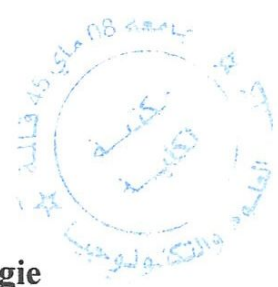


71 540.840

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



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

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

***Modélisation et simulation du réacteur catalytique de
synthèse d'ammoniac –FERTIAL-ANNABA***

Filière : Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par
Amior Aicha

Sous la direction de
Dr. Bendjaballah. M

Juin 2016

Résumé

A travers ce travail, des modèles mathématiques de simulation pour un convertisseur industriel d'ammoniac couplé avec un échangeur de chaleur ont été développés pour la prédiction des différents paramètres de marche en l'occurrence des profils de concentration, température et conversion. L'approche utilisée dans la résolution du modèle est une intégration numérique par la méthode de Runge-Kutta mise en œuvre avec MatLab « solveur ode 45/ interface graphique Simulink ». Le modèle développé est utilisé pour la simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac au niveau de la société FERTIAL-ANNABA. Après une confrontation avec le cas de design et sa validation, le modèle sera utilisé pour confronter les résultats de la simulation d'une journée type avec les données réels. Finalement, nous avons bâti un modèle en s'appuyant sur la vitesse de réaction élaborée par TEMKIN-PYZHEW, fiable à l'échelle industrielle.

Enfin, cette étude a permis de confirmer que la modélisation et la simulation ont une importance majeure dans l'analyse et la compréhension du comportement du système réactionnel industriel.

Mots clés : réacteur à lit fixe, modélisation, simulation, ammoniac, Range-Kutta d'ordre 4, Matlab



Remerciements

Nous tenons à remercier DIEU le tout puissant, pour le courage et la patience qu'il nous a offert, afin de réaliser ce travail.

La réalisation de ce projet a été possible grâce à la contribution de plusieurs personnes auxquelles j'aimerais adresser mes remerciements :

Je tiens à remercier infiniment mon encadreur Dr Bendjaballah Malek de m'avoir donnée sa confiance pour mener à bien ce travail. J'ai particulièrement apprécié le soutien qu'il a pu m'apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'il sait mettre à disposition. Sa compétence, sa ponctualité et ses conseils constructifs lors de l'élaboration de ce projet. Avec mon grand respect bien affectueusement.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur Sadraoui Moussa, MCA à l'université 08 Mai 1945, qu'il trouve ici, l'expression de ma gratitude pour l'aide et les conseils qu'il m'a apportés lors de ce travail.

A l'ensemble de nos enseignants de département de génie des procédés. Enfin nos remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.

Un grand merci pour tous ceux et celles qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce projet, en particulier le personnel de FERTIAL, je pense notamment à Mr Djedaini. N, Chef service de l'unité NH₃.

A toutes ces formidables personnes on n'a qu'un mot à dire :

MERCI

!!!

À mes parents

À Nihed et à toi Manel

À Sihem

À tous ceux qui me sont chers

Aicha

Table des matières

Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Nomenclature	
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur l'ammoniac	2
I.1. Définition.....	4
I.2. Caractéristiques de l'ammoniac.....	4
I.2.1. Propriétés physiques.....	5
I.2.2. Propriétés chimiques.....	6
I.3. Principales applications.....	6
I.4. La production annuelle d'ammoniac.....	7
Chapitre II : Description du procédé de production d'ammoniac	8
II.1. Principe de production –FETIAL-.....	9
II.1.1. Matières premières.....	11
a) Le gaz naturel.....	11
b) L'eau.....	11
c) L'air.....	11
II.1.2. Préparation de matières brutes d'alimentation.....	12
II.1.2.1. Compression et désulfuration du gaz naturel.....	12
II.1.2.2. Reforming.....	13
a) Reforming primaire 101-B.....	13
b) Reforming secondaire 103-D.....	14
II.1.2.3. Conversion de CO en CO ₂ (réaction de shift) (104-D).....	16
II.1.3. Purification du gaz.....	17
II.1.3.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E).....	17
II.1.3.2. Méthanisation.....	19
II.1.4. Synthèse de l'ammoniac.....	20
II.1.4.1. Compression du gaz de synthèse purifié.....	20
II.1.4.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac (105-D).....	22

