

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

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



747

Département : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimiques

Présenté par :

KHELAIPIA ILYAS



*Etude et modélisation du réacteur de synthèse de
l'ammoniac '105D' de l'unité FERTIAL-ANNABA*

Sous la Direction de :

Dr Lahiouel Y.

Juin 2011

REMERCIEMENTS

Je remercie dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a accordés durant toutes ces longues années d'études et qui m'a permis d'arriver là où je suis.

Je remercie très vivement mon encadreur Dr. LAHIOUEL YASMINA. je vous exprime mes vives reconnaissances et immense gratitude pour votre aide précieuse et claire lors de l'élaboration de ce travail. J'admire sincèrement votre dévouement et votre sens de la recherche.

Je voudrai aussi exprimer mes remerciements à mes professeurs du département de génie des procédés qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à remercier l'ingénieur ABDESALAM pour ses conseils.

Mes profonds remerciements et ma gratitude vont aussi aux membres du jury, pour leur accord de juger mon travail

Je remercie aussi tout le personnel de FERTIAL, et spécialement, Mr. BACHA le chef de service de l'unité de l'ammoniac, et tous les ingénieurs, les tableautistes surtout l'ingénieur RABAH.

Mes derniers remerciements, vont à tous qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.



ILYAS

DEDICACE

A ceux qui dès que j'ai ouvert mes yeux à la vie, je les ai
moi, qui m'ont aidé et guidé mes pas, et m'ont appris les
vie, qui m'ont couvert par leur amour, et par leur tendresse
les mots du monde n'arriveront jamais à les décrire, à mes
parents : ceux qui m'ont tant donnés sans rien demander.

Que dieu leur préserve longue vie et bonne santé et nous do
force pour que nous puissions toujours les honorer.

A mes chers frères chacun par son prénom et en particu
grand frère BILLEL.

A mes oncles et mes tantes

A chaque cousin et cousine

A tous les membres de la famille KHELAIFIA.

A tous mes collègues de promotion génie des procédés 2011.

A tout ancien enseignant, à l'école primaire, au CEM, au lycée
l'université, je vous dois mes premiers succès, merci pour tout le
que vous me avez inculqué.

Je tiens à le dédier aussi à mes amis sans exception, et à tous
qui me connaissent.

ILY



Résumé

Ce travail consiste en une étude de la réaction de synthèse de l'ammoniac et une modélisation d'un réacteur catalytique à lit fixe adiabatique, qui nous permet de connaître les facteurs d'influence sur la réaction de synthèse et le rendement du réacteur.

Cette étude nous permet de montrer à travers la modélisation qu'on peut faire une analyse et comprendre le comportement du système réactionnelle en particulier le fonctionnement du réacteur et les implications des paramètres opératoires, sans manipulation sur l'équipement réel avec toutes les conséquences sur le gain en temps et en productivité.

On a utilisé pour la programmation le langage FORTRAN-95 ainsi des modèles des équations déjà réservées spécialement pour modéliser les réacteurs catalytiques.

TABLE DES MATIERES



INTRODUCTION GENERALE	i
CHAPITRE 01 : PRESENTATION DU COMPLEXE ASMIDAL	2
1.1 HISTORIQUE DE L'ENTREPRISE.....	2
1.2 SITUATION GEOGRAPHIQUE.....	2
1.2.1 FERTIAL	2
1.2.2 KIMIAL (STPP)	3
1.2.3 SOMIAS.....	3
1.2.4 ASFERTRADE	3
1.3 PRESENTATION DU FERTIAL (Spa)	3
1.4 PRESENTATION DE COMPLEXE ANNABA	4
1.4.1 LES UNITES DU COMPLEXE.....	5
1.4.2 PRODUCTION DE L'ENTRPRISE.....	5
1.4.3 PRINCIPALES ACTIVITES.....	6
1.4.4 LES OBJECTIFS DE L'ENTREPRISE.....	6
CHAPITRE 02 : GENERALITE SUR L'AMMONIAC	8
2.1 GENERALITE SUR L'AMMONIAC	8
2.2 CARACTERISTIQUE DE L'AMMONIAC	8
2.3 PROPRIETES PHYSICO-CHEMIQUE	8
2.4 HISTORIQUE DE LA SYNTHESE D'AMMONIAC	10
CHAPITRE 03 : DIRECTIVES CONCERNANT LA SANTE ET LA SECURITE	10
3.1 INTRODUCTION	12
3.2 PROPRIETES	12
3.3 RISQUE	12
3.4 STOCKAGE ET MANUTENTION.....	12
3.5 CONCEPTION DE L'EQUIPEMENT DE TRAITEMENT.....	15
3.6 PROCEDES INDUSTRIELS UTILISANT DE L'AMMONIAC.....	16
3.7 SECURITE DES EMPLOYES	16
3.8 PROTECTION CONTRE L'INCENDIE.....	17
3.9. DOCUMENTS DE REFERENCE.....	18
CHAPITRE 04 : PROCEDE DE SYNTHESE DE NH₃	20
4.1 PRINCIPE ET CARACTERISTIQUE DU PROCEDE.....	20
4.1.1 PRINCIPE	20
4.1.2 CARACTERISTIQUE DU PROCEDE	20
4.2 MATIERES PREMIERES	21
4.3 CONSOMMATION DE LA MATIERE PREMIERE ET UTILITE	21
4.4 PRODUIT OBTENUE.....	22
4.5 SECTEURS D'UTILISATIONS.....	22
4.6 DESCRIPTION DU PROCEDE.....	22
4.6.1 PREPARATION DE MATIERES BRUTES D'ALIMENTATION (SECTION DE REFORMING)	23
4.6.2 PURIFICATION DU GAZ DE SYNTHESE (SECTION DE DECARBONATATION).....	28
4.6.3 SYNTHESE D'AMMONIAC (SECTION DE SYNTHESE).....	30

CHAPITRE 05 : MODELISATION REACTEUR DE SYNTHESE D'AMMONIAC-ANNABA	37
5.1 INTRODUCTION	37
5.2 DESCRIPTION PHYSIQUE ET PARTICULARITES DU CONVERTISSEUR D'AMMONIAC (105-D) FERTIAL-ANNABA.....	37
5.2.1 DIMENSION DU CONVERTISSEUR 105-D	37
5.2.2 PARTICULARITES ET PRINCIPE DE FONCTIONEMENT DU REACTEUR 105-D.....	40
5.3 LA MODELISATION.....	41
5.3.1 MODELISATION DU REACTEUR A LIT FIXE.....	41
5.3.2 CRITERE DE CHOIX DU MODELE	41
5.3.3 APPLICATION AU REACTEUR DE SYNTHESES D'AMMONIAC (LIT FIXE ADIABATIQUE)	41
5.4 L'EQUATION DE CONSERVATION DE MASSE	42
5.4.1 BILAN MATIERE.....	42
5.4.2 BILAN MATIERE SUR LES POINTS DES TREMPES.....	43
5.4.3 LE MODELE CINETIQUE.....	45
5.4.4 DETERMINATION DES FRACTION MOLAIRE DES DIFFERENT CONSTITUANTS.....	47
5.5 L'EQUATION DE CONSERVATION DE L'ENERGIE	48
5.5.1 BILAN ENERGETIQUE	48
5.5.2 MODELE THERMODYNAMIQUE	49
5.5.3 CALCUL DE LA MASSE VOLUMIQU DE LA CHARGE	50
5.5.4 CALCUL DE LA VITESSE DU GAZ	51
5.5.5 BILAN ENERGETIQUE A L'ENTREE DU CHAQUE TREMPÉ	51
5.6 L'EQUATION DE CONSERVATION DE QUANTITE DE MOUVEMENT	52
5.6.1 LA PERTE DE CHARGE	52
5.7 .LES RESULTATS DU PROGRAMME	56
5.7.1 LES DEBITS MOLAIRES INITIAUX DES CONSTITUANTS.....	56
5.7.2. LA VISCOSITE, LA TEMPERATURE ET LA PRESSION DE LA CHARGE	57
5.7.3. LES CAPACITES CALORIFIQUE DES CONSTITUANTS.....	58
5.7.4 LES CARACTERISTIQUES DE LA REACTION.....	59
5.8. LES FACTEURS D'INFLUENCE SUR LA REACTION DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC.....	60
5.9. PROPOSITION D'AMELIORATION DE LA PRODUCTION EN AMMONIAC	60
CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIES	62

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1.1:l'exportation des productions	6.
Tableau 5.1(a): dimension et condition opératoire de l'échangeur 122C.....	38
Tableau 5.1(b): les dimensions du convertisseur 105-D.....	38
Tableau 5.1(c):hauteurs et volumes des lits catalytiques	38
Tableau 5.1(d):caractéristiques physiques et chimique du catalyseur	39
Tableau 5.2: classification des modèles du réacteur à lit fixe	41
Tableau 5. 3 : les coefficients en fonction de la pression.....	47
Tableau 5.4: les débits molaires des constituants dans chaque point du lit catalytique.....	47
Tableau 5.5: coefficients de polynôme de Cp du constituant de la charge.....	50
Tableau 5.6: Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphérique.....	52
Tableau 5.7 : Débits et composition à l'entrée du premier lit catalytique	56
Tableau 5.8 : La température, la pression et la viscosité de la charge.....	57
Tableau 5.9 : La température, la pression et la viscosité de la charge dan le cas design.....	57
Tableau5.10 : l'écart entre les résultats du programme et le cas design.....	58
Tableau 5.11 : les chaleurs spécifiques des constituants (design).....	59
Tableau 5.12 : les chaleurs spécifiques des constituants (actuel).....	59

TABLE DES FIGURES

Figure (1 .1) : la production annuelle de l'entreprise.....	5
Figure (2 .1) : Représentation de structure de l'ammoniac.....	8
Figure (4.1) : Mécanisme de synthèse à la réaction catalytique.....	20
Figure (4.2) : procédé de production.....	26
Figure (4.3) : la section de reforming	27
Figure (4.4) : la section de décarbonatation	29
Figure (4.5) : la section de synthèse	33
Figure (4.6) : la boucle de réfrigération	35
Figure (5.1): réacteur de synthèse de l'ammoniac au niveau d'unité d'ammoniac -FERTIAL-ANNABA.....	39
Figure (5.2) : Réacteur catalytique à lit fixe .bilan matière sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique.....	42
Figure (5.3) : les vannes et les conduites des quenchies.....	44
Figure (5.4): Réacteur catalytique à lit fixe .bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique	49
Schéma (5.1) : schéma bloc du réacteur de synthèse.....	54
Schéma (5.2): Organigramme de calcul du réacteur de synthèse d'ammoniac105-D:.....	55

INTRODUCTION GENERALE

Les procédés utilisant des réacteurs catalytiques hétérogènes sont très répandus dans l'industrie de raffinage du pétrole et de la pétrochimie, souvent la synthèse des produits se déroule dans des réacteurs à lit fixe. La technologie la plus rencontrés dans l'industrie est celle du lit fixe adiabatique, du fait de sa simplicité. En générale le réacteur ne représente pas la plus grosse part de l'investissement dans un procédé industriel et pourtant ses caractéristiques de fonctionnement conditionnent les dispositifs placés en amont et en aval. Une amélioration du rendement du réacteur peut se traduire par un abaissement notable des coûts d'investissement et de production, en ce sens le réacteur est considéré comme le cœur du procédé industriel et tout ce que le réacteur peut faire et qui ne sera pas fait grèvera lourdement sur les performances du procédé. il s'ensuit donc que pour concevoir un réacteur et assurer un fonctionnement optimale, il faut rassembler les données précises qui gouvernent son fonctionnement.

cette phrase
appie
etc
ce que
c'est
S.P.T

L'outil principal de conception consiste en une modélisation mathématique décrivant la performance du réacteur en fonctionnement des conditions opératoires et des dimensions. En génie chimique, la modélisation des opérations unitaires s'articule sur trois types d'équation, qui sont les équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. La performance d'un système catalytique hétérogène dépend en grande partie des caractéristiques du solide, alors que les équations sont appliquées seulement sur la phase fluide (gaz).

Ce travail consiste en un développement d'un modèle rigoureux permettant la simulation du réacteur de synthèses de l'ammoniac du complexe FERTIAL-ANNABA. Le modèle est résolu avec des méthodes numériques adéquates. Il génère les propriétés physico-chimiques ainsi qu'une cinétique adéquate nécessaires à la résolution du modèle.

L'ammoniac est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse et se situe au deuxième rang derrière l'acide sulfurique.

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

La simulation est la première étape d'un travail d'optimisation des paramètres de fonctionnement de ce réacteur.

On utilise le programme de simulation pour étudier une pratique d'exploitation, qui consiste à déterminer les facteurs d'influences sur la réaction de synthèse.

CHAPITRE01

PRESENTATION DU COMPLEXE ASMIDAL

1.1. HISTORIQUE DE L'ENTREPRISE

A l'aube de l'indépendance, la situation du secteur de l'industrie des produits chimiques montrait une faiblesse notable dans les capacités de production installée qui se limitait à de petites unités vétustes, utilisant des procédés archaïques. C'est pourquoi le complexe «ASMIDAL» a mis en œuvre une stratégie de développement globale, connu à sa création, en 1972 sous le nom du complexe phosphaté «SONATRACH».

Cet ensemble industriel, qui est l'égal, en importance, de réalisations majeures du pays, a répondu dans les faits à la stratégie de développement ébauchée, préalablement aux décisions en 1966 portant, sur la nationalisation des ressources minières du pays et de leur valorisation. 1977, a été une année charnière dans la vie de l'entreprise «ASMIDAL» qui a vu sa restriction avec le délestage des activités secondaires et recentrage sur son métier de base, à savoir la fabrication de l'ammoniac et des engrais.

La réalisation du complexe des engrais phosphatés et azotés de ANNABA entre dans le cadre de cette politique de développement de l'industrie chimique et principalement la promotion de l'agriculture algérienne qui représente un outil indispensable dans l'indépendance du pays.

1.2. SITUATION GEOGRAPHIQUE

L'usine est située à 4 km à l'est de la ville d'Annaba. Elle est limitée par : l'oued Seybouse et la cité sidi Salem à l'est, la cité Seybouse à l'ouest, la mer méditerranée au nord, la route nationale n°44, la plaine au sud.

Elle comporte les filiales suivantes :

1.2.1. FERTIAL

Divisé en 02 plates forme (direction EST –ANNABA et direction OUEST-ARZEW), la plate-forme EST-Annaba produit des engrais phosphatés et azotés. Elle comprend deux zones :

A .Zone sud :(engrais phosphatés)

Lancée le 03/03/1969 en coopération avec la société française **Krebs**, elle est entrée en production le 15/05/1972

Elle comprend :

- ✓ Atelier simple super phosphaté SSP.
- ✓ Atelier des engrais NPK

B .Zone nord :(engrais azotés)

Créée en 1975 en corporation avec la société **Creusot Loire Kellogg et Krebs**, elle est entrée en production en 1987 (unité acide nitrique et nitrates d'ammonium) et pour l'unité ammoniac en 1987.

Elle comprend :

- Centrales utilité 1.2 : approvisionnement du complexe en eau vapeur, gaz naturel.
- Unité d'ammoniac NH₃ : sa capacité de production est de 1000 tonnes/jours.

- Unité d'acide nitrique HNO_3 : sa capacité de production est de 800 tonnes/jour.
- Unité de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 : sa capacité de production est de 1000tonnes/jour.
- Installation de manutention et de stockage.

1.2.2. KIMIAL(STPP)

Production de tripoly-phosphate de sodium avec une capacité de 120 tonnes/jour.

1.2.3. SOMIAS

Maintenance industrielle-réparation de tous types d'équipements industriels et prise en charge de tous travaux de maintenance.

1.2.4. ASFERTRADE

Distribution de tous types d'engrais produits et commercialisés par le groupe ASMIDAL sur le marché national.

1 .3. PRESENTATION DE FERTIAL (Spa)

FERTIAL est organisé sous la forme d'une société par action (Spa), 66% groupe espagnol Vilar mir, 34% ASMIDAL Algérie qui représente un capital social de 17.697.000.000.00 DA, sa durée de vie est de 99ans.

Elle est inscrite dans le registre de commerce sous le N°036322B01 et son N° d'identification statistique 0001305053906 dont le siège social est situé à la plate forme ANNABA route des salines, BP 3088.

Il y a deux pôles industriels:

- a. **Plate forme ANNABA** : complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés et de l'ammoniac.
- b. **Plate forme ARZEW**: complexe fabriquant des engrais azotés et de l'ammoniac avec des capacités installés de 2000 T/J d' NH_3 , et 1500T/J de nitrate d'ammonium.

