspirés par un ventilateur relié à un arbre qui est entraîné soit par un moteur électrique 101-BJM, utilisé au démarrage surtout, ou bien par une turbine 101-BJT fonctionnant à la vapeur MP et utilisée en marche normale de l'unité. Les gaz de carneau sont ensuite dégagés à l'atmosphère par la cheminée 104-B à une température de 272 °C. [21]

III.5.6 Le système de chemisage :

Dans la section de reforming le système de chemisage est utilisé pour refroidir les enceintes des équipements où la température est très importante (avoisinant les 1000 °C). Trois équipements sont concernés par ce système : la ligne de transfert 107-D, le reforming secondaire 103-D et la chaudière de récupération primaire 101-C. [21]

L'eau de chemisage provient principalement du réseau d'eau de condensât mais un appoint en eau déminée est nécessaire en cas de besoin. [21]

III.5.7 Le système de gaz combustible :

Utilisant le gaz naturel CH₄ à la sortie du séparateur 116-t' comme source principale, ce système permet de fournir en gaz combustible les différents équipements contenant des brûleurs et qui sont : le four 101-B, les préchauffeurs 102-B et 103-B, et la chaudière auxiliaire 105-B. [21]

III.5.8 Le système de gaz de purge :

Les gaz de purge de la section de synthèse sont utilisés comme appoint en gaz combustible pour les différents brûleurs du four 101-B, ce système est utilisé en marche normale de l'unité. [21]

III.5.9 Les pompes doseuses :

- 107-L : Alimente le 101-U en hydrazine pour éliminer l'oxygène résiduel contenu dans ce ballon.
- 108-L : Alimente le ballon 101-F en phosphate dilué dans l'eau pour assurer un PH entre 9,8 et 10,2.
- 109-L : Alimente le 101-U en morpholine qui assure un PH entre 7,80 et 8,20. [21]

III.6 les dangers existants au niveau de la section reforming :

Parmi les dangers existants dans l'unité de reforming il ya :

- Purge de fours :

L'un des problèmes les plus connus qui existent dans l'unité est l'accumulation des gaz combustibles dans le four à l'arrêt.

Ces gaz doivent être extraits avant de tenter l'allumage d'un brûleur faute de quoi, il pourrait s'ensuivre une explosion capable d'endommager le four et blesser le personnel. [21]

- Bruit :

L'excès de bruit provoque la fatigue et dans des cas extrêmes, il est dangereux pour la sécurité.

Des protèges tympan qui atténuent considérablement le bruit sur une gamme importante de fréquence doivent être portés par le personnel. [21]

- Feu et explosion :

Les vapeurs d'hydrocarbures forment avec l'air des mélanges inflammables pouvant entraîner des incendies et des explosions. Toute personne travaillant dans l'industrie de pétrochimie doit avoir la hantise du feu ; une fausse manœuvre dans la conduite des unités, un détail négligé au cours des travaux peut compromettre à la fois des vies humaines et la destruction des installations. [21]

- Electricité :

Le matériel sous tension peut entraîner des brûlures ou la mort par électrocution en cas de contact direct ou par l'intermédiaire d'un matériau insuffisamment isolé. Il peut être le cas de l'arrosage avec un jet d'eau d'un matériel sous tension. [21]

- Travail en hauteur :

Risque de chute soit des personnes soit d'objets. [21]

- Machines tournantes et outils :

Tous les organes en mouvement présentent un danger si on entre accidentellement en contact avec eux.

Dans notre industrie, un risque important est constitué par les accouplements des pompes : Chocs -chute -efforts.

Peuvent se produire en de nombreuses circonstances au cours du travail, inaptitudes physique permanente ou temporaire, à la suite par exemple d'un accident, d'une maladie, d'intempérance ou de colère. [21]

III.7 Sécurité Industrielle :

Le problème de la sécurité pendant le travail doit être envisagé sous trois points de vue (économique, social et humain), un accident peut avoir des conséquences graves : Le blessé souffre physiquement et moralement, il subit une perte financière, avec toutes les répercussions que vous imaginez sur sa vie familiale. [21]

La sécurité doit être l'œuvre, pour y participer il faut:

- Connaître les risques.
- Connaître son rôle.
- Connaître les moyens de protection.
- Connaître les mesures à prendre en face d'un danger.

Il faut donc se protéger des conséquences de ces accidents par des méthodes de prévention :

III.7.1 Prévention technique :

Cette notion englobe les installations, les dispositifs et les moyens divers destinés à garantir la sécurité des ouvriers et les équipements (soupapes de sécurité, casques, . . . et autres protections). [21]

- Les cadres : ils doivent
 - Fournir a leur personnel la possibilité de travailler en sécurité en particulier par la mise en place et l'entretien des dispositifs de protection.
 - Donner l'exemple.
 - Contrôler l'application des mesures de sécurité.
 - Une motion spéciale doit être faite pour ceux qui ont la responsabilité des études et des approvisionnements
 - L'installation, la construction et l'utilisation du matériel doivent tenir compte des prescriptions officielles et obligatoires des codes en vigueur dans notre industrie ainsi que des règles intérieures de sécurité. [21]
- Les ouvriers :
 - faire remarquer les dangers qu'ils découvrent.
 - éviter les manœuvres dont ils ne sont pas absolument certains (en particulier manœuvre de vannes).
 - demander avis à leur contremaître chaque fois qu'il y a un doute. [21]

- Service de sécurité :
 - Etudier et diffuser les consignes de sécurité.
 - Maintenir la vigilance et parfaire l'éducation par les affiches, les conférences, les projections, les cours c.-à-d. par tous les moyens susceptibles d'orienter les experts vers le but à atteindre.
 - Etudier les différents accidents.
 - Renseigner les services en ce qui concerne l'aménagement des postes de travail et les précautions à prendre pour des travaux particuliers.
 - Examiner les projets de réalisations nouvelles sous l'angle de la sécurité. [21]

III.7.2 Prévention appliquée à l'homme :

Celle-ci a pour but d'introduire un esprit de sécurité à toute personne, grâce à des actions à plusieurs niveaux, éducatifs, psychologiques, discipline et organisation générale.

Tout doit être fait pour créer chez l'ouvrier cet esprit de prévention contre les accidents (Informations, propagande, réunion, films, ...etc.). [21]

- Masque anti-poussière :

Il comporte un filtre destiné à protéger les poumons des poussières de tout ordre, ces masques doivent être utilisés en particulier dans les travaux suivant: Manipulation ou manutention catalyseur et criblage, tous les nettoyages développant d'abondantes poussières etc. [21]

- Protection de la tête :

Les blessures à la tête peuvent provenir de chutes d'objet de choc contre un objet fixe, à la suite d'une chute ou d'un faux mouvement. Un casque assure la protection dans tous les cas, il n'est ni lourd ni gênant et il est recommandé de le porter pendant toute la durée du travail. [21]

- La protection des mains :

Les mains sont parmi les parties du corps les plus exposées, leur protection est assurée par le port des gants. [21]

- protection des pieds :

Les pieds se trouvent naturellement sur le chemin de l'objet laissé tombé et les pièces reçues peuvent être lourdes par exemple les brides, etc. C'est pour cette raison que le port de chaussures de sécurité possédant une coquille en acier pour la protection des orteils est vivement recommandé et obligatoire à certains postes de travail. [21]

CHAPITRE IV:

Synthèse de l'ammoniac

IV.1 Préparation de matières brutes d'alimentation :

IV.1.1 Compression et désulfuration du gaz naturel :

Le gaz naturel arrivant des limites batteries à une pression de 19 bars effectif et une température de 42 °C max, est comprimé dans le compresseur de gaz naturel (102-J) jusqu'à 41 bars effectifs pour éliminer toute trace de liquide entrainé 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. Le réacteur de désulfuration est constitué de deux lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes :

- Premier lit : Il est formé d'un volume 6 m³ 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'absorbeur du composé sulfureux ; d'un volume de 9,9 m³.