II.1.4.3. Stockage de l'ammoniac.....	24
Chapitre III : Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse.....	28
III.1. Bases thermodynamiques.....	29
III.2. Cinétique de la réaction chimique.....	33
III.2.1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin- Pyzhev).....	34
III.3. Caractéristiques des catalyseurs.....	35
III.3.1. Catalyseurs à base de fer.....	35
III.3.2. Autre catalyseur.....	36
III.4. Recherche des paramètres optimaux.....	36
III.4.1. Température optimale.....	38
III.4.2. Le rapport H ₂ /N ₂ optimal.....	38
III.4.3. La pression optimale.....	39
III.5. Conclusion.....	40
Chapitre VI : Etude des paramètres opératoires du réacteur de synthèse d'ammoniac.....	41
VI.1. Les paramètres de marche du réacteur.....	42
VI.1.1. Température.....	42
VI.1.2. Pression.....	42
VI.1.3. Le rapport H ₂ /N ₂	42
VI.1.4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse.....	43
VI.1.5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse.....	43
VI.1.6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse.....	43
VI.1.7. La vitesse spatiale.....	43
VI.1.8. Le taux de conversion en ammoniac.....	44
VI.1.9. Stabilité thermique du catalyseur.....	44
VI.1.10. Etude de l'influence de chaque paramètre sur les réponses.....	45
VI.1.10.1. Température.....	45
VI.1.10.2. Pression.....	46
VI.1.10.3. Rapport H ₂ /N ₂	46
VI.1.10.4. Teneur en NH ₃ à l'entrée.....	47
VI.1.10.5. Teneur en inertes.....	48
VI.1.10.6. Débit du gaz d'alimentation.....	48
VI.1.10.7. La vitesse spatiale.....	49

Chapitre V : Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac-Fertial-Annaba.....	50
V.1. Description du convertisseur d'ammoniac (105-D) –Fertial- Annaba.....	51
V.1.1. Dimensions du convertisseur 105-D.....	52
a) Echangeur.....	52
b) Réacteur.....	52
c) Les lits catalytiques.....	53
d) Le catalyseur.....	53
V.2. Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac - Fertial– Annaba	54
V.2.1. Développement du modèle.....	56
V.2.1.1. Hypothèses du modèle.....	56
V.2.1.2. Modèle cinétique.....	57
V.2.1.3. Les équations de conservation de masse et d'énergie.....	58
V.2.1.3.1. Bilan matière.....	58
V.2.1.3.2. Bilan énergétique.....	59
V.2.1.4. Matériaux et méthodes.....	60
a) Le calcul de la section de passage de gaz de synthèse –A-.....	60
b) L'activité.....	60
V.2.1.5. Détermination des paramètres.....	63
a) Coefficient de fugacité d'un composant.....	63
b) Constante de vitesse de la réaction inverse.....	63
c) Constante d'équilibre K_a	64
d) Facteur d'efficacité (η).....	64
e) La capacité thermique spécifique.....	65
f) Chaleur de la réaction.....	66
g) Détermination des propriétés de l'alimentation et des conditions opératoires.....	66
V.2.2. Résolution du modèle mathématique.....	67
V.2.2.1. Intégration des équations du modèle mathématique.....	67
V.2.2.2. Principe de la méthode de Runge Kutta 'RK4'.....	67
V.2.3. Résultats et discussion.....	68
V.2.3.1. La conversion le long des lits de réacteur.....	68
V.2.3.2. Les fractions molaires des réactifs/ produit.....	69
V.2.3.3. Profil de température.....	70

V.2.4. Validation du modèle.....	71
V.2.4. Processus de simulation.....	72
V.2.4.1. Effet de la température de l'alimentation.....	73
V.2.4.2. Effet de la pression d'entrée.....	74
Conclusion générale.....	78
Références bibliographiques	
Annexes	

Liste des figures

Figure I.1 : La molécule d'ammoniac.....	4
Figure II.1 : Différentes sections du procédé de synthèse d'ammoniac.....	10
Figure II.2 : Schéma simplifié de l'étape de désulfuration du gaz naturel.....	13
Figure II.3 : Schéma simplifié de l'étape de reforming primaire.....	14
Figure II.4a : Reforming secondaire 103-D.....	15
Figure II.4b : Schéma simplifié de l'étape de reforming secondaire.....	16
Figure II.5 : Schéma simplifié de l'étape de conversion shift.....	17
Figure II.6 : Schéma simplifié de la section décarbonatation.....	19
Figure II.7 : Schéma simplifié l'étape de méthanisation.....	20
Figure II.8 : Schéma simplifié de la compression du gaz de synthèse purifié.....	21
Figure II.9 : Schéma simplifié de la boucle de synthèse.....	23
Figure II.10 : Section de réfrigération d'ammoniac.....	24
Figure II.11 : Schéma de production d'ammoniac.....	26
Figure II.12 : Schéma général pour la production de l'ammoniac par le procédé « Kellogg ».....	27
Figure III.1 : Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique.....	32
Figure III.2 : Courbes d'équilibre en excès d'azote.....	32
Figure III.3 : Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène.....	33
Figure VI.1 : Effet de la température sur le taux de conversion en ammoniac.....	45
Figure VI.2 : Effet de la pression sur le taux de conversion en ammoniac.....	46
Figure VI.3 : Effet