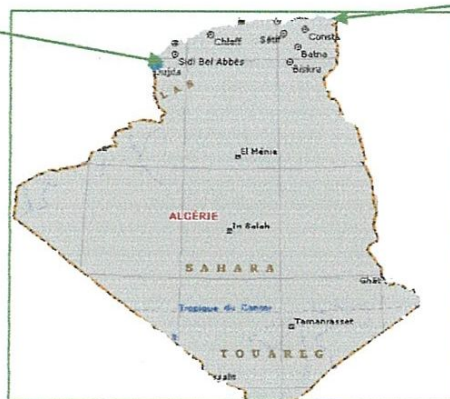
DESCRIPTION SOMMAIRE DE FERTIAL : PRESENTATION DES SOCIETES

FER TIAL « Complexe d'Arzew »:

- Situé sur la côte ouest, dans la zone industrielle d'Oran.
- Entouré de l'industrie pétrochimique (Sonatrach, Sonal gaz, Fertalge)
- Il existe de nombreuses entreprises de services dans la zone.
- Fabrication de:
 - Ammoniac ;
 - Acide nitrique ;
 - Nitrate d'ammonium ;
 - UAN.

FER TIAL « Complexe d'Annaba »:

- Situé sur la côte est, dans la zone touristique.
- Fabrication de:
 - Ammoniac ;
 - Acide Nitrique ;
 - Nitrate d'ammonium ;
 - UAN ;
 - NPK ;
 - SSP.



1.4. PRESENTATION DU COMPLEXE ANNABA

FERTIAL en tant que EPF/SPA, filiale du groupe ASMIDAL, a été créée le 01/03/2001.

Elle est dirigée par un président directeur général (PDG), et elle emploie environ 831 travailleurs répartis comme suit :

- Cadres supérieurs : 51
- Cadres : 389
- Agents de maîtrise : 391.

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.
 - Ateliers super simple phosphate : SSP.
 - Atelier UAN : engrais liquide.
- **ZONE NORD :** «Engrais azotés» : cette zone comprend également cinq ensembles:
 - Atelier acide nitrique
 - Atelier nitrate d'ammonium
 - Atelier d'ammoniac (NH_3)
 - L'installation de manutention et de stockage.
 - Centrale utilités.

1.4.1. LES UNITES DU COMPLEXE :

3. Unité Acide Nitrique ;
4. Unité Nitrate D'Ammonium ;
5. Unité SSP : destinée pour fabriquer 2 types d'engrais SSP (simple super phosphate) et TSP (Triple simple phosphate) ;
6. Unité NPK ;
7. Unité d'ammoniac.

1.4.2. PRODUCTION DE L'ENTRPRISE :

Les différents produits fabriqués sont regroupés dans la **figure 1 .1** :

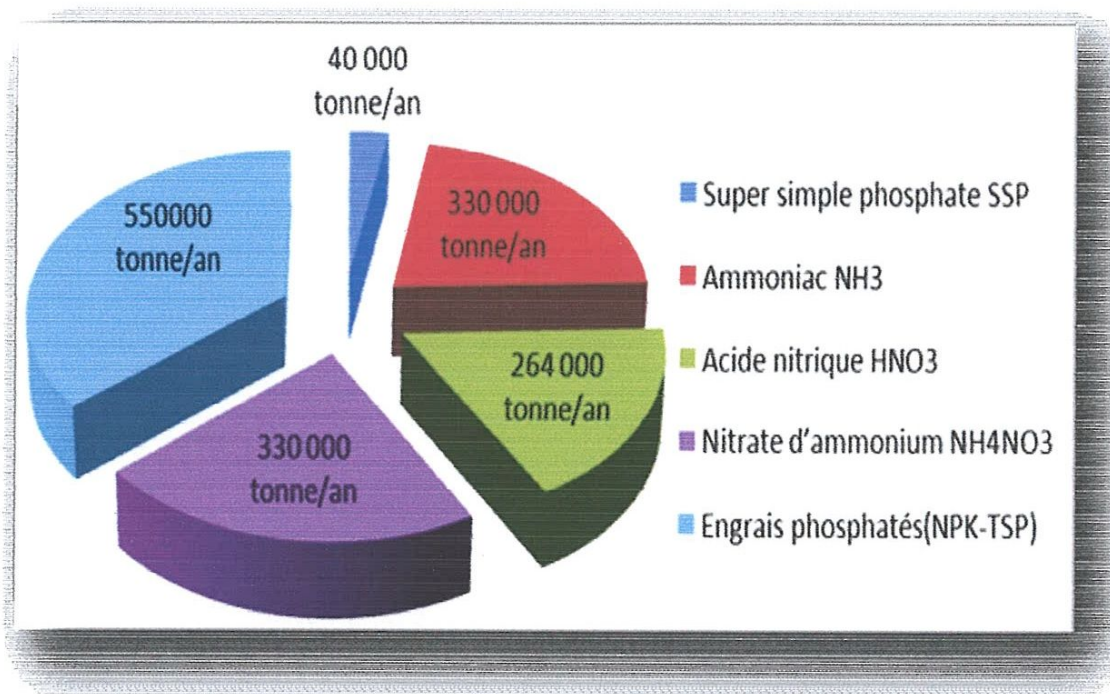


Figure 1 .1 : la production annuelle de l'entreprise

1.4.3. PRINCIPALES ACTIVITES:

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: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 15 C.
 - 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 (importée).

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

Tableau 1.1 :l'exportation des productions

<i>Production</i>	<i>Pays</i>
<i>NH_3</i>	-Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, cuba et Grande Bretagne.
<i>Nitrate</i>	-Tunisie, Maroc.
<i>UAN</i>	-France, Espagne, USA.
<i>SSP</i>	-Maroc, Grèce, France, Italie et brésil.

1.4.4. LES OBJECTIFS DE L'ENTREPRISE :

Dans le cadre nationale 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 politique nationale en la matière.

CHAPITRE 02

GENERALITE SUR L'AMMONIAC

2.1. GENERALITE SUR L'AMMONIAC

L'ammoniac a été produit pour la première fois en 1913 conformément au procédé de Haber mis au point par l'allemand Fritz Haber, prix Nobel de chimie en 1918. Depuis lors, il n'a guère été modifié.

L'ammoniac est une combinaison gazeuse d'azote et d'hydrogène de formule NH_3 , il est synthétisé par réaction catalytique entre l'azote de l'air atmosphérique et l'hydrogène provenant principalement du gaz naturel et de la vapeur d'eau.

2.2. CARACTERISTIQUES DE L'AMMONIAC

- Gaz incolore, basique, plus léger que l'air.
- Une odeur piquante et âcre.
- Assez toxique car il est très basique.
- Dans la nature en forme de sel NH_4Cl .
- Produit par la décomposition de matière organique.
- Tension de vapeur élevée.
- Soluble dans H_2O .
- Inflammable.
- Temps d'ignition élevée ($650\text{ }^\circ\text{C}$).
- Effet corrosif.

L'ammoniac a une odeur piquante qui peut provoquer l'irritation des voies respiratoires supérieures (nez et gorge) et des yeux. Les premiers signes d'une exposition sont : un inconfort, un assèchement du nez, des larmoiements et une sensation de brûlure aux yeux. L'exposition à de fortes concentrations peut entraîner une irritation de la peau, des dommages à la cornée, de la toux, des douleurs à la poitrine, des difficultés respiratoires et une suffocation.

Dans les cas graves, les symptômes peuvent évoluer en œdème pulmonaire (accumulation de liquide dans les poumons) et entraîner la mort par asphyxie.

Des concentrations très élevées peuvent conduire à une corrosion de la peau, des yeux et des voies respiratoires supérieures. Un contact avec le gaz liquéfié peut causer les gelures.

2.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE

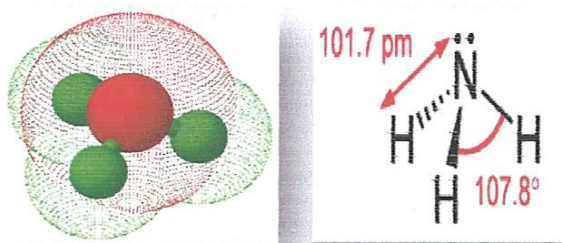


Figure 2.1 : Représentation de structure de l'ammoniac

Masse molaire : $M_{NH_3} = 17,032 \text{ g/mol}$

Phase solide :

- Point de fusion : -78 °C
- Chaleur latente de fusion (1,013 bar, au point triple) : 331,37 KJ/kg.

Phase liquide :

- Masse volumique de la phase liquide : à -33 °C 700 kg/m³
- Equivalent gaz/liquide (1,013 bar et 15°C) : 947 vol/vol
- Point d'ébullition (1,013 bar) : -33,5 °C
- Chaleur latente de vaporisation (1,013bar au point d'ébullition) : 1371,2 kJ/kg
- Pression de vapeur (à 21 °C) : 8,88 bar
- Viscosité de liquide (à 20°C) : 0,155 Cp (0,155 mpa.s)

Phase gazeuse :

- Masse volumique du gaz (vapeur saturante) à -33,35 0,86 kg/m³
- Masse volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15°C) : 0,73 kg/m³
- Facteur de compressibilité(Z) à (1,013 bar et 15°C) : 0,9929
- Masse volumique (air =1) à (1,013 bar et 21°C) : 0,597
- Volume spécifique (1,013 bar et 21°C) : 1,411 m³/kg
- Chaleur spécifique (Cp) à (1,013 bar et 15°C) :
0,037kj/mol.k
- Chaleur spécifique (Cv) à (1,013 bar et 15°C) : 0,028
kj/mol.k
- La viscosité à (1,013 bar et 0°C) : 0,000098
poise
- Conductivité thermique à (1,013 bar et 0°C) : 22,19 mW/ (m.k)

Autres propriétés :

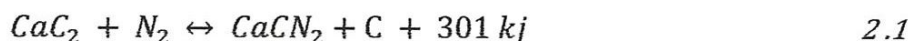
- Solubilité dans l'eau (1,013 bar et 0°C) : 862 vol/vol.
- Température normale d'ébullition : -33,35°C.
- Température de congélation : -77,7°C.
- Température d'auto inflammation : 630°C.
- Pression de vapeur :
 - T= 0°C 0,43 MPa.
 - T= 20°C 0,858MPa.
 - T= 50°C 2,035MPa.

2.4. HISTORIQUE DE LA SYNTHÈSE D'AMMONIAC

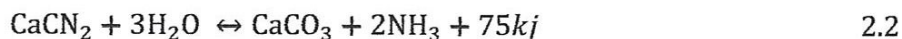
Jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, l'ammoniac industriel était un produit secondaire de la cokéfaction de la houille qui contient jusqu'à 20% d'azote, lors de la distillation sèche de la houille, presque tout l'azote se dégage à l'état d'ammoniac et de sels d'ammonium.

Au début du 20^{ème} siècle, on a élaboré de nouveaux procédés industriels de fabrication de l'ammoniac fondés sur la fixation de l'azote atmosphérique.

Le premier procédé élaboré en 1904 fut le procédé cyanamide, il était fondé sur l'aptitude de l'azote à réagir à haute température avec le carbure de calcium CaC_2 en formant de la cyanamide calcique CaCN_2 suivant la réaction :



La Cyanamide calcique est une poudre dont la teinte-gris foncée est due au charbon qui s'y trouve à titre d'impureté. Soumise à l'action de la vapeur, la cyanamide calcique se décompose en donnant de l'ammoniac et du carbonate de calcium :



La première usine de fabrication de l'ammoniac à partir du CaCN_2 a été mise en exploitation en 1906 en Italie, ensuite aucune nouvelle usine ne fut construite car un autre procédé industriel fut élaboré : le procédé de synthèse directe d'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote qui fait l'objet de notre présente étude.

Aujourd'hui par son tonnage produit dans le monde, l'ammoniac est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse et se situe au deuxième rang derrière l'acide sulfurique.

CHAPITRE 03

DIRECTIVES CONCERNANT LA SANTÉ ET LA SÉCURITÉ

3.1. INTRODUCTION

L'ammoniac (NH_3) existe naturellement sous forme de gaz à température et pression atmosphériques normales. Lorsqu'il est soumis à une légère surpression, il passe facilement à l'état liquide pour redevenir un gaz dès que la pression est diminuée.

3.2. PROPRIETES

L'ammoniac anhydre est l'un des gaz les plus solubles dans l'eau ; il ne faut toutefois pas le confondre avec l'ammoniaque qui est une solution de 15 à 30 % de gaz ammoniac dans l'eau.

Sous forme de gaz, l'ammoniac est incolore et a une densité relative de 0, duite. L'industrie tire avantage de cette caractéristique en transvasant et entreposant l'ammoniac sous forme de gaz liquéfié sous pression dans les véhicules ferroviaires, les camions citernes et les réservoirs et bouteilles de diverses capacités.

L'ammoniac est utilisé principalement comme engrais. On l'utilise également comme frigorigène ainsi que dans la fabrication de l'acide nitrique, d'explosifs et de matières plastiques.

Généralement, l'ammoniac est facile à détecter du fait de son odeur âcre et irritante caractéristique.

Au fur et à mesure que la température s'élève, l'ammoniac se dilate rapidement, entraînant ainsi une élévation de la pression interne du récipient ou des canalisations dans lesquels il se trouve. Il faut tenir compte de cette caractéristique dans la conception et l'exploitation des systèmes utilisant l'ammoniac.

3.3. RISQUES

• RISQUES D'INCENDIE

Le gaz ammoniac a une plage d'explosivité de 16 à 25 p. cent en volume dans l'air. Même s'il n'est pas classé comme un gaz inflammable aux termes du Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIDMUT) et du Règlement sur le transport des marchandises dangereuses, son potentiel d'inflammabilité n'est que légèrement inférieur à celui de certains gaz qui répondent aux critères officiels d'inflammabilité.

• RISQUES D'EXPLOSION

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

• RISQUES POUR LA SANTE

L'ammoniac anhydre, sous forme de gaz ou de liquide, est très irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Son contact direct peut provoquer des brûlures graves.

La valeur moyenne pondérée dans le temps d'exposition à l'ammoniac est de 17 mg/m^3 (25 ppm). La limite d'exposition de courte durée est de 24 mg/m^3 (35 ppm).

3.4. STOCKAGE ET MANUTENTION

CHARGEMENT ET DECHARGEMENT DE WAGONS-CITERNES

- Un embranchement en impasse doit être prévu.

- La voie doit être de niveau et les wagons doivent avoir leurs freins serrés et leurs roues correctement calées.
- L'embranchement doit être protégé par une aiguille ou un dérailleur verrouillé.
- Des écriteaux de mise en garde doivent être placés sur la voie ou sur le wagon de façon à avertir les personnes qui s'approchent du wagon depuis le côté ouvert de l'embranchement. Ces écriteaux doivent être laissés en place jusqu'à ce que le chargement soit terminé et que le wagon soit débranché des raccords de transvasement.
- L'embranchement ne doit pas se trouver à une distance inférieure à 90 m d'une école, d'un hôpital ou d'un lieu de réunion.
- Le wagon doit être raccordé au réseau de canalisations fixes au moyen d'un tuyau à ammoniac dont la pression nominale d'éclatement est de 12 MPa et la pression nominale d'utilisation est d'au moins 2,4 MPa.
- La canalisation de branchement du tuyau d'ammoniac doit être éprouvée à l'eau au minimum tous les trois mois et doit pouvoir résister à une pression d'épreuve de 3,4 MPa.
- Les canalisations de vidange doivent être munies de limiteurs de débit.

BATIMENT DES POMPES

Le bâtiment qui abrite le système de transvasement aux wagons-citernes ou aux camions citernes doit :

- **Être situé**
 - à 7,5 m minimum de la limite de propriété la plus proche
 - à 3 m minimum de toute autre structure (par exemple bâtiment, réservoir de stockage ou station de chargement ou de déchargement) contenant de l'équipement électrique qui n'est pas approprié pour les atmosphères dangereuses ;
- **Être construit en matériaux incombustibles ; avoir :**
 - ❖ deux ou plusieurs portes de sortie si la distance à parcourir pour atteindre une issue est supérieure à 4,5 m ou si la superficie de la pièce est supérieure à 15 m². Les portes de sortie doivent être situées de telle façon que la distance à parcourir pour atteindre une issue ne dépasse pas 23 m. De plus, elles doivent être équipées d'un dispositif d'ouverture anti panique et être montées sur charnières verticales avec ouverture vers l'extérieur.
 - ❖ des ouvertures munies d'écrans donnant sur l'extérieur et situées près du plafond. La surface cumulée de ces ouvertures doit être égale à au moins 0,2 p. cent de la surface du plancher. Des ouvertures similaires doivent être aménagées sur le mur opposé, près du plancher, de façon à obtenir une circulation d'air maximale.
 - ❖ des événements de dégagement en cas d'explosion, donnant sur l'extérieur et conçus suivant les règles de l'art comme par exemple, la norme NFPA 68, Venting of Deflagrations, ou la fiche 1-44, Damage Limiting Construction, de Factory Mutual. Les murs et la toiture résistants à la pression devraient être conçus de façon à résister sans s'écrouler à des pressions d'explosion égales à au moins cinq fois la pression de dégagement pour laquelle les événements sont prévus.
 - ❖ des systèmes de chauffage (si le bâtiment est chauffé) conformes à la Fiche technique n 5-03, Heating For Areas Containing Flammable or Explosive Gases, Vapours, Dusts or Fumes.

RESERVOIRS DE STOCKAGE

Les réservoirs de stockage situés à l'intérieur d'un bâtiment doivent être :

- Installés dans un endroit bien ventilé;
- Protégés par des extincteurs automatiques à eau (gicleurs).