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

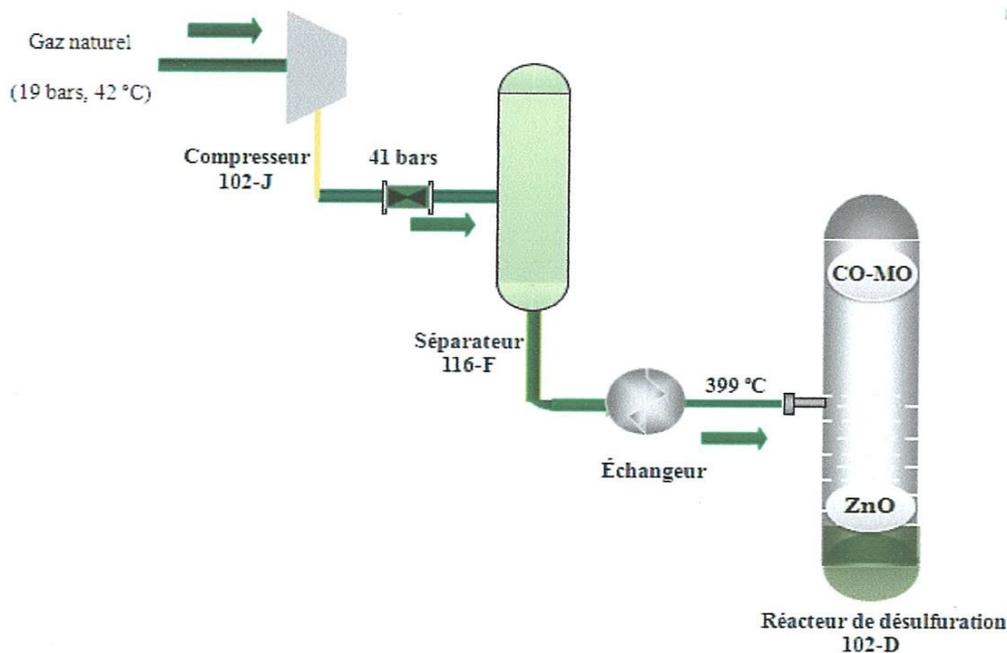


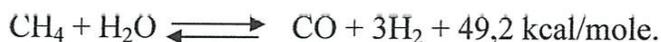
Figure IV.1 : Schéma simplifié l'étape désulfuration du gaz naturel

IV.1.2 Reforming :

IV.1.2.a Reforming primaire (101-B) :

Le gaz désulfuré est mélangé avec la vapeur en moyenne pression (40 bars) dans un rapport Vapeur / Gaz Naturel = 3/1. Puis préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection par les gaz de carneau jusqu'à 524 °C avant d'être distribué dans les 378 tubes du four du reforming primaire.

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



Réaction globale:



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

A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58 % en 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.

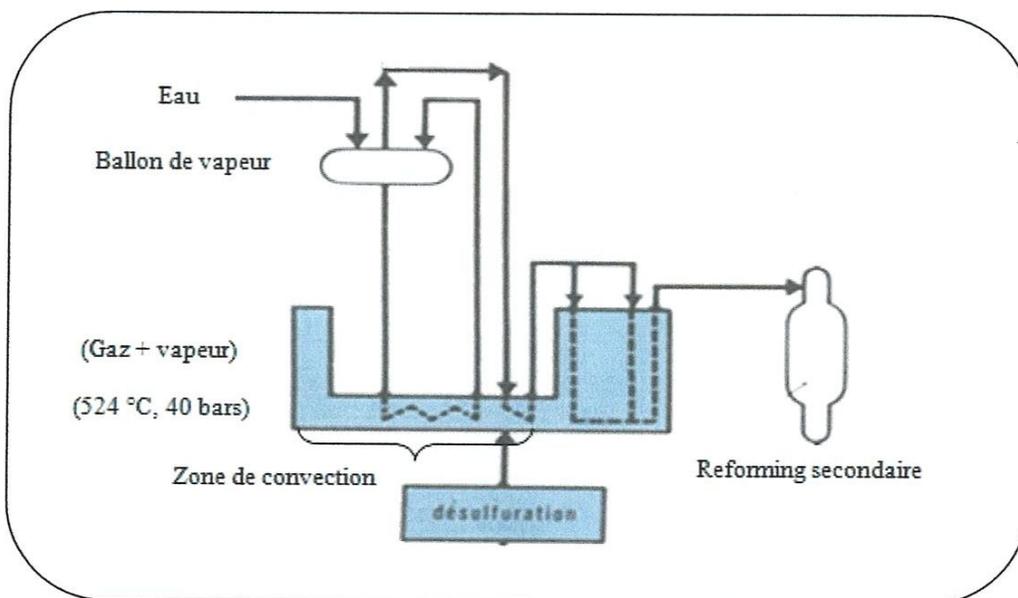


Figure IV.2 : Schéma simplifié l'étape du reforming primaire

IV.1.2.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). 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 catalytiques fixes de catalyseurs :

- Premier lit :



Ce lit est en Cr₂O₃/Al₂O₃ de 5,03 de volume.

- Deuxième lit:



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

Ces réactions produisent un complément de CO, CO₂ et H₂, 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 conversion.