Le bâtiment ou le local doit servir exclusivement au stockage de l'ammoniac anhydre et ne doit contenir aucun matériau combustible.

Le câblage et l'équipement électriques doivent satisfaire aux exigences stipulées dans le *Ontario Electrical Safety Code* pour les emplacements dangereux de la classe I, groupe D, conformément aux exigences relatives aux salles des machines définies dans la norme CSA B52, Code de réfrigération mécanique.

Les réservoirs de stockage extérieurs de plus de 9 m³ de capacité doivent être situés à au moins :

- 15 m du bâtiment, de la limite de propriété ou de la source d'eau potable (par exemple un puits ou une rivière) les plus proches ;
- 90 m de tout hôpital, école, ou lieu de réunion.

Les réservoirs de stockage doivent être à l'abri de toute source de chaleur de plus de 54°C.

Les réservoirs doivent être munis d'au moins une soupape de sécurité (à ressort ou l'équivalent) avec bouchon de protection non serré sur le tuyau de mise à l'air libre. Un moyen doit être prévu pour évacuer l'humidité qui pourrait s'accumuler dans les tuyaux de mise à l'air libre.

Il faut procéder périodiquement à un essai des soupapes de sécurité et à la vérification visuelle de l'ensemble du système, notamment l'état de la peinture, la mise à la terre, etc.

Les soupapes de sécurité doivent être munies d'un tuyau vertical de mise à l'air libre dépassant d'au moins 2,1 m le dessus du réservoir. Pour les réservoirs dont la capacité est supérieure ou égale à 9 m³ et qui ne comportent pas d'accès en partie supérieure, ce tuyau doit être à au moins 2,1 m au dessus du niveau du sol.

Les réservoirs non réfrigérés doivent avoir une pression de calcul d'au moins 1,7 MPa.

Stockage réfrigéré

- Les réservoirs réfrigérés doivent avoir une pression de calcul d'au moins 416 kPa.
- Chaque système réfrigéré doit être muni d'un compresseur de secours de capacité suffisante pour la réfrigération de la charge totale des réservoirs.
- Une source d'alimentation de secours doit être prévue, à moins que le gaz ammoniac puisse être éliminé sans danger lorsque le système de réfrigération ne fonctionne pas.
- Les systèmes sans surveillance humaine doivent comporter un système d'alarme automatique.

BOUTEILLES

Les bouteilles ne doivent pas être remplies à plus de 85 p. cent de la capacité nominale marquée sur la bouteille par le fabricant. Les bouteilles ne doivent jamais être remplies d'ammoniac liquide à des températures supérieures à 54 °C.

Les bouteilles doivent être à l'abri de chaleur excessive. Aucun matériau combustible ne doit se trouver dans l'endroit où elles sont entreposées.

Les bouteilles peuvent être raccordées à un collecteur pour le transvasement de l'ammoniac sous forme liquide ou gazeuse. Toutefois, si l'ammoniac est transvasé sous forme liquide, il faut prévoir un clapet de non-retour sur le tuyau de vidange de chacune des bouteilles. Chaque fois que possible, disposer les bouteilles raccordées à un collecteur de façon telle que l'ammoniac soit transvasé sous forme gazeuse.

Tout réchauffement pour augmenter le débit de vidange doit être réalisé au moyen d'eau chaude dont la température ne dépasse pas 43°C.

La quantité d'ammoniac anhydre à l'intérieur des zones principales de l'usine ou de l'installation doit être limitée à la quantité requise pour une journée, sans dépasser deux batteries de 10 bouteilles contenant chacune 72 kg d'ammoniac. Si une plus grande quantité est requise, les bouteilles doivent être entreposées à l'extérieur, dans un bâtiment non contigu, ou à l'intérieur mais dans un local isolé, c'est-à-dire dont toutes les ouvertures donnent sur l'extérieur du bâtiment.

3.5. CONCEPTION DE L'EQUIPEMENT DE TRAITEMENT

- Les procédés utilisant de l'ammoniac anhydre doivent être, de préférence, des systèmes entièrement encloués.
- Le règlement concernant les chaudières et appareils sous pression (R.R.O. 59/90) fixe les normes de sécurité relatives à la conception, la fabrication et la vérification des récipients sous pression. Les installations utilisant de l'ammoniac doivent être approuvées et enregistrées par le ministre de la Consommation et du Commerce.
- Les réservoirs, les tuyauteries et le matériel électrique doivent être reliés par continuité des masses et mis à la terre (voir la fiche technique n 10-0 relative à l'électricité statique).
- Le câblage et l'équipement doivent, dans certains cas, satisfaire aux exigences fixées dans le *Ontario Electrical Safety Code* pour les emplacements dangereux de la classe 1, groupe D.
- Les réservoirs, récipients, tuyauteries, raccords et autres pièces d'équipement utilisant de l'ammoniac doivent être en acier ou en fer industriel.
- La tuyauterie doit être de série 40, avec joints et raccords soudés, ou de série 80 avec joints filetés ou soudés et raccords soudés.
- Le soudage à haute-pressure doit être exécuté exclusivement par des soudeurs qualifiés.

ÉQUIPEMENT DE PROTECTION

Suivant les besoins, l'équipement suivant doit être disponible, facilement accessible et entretenu correctement :

Protection oculaire

1. Toute personne qui manipule de l'ammoniac ne doit pas porter de lentilles de contact et doit protéger ses yeux contre les éclaboussures en portant des lunettes étanches bien ajustées et à ventilation indirecte.
2. Protection des voies respiratoires
3. Pour les concentrations n'excédant pas 250 ppm : comme protection minimale, on peut utiliser un demi-masque respiratoire à cartouche chimique, avec cartouches anti-ammoniac, à condition d'utiliser aussi une protection oculaire.
4. Pour les concentrations de 250 ppm à 300 ppm : il faut utiliser un respirateur à masque complet et à cartouche chimique, avec cartouches anti-ammoniac.
5. *Pour l'entrée d'urgence prévue dans une atmosphère dont la concentration en ammoniac n'est pas connue ou présente un danger immédiat pour la vie ou la santé, c.-à-d. supérieure à 300 ppm* : appareil respiratoire autonome isolant avec masque complet et fonctionnant en mode de pression sur demande ou autre mode de pression positive.

Vêtements de protection

- ❖ Il faut toujours porter des gants de caoutchouc lorsqu'on manipule de l'ammoniac.
- ❖ En cas de déversement accidentel, la personne qui pénètre dans la zone où le déversement s'est produit doit être accompagnée d'une autre personne en renfort ou secours et les deux doivent porter une combinaison de protection étanche aux gaz, en plus du respirateur autonome avec masque complet à pression positive requis aux termes de l'alinéa 7.3.2 c) ci-dessus.

Douche d'urgence et douche oculaire automatique

Elles doivent comporter un moyen pour maintenir la température de l'eau à 21°C. Voir la norme ANSI Z358.1-1990 Emergency Eyewash and Shower Equipment.

Remarque:

L'utilisation d'équipement de protection ne doit jamais remplacer des pratiques de travail sécuritaires.

3.8. PROTECTION CONTRE L'INCENDIE

L'eau est le meilleur agent extincteur du fait que l'ammoniac anhydre est très soluble dans l'eau. Il est facile de maîtriser la propagation d'une fuite de gaz ammoniac au moyen d'eau pulvérisée. Des extincteurs d'incendie portatifs doivent être disponibles pour l'extinction des feux de moteurs électriques.

Pour le stockage en réservoirs de plus de 9 m³ de capacité, il faut prévoir au moins un robinet d'incendie armé avec tuyau de 6 cm (2 ½ po).

3.9. DOCUMENTS DE REFERENCE

Règlements et codes

Règlements relatifs au stockage de l'ammoniac anhydre, pris en application de la *Loi nationale sur les transports* et de la *Loi sur les chemins de fer*, Lois du Canada, 1978, Ch. 1146

Règlement concernant les chaudières et appareils sous pression (R.R.O. 59/90)

Règlement concernant les établissements industriels (R.R.O. 851/90)

Code de la réfrigération mécanique, CSA B52-92

Ontario Electrical Safety Code, 21^e édition

Code de prévention des incendies de l'Ontario (R.R.O. 454/90)

Norms, guides, etc.

Damage Limiting Construction, Factory Mutual Loss Prevention Data 1-44

Emergency Eyewash and Shower Equipment, ANSI Z358.1-1990

Guide for Venting of Deflagrations, NFPA 68, 1994

Standard for Industrial Furnaces Using a Special Processing Atmosphere, NFPA 86C, 1995

Mossman, A.L. et Braker, W., *Matheson Gas Data Book*, 6^e édition, 1980

NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, National Institute for Occupational Safety and Health, 1994

CHAPITRE 04

PROCEDE DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC

4.1. PRINCIPE ET CARACTERISTIQUES DU PROCEDE

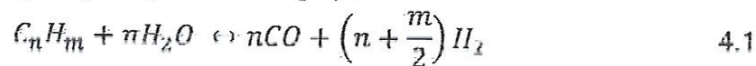
4.1.1. PRINCIPE :

Il consiste à faire réagir en présence d'un catalyseur, l'hydrogène et l'azote de l'air. La production d'hydrogène s'effectue principalement par reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau puis conversion par la vapeur d'eau du monoxyde de carbone produit.

L'hydrogène est purifié de tous les composés oxygénés qui l'accompagnent avant d'être introduit dans le réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac.

Les réactions principales mises en œuvre sont les suivantes :

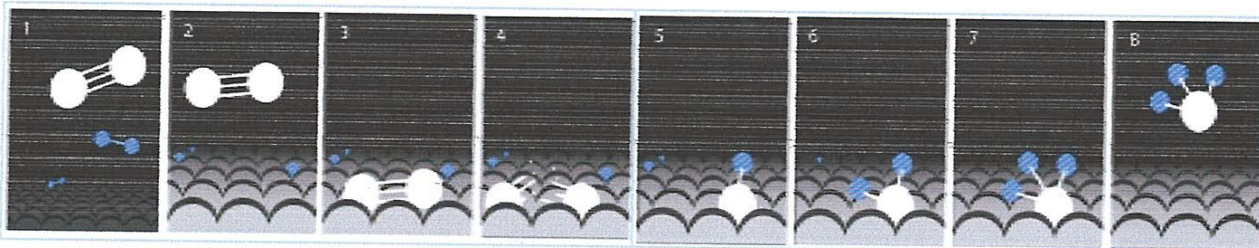
❖ Reformage de l'hydrogène (endothermique) :



❖ Conversion de l'oxyde de carbone :



❖ Synthèse (exothermique) de l'ammoniac :



Blanc = N₂, Bleu = H₂

Figure 4.1 Mécanisme de synthèse à la réaction catalytique.

4.1.2. CARACTERISTIQUES DU PROCEDE :

Sur le principe du reformage des hydrocarbures, divers procédés de production d'ammoniac relativement proches les uns des autres, se sont développés, mais les réactions mises en œuvre sont toujours les mêmes, la recherche de l'économie d'énergie est la caractéristique la plus remarquable des procédés modernes de fabrication d'ammoniac.

Certaines sociétés dont la réputation s'est répandue à travers le monde, associent leur nom à toute la ligne de fabrication : il s'agit souvent des sociétés d'ingénieries ou de fabrication de catalyseurs, les plus importantes sont :

- **I.C.I.** (Imperial chemical industrie) en Grande-Bretagne, elle produit de l'ammoniac et fabrique des catalyseurs.

- **KELLOGG** au Etats-Unis, c'est une société d'ingénieries qui a réalisé une grande partie des unités modernes existant dans le monde, en utilisant à l'origine le procédé d'ICI et notamment les installations de FERTIAL (Annaba et Arzew).
- **H.TOPSOE** au Danemark.
- **BROWN** et **ROOT BRAUN** au Etats-Unis.
- **UHDE** en Allemagne, société d'ingénierie.
- **KTI**, aux États-Unis et en Grande-Bretagne, société d'ingénierie.
- **TOYO** au Japon, société d'ingénierie ;

Certaines autres sociétés proposent des innovations ou un savoir-faire réputé pour certaines parties. Parmi les plus connues, citons :

- **Foster Wheeler** aux États-Unis pour les fours de reformage.
- **BASF** en Allemagne pour la décarbonatation MDEA.
- **Lurgi, Linde** en Allemagne pour la décarbonatation rectisol.
- **UOP** aux Etats-Unis pour la décarbonatation benfield et la purification sur tamis moléculaire PSA (pressure swing adsorption).
- **Norton** aux États-Unis pour la décarbonatation selexol.
- **Ammonia casale** en Italie, pour la synthèse de l'ammoniac.

4.2. MATIERES PREMIERES

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Environ 90% de la production d'ammoniac est actuellement obtenue à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour des raisons économiques : coût de la matière première, coût d'investissement.

Le gaz naturel a totalement supplanté le naphta comme matière première de l'industrie de l'ammoniac. Les fuels lourds, relativement abondants et peu coûteux sont utilisés, mais à moindre échelle, car leur mise en œuvre par des procédés d'oxydation partielle à l'oxygène conduit à des installations coûteuse et peu faciles à exploiter de même, la production à partir du charbon reste dérisoire et marginale.

4.3. CONSOMMATION DE LA MATIERE PREMIERE ET UTILITE

Une unité moderne de production d'ammoniac à partir du gaz naturel doit présenter certaines performances.

Pour une production d'une tonne d'ammoniac, la consommation en gaz naturel, en énergie et en eau ne doit pas dépasser les valeurs suivantes :

- Gaz de procédé 5140 tonne (T/h).
- Gaz de chauffage 1554 tonne (T/h).
- Energie électrique 16 kWh.
- Eau de refroidissement 210 Tonne à T=10°C.
- Eau déminéralisée d'appoint 1,2 Tonnes.

4.4. PRODUIT OBTENU

L'ammoniac est produit à l'état liquide anhydre, généralement à la température de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui permet son stockage dans des réservoirs à pression atmosphérique. La quantité standard généralement obtenue, contient :

- NH_3 : 99,5% en masse, minimum.
- H_2O : 0,5% en masse, maximum.
- Incondensable : 0,5% en volume.
- Huile : 5% ppm (5,1 en masse).

4.5. SECTEURS D'UTILISATION

L'ammoniac est largement utilisé dans divers secteurs, on les classe comme suit :

- **INDUSTRIE CHIMIQUE :**

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

- **LABORATOIRE ET ANALYSE :**

L'ammoniac est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôles de l'environnement, les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie. Aussi, 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.

- **ELECTRONIQUE :**

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

Environnement ; l'ammoniac est un fluide réfrigérant à la place de certains chlorofluorocarbures (fréons) pour certains réfrigérateurs- par exemple, en 1992, pour les jeux olympiques d'hiver d'Albertville, 45 tonnes de NH_3 circulent dans 80 km de canalisation pour réfrigérer la piste de bobsleigh de la plage en remplacement des CFC, le NH_3 est utilisé aussi pour l'aflatoxine (substance toxique) des sous-produits du pressage de l'huile d'arachide employée pour fabrication des tourteaux pour l'alimentation animale.

- **D'AUTRES SECTEURS :**

L'ammoniac est utilisé aussi dans l'industrie des aliments et des boissons, dans l'industrie des pâtes et papiers, comme agent de traitement pour la fabrication de cuir, dans l'industrie pour la production du produit pharmaceutique et cosmétique dans la fabrication de l'explosif, comme fluide frigorigène dans des systèmes à compression et absorption.

4.6. DESCRIPTION DU PROCÉDE

Le procédé de fabrication de l'ammoniac utilisé à FERTIAL est calculé pour la production de 1000 tonnes par jour d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming KELLOG à haute pression et dans l'ordre suivant (voir **figure 4.2**) :

- **PREPARATION DE MATIERES BRUTES D'ALIMENTATION :**
 - a- Compression et désulfuration du gaz naturel ;
 - b- Reforming primaire;
 - c- Reforming secondaire ;
 - d- Conversion de CO en CO₂ (*réaction de Shift*).
- **PURIFICATION DU GAZ DE SYNTHÈSE :**
 - a- Décarbonatation (*extraction du gaz carbonique*) ;
 - b- Méthanisation.
- **SYNTHÈSE D'AMMONIAC :**
 - a- Compression du gaz de synthèse purifié ;
 - b- Synthèse et réfrigération de l'ammoniac ;
 - c- Stockage.

Les schémas de circulation du procédé et les bilans matières donnent une idée générale indiquant, dans les grandes lignes, des circuits d'écoulement dans l'installation et fournissant les détails sur les conditions de fonctionnement et la composition des matières.

La description, faite plus haut, sur les objectifs du procédé a donné dans un ordre général, les paliers compris dans le procédé. Cette section décrira en détails la circulation relative au gros appareillage, à la tuyauterie et à l'instrumentation de l'installation.