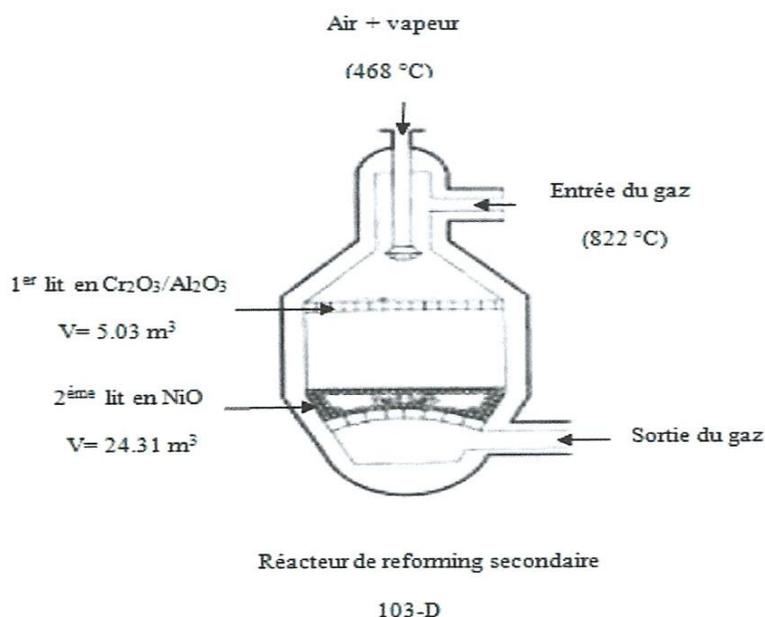


Figure IV.3 : Schéma simplifier l'étape du reforming secondaire

IV.1.3 Conversion de CO en CO₂ (réaction de shift) (104-D) :

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur Shift pour transformer la majeure partie de CO en CO₂. Ce convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées, 104-D HTS où se déroule la réaction de shift à haute température et 104-D LTS où se déroule la réaction à basse température. On utilise cette réaction en deux étapes (haute et basse température) puisque à des températures hautes l'aspect thermodynamique ne permet pas d'atteindre les faibles teneurs en CO requises par la méthanisation, à moins que des rapports vapeur/carbone supérieurs à 3,5 soient utilisés.

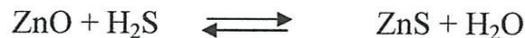
- Section HTS : Conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% suivant la réaction :



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 : Le réacteur dans cette section utilise la même réaction de shift, son rôle est réduit la teneur en CO de 3,11% à 0,5% en utilisant deux lits de catalyseurs :

1^{er} lit : On utilise un absorbant (ZnO) de 16,6 m³ pour éliminer le soufre encore présent, suivant la réaction : *adsorbant*



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 de décarbonatation.

Le gaz process sort du 104-D LTS à une température de 254 °C et une pression de 27 bars et contient :

- 60,97 % de H₂.
- 19,81 % de N₂.
- 0,30 % de CH₄.
- 0,5 % de CO.

- 18,15 % de CO₂.

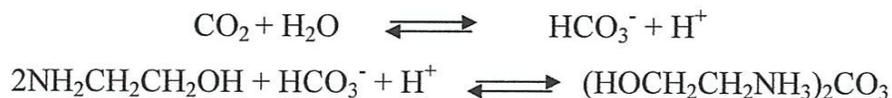
Le gaz passe ensuite vers la section décarbonatation, où la teneur en CO₂ sera réduite de 18,5 % à 100 ppm.

IV.2 Purification du gaz :

IV.2.1 Décarbonatation :

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

La décarbonatation a pour but de réduire la teneur en CO₂ de 18,5% à 0,01% dans l'absorbeur (101-E) en utilisant la MEA (Monoéthanolamine) 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 CO₂ sort par le haut de la colonne (101-E) et entre dans le méthanateur après passage à travers le séparateur (118-F).

La MEA riche en CO₂ provenant de la base de l'absorbeur est régénéré dans deux strippers à 17 plateaux (102-EA) et (102-EB).

Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête (101-CA) et (101-CB), de deux 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).

Le CO₂ 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 CO₂ est évacuée à l'atmosphère.

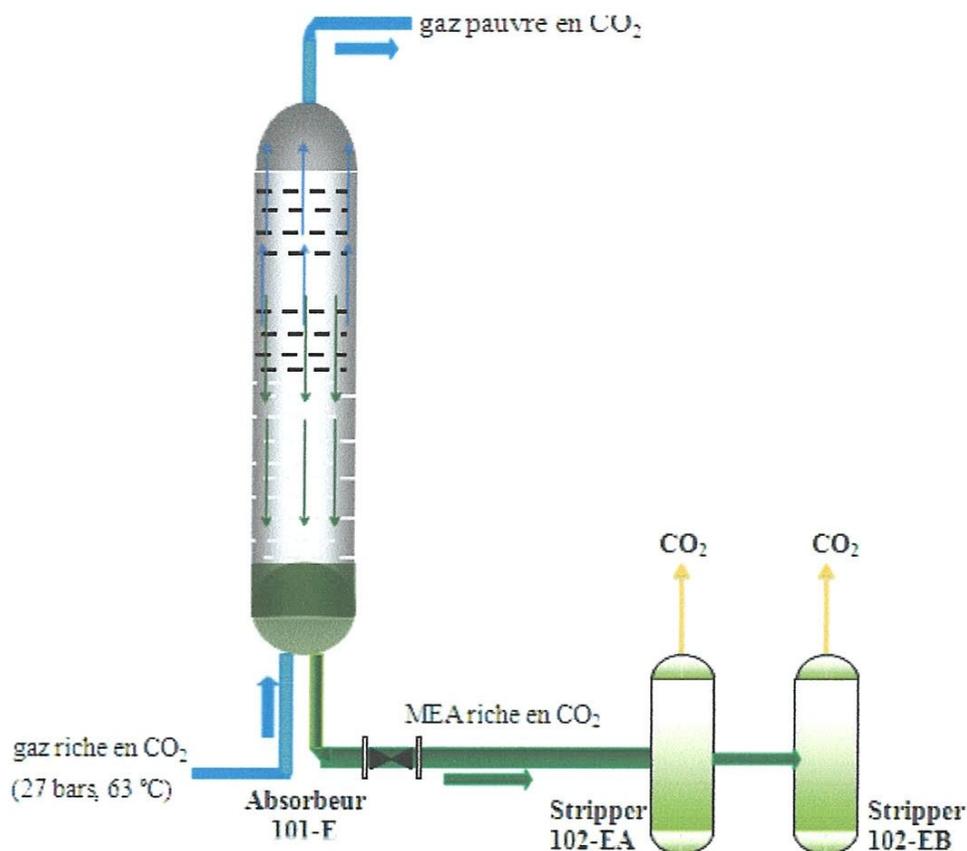
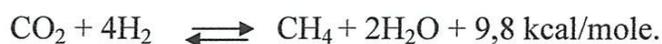
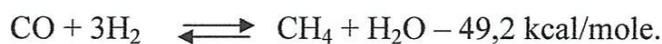


Figure IV.4 : Schéma simplifié de l'étape de décarbonatation

IV.2.2 Méthanisation :

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

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



Le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3/1 et environ 1,34% de gaz inerte composé de CH_4 , Ar et He.