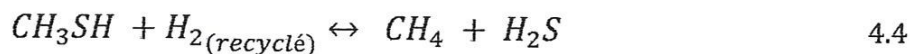
4.6.1. PREPARATION DE MATIERES BRUTES D'ALIMENTATION (SECTION DE REFORMING) :

A. COMPRESSION ET DESULFURATION DU GAZ NATUREL (102-J ET 102-D) :

Le gaz naturel arrivant avec une pression de 19 bars effectif et une température de 42°C maximum, est comprimé dans le compresseur **102-J** jusqu'à 41 bars effectif après avoir éliminé toute trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur **116-F**, voir **Figure 4.3**.

Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 399°C, puis envoyé au désulfureur **102-D** qui est constitué de 2 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'adsorbent du composé sulfureux, d'un volume de 9,9 m³:

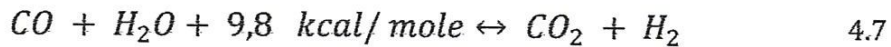
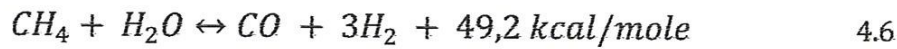


Dans cette section, la teneur du soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm.

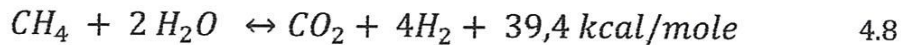
B. REFORMING PRIMAIRE (101-B) :

Le gaz désulfuré est mélangé avec la vapeur moyenne pression dans un rapport $V_e/GN= 3,1/1$. 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:

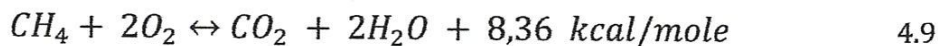


La réaction globale étant endothermique, 200 brûleurs sont prévus pour assurer l'apport d'énergie nécessaire à la réaction qui s'effectue à une température de 822°C, en utilisant comme carburant l'oxygène de l'air.

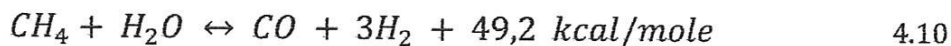
A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58% en CH_4) est collecté dans des collecteurs de sortie ensuite remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de 847°C, puis le gaz est envoyé dans le réacteur du reforming secondaire.

C. REFORMING SECONDAIRE (103-D) :

Le gaz entrant avec une température d'environ 822°C et contenant les 9,58% de CH_4 non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur **103-D**. L'air du procédé qui provient du compresseur **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, et permettent aux réactions de se produire en moyennant deux lits fixes de catalyseurs :

• Premier lit:

Ce lit est en Cr_2O_3/Al_2O_3 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.

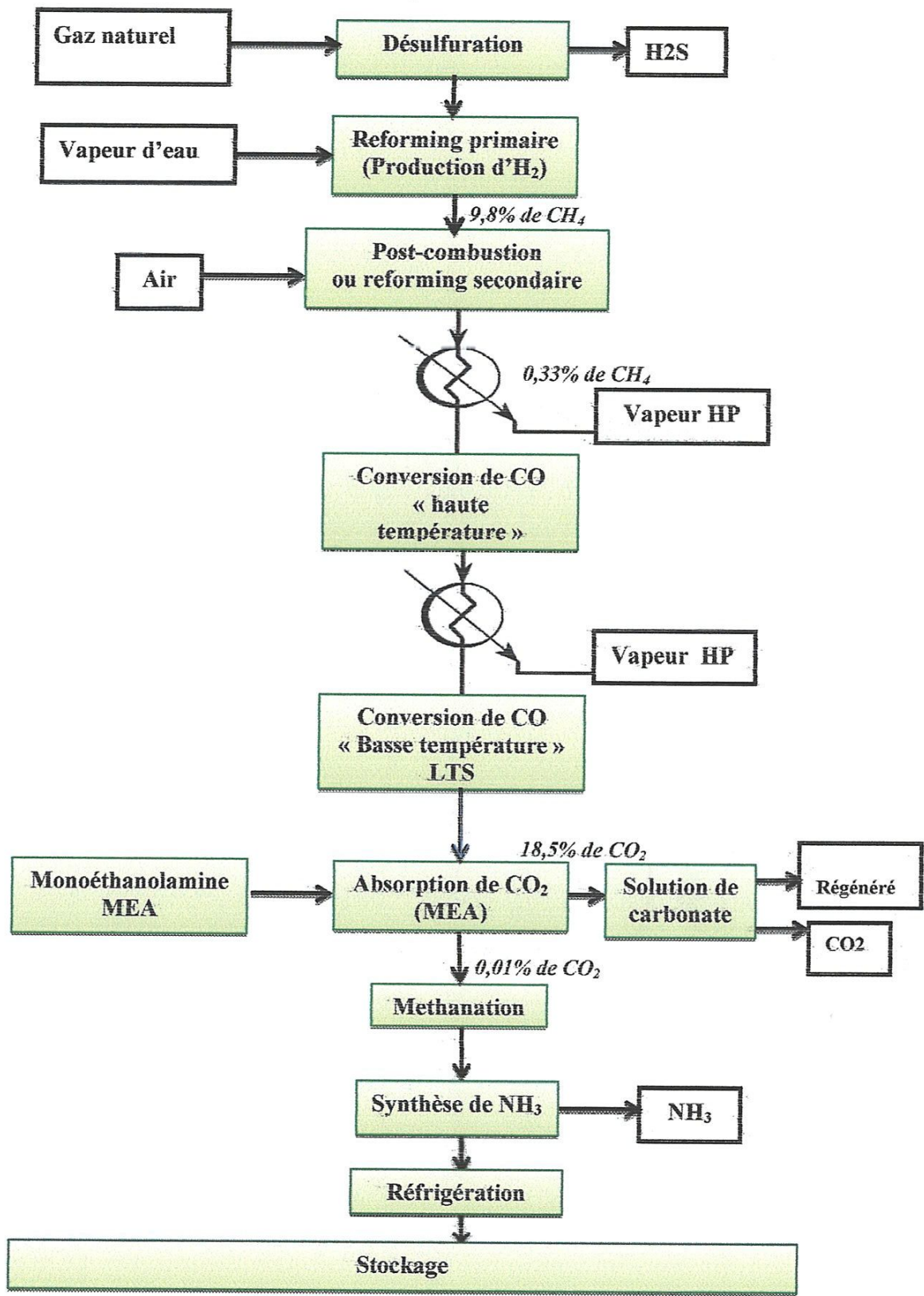


Figure 4.2 : schéma du procédé de production de l'ammoniac

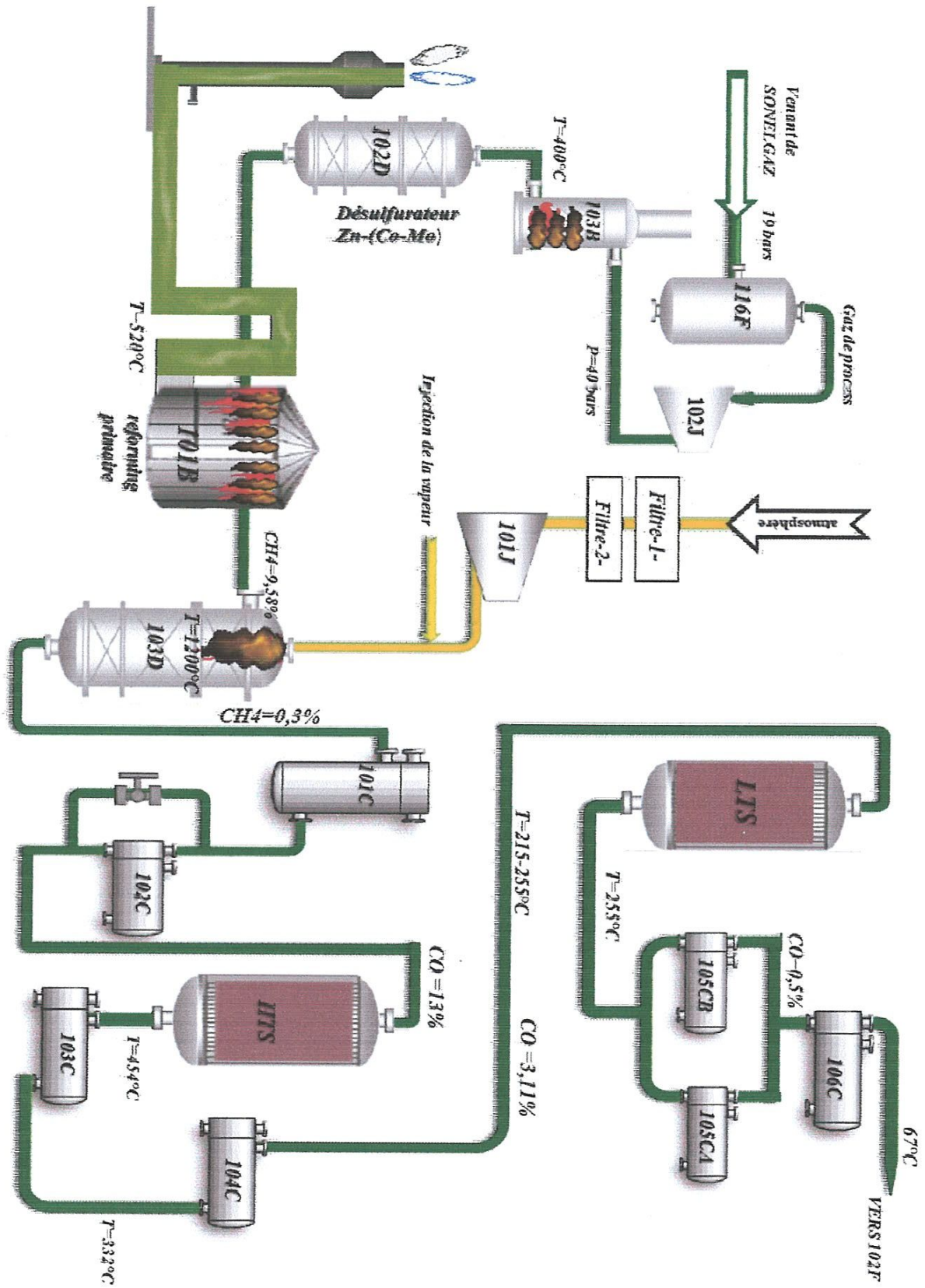


Figure 4.3 : section reforming

D. CONVERSION DE CO EN CO₂ (REACTION 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:

❖ **Première section HTS** : Conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% suivant la réaction :



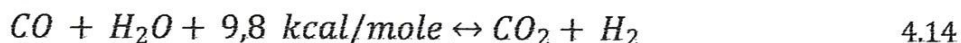
Le catalyseur utilisé est à base de Fe₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃ de 58,3 m³ de volume. Les produits de la réaction sortants avec une température de 431°C sont refroidis dans deux chaudières de récupération 103-C et 104-C jusqu'à 242°C et introduits dans la section LTS.

❖ **Deuxième section LTS** : Dans cette section, la teneur en CO est réduite de 3,11% à 0,5% en utilisant deux lits de catalyseurs :

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



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



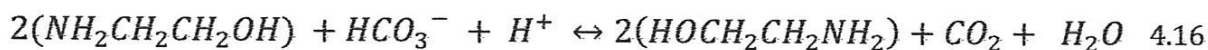
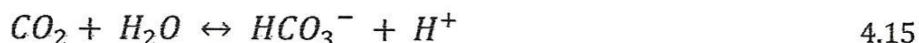
L'effluent sortant avec une température de 254°C et une pression de 27,3 bars effectif est refroidi jusqu'à 177°C par les condensats provenant du séparateur 102-F, ensuite jusqu'à 63 °C dans les rebouilleurs 105-CA et 105-CB par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section décarbonatation.

4.6.2. PURIFICATION DU GAZ DE SYNTHÈSE (SECTION DE DECARBONATATION) :

Dans cette partie de l'unité, le gaz de synthèse brut venant de 102-F à 27 bars et à 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle d'oxyde de carbone et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur, voir **Figure 4.4**.

A. DECARBONATATION (EXTRACTION DU GAZ CARBONIQUE) (101-E) :

La décarbonatation a pour but de réduire la teneur de CO₂ de 18,5% à 0,01% dans l'absorbeur 101-E en utilisant le MEA (Monoéthanolamine) à 20% en poids. Le gaz riche en CO₂ entre par le bas de la colonne garnis de 20 plateaux perforés où va s'effectuer l'absorption à contre-courant par les réactions suivantes :



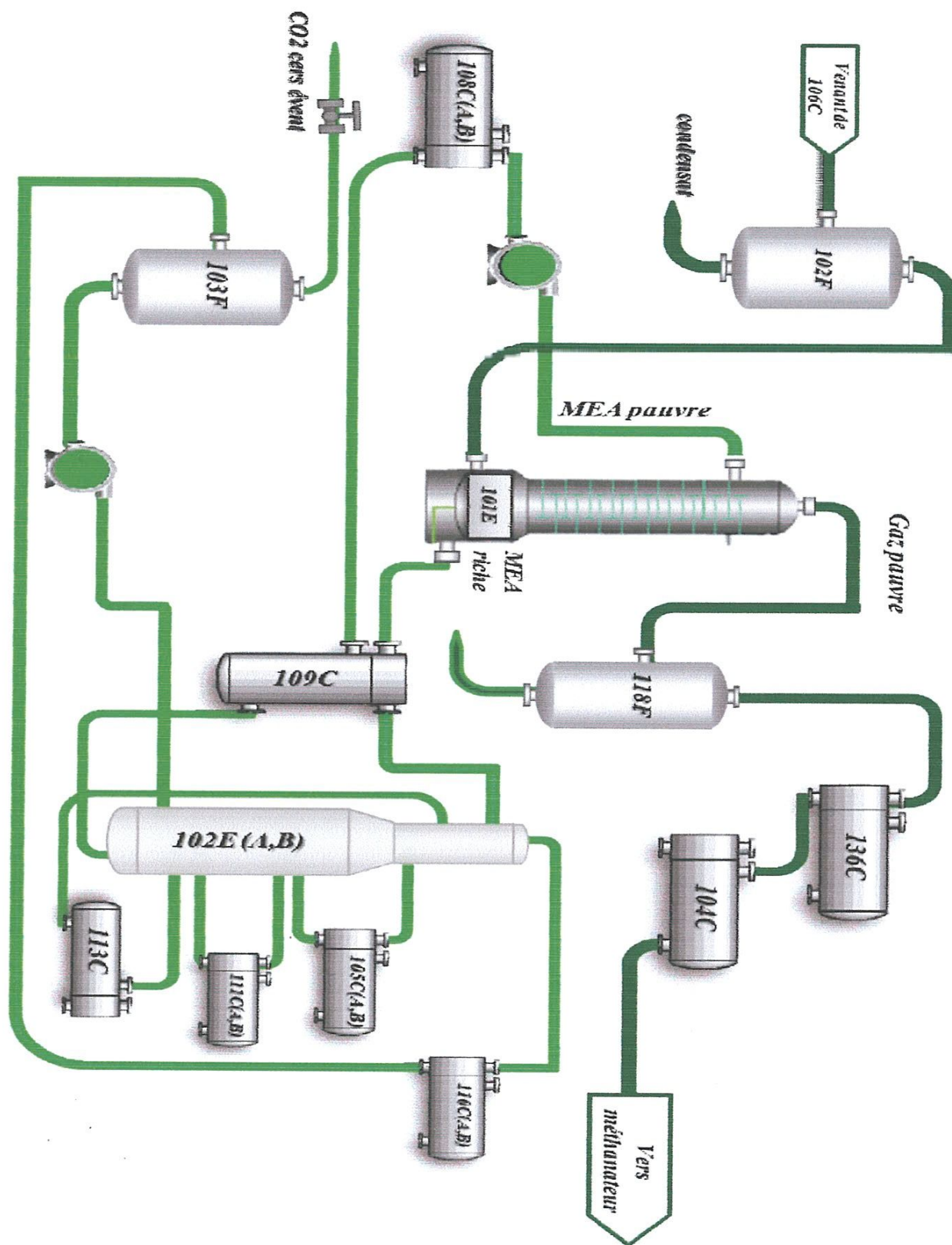


Figure 4.4 : la section de décarbonatation

Le gaz ainsi appauvri en CO₂ sort par le haut de la colonne **101-E** et entre dans la section méthanisation après passage à travers le séparateur **118-F**.

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

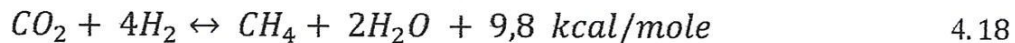
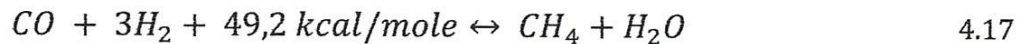
Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête **110-CA** et **110-CB**, de deux rebouilleurs (**105-CA**, **111-CA**) pour le stripper **102-EA** et (**105-CB** et **111-CB**) pour le stripper **102-EB**, et d'un vaporisateur de MEA **113-C**.

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 évacué à l'atmosphère.

B. METHANISATION (106-D) :

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

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



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de Nickel NiO/Al₂O₃, le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3/1 et environ 1,34% de gaz inerte composé de CH₄, Ar et He.

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

4.6.3. SYNTHÈSE D'AMMONIAC (SECTION DE SYNTHÈSE) :

A. 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 **103-J** à 24,6 bars et 38°C où il est comprimé jusqu'à 63 bars et 187°C.