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

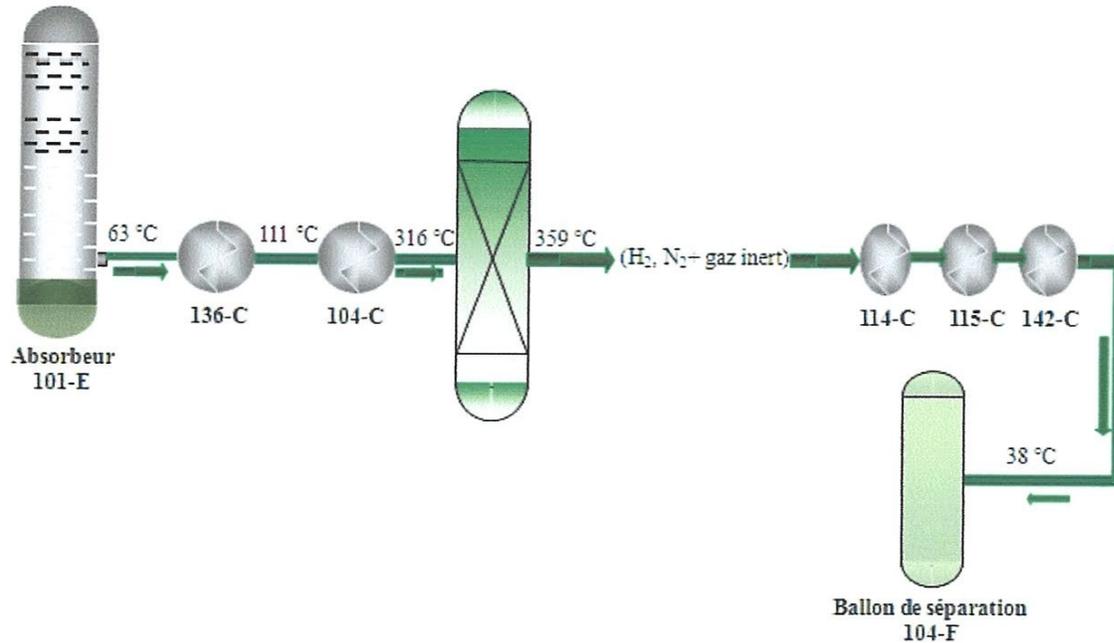


Figure IV.5 : Schéma simplifié l'étape de méthanisation

IV.3 Synthèse de l'ammoniac :

IV.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 gaz de synthèse (103 J) à 24,6 bars et $38\text{ }^\circ\text{C}$ où il est comprimé jusqu'à 63 bars et à $187\text{ }^\circ\text{C}$.

La chaleur créée par la compression est éliminée en faisant passer le gaz comprimé dans les échangeurs (136 C), par la charge du méthanateur, dans le réfrigérant intermédiaire (116 C), par la suite dans le réfrigérant intermédiaire du compresseur (129 C), et le gaz de synthèse.

Le gaz refroidi à 8 °C passe d'abord par le séparateur (105 F), avant d'être aspiré par le deuxième étage du compresseur avec le gaz recyclé venant de la réaction de synthèse de l'ammoniac à une pression de 134 bars et une température de 43°C.

Le mélange des gaz refoûlés du deuxième étage à 150 bars et 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 puis jusqu'à -2°C dans l'échangeur (118 C), par échange avec l'ammoniac à -7 °C. [21]

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.

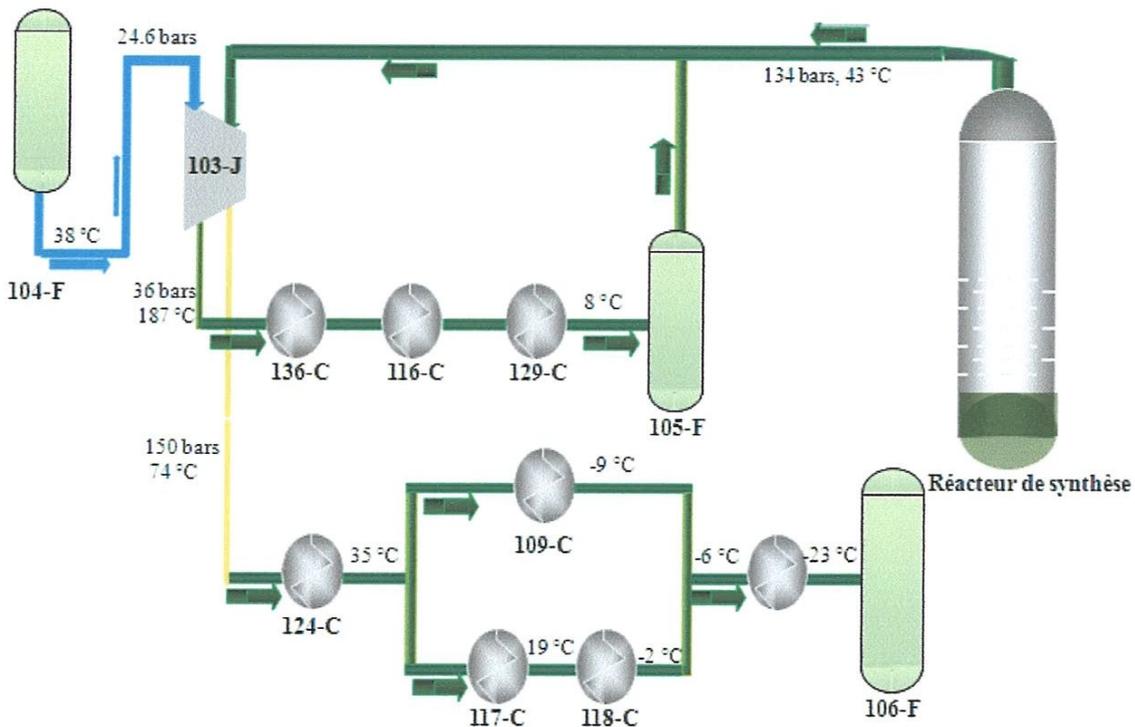


Figure IV.6 : Schéma simplifié de l'étape de compression du gaz de synthèse purifié

IV.3.2 Synthèse et réfrigération de l'ammoniac (105-D) :

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.

Le gaz de synthèse entrant à une température de 144 °C et à une pression de 148 bars effectifs remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil, il passe ensuite par l'échangeur (122 C) pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend par les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer (Fe_3O_4) de différents volumes :

1^{er} lit : 9,16 m³.

2^{ème} lit : 11,94 m³.

3^{ème} lit : 17,83 m³.

4^{ème} lit : 25,25 m³.

Où se déroule la réaction de synthèse :



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit pour favoriser la réaction de synthèse, ensuite le gaz à 12% d' NH_3 remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans l'échangeur (122-C).

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, et le liquide est refroidi d'avantage jusqu'à -33,3 °C avant d'être acheminé vers le bac de stockage (101-T). [21]

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) ou les gaz inertes sont enlevés 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 202 bars effectifs et -7,2 °C.

Les gaz issus de la détente passent dans le premier 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).

IV.3.3 Stockage 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.

Le gaz de synthèse entrant à une température de 144 °C et à une pression 148 bars effectifs remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil, il passe ensuite par l'échangeur (122-C) pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend par les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer (Fe_3O_4) de différents volumes.

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 (101-V) par contact avec l' NH_3 liquide. [21]

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 (102-V) avec 13.8 bars effectif et 38 °C avant de passer dans le ballon (101-V) où ils sont détendus jusqu'à 3 bars et -2 °C. [21]

Le liquide dans le ballon (101-V) sera utilisé comme agent de refroidissement des gaz en provenance du premier étage des compresseurs (101-A, 101-B et 101-C) ; après avoir été détendu l' NH_3 liquide est renvoyé vers le bac (T-101).

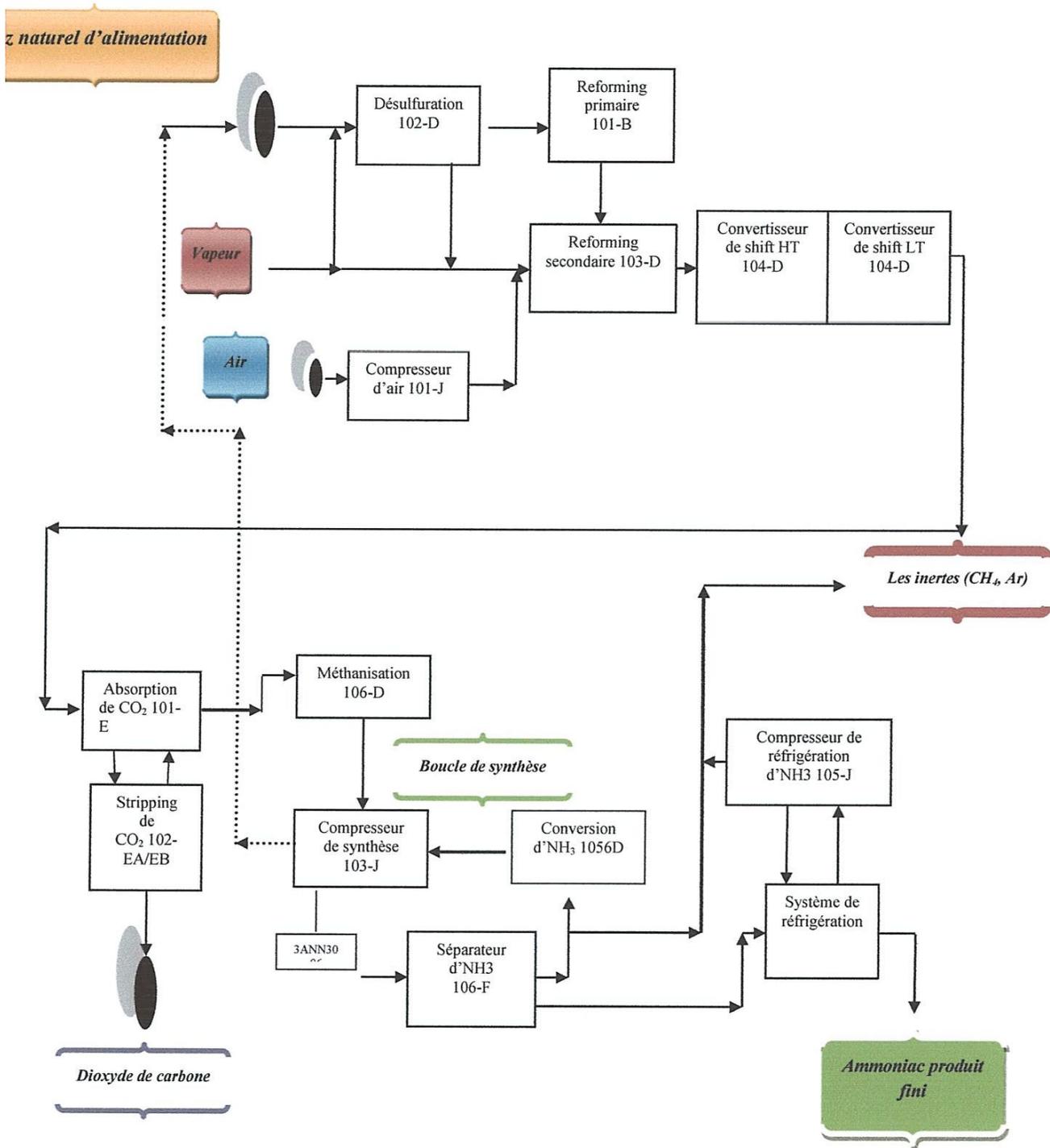


Figure IV.7 : Schéma de production de l'NH₃

IV.4 Calculs :

La partie calcul consiste en le suivi et le contrôle de la transformation du méthane (CH_4) en hydrogène (H_2) au niveau de la section reforming. Cette transformation se produit par le vapo-reformage.

Le gaz à la sortie de cette section est contrôlé par le laboratoire de contrôle qualité. Le laboratoire utilise à cet effet la chromatographie en phase gazeuse pour déterminer la composition de la matrice du mélange gazeux, et par l'intermédiaire de notre pratique on a fini par prendre juste les deux composants (CH_4 et H_2).

IV.4.1 Description de la chromatographie en phase gazeuse :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz, ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposé. [29] → cette référence parle de modélisation et non analyse en CPG.

La chromatographie en phase gazeuse peut également être utile pour calculer la concentration totale des hydrocarbures volatils (C_1 à C_4). [29]

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules (temps de rétention). [30]

Le gaz porteur est la phase mobile, dynamique de la chromatographie en phase gazeuse. C'est dans son flux que l'on injecte le mélange à analyser, et c'est lui qui le véhicule jusqu'au détecteur à travers toute la colonne. Il y a quatre types de gaz utilisés : hélium, hydrogène, azote et argon. La principale propriété des gaz vecteurs est leur insolubilité dans les liquides et leur signal électrique n'apparaîtra pas sur le chromatogramme. [30]



Figure IV.8 : Une chromatographie en phase gazeuse [31]

Un appareil de chromatographie en phase gazeuse comporte trois parties : injecteur, colonne et détecteur

- Injecteur :

Il sert à l'introduction du mélange à analyser dans la colonne. [32]

- Colonne :

Il existe deux types de colonnes avec des variantes:

- colonnes remplies ou à garnissage (Packed) qui sont utilisées au niveau du laboratoire du complexe.
- colonnes capillaires (open tubulaire). [32]

- ✓ Caractéristiques des colonnes remplies ou à garnissage (Packed) :

- diamètre interne : 1/8" (3,2 mm) ou 1/4" (6,4 mm).
- longueur : 0,5 à 3 mètres.
- tube : acier inoxydable - assez inerte et bon conducteur de chaleur. Verre - inerte mais mauvais conducteur de chaleur. [32]

- Détecteur :

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un intégrateur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. Il dirige sur l'intégrateur un signal constant appelé ligne de base, au passage de chaque soluté séparé et conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic. [33]

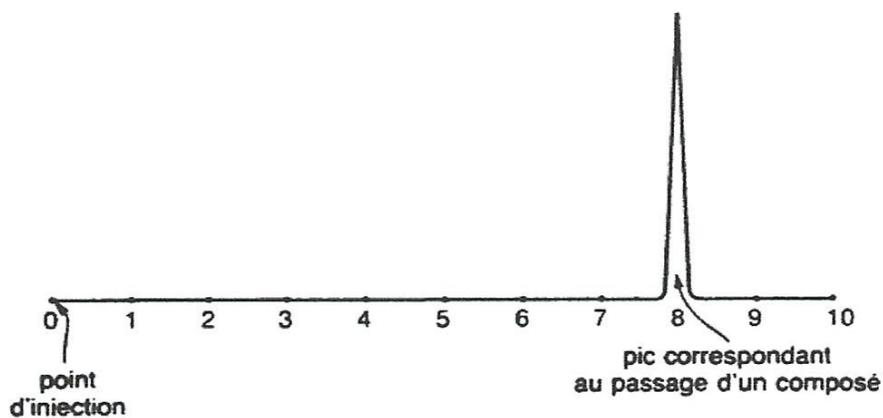


Figure IV.9 : Chromatogramme d'un échantillon contenant un seul constituant [34]