La chaleur créée par la compression est éliminée en faisant passer le gaz comprimé dans les échangeurs **136-C**, par la charge du méthanateur, dans le réfrigérant intermédiaire **116-C**, ensuite 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 refoulés 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.

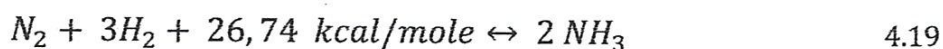
Le mélange des deux courants qui donne une température de -6°C est soumis à un dernier refroidissement à -23°C dans l'échangeur **119-C**, par échange avec l'ammoniac à -33°C.

B. SYNTHÈSE ET REFRIGÉRATION 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 une pression de 148 bars effectif 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, 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**, voir **Figure 4.5**.

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 davantage jusqu'à -33,3°C avant d'être acheminé vers le bac de stockage **T- 101**.

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur **112-F** sont comprimées dans le compresseur **105-J** ensuite condensées dans le condenseur **127-C** et accumulées dans le ballon **109-F** où les gaz

inertes sont enlevés après passage à travers l'échangeur **126-C**, ensuite le NH_3 liquide du fond de **109-F** est détendu dans le ballon de flash **110-F** jusqu'à 5,9 bars effectif et $13,3^\circ\text{C}$.

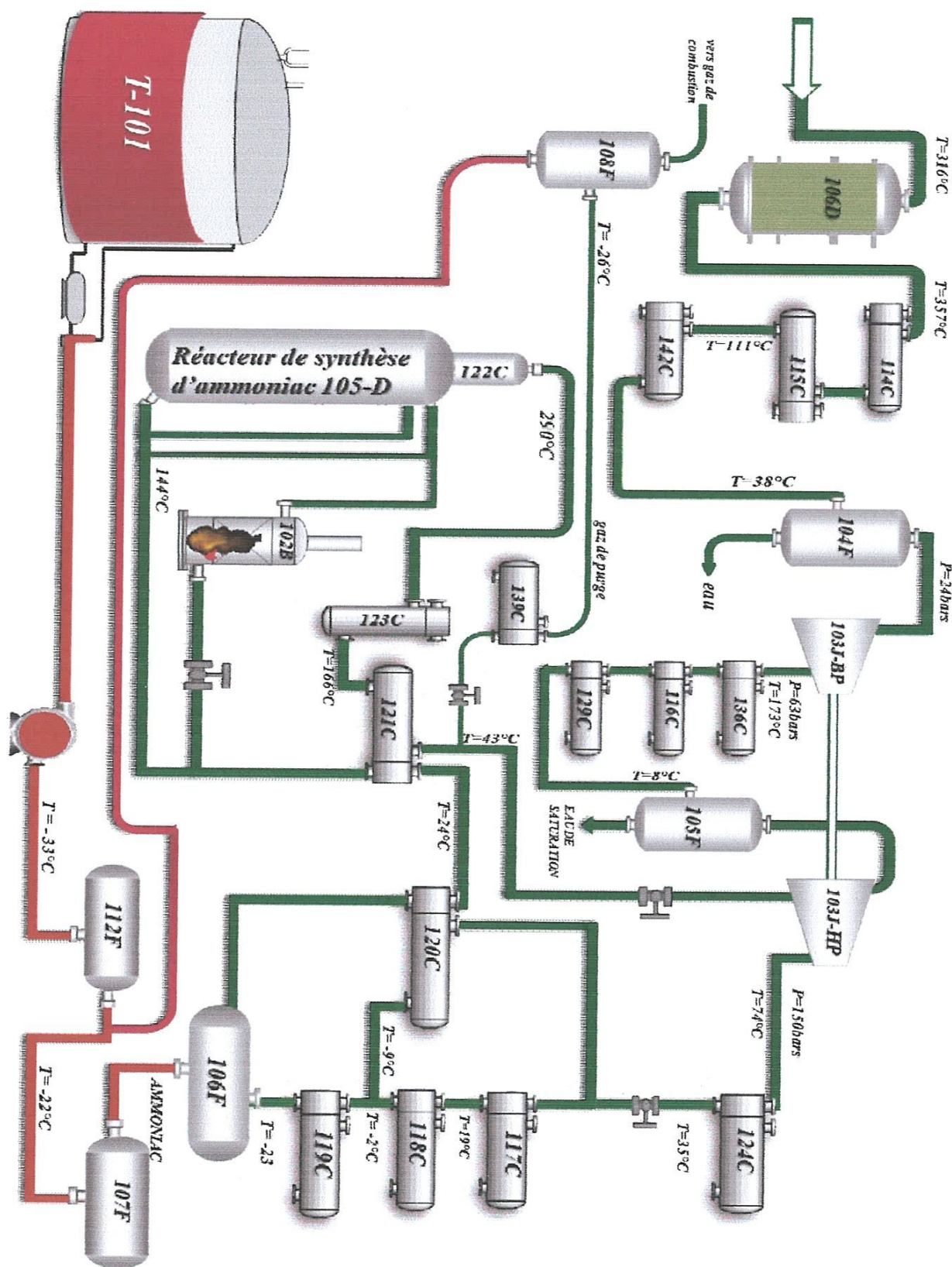


Figure 4.5 : la section de synthèse

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

Les vapeurs produites dans **117-C** retournent au ballon **111-F** avec la charge liquide du ballon **110-F** où elles seront détendues jusqu'à 2,2 bars effectifs et $-7,2^{\circ}\text{C}$.

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 bars effectif et $-33,3^{\circ}\text{C}$ dans le ballon **112-F** avant d'être pompée vers le bac de stockage **T- 101**, voire **Figure 4.6**.

C.STOCKAGE DE L'AMMONIAC:

L'ammoniac liquide arrivant de la section réfrigération avec une température de $-33,3^{\circ}\text{C}$ et une pression 0 bar effectif alimente le bac de stockage par sa partie supérieure sous forme de pluie.

Pour liquéfier une partie des vapeurs dégagées, la partie non liquéfiée est comprimée dans le premier étage des compresseurs **101-A**, **101-B** et **101-C** jusqu'à 3,15 bars effectif ensuite refroidie jusqu'à -2°C dans le ballon d'aspiration **101-V** par contact avec le NH_3 liquide.

Les gaz sortants de **101-V** sont comprimés dans le deuxième étage des compresseurs **101-A**, **101-B** et **101-C** puis condensés par l'eau de mer dans les condenseurs **103-A** et **103-B**, ensuite dirigés vers le réservoir de recette du NH_3 **102-V** à 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 .

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

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

- Capacité de stockage : 20 000 tonnes
- Diamètre : 52 220 mm
- Hauteur : 7220 mm
- Hauteur de remplissage : 4540 mm

La pression à l'intérieur du bac de stockage ne doit pas dépasser 70 mbars.

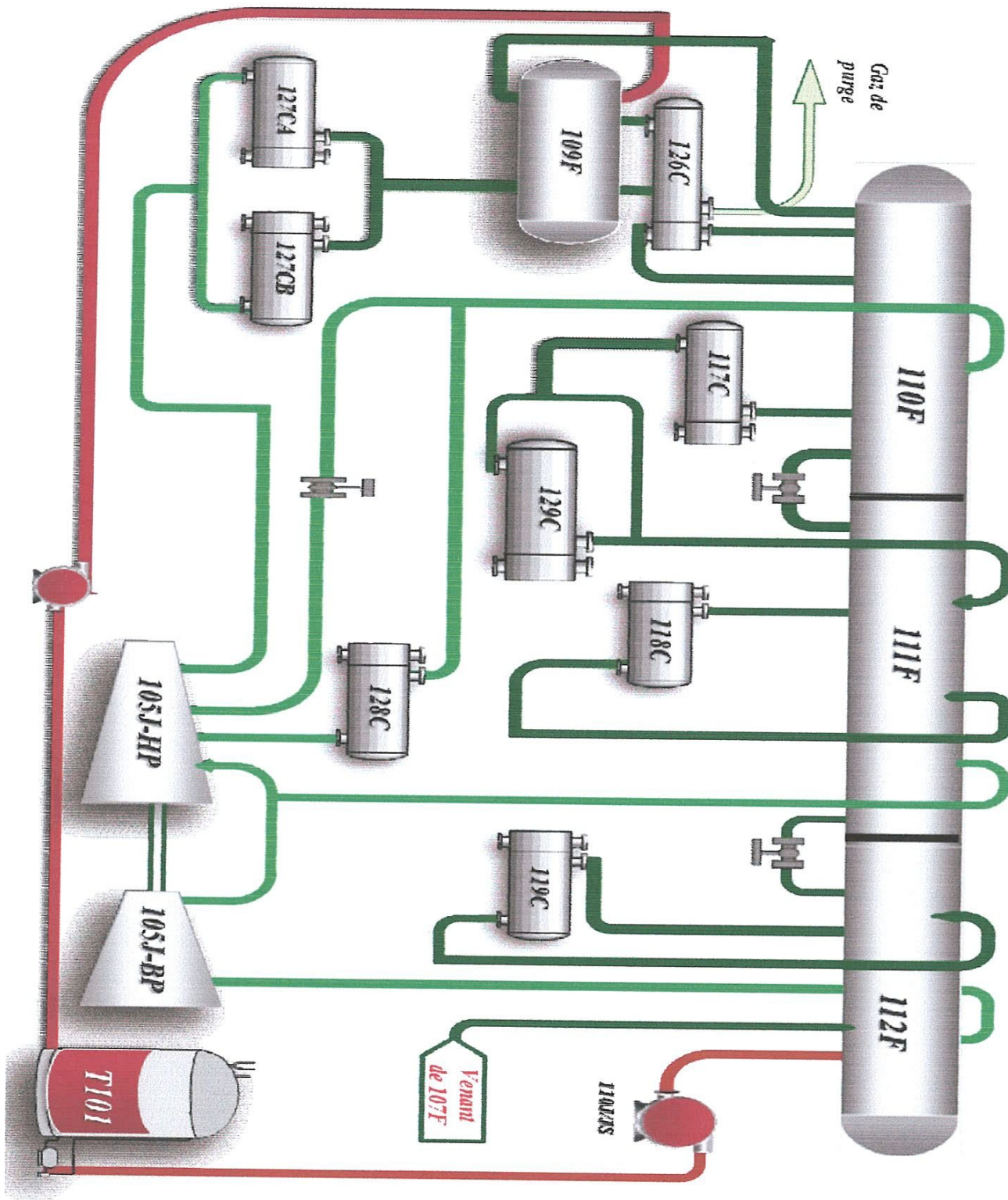


Figure 4.6 : la boucle de réfrigération

CHAPITRE 05

MODELISATION DU REACTEUR DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC (FERTIAL-ANNABA)

5.1. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre on va modéliser le réacteur 105D de l'unité FERTIAL-ANNABA qui est un réacteur à lit fixe adiabatique à partir des corrélations établies pour les pertes de charge, les transferts thermiques et les transformations chimiques, les modèles cinétiques et thermodynamiques.

Mon travail de simulation passe par trois étapes essentielles :

- Tout d'abord, le système de modélisation de réacteur est présenté avec le détail des équations et des modèles pour les propriétés physiques et chimiques.
- Ensuite, le modèle est appliqué à l'étude design afin de vérifier sa validité.
- Après la vérification de la validité du modèle on l'utilisera pour vérifier les résultats de la simulation d'une journée type avec les données réelles.

5.2. DESCRIPTION PHYSIQUE ET PARTICULARITES DU CONVERTISSEUR D'AMMONIAC (105-D) FERTIAL-ANNABA

Le procédé de fabrication de l'ammoniac qui existe dans l'unité de NH_3 à FERTIAL est un procédé américain "KELLOGG". Le réacteur de synthèse est schématisé sur la **Figure 5.1**.

Le réacteur de synthèse comprend une enveloppe sous pression qui contient un catalyseur et un échangeur. La partie catalyseur est de forme cylindrique et se situe à l'intérieur de l'enveloppe, laissant ainsi un espace annulaire entre les deux.

Elle comprend quatre lits, chacun d'eux repose sur un support - écran de façon à maintenir tout le catalyseur. L'injection de charge froide est prévue dans les espaces entre les lits de catalyseur.

Le lit supérieur contient le volume le plus faible de catalyseur pour limiter la montée de température avant le premier point d'injection de gaz de trempé. Etant donné que le gradient de température est moins accentué dans les lits successifs, la taille des lits est graduée, le lit le plus profond se trouvant en bas. Au-dessus du lit supérieur est prévu un échangeur dans lequel la charge du réacteur est réchauffée avec l'effluent du dernier lit de catalyseur.

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

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

5.2.1. DIMENSION DU CONVERTISSEUR 105-D :

Les dimensions du réacteur, du catalyseur, échangeur, et lit catalytique sont résumées dans les **tableaux 5.1** :

a) échangeur :

Tableau 5.1(a): dimension et condition opératoire de l'échangeur 122C

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

b) Réacteur :

Tableau 5.1(b): les dimensions du convertisseur 105-D

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

c) Les lits catalytiques :

Tableau 5.1(c): hauteurs et volumes des lits catalytiques

	<i>Hauteur en mm</i>	<i>Distribution du catalyseur en m³</i>
1 ^{er} lit	1 651	9,16
2 ^{ème} lit	2 057	11,94
3 ^{ème} lit	2 947	17,85
4 ^{ème} lit	3 759	25,25

d) **Le catalyseur :**

Type de catalyseur : le catalyseur C73 est l'Oxyde de fer ; magnétite (Fe_2O_4).

Tableau 5.1(d) : caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur

Caractéristiques physiques		
Type	C73-1-01	C73-2-01
Forme	Granules	Granules
Dimensions, mm	6 - 12	6 - 12
Densité, Kg/m^3	2700 ± 150	2700 ± 150
Analyse chimique, pourcent poids		
FeO	30 - 37	30 - 37
Fe_2O_3	65 - 58	65 - 58
Fe libre	< 0,5	< 0,5
Fe total	67 - 69	67 - 69
Al_2O_3	2,0 - 3,0	3,0 - 4,0
K_2O	0,5 - 0,8	0,7 - 0,9
CuO	0,7 - 1,2	1,0 - 1,3
SiO_2	< 0,4	< 0,4
P	< 0,015	< 0,015
S	< 0,001	< 0,001
Cl	< 0,002	< 0,002
$\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$	0,45 - 0,65	0,45 - 0,65

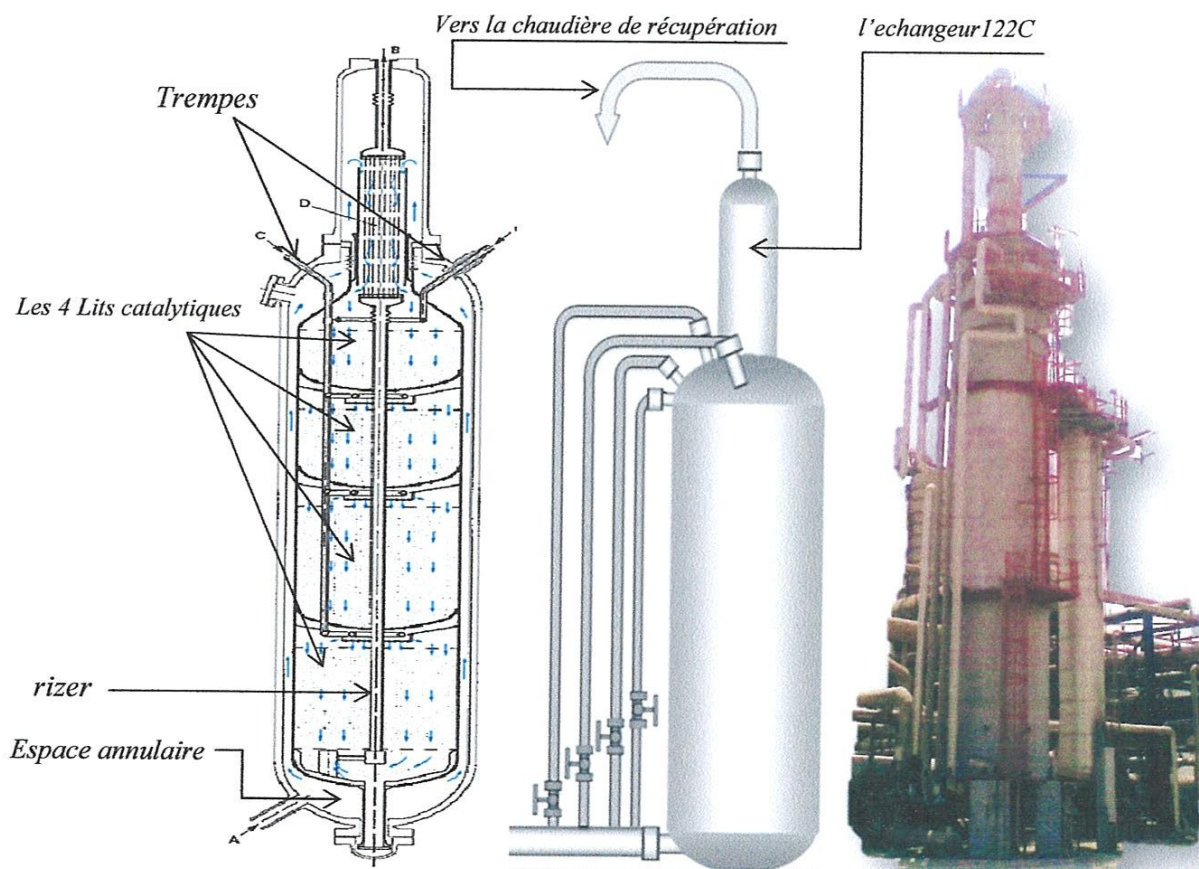


Figure 5.1: réacteur de synthèse de l'ammoniac au niveau d'unité d'ammoniac -FERTIAL-Annaba

5.2.2. PARTICULARITES ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU REACTEUR 105-D

Le réacteur de synthèse à trempe comprend quatre lits de catalyseurs, ses particularités sont présentées au-dessous:

- 1) Un espace annulaire entre le panier à catalyseurs et l'enveloppe sous pression, refroidi par le gaz de synthèse froid.
- 2) Un échangeurs ,dont lequel la charge du réacteur est préchauffé par le gaz de sortie ,est prévu au-dessus du réacteur plutôt que comme partie intégrale du panier à catalyseur comme dans les anciennes unités, cette disposition simplifie donc les parties internes du réacteur.
- 3) En vue d'obtenir un rendement maximal, le catalyseur est divisé en plusieurs lits reposant sur des grilles –écran.
- 4) Etant donné que le gradient de température diminue d'un lit au suivant, les dimensions des lits sont graduées, les plus grands étant situé en bas. De plus, le volume de chacun des lits catalytiques a été optimisé en fonction de la conversion et le débit du gaz de trempe.
- 5) Une souplesse maximale est prévue pour l'injection du gaz de trempe entre deux lits de catalyseurs.
- 6) La conception du réacteur permet de varier largement le rapport charge/gaz de trempe, et de ce fait assure une souplesse maximale dans la régulation de la température des différents lits. Cette caractéristique offre donc une grande souplesse d'exploitation lorsque le catalyseur reste en service pendant une longue période et qu'il est nécessaire de transférer une partie de la réaction de synthèse du NH_3 à des lits de catalyseur inférieurs.
- 7) L'effluent du réacteur, dont la température se trouve ainsi augmentée, est utilisé pour le réchauffage d'eau d'alimentation de chaudière de haute pression.

De cette façon la récupération de la chaleur de réaction de synthèse est maximale

5.3. LA MODELISATION :

5.3.1. MODELISATION DU REACTEUR A LIT FIXE

La classification la plus acceptée des modèles du réacteur à lit fixe adiabatique a été proposée par Froment. Elle regroupe les modèles en deux grandes catégories que sont les modèles hétérogènes et les modèles pseudo-homogènes. Ces derniers ne tiennent pas compte explicitement de la présence du catalyseur alors que les modèles hétérogènes donnent lieu à des équations de conservation différentes pour le fluide et pour le catalyseur solide. Dans chaque catégorie, les modèles sont classés par ordre de complexité croissante, voire **Tableau 5.2:**

Tableau 5.2: classification des modèles du réacteur à lit fixe

<i>modèles pseudo-homogènes</i> ($T = T_S$, $C = C_S$)	<i>Modèles hétérogènes</i> ($T \neq T_S$, $C \neq C_S$)
PH1=modèle idéal de base	HT1=modèle à gradient externe HT1=PH1+résistance externe
PH2=modèles idéal +dispersion axial PH2=PH1+dispersion axial	HT2=modèle à gradient interne et externe HT2=HT1+résistance interne
Modèle aux gradients radiaux	HT3=modèles à gradient radial HT3=HT2+gradients radiaux

5.3.2. CRITERE DE CHOIX DU MODELE

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

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

5.3.3. APPLICATION AU REACTEUR DE SYNTHESE D'AMMONIAC (LIT FIXE ADIABATIQUE)

HYPOTHESES

- 1) Dans ce travail on utilise le modèle pseudo- homogène PH2 ; un modèle idéal plus dispersion axial dont on suppose que la variation de concentration et de la température se produit dans la direction axial seulement. Le mécanisme du transport seul qui opère dans cette direction est considéré pour être du type écoulement piston. Les équations de la conservation sont écrites pour un régime permanent.
- 2) Pour calculer la masse volumique du mélange réactionnelle à chaque hauteur z on applique la loi des gaz parfaits.

- 3) Dans cette étude on suppose que la viscosité est constante tout le long du réacteur et sa valeur, en utilisant comme données : température, pression et composition du mélange gazeux juste à l'entrée du premier lit.
- 4) Les variations de température des trempes pendant le passage à travers les lits catalytiques sont négligeables.
- 5) On néglige l'effet de refroidissement du gaz à travers l'enveloppe du réacteur

Le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion de matière axial négligeable), à la manière d'un piston dans toute section droite normale à l'écoulement, elles ne dépendent que d'un seul paramètre d'espace, mesuré parallèlement au sens de l'écoulement.

5.4. L'EQUATION DE CONSERVATION DE MASSE

5.4.1. BILAN MATIERE

Le dimensionnement d'un réacteur à lit fixe se fait de la même manière que celui d'un réacteur monophasique, en établissant les bilans massiques et enthalpiques sur un volume élémentaire de lit. En examinant une situation stationnaire telle que représentée dans la **figure 5.2** :

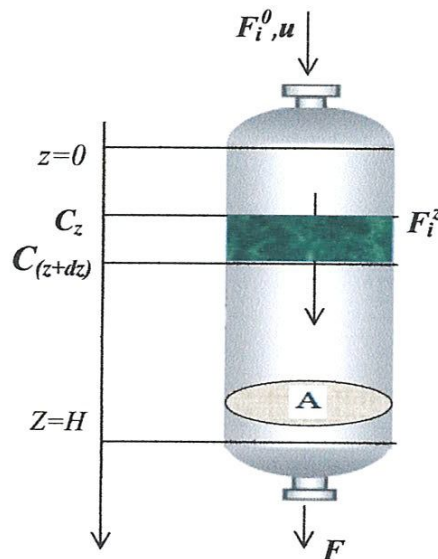


Figure 5.2. : Réacteur catalytique à lit fixe : bilan matière sur une tranche d'épaisseur « dz » du lit catalytique

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

$$\text{l'accumulation} = \text{Le flux entré} - \text{le flux sorti} + \text{la production}$$

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

$$AuC(z) - AuC(z+\Delta z) + (r_{NH_3}) \eta A\Delta z = 0$$

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

C : la concentration

A : la section de passage de gaz de synthèse

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

η : l'efficacité du catalyseur.

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

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

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

Cette équation peut être réécrite comme plus haut basée sur le débit molaire de l'ammoniac montré par z :

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

5.1

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

5.4.2. BILAN MATIERE SUR LES POINTS DES TREMPES :

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

Avec :

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

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

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

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

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

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

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

F° : Le débit molaire initial total après la trempe.

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

A l'entrée du premier lit catalytique par exemple :

$$F_i^\circ = F_i + F_{ij}$$

5.2

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

$$F_{ij} = F_j \times x_i^0 \tag{5.3}$$

$j = 0$, Pour le by pass

F_j : Le débit molaire de la quenche numéro j , ($j=0 ; 1 ; 2 ; 3$)
voir *Tableau 5.3*.et *Tableau 5.4*.

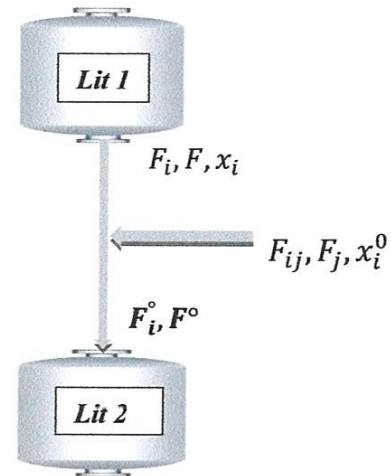
x_i^0 : La fraction molaire du constituant i dans la quenche ou dans l'alimentation principale, voir tableau 2.

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

$$F_i = F \times x_i \tag{5.4}$$

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

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



La vanne de by pass

La vanne de 1^{ère} trempe

La vanne de la 2^{ème} trempe

La conduite d'alimentation
Principale



la vanne de 3^{èmes} trempe

Figure 5.3 : les vannes et les conduites des quenches

❖ **calcul de A :**

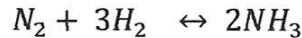
A =la section à l'intérieur du réacteur – la section du rizer

$$A = \frac{\pi D_i^2 - \pi D_{rizer}^2}{4} \tag{5.5}$$

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

5.4.3. LE MODELE CINETIQUE :

Le modèle choisi est celui de Froment et al, qui ont établi un modèle basé sur la conversion du gaz de synthèse sur un catalyseur à base de l'oxyde de fer (Fe_2O_4), on considère l'hydrogénation de l'azote pour l'obtention de l'ammoniac suivant la réaction :



a). La vitesse de réaction

La réaction spontanée entre l'hydrogène et l'azote pour former de l'ammoniac étant lente, dans toutes les conditions de température et de pression, il serait impossible d'obtenir des taux de conversion satisfaisants, même loin des conditions d'équilibre étudiées précédemment. Un catalyseur à base de fer est, par conséquent, indispensable. Les nombreuses études menées sur le mécanisme moléculaire de la réaction catalytique ont permis de le clarifier et de le quantifier. Il s'agit en effet d'une adsorption chimique dissociative de l'azote sur les sites actifs, qui permet d'initier une réaction en chaîne aboutissant à la formation de l'ammoniac. La surface catalytique est de type hétérogène ; l'isotherme d'adsorption utilisée est celui de Temkin.

Pour calculer la vitesse de la réaction, l'équation de TEMKIN-PYZHEV modifiée offerte par DYSON et SIMON en 1968 a été utilisée :

$$r_{\text{NH}_3} = 2k \left[K_a^2 a_{\text{N}_2} \left(\frac{a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - \left(\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \quad 5.6$$

r_{NH_3} : La vitesse de la réaction en ($\text{Kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

α : Constante qui amène une valeur de 0 à 1 dans la littérature. On prend $\alpha = 0,47$.

k : La constante de vitesse pour la réaction inverse dans : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$

K_a : La constante d'équilibre de la réaction

a_i : L'activité du constituant i .

L'activité d'un constituant i dans un mélange en solution est définie comme :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad 5.7$$

Avec f_i^0 : la fugacité de référence, si la fugacité de référence considéré 1 atm l'expression de l'activité donnée par « SANDALE » sous la forme :

$$a_i = \frac{f_i}{1} = x_i^z \phi_i P \quad 5.8$$

Dans cette équation

ϕ_i : est le coefficient d'activité.

P : La pression totale.

x_i^z : Fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel à la hauteur z du lit catalytique.

L'état de référence est, sauf indication contraire, le corps pur à la pression et à la température du mélange, et dans le même état physique que le mélange.

Au-dessous les équations représentant les coefficients de la fugacité d'hydrogène, d'azote et de gaz ammoniacal :

$$\phi_{H_2} = \exp \left[P e^{(-3,8402 T^{0,125} + 0,541)} - P^2 e^{(-0,1263 T^{0,5} - 15,98)} + 300 (e^{(-0,011907 T - 5,941)}) (e^{(\frac{P}{300})} - 1) \right] \quad 5.9$$

$$\phi_{N_2} = 0,93431737 + 0,2028538 \times 10^{-3} T + 0,295896 \times 10^{-3} P - 0,270727 \times 10^{-6} T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6} P^2 \quad 5.10$$

$$\phi_{NH_3} = 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2} T - 0,4487672 \times 10^{-3} P - 0,1142945 \times 10^{-5} T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6} P^2 \quad 5.11$$

La constante de vitesse de la réaction inverse obéit à la loi d'Arrhenius et est donnée par la formule suivante [2]:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad 5.12$$

k_0 : Le facteur de fréquence égal à : $1,7698 \times 10^{15} \text{ (Kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$

$$k_0 = 4,9161 \times 10^{14} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

E : L'énergie d'activation en présence de catalyseur à base de fer (Fe_2O_4) ; qui varie avec la température, sa valeur moyenne est : 41032 kcal/kmol .

T : la température en $^\circ\text{K}$

R : la constante des gaz parfaits.

b). Calcul du facteur d'efficacité

Pour calculer un réacteur catalytique à l'échelle industrielle en utilisant une cinétique établie au laboratoire sur une poudre fine du même type de catalyseur, il est nécessaire d'introduire des corrections à cette cinétique pour tenir compte des phénomènes de diffusion et les effets de température et de densité à l'intérieur du catalyseur et la différence entre ces paramètres avec ceux

de la surface du catalyseur. Pour quantifier ces phénomènes, le facteur d'efficacité est calculé point par point le long du réacteur et ceci après intégration des équations de conservation de matière et de conservation de l'énergie.

Un facteur de l'effet appelé η a été défini. La forme générale de l'équation qui définit ce facteur de l'effet a été donnée plus haut par la formule de « DYSON et SIMON » :

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 x_3 + b_3 T^2 + b_4 x_3^2 + b_5 T^3 + b_6 x_3^3 \quad 5.13$$

T en ($^{\circ}K$)

L'équation sus-citée dépend de T et du pourcentage de conversion de l'azote x_3 . Les coefficients de cette équation pour trois pressions différentes ont été représentés dans le **Tableau 5.3**.

Tableau 5.3 : les coefficients en fonction de la pression

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

La pression à laquelle on travaille est comprise entre 140 et 150 bar, donc on peut prendre les coefficients qui correspondent à 150 bar.

5.4.4. DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES DIFFERENTS CONSTITUANTS :

L'ammoniac produit (F_1^z) dans l'élément différentiel $dV=Adz$ du lit catalytique est donné par l'intégration numérique de l'équation différentielle (5.1).

Les débits molaires des autres constituants dans chaque hauteur du lit catalytique sont calculés par les relations présentées dans le **tableau 5.4**.

Tableau 5.4: les débits molaires des constituants dans chaque point du lit catalytique

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

X : le taux de conversion de l'ammoniac.

$$X = \frac{F_1^Z}{2 \times F_1^0} - \frac{1}{2} \quad 5.14$$

On met $F_4^Z = F_4^0 = F_{CH_4}^0 + F_{He}^0 + F_{Ar}^0 \quad 5.15$

F_4^Z : Le débit molaire de l'inerte à chaque hauteur de lit (constant à travers tout le lit catalytique)

F_1^0, F_1^Z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur du lit pour l'ammoniac.

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

F_3^0, F_3^Z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur du lit pour l'azote.

F_4^0, F_4^Z : Le débit molaire initial et à chaque hauteur du lit pour les inertes.

$$F^Z = \sum_{i=1}^4 F_i^Z \quad 5.16$$

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

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

On met $x_{He}^Z + x_{CH_4}^Z + x_{Ar}^Z = x_4^Z \quad 5.17$

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

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

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

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

- *La fraction molaire de chaque constituant :*

$$\begin{cases} x_1^Z = F_1^Z / F^Z \\ x_2^Z = F_2^Z / F^Z \\ x_3^Z = F_3^Z / F^Z \\ x_4^Z = F_4^Z / F^Z \end{cases} \quad 5.18$$

5.5. L'EQUATION DE CONSERVATION DE L'ENERGIE

5.5.1. BILAN ENERGETIQUE

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Les termes d'échange sont nuls : $Q = 0$. Il en résulte que la chaleur absorbée ou dégagée par les réactions est prise ou cédée au milieu réactionnel lui-même, qui se refroidit ou s'échauffe proportionnellement à l'avancement des réactions.

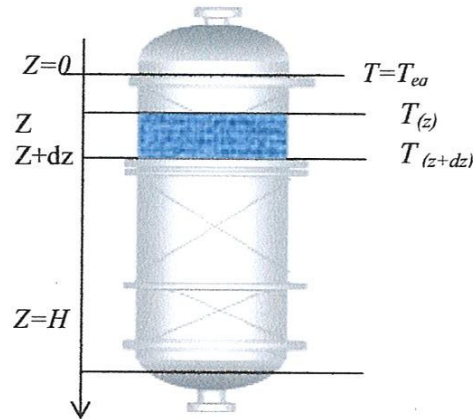


Figure 5.4 : Réacteur catalytique à lit fixe : bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique

L'accumulation = Énergie de l'Entrée - l'énergie sortiee + Énergie de la réaction

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

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

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

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

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

5.19.