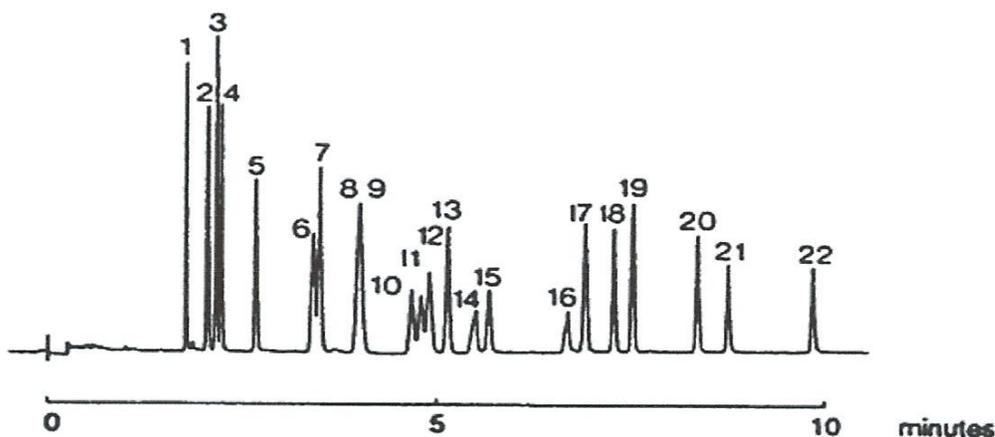


Figure IV.10 : Chromatogramme d'un mélange contenant au moins 22 constituants [34]

IV.4.2 Suivi des teneurs des gaz CH_4 et H_2 à la sortie du four de reforming au niveau du laboratoire de contrôle qualité :

Comme c'est déjà mentionné, après le passage du gaz par plusieurs étapes : compression, désulfuration et préchauffage, le gaz est introduit à l'intérieur du four pour subir le reformage et transformer ainsi le méthane (CH_4) en hydrogène (H_2).

Cette opération se réalise en deux étapes, un reforming primaire et secondaire dans le but de transformer toute la charge du gaz naturel.

A la sortie du réacteur de l'unité, un échantillon de gaz est prélevé par les chimistes du laboratoire de contrôle qualité pour l'analyser au niveau du ce dernier, en utilisant la technique de chromatographie en phase gazeuse.

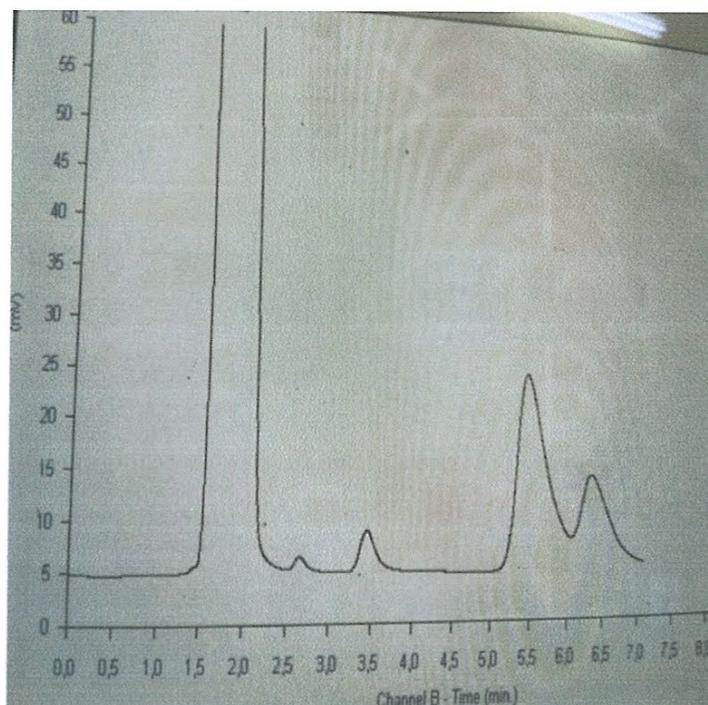


Figure IV.16 : Schéma final de la sortie de tous les constituants

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne qui renferme une substance active solide appelée phase stationnaire. Il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur, les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps. Chaque constituant a un temps de sortie nommé temps de rétention qui caractérise de façon qualitative le constituant. Un détecteur placé à la sortie de la colonne dirige sur l'intégrateur un signal constant appelé ligne de base, au passage de chaque soluté séparé il génère un pic. La surface du pic permet de déterminer la teneur de chaque soluté dans le mélange injecté.

IV.4.2.a Selon la section reforming primaire :

Au niveau du reforming primaire on arrive à transformer la grande proportion de CH_4 qui existe dans le gaz en H_2 tout en respectant les paramètres de marche (T° , P ...).

Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs de CH_4 et H_2 à la sortie du four pendant le mois d'avril 2013. Le design de CH_4 est 9,58 % et celui de H_2 est 68,03 %.

– **Interprétation des résultats :**

Le gaz process utilisé dans le complexe Fertial et précisément dans l'unité de production d'ammoniac est fourni par la SONELGAZ contenant environ 82,88% de méthane.

Le gaz naturel comprimé, désulfuré et mélangé avec la vapeur d'eau est introduit dans la section reforming primaire avec un rapport 3/1 vapeur gaz où se produit la réaction de transformation de CH_4 en H_2 . D'où le méthane diminue et l'hydrogène augmente selon l'équilibre équimoléculaire comme l'indique le tableau.

On remarque que les teneurs de CH_4 et H_2 fluctuent légèrement autour du design ce qui n'a pas influer sur la production et la qualité du produit fini.

IV.4.2.b Selon la section reforming secondaire :

A la sortie du reforming primaire la teneur de CH_4 est 9,85 % non converti, la charge va subir un reforming plus poussé dans un autre réacteur appelé reforming secondaire où le gaz sera mélangé à l'air comprimé favorisant un deuxième reforming.

Le reforming secondaire à un double objectif :

1. Production d'azote utile à la synthèse de l'ammoniac provenant de l'air atmosphérique.
2. Transformation de la teneur restante de CH_4 en H_2 . A la sortie du reforming secondaire on obtient 0,33% CH_4 et 56,13 % H_2 .

Dans le tableau ci-dessous nous trouvons les résultats d'analyses chromatographiques réalisées par le laboratoire relatif aux teneurs de CH_4 et H_2 à la sortie du reforming secondaire.

Tableau IV.2 : Résultats d'analyses de CH₄ et H₂ à la sortie du reforming secondaire

Jours	CH ₄ (%)	Design (%)	H ₂ (%)	Design (%)
1	0,14	0,33	56,79	56,13
2	0,17	/	56,63	/
3	0,13	/	56,23	/
4	0,11	/	56,20	/
5	0,19	/	56,75	/
6	0,11	/	56,79	/
7	0,15	/	57,04	/
8	0,19	/	57,40	/
9	0,15	/	57,02	/
10	0,13	/	56,81	/
11	0,13	/	56,64	/
12	0,16	/	56,99	/
13	0,14	/	56,43	/
14	0,16	/	56,88	/
15	0,15	/	57,77	/
16	0,12	/	56,85	/
17	0,13	/	56,94	/
18	0,15	/	56,54	/
19	0,12	/	56,73	/
20	0,11	/	56,90	/
21	0,11	/	57,11	/
22	0,09	/	56,69	/
23	0,09	/	57,20	/
24	0,15	/	57,55	/
25	0,09	/	57,67	/
26	0,12	/	57,55	/
27	0,13	/	57,63	/
28	0,13	/	57,36	/
29	0,14	/	57,14	/
30	0,11	/	56,71	/

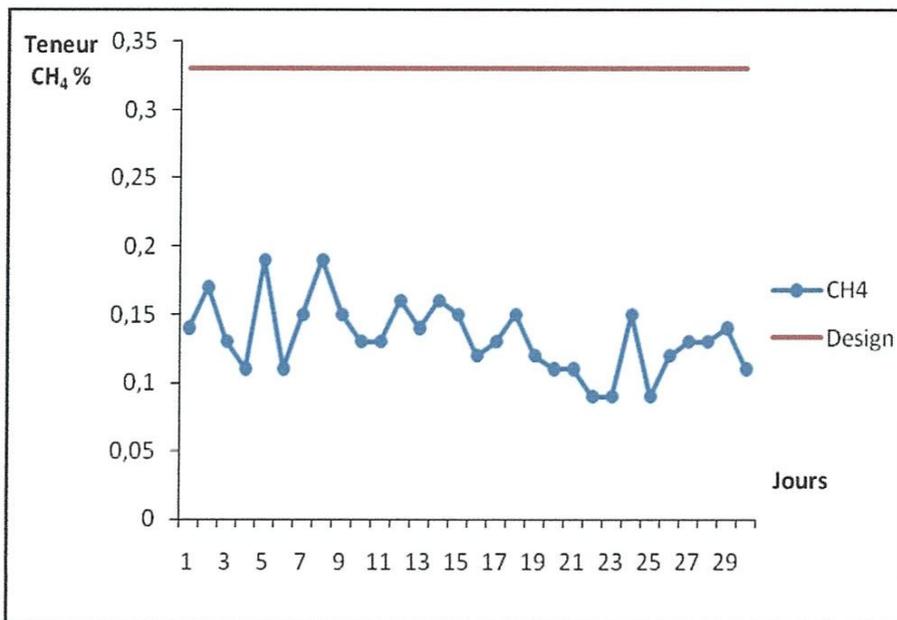


Figure IV.19 : Teneurs du CH₄ à la sortie du reforming secondaire

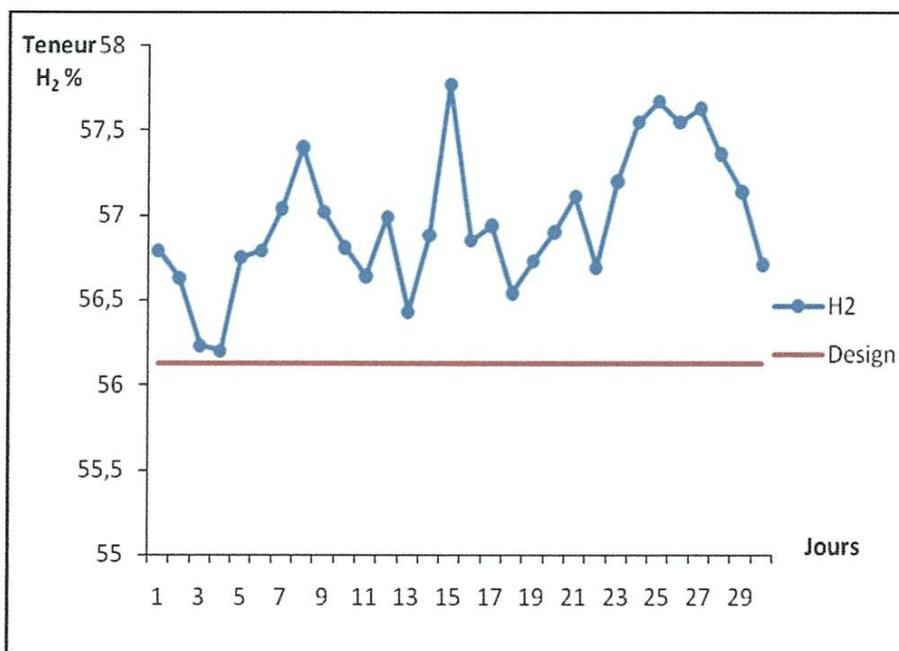


Figure IV.20 : Teneurs de H₂ à la sortie du reforming secondaire

– **Interprétation des résultats :**

De même pour le reforming secondaire, le reste de CH_4 est transformé en H_2 par un réacteur garnis de catalyseur et la teneur de CH_4 réduite de 9,58% à 0,33%.

Nous remarquons que la teneur de CH_4 est au dessous du design dans tous les points tandis que la teneur de H_2 est au dessus du design dans tous les points également, ce qui donne un meilleur reformage.

Et on constate aussi d'après les résultats obtenus d' H_2 que sa concentration est inférieure en comparaison avec l'étape de la section reforming primaire, alors que normalement le résultat doit être tout à fait le contraire et la cause revient au réacteur dans la section de reforming secondaire qui fonctionne à haute température et c'est une condition de synthèse. Quand on ajoute de l'air à ce réacteur on obtient une combustion de l' O_2 trouvé dans l'air (carburant) à cause de la haute température et la formation de brûleur, et ces derniers provoquent des inflammations de quelques quantités d' H_2 .

CONCLUSION

Conclusion

Le présent travail a un rapport avec la synthèse de l'ammoniac et la production de l'hydrogène nécessaire, par la méthode du vapo-reformage au niveau du complexe Fertial.

Le procédé du complexe est conçu pour la production de 1000 Tonne par jour d'ammoniac liquide d'une valeur de pureté estimable à 99,98%, et pour l'obtenir il faut respecter tous les paramètres de marche (Température, Pression).

La production de l'hydrogène est la principale difficulté qui nous affronte dans la synthèse de ce produit au niveau de la section reforming, et cette dernière se constitue de deux parties à savoir le reforming primaire et le secondaire.

Le processus de reformage casse les molécules d'hydrocarbures (méthane) sous l'effet de la chaleur pour en libérer l'hydrogène. On a suivi cette transformation à la sortie du réacteur de reforming et cela en faisant quelques analyses au niveau du laboratoire contrôle qualité.