5.5.2. MODELE THERMODYNAMIQUE :

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

a) L'enthalpie de la réaction :

L'équation de KAZARNOVSKI applicable à l'échelle industrielle qui tient compte de la variation de pression et de température, pour un rapport molaire $H_2/N_2 \approx 3$.

$$\Delta H_r = 2,326(-23840,57 + (P - 300)\{1,08 + (P - 300)[0,01305 + (P - 300)(0,83502 \times 10^{-5} + (P - 300) \times 0,65934 \times 10^{-7}]\}) + 4,5(1391 - 1,8 \times T)) \left(\frac{kJ}{k \text{ mol}}\right) \text{ de } \text{NH}_3 \text{ formé} \quad 5.20.$$

Avec : T en °K, P en bar.

b) la constante d'équilibre

En 1930, GILLESPIE et BEATTIE ont développé l'équation suivante pour calculer la constante d'équilibre K_a :

$$K_a = \exp \left(-2,691122 \log T - 5,519256 \times 10^{-5} T + 1,848863 \times 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899 \right) \quad 5.21$$

c) le rapport d'équilibre

Un paramètre qui quantifie la réversibilité de la réaction est défini par la formule suivante :

$$rap_{eq} = \frac{(\prod_{i=1}^3 f_i^{\delta_i})}{K_a} \quad 5.22$$

rap_{eq} : Le rapport d'équilibre

δ_i : Le coefficient stœchiométrique du constituant i.

d) les capacités calorifiques :

L'équation suivante est utilisée pour déterminer la capacité calorifique selon Reid et col :

$$C_{pi} = 4,184(a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) \quad 5.23$$

C_{pi} en (Kj/kmol.K)

a_i, b_i, c_i, d_i : Sont les constantes des polynômes des C_p . Elles sont données dans le **Tableau 5.5**.

Tableau 5.5: coefficients du polynôme de C_p du constituant de la charge

Constituant i	a_i	$b_i \times 10^2$	$c_i \times 10^5$	$d_i \times 10^9$
H_2	6,95200	-0,04567	0,09563	-0,20790
N_2	6,90300	-0,03753	0,19300	-0,68610
CH_4	4,75000	1,20000	0,30300	-2,63000
NH_3	6,58460	0,61251	0,23663	-1,59810
Argon	4,96750	-----	-----	-----
H_e	4,97848	-----	-----	-----

C_p : la chaleur spécifique du mélange $C_p = \sum_{i=1}^6 C_{pi} x_i^z$

5.5.3. CALCUL DE LA MASSE VOLUMIQUE DE LA CHARGE :

On a la loi des gaz parfaits :

$$P.V = n . R . T$$

Avec $n = \frac{m}{M}$

on considère :

$$\rho_{molaire} = \frac{P}{RT} \quad 5.24$$

Avec : $\rho_{molaire}$: la masse volumique du gaz à chaque hauteur du lit z (en Kmol/m³)

P : la pression dans le réacteur en atm

T : la température du gaz (°K).
 M : la masse moléculaire du gaz (Kg/mol).
 m : La masse du gaz (Kg).
 V : le volume du gaz (m³).
 R : la constante des gaz (l. atm/mol.k).

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

$$\text{débit volumique} = \frac{F^Z}{\rho_{\text{molaire}}} \quad 5.25$$

$$\text{la masse molaire du mélange réactionnel: } M = \sum_{i=1}^6 x_i^Z \times M_i \quad 5.26$$

$$\rho = \rho_{\text{molaire}} \times M \quad 5.27$$

5.5.4. CALCUL DE LA VITESSE DU GAZ :

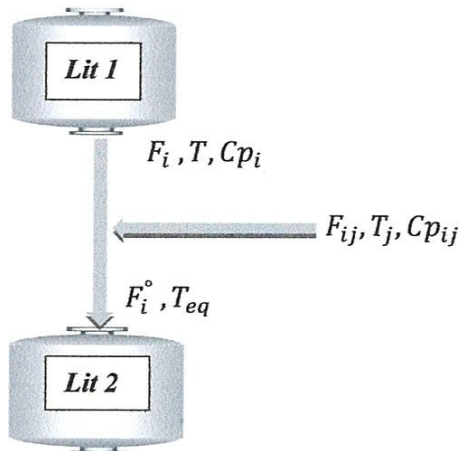
La vitesse à chaque hauteur z du lit catalytique est calculée par la formule suivante :

$$u = \frac{\text{débit volumique}}{\text{la section de passage } (A)} \text{ en (m/s)} \quad 5.28$$

5.5.5. BILAN ENERGETIQUE A L'ENTREE DU CHAQUE TREMPE :

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

$$Q_{\text{cédé}} = Q_{\text{reçu}}$$



Donc :

$$\sum_{i=1}^6 F_{ij} \times C_{pij} \times (T_{eq} - T_j) = \sum_{i=1}^6 F_i \times C_{pi} \times (T - T_{eq}) \quad 5.29.$$

$$T_{eq} = \frac{\sum_{i=1}^6 F_i \times Cp_i \times T + \sum_{i=1}^6 F_{ij} \times Cp_{ij} \times T_j}{\sum_{i=1}^6 F_i \times Cp_i + \sum_{i=1}^6 F_{ij} \times Cp_{ij}} \quad 5.30.$$

Avec

Cp_i : La chaleur spécifique du constituant i dans le mélange réactionnel avant de se mélanger avec la trempe

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

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

T_j : La température de la trempe j .

Cp_{ij} : La chaleur spécifique du constituant i dans la quenche j .

5.6. L'EQUATION DE CONSERVATION DE QUANTITE DE MOUVEMENT

5.6.1. LA PERTE DE CHARGE :

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

$$\frac{dP}{dz} = -\mu \nabla^2 u = a \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \times \frac{\mu u}{d_p^2} - b \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \times \frac{\rho u^2}{d_p} \quad 5.31$$

Cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -f \times \frac{\rho u^2}{d_p}} \quad 5.32$$

f : est un facteur de frottement (ou coefficient de friction) qui est calculé à partir de corrélations. Ces dernières peuvent se mettre sous la forme suivante :

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

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

Tableau 5.6.

Tableau 5.6: Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphériques

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

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

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \times \left(1,24 + \frac{368(1-\varepsilon)}{Re} \right) \quad 5.33.$$

$$Re = \frac{d_p \times u \times \rho}{\mu} \quad 5.34.$$

avec: μ : La viscosité du mélange, voire *Tableau 5.9 et Tableau 5.15*

Re : Nombre de Reynolds

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

ε : La porosité du lit catalytique =0,21

- *Equations du modèle qu'on va utiliser pour la simulation*

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dF_{NH_3}}{dz} = A\eta r_{NH_3} \\ \frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_R)r_{NH_3}\eta}{\rho_{molaire}u C_p} \\ \frac{dP}{dz} = -f \times \frac{\rho u^2}{d_p} \end{array} \right.$$

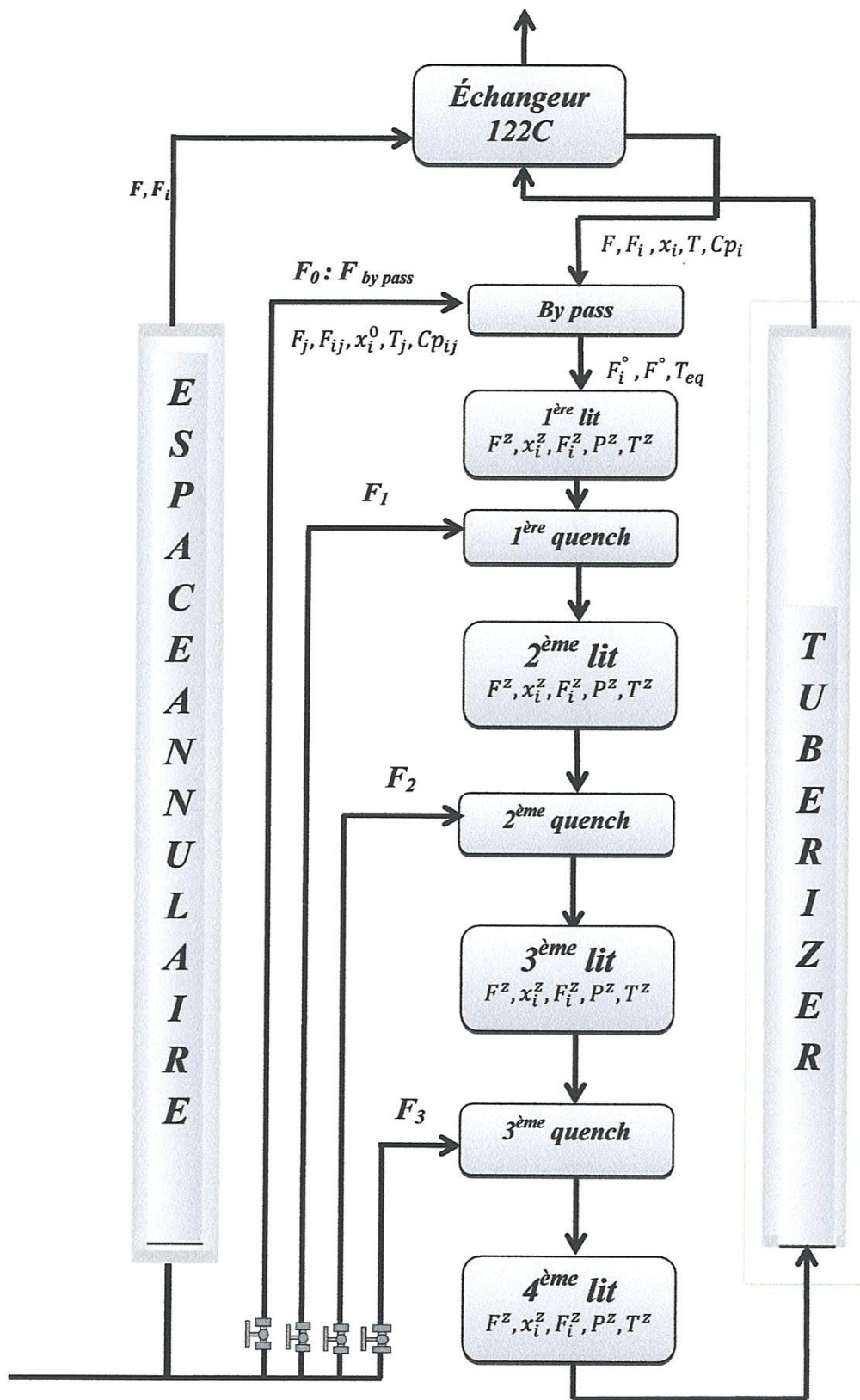


Schéma 5.1 : schéma du bloc du réacteur de synthèse

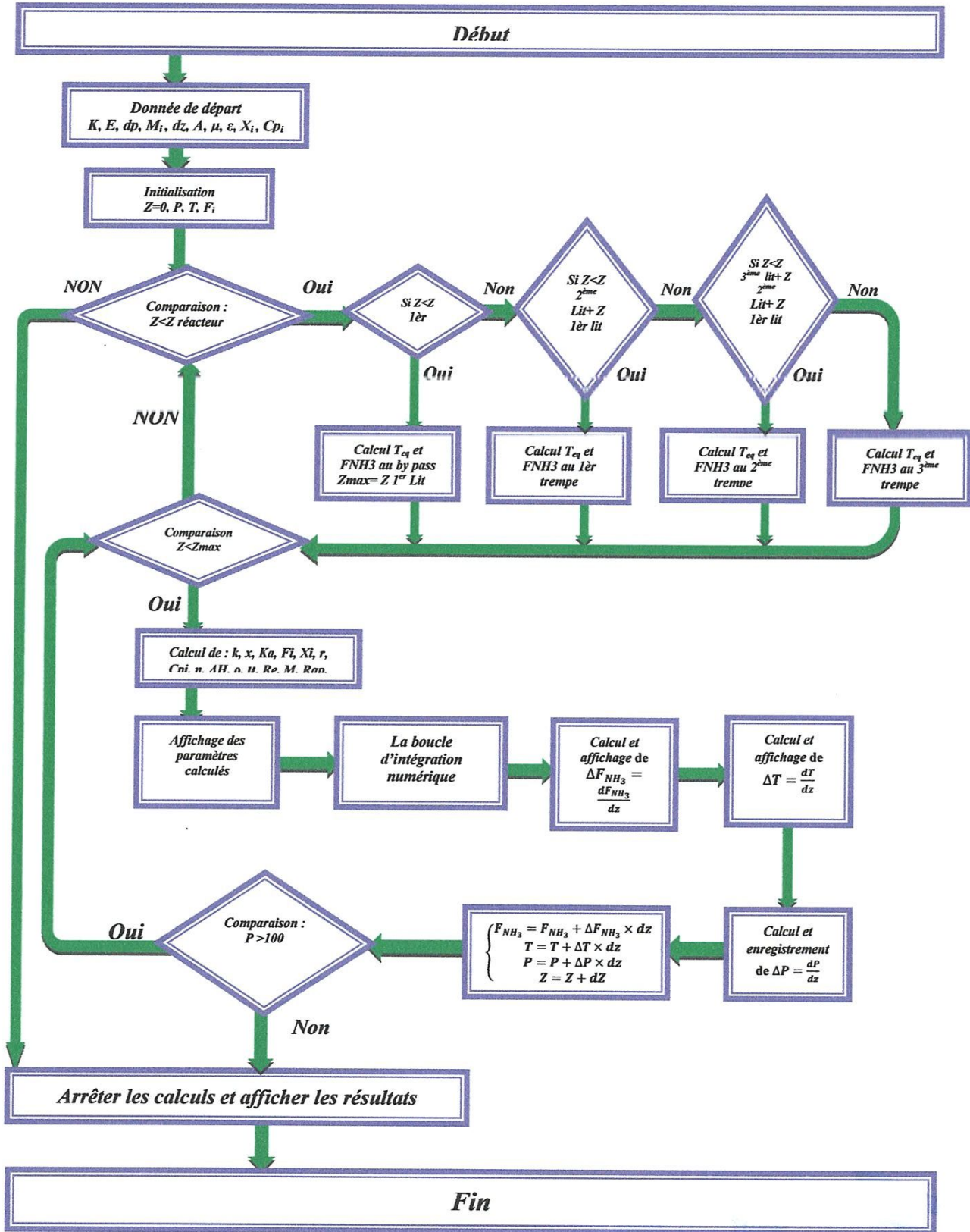


Schéma 5.2: Organigramme de calcul du réacteur de synthèse d'ammoniac 105-D

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons montré l'importance de la modélisation pour la compréhension du comportement du réacteur de synthèse d'ammoniac mettant en jeu une réaction chimique réversible exothermique.

En outre, le programme informatique développé dans ce travail permet la détermination des caractéristiques de la réaction de synthèse ainsi que les facteurs d'influence sur cette réaction et sur le rendement du réacteur de synthèse. Les résultats de modélisation ont montré une bonne connaissance des facteurs influents et l'écart entre les données industrielles et les données propres du réacteur.

Enfin, ce travail nous donne une bonne idée et un bon exemple du génie chimique au niveau de l'industrie et montre l'importance de la modélisation dans ce domaine industriel. La comparaison des résultats a permis de sortir avec les suggestions :

L'augmentation de la production d'ammoniac et du rendement de la réaction de synthèse, nécessite une diminution du débit de vapeur d'eau injectée dans le réacteur de reforming du gaz naturel, soit donc une diminution du débit du gaz naturel.

La production peut être maximum pour presque le même rapport de P_{H_2}/P_{N_2} et qui est de l'ordre de $R=2,9$ à 3.

Une diminution des inertes dans la charge du réacteur peut augmenter le rendement en ammoniac jusqu'à une charge pure (100 % de N_2 et H_2) et un optimum pour un rapport de 3 entre H_2 et N_2 .

L'appoint direct de H_2 au niveau du réacteur de synthèse d'ammoniac d'Annaba (l'augmentation du débit de vapeur) pour améliorer le rendement en ammoniac s'avère alors une supposition sans grand intérêt.

 - BIBLIOGRAPHIES - 

- [1] Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff, CHEMICAL REACTOR ANALYSIS AND DESIGN, Wiley, 2 edition, (1979), p (462-514)
- [2] Ali Dashti, Kayvan Khorsand1, Mehdi Ahmadi Marvast , Madjid Kakavand , MODELING AND SIMULATION OF AMMONIA SYNTHESIS REACTOR, *Research Institute of Petroleum Industry (RIP)*, Petroleum & Coal ,Vol .48 (2), No.15-23, 2006.
- [3] A. Nacer et S .Bouroudi, MODELISATION ET SIMULATION DU REACTEUR DE SYNTHESE DE METHANOL D'ARZEW, sciences et technologie des hydrocarbures, vol.05-N° 2 juillet-décembre 2005, p (30-38)
- [4] Yu Yuguo and Wang Changying, STEADY STATE SIMULATION OF AMMONIA SYNTHESIS LOOP, journal of chemical industry and engineering (CHINA) Vol.4, No .2, 1989.
- [5] Kaiser Victor, Filippi Ermanno, Leger Henri Dominique et Lesur pierre, technique de l'ingénieur, CALCUL DES REACTEURS CATALYTIQUES SYNTHESE D'AMMONIAC J4 040-2 à J4 040-15.
- [6] Jean-Pierre CORRIOU, Thermodynamique chimique, Équilibres thermodynamiques, pages J1 028-13.
- [7] KOICHI ASANO, MASS TRANSFER FROM FUNDAMENTALS TO MODERN INDUSTRIAL APPLICATIONS, Wiley, (2006), p (267).
- [8] William L. Luyben, CHEMICAL REACTOR DESIGN AND CONTROL, Wiley, (2007), p (256-257).
- [9] Pierre Trambouze. Jean-Paul Euzen, LES REACTEURS CHIMIQUE DE LA CONCEPTION A LA MISE EN ŒUVRE, éditions TECHNIP (2002).
- [10] Aurélie Guichard, ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION D'ECHANGEUR COMPACT MULTIFONCTIONNEL EN REACTION CATALYTIQUE, Soutenu le 8 novembre 2007, Thèse préparée au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble, Thèse cofinancée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), p (29,30).
- [11] A.Chauvel, G .Lefebvre, L.CASTEX , PROCEDES DE PETROCHIMIE ,tome 1, TECHNIP ,2 edition, (1985), p(70-86).
- [12] Mazaud Jean-Paul, technique de l'ingénieur, AMMONIAC NH₃, technologie édition France, pages J6 135-2 à J6 135-6
- [13] Won Young Yang, Wenwu Cao, Tae-Sang Chung, John Morris, APPLIED NUMERICAL METHODS USING MATLAB, Wiley, (2005), p (263,266)
- [14] Manuel opératoire, technology de KELLOGG, volume 01, 02, 03, FRTIAL-ANNABA, p (01- 23, 75- 80,151-300).
- [15] Dmitry Yu.Murzin et Alexander K.,Avetisov, KINETICS OF AMMONIA SYNTHESIS CLOSE TO EQUILIBRIUM, Ind. Eng. Chem. Res 1997,36,4779-4738.

ANNEX 01

```

program ILYAS
PRINT*,*****
PRINT*,*      Universite 08 mai 1945 DE GUELMA      *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      Faculte de science et de le ingenieur *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      Departement Genie des procedes        *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      Specialite Genie chimique            *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      *****
PRINT*,*      memoire de fin de etude              *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      MASTER en genie chimique            *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      Theme:                               *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      Etude et modelisation du reacteur de synthese
PRINT*,*      de l'ammoniac "I05D" de l'unite FERTIAL-ANNABA *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      Programme ecrit par:                 *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      KHELAIPIA ILYAS                      *
PRINT*,*      *                                     *
PRINT*,*      language: FORTRAN                   *
PRINT*,*      *****
c*****les variables utilisés*****
c  DI: Le diamètre intérieure du reacteur          *
c  Driz: le diamètre du l'enveloppe extérieure du reacteur *
c  A1: la section à l'intérieur du réacteur        *
c  A2: la section du rizer                          *
c  A: la section de passage de gaz de synthèse    *
c  f0: le debit molaire initial total après la trempe *
c  f0i:le debit molaire initial de constituant i après la trempe *
c  f0Nh3:le debit molaire initial d'ammoniac après la trempe *
c  f0H2:le debit molaire initial de l'hydrogène après la trempe *
c  f0N2:le debit molaire initial de nitrogène après la trempe *
c  f0Ch4:le debit molaire initial de méthane après la trempe *
c  U: la vitse d'écoulement de gaz de synthèse    *
c  C: concentration                                *
c  μ: l'efficacité du catalyseur                   *
c  mh3: la vitesse de la reaction par rapport a l'ammoniac *
c  k: constante de la vitesse de la reaction      *
c  kA: constante d'équilibre de la reaction       *
c  K0: facteur de fréquence                        *
c  visc: viscosité du gaz de synthèse             *
c  E: énergie d'activation en présence du catalyseur *
c  R: constante des gaz parfait                   *
c  Mi: MASSE MOLAIRE DU CONSTITUANT i             *
c  por: la porosité du lit catalytique est une constante *
c  CPi: capacité calorifique du constituant i     *
c  visc: la viscosité du mélange reactionnel      *
c  *
c*****
c  calcul de la section de passge de gaz de synthèse
DATA DI,Driz,pi/3.070,0.3556,3.14/
A1=(pi*(DI**2))/4
A2=(pi*(Driz**2))/4
A=A1-A2
PRINT*,la section de passage de gaz de synthese en(m*m) est A=',A
PRINT*,'
c  les donnee de départ
DATA K0,E,dp,por/4.9161E-14,41032,0.01,0.21/
DATA MH2,MN2,MNH3,MCH4,MAR,MHE/2,28,17,16,4,39/
DATA visc/3.06E-5/
DATA CPHE,CPAR/20.9675,20.9675/
DATA dz,zplot/0.00001,0/
DATA yH20,yN20,yNH30,yCH40/0.6335,0.21,0.0205,0.1005/
DATA yAR0,YHe0,np/0.0313,0.042,0/
DATA J/4.184/
PRINT*,la viscosite du melange est visc=',visc
c  partie initialisation

```

```

z=0
DATA fr,T,P/5.652553,673,143.7/
fNH3=fr*yNH30
fH2=fr*yH20
fN2=fr*yN20
fCH4=fr*yCH40
fAR=fr*yAR0
fHE=fr*yHE0
IF (z.LT.10.414) THEN
c   les boucle if-else est pour changement de différents
c   conditions avec les quenches
c   by passe du premier lit catalytique
if (z.LT.1.651) THEN
zmax=1.651
fr0=0
fN20=fr0*yN20
fCH40=fr0*yCH40
fAR0=fr0*yAR0
fHE0=fr0*yHE0
fH20=fr0*yH20
fNH30=fr0*yNH30
fN2in=fN2+fN20
!RIN1*,!Le dbit molaire initial de nitrogene apres la trempe!
PRINT*,!   en Kmol/S   fN2in=!,fN2in
PRINT*,!
fCH4in=fCH4+fCH40
PRINT*,!Le dbit molaire initial de methane apres la trempe!
PRINT*,!   en Kmol/S   fCH4in=!,fCH4in
PRINT*,!
fARin=fAR+fAR0
PRINT*,!le dbit molaire initial de l'argan apres la trempe!
PRINT*,!   en Kmol/S   fARin=!,fARin
fHEin=fHE+fHE0
PRINT*,!le dbit molaire initial de heliom apres la trempe!
PRINT*,!   en Kmol/S   fHEin=!,fHEin
fNH3in=fNH3+fNH30
PRINT*,! dbit molaire initial de l'ammoniac apres la trempe!
PRINT*,!   en Kmol/S   fNH3in=!,fNH3in
fH2in=fH2+fH20
PRINT*,! dbit molaire initial de l'hydrogène apres la trempe!
PRINT*,!   en Kmol/S   fH2in=!,fH2in
fNH3=fNH3in
else
c   le premier quenche
if (z.LT.3.708) THEN
zmax=3.708
fr0=1.23913
fN20=fr0*yN20
fCH40=fr0*yCH40
fAR0=fr0*yAR0
fHE0=fr0*yHE0
fH20=fr0*yH20
fNH30=fr0*yNH30
AA=(fN2*CPN2+fH2*CPH2+fNH3*CPNH3+fCH4*CPCH4+CPAR*fAR+fHE*CPHE)
GG=(fNH30*18.10009+fH20*28.92303+fN20*29.42337)
HH=(fCH40*42.2173+fAR0*20.78402+fHE0*20.82996)
BB=GG+HH
CC=(fN2*CPN2+fH2*CPH2+fNH3*CPNH3+fCH4*CPCH4+CPAR*fAR+fHE*CPHE)
EE=(fNH30*18.10009+fH20*28.92303+fN20*29.42337)
FF=(fCH40*42.2173+fAR0*20.78402+fHE0*20.82996)
DD=EE+FF
T=(AA*T)+((BB*417)/(CC+DD))
fN2in=fN2+fN20
fCH4in=fCH4+fCH40
fARin=fAR+fAR0
fHEin=fHE+fHE0
fNH3in=fNH3+fNH30
fH2in=fH2+fH20
fNH3=fNH3in
else
c   le deuxieme quenche
if (z.LT.6.655) THEN
zmax=6.655
fr0=1.06092
fN20=fr0*yN20
fCH40=fr0*yCH40

```

```

fAR0=fr0*yAR0
fHE0=fr0*yHE0
fH20=fr0*yH20
fNH30=fr0*yNH30
AAA=(fN2*CPN2+fH2*CPH2+fNH3*CPNH3+fCH4*CPCH4+CPAR*fAR+fHE*CPHE)
GGG=(fNH30*18.10009+fH20*28.92303+fN20*29.42337)
HHH=(fCH40*42.2173+fAR0*20.78402+fHE0*20.82996)
BBB=GGG+HHH
CCC=(fN2*CPN2+fH2*CPH2+fNH3*CPNH3+fCH4*CPCH4+CPAR*fAR+fHE*CPHE)
EEE=(fNH30*18.10009+fH20*28.92303+fN20*29.42337)
FFF=(fCH40*42.2173+fAR0*20.78402+fHE0*20.82996)
DDD=EEE+FFF
T=(AAA*T)+((BBB*417)/(CCC+DDD))
  fN2in=fN2+fN20
  fCH4in=fCH4+fCH40
  fARin=fAR+fAR0
  fHEin=fHE+fHE0
  fNH3in=fNH3+fNH30
  fH2in=fH2+fH20
  fNH3=fNH3in
c   le troisième quenche
  else
  II' (z.LT.10.414) THEN
    zmax=10.414
    fr0=0.5347
    fN20=fr0*yN20
    fCH40=fr0*yCH40
    fAR0=fr0*yAR0
    fHE0=fr0*yHE0
    fH20=fr0*yH20
    fNH30=fr0*yNH30
    AAAA=(fN2*CPN2+fH2*CPH2+fNH3*CPNH3+fCH4*CPCH4+CPAR*fAR+fHE*CPHE)
    GGGG=(fNH30*18.10009+fH20*28.92303+fN20*29.42337)
    HHHH=(fCH40*42.2173+fAR0*20.78402+fHE0*20.82996)
    BBBB=GGGG+HHHH
    CCCC=(fN2*CPN2+fH2*CPH2+fNH3*CPNH3+fCH4*CPCH4+CPAR*fAR+fHE*CPHE)
    EEEE=(fNH30*18.10009+fH20*28.92303+fN20*29.42337)
    FFFF=(fCH40*42.2173+fAR0*20.78402+fHE0*20.82996)
    DDDD=EEEE+FFFF
    T=(AAAA*T)+((BBBB*417)/(CCCC+DDDD))
      fN2in=fN2+fN20
      fCH4in=fCH4+fCH40
      fARin=fAR+fAR0
      fHEin=fHE+fHE0
      fNH3in=fNH3+fNH30
      fH2in=fH2+fH20
      fNH3=fNH3in
    endif
  endif
ENDIF
c   calcul des différents paramètre
IF (z.LT.zmax) THEN
k=k0*exp(-e/(2*T))*1e-3
c   calcul de l'avancement normalisé
x=fNH3/(2*fNH3in)-0.5
c   bilan des constituants
fH2=fH2in-3*fNH3in*x
fN2=fN2in-fNH3in*x
fCH4=fCH4in
fAR=fARin
fHE=fHEin
c   calcul des nouveaux fractions molaires
yH2=fH2/(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)
yN2=fN2/(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)
yNH3=fNH3/(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)
yCH4=fCH4/(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)
yAR=fAR/(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)
yHE=fHE/(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)
iIN=yHE+yCH4+yAR
c   calcul de coefficient de fugacité
a1=exp(-3.8402*(T**0.125)+0.541)*P
a2=exp(-0.1263*(T**0.5)-15.98)*(P**2)
a3=300*(exp(-0.011901*T-5.914)*(exp(P/300)-1))
FH2=P*exp(a1-a2+a3)
b1=0.93431737+0.2028538e-3*T

```



```

b2=0.295896e-3*P
b3=(0.270727e-6*(T**2))
b4=(0.4775207e-6*(P**2))
FN2=P*(b1+b2-b3+b4)
c1=0.1438996+0.2028538e-2*T
c2=0.4487672e-3*P
c3=(0.1142945e-5*(T**2))
c4=(0.2761216e-6*(P**2))
FNH3=P*(c1-c2-c3+c4)
c le constant d'équilibre
d1=(-2.691122*log(T)/2.3)
d2=(-5.519265e-5*T+1.848863e-7*(T**2)+2001.6/T+2.6899)*2.3)
KA=exp(d1+d2)
c l'enthalpie de réaction
e1=-23840.57+(P-300)
e2=(1.08+(P-300)*(0.0130+(P-300)*(0.83502e-5+(P-300)*0.65934e-7)))
dh=2.326*(e1*e2+4.5*(1391-1.8*T))
PRINT*,!'enthalpie de la reaction dh=',dh
c le rapport d'équilibre
RA=((FH2*yH2)**(-3))*((FN2*yN2)**(-1))*((FNH3*yNH3)**(2))/KA
c les chaleurs spécifiques
CPH2=3*(0.932-(0.04307e-2*T**1)+(0.09303e-3*T**2)-(0.2079e-9*T**3))
PRINT*,'capacite calorifique de l'hydrogene CPH2=',CPH2
CPN2=3*(6.903-(0.03753e-2*T**1)+(0.193e-5*(T**2))-(0.6861e-9*(T**3)))
PRINT*,'capacite calorifique de nitrogene CPN2=',CPN2
CPC4=3*(4.75+(1.2e-2*T)+(0.303e-5*(T**2))-(2.63e-9*(T**3)))
PRINT*,'capacite calorifique de methane CPC4=',CPC4
CPNH3=1.5*(6.5846+(0.6125e-2*T)+(0.2366e-5*(T**2))-(1.5981e-9*(T**3)))
PRINT*,'capacite calorifique de l'ammoniac CPNH3=',CPNH3
c le nouveau débit molaire
fr=fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE
PRINT*,'le debit molaire totale a la fin de reaction FR=',fr
c l'r rapport ent H2 / N2
R=yH2/yN2
PRINT*,'le rapport hydrogene/nitrogene R=',R
c l'efficacité de la reaction EF
g1=(-17.539096)+(0.07697849*T)+(6.900548*yN2)-(1.08279e-4*(T**2))
g2=(26.42469*(yN2**2))+(4.927648e-8*(T**3))+(38.937*(yN2**3))
EF=(g1-g2)
PRINT*,!'ficacite de la reaction EF=',EF
c chaleur spécifique du mélange
CP=yN2*CPN2+yH2*CPH2+yNH3*CPNH3+yCH4*CPC4+CPAR*yAR+yHE*CPHE
PRINT*,'la chaleur specifique du melange CP=',CP
c la vitesse de la reaction
h1=((KA**2)*(yN2*FN2))*(((FH2*yH2)**3)/((FNH3*yNH3)**2))**0.47)
h2=((FNH3*yNH3)**2)/((FH2*yH2)**3)**0.53)
rate=2*k*(h1-h2)
roegasmolar=P/(T*1.01325*82.057e-3)
c debit volumique
flowvol=(fH2+fN2+fNH3+fCH4+fAR+fHE)/roegasmolar
c la masse molaire du mélange réactionnelle
maverage=(yH2*MH2+yN2*MN2+yNH3*MNH3+yCH4*MCH4+yAR*MAR+yHE*MHE)
roegas=roegasmolar*maverage
vel=flowvol/A
c le nombre de reynolds
reynolds=(dp*vel*roegas)/visc
c coefficient de friction
i1=(1-por)/(por**3)
i2=(1.24+(368*(1-por)/reynolds))
friction=i1*i2
c evaluation des dérivés
dfNH3dz=rate*EF*A
dTdz=-dh*rate*EF/(roegasmolar*CP*vel)
dpdz=-friction*roegas*(vel**2)/(dp*1e5)
c les nouveaux valeurs de T,P,FNH3,Z
fNH3=fNH3+dfNH3dz*dz
PRINT*,'le nouveau debit molaire de l'ammoniac fNH3=',fNH3
T=T+dTdz*dz
PRINT*,'la temperature T=',T
P=P+dpdz*dz
PRINT*,'la pression P=',P
z=z+dz
ENDIF
ENDIF
if (P.LT.100) THEN
STOP
ENDIF
end program

```

ANNEX 02

Les variables utilisés :

- DI:** Le diamètre intérieure du réacteur
- Driz:** le diamètre du l'enveloppe extérieure du réacteur
- A1:** la section à l'intérieur du réacteur
- A2:** la section du rizer
- A:** la section de passage de gaz de synthèse
- f0:** le débit molaire initial total après la trempe
- fi0:** le débit molaire initial de constituant i après la trempe
- f0Nh3:** le débit molaire initial d'ammoniacs après la trempe
- f0H2:** le débit molaire initial de l'hydrogène après la trempe
- fON2:** le débit molaire initial de nitrogène après la trempe
- f0Ch4:** le débit molaire initial de méthane après la trempe
- U:** la vitesse d'écoulement de gaz de synthèse
- C:** concentration
- EF:** l'efficacité du catalyseur
- rnh3:** la vitesse de la réaction par rapport à l'ammoniac
- k:** constante de la vitesse de la réaction
- kA:** constante d'équilibre de la réaction
- K0:** facteur de fréquence
- visc:** viscosité du gaz de synthèse
- E:** énergie d'activation en présence du catalyseur
- R:** constante des gaz parfait
- Mi:** MASSE MOLLAIRE DU CONSTITUANT i
- por:** la porosité du lit catalytique est une constante
- CPI:** capacité calorifique du constituant i
- visc:** la viscosité du mélange réactionnel