L'échantillon du gaz prélevé à la sortie de la section reforming a été analysé dans l'appareil chromatographique. Les résultats de ces tests ont révélé essentiellement que la grande proportion du méthane s'est transformée en H_2 dans la section du reforming primaire. Selon l'équilibre équimolaire le maintien d'une quantité de méthane, qui se transforme complètement au reforming secondaire, donne un meilleur reformage. Un mauvais reformage nous renseigne sur l'activité du catalyseur dans cette section, la température du four et le respect de la charge mixte vapeur/carbone (3/1).

RÉFÉRENCES

Les références

- [1] Danielle Cachau-Herreillat, 'Expériences de la famille acide-base', Editions de Boeck Université Rue des minimes 39, B-1000 Bruxelles, Paris, Septembre 2009.
- [2] <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/ammoniac.html>
- [3] http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/ammonia-ammoni/index_fra.php#Generalites
- [4] Charlier.C, 'La chimie industrielle minérale', journal, Deuxième partie.
- [5] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniac>
- [6] 'Sciences et techniques Avicoles', journal, Hors série-Septembre 1997.
- [7] INERS (Institut Nationale de Recherche et de Sécurité). 'Ammoniac', Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimiques; Version N° 2.3-mai 2012.
- [8] <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/ammonia-ammoni/index-fra.php>
- [9] <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?GasID=2&CountryID=19&LanguageID=2>
- [10] <http://www.airbreizh.asso.fr/polluants/lammoniac/>
- [11] http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/ammonia.html#_1_12
- [12] Présentation en vue de l'obtention de master ; 'Analyse du cycle de vie d'ammoniac' ; présenter par : Hammadi Samir ; sous la direction de Dr : Sayed Mouldi ; Université d'Annaba
- [13] Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INERS, 'Ammoniac et solution aqueuses', Fiche toxicologique, édition 2007
- [14] Emmanuel de Neyer, Master final d'Ir. Civil, en cours à l'UCL, 'L'Ammoniac, Combustible renouvelable sans émissions de CO₂', journal, juillet 2011.
- [15] Mémoire de Magister, Spécialité : chimie ; Option : Chimie de l'environnement ; Présenter par : Mr Henache Zahir ; Thème : Reformage sec du méthane sur des catalyseurs

base de Nickel supportées par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Université Mouloud Mammer de Tizi-Ouzou; le 14/06/2011.

[16] Livre : Technique de l'ingénieur.

[17] <http://energiesdedemain.e-monsite.com/pages/les-autobus-et-autocars/l-hydrogene/la-production-d-hydrogene.html>

[18] <http://www.mh2.fr/fr/hydrogene-pac/production>

[19] Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Chimie Industrielle ; 'Redimensionnement de la section de décarbonatation de l'unité d'ammoniac' ; réalisé par : Lemzadmi Akila ; encadreur : Mr Omar Houache ; Université de Guelma

[20] Thèse pour obtenir le diplôme de doctorat d'état ; Spécialité : Génie Climatique ; Présenté par : Gomri Rabah ; 'Etude, Analyse et simulation de reforming primaire (four de l'industrie d'ammoniac)' ; Directeur de thèse : Pr. Boumaza Mourad ; Université Mentouri, Constantine ; Soutenue le 22/06/2006.

[21] Unité de production d'ammoniac-Fertial (Annaba) ; Revue information

[22] Joao de Castro, Chakib Bouallou, François Werkoff ; 'Production d'hydrogène à partir de gaz naturel' Reformage auto-thermique et capture de CO_2 par une solution aqueuse de Monoéthanolamine ; journal, Centre énergétique et procédés, Mines Paris Tech.

[23] Georges Heyen, 'Conception d'un procédé de synthèse d'ammoniac', journal, Application des calculs d'équilibre chimique, Mars 2002.

[24] Inalci de Aguirre, Marie-Anne Van de Wiel, 'Introduction à la chimie générale', 1^e édition, Vol. 2 - Chimie minérale, 1988.

[25] Commission européenne, 'Grandes volumes de produits chimiques inorganiques ammoniac, acides et engrais', Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Aout 2007.

[26] AFHYAPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustible), 'Production d'hydrogène à partir des procédés de reformage et d'oxydation partielle', journal, Mémento de l'hydrogène Fiche 3.1.1, Octobre 2011.

[27] Professeur : Bernard Clément, Phd, Présenté par : Yousef Medjour, ‘Modélisation du réacteur de synthèse de l’ammoniac’, Ecole polytechnique Montréal.

[28] <http://www.larousse.fr/archives/grande-encyclopedie/page/651>

[29] Ecole Technique Supérieure du Laboratoire, BTS : Biophysicien Physico-métallographe, ‘Chromatographie en phase gazeuse aspect théorique et appareillage’, 2011/2012.

[30] Rierre Larivière, directeur des laboratoires, IRSS ; ‘Stabilité de mélanges de gaz dans divers sacs d’échantillonnage’, journal, Profil-recherche 43, Septembre 1985.

[31] http://fr.wikipedia.org/wiki/Chromatographie_en_phase_gazeuse

[32] <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article191>

[33] <http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/chromatographie/CG/chroma2.html>

[34] <http://pca.ujf-grenoble.fr/appareils/chromato/chromatographie.htm>

[35] RV-ENCPB ; Chromatographie en phase gazeuse CPG, journal.

Résumé

L'ammoniac est un composé chimique de formule NH_3 , et obtenu industriellement par "craquage" des hydrocarbures. C'est un des produits de référence de l'industrie inorganique et cela se traduit encore par la volonté de fabriquer des unités toujours plus grosses et de toujours faire progresser la technique de production.

La production de l'ammoniac repose sur la combinaison de l'azote avec l'hydrogène dans la proportion stœchiométrique de 1 pour 3. La production d'hydrogène, nécessaire à la réaction est la principale difficulté pour la fabrication industrielle de l'ammoniac.

La méthode majoritairement utilisée pour produire l'hydrogène est celle dite du vapo-reformage. Elle consiste à obtenir de l'hydrogène en faisant réagir le gaz naturel (méthane) avec la vapeur d'eau (H_2O) à haute température.

Les principes étapes de la fabrication industrielle de l'ammoniac, à partir du gaz naturel sont :

- Le reformage catalytique du gaz naturel : $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- La conversion du monoxyde de carbone : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- La décarbonatation du gaz de synthèse : $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{KHCO}_3$
- La méthanisation du gaz de synthèse : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- La synthèse catalytique de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

Après la désulfuration du gaz naturel, le reformage consiste en la conversion des hydrocarbures en gaz de synthèse contenant du CO et du H_2 . Cette opération se déroule dans un four Catalytique. Quand le reformage est associé au captage du CO_2 , des réacteurs catalytiques de conversion Shift sont utilisés pour convertir, en présence d'eau, le CO en CO_2 et H_2 . Au niveau du réacteur les conditions opératoires à mettre en œuvre sont plus ou moins sévères. Elles dépendent principalement du mode de purification finale du gaz de synthèse par la décarbonatation et la méthanisation puis vers le réacteur de la synthèse d'ammoniac.

La quasi-totalité des unités d'ammoniac et d'hydrogène utilisant le reformage et construites dans le monde depuis lors sont alimentées en gaz naturel. Bien entendu, la raison majeure de cette évolution est le coût de la matière première, la simplification du reformage et les performances énergétiques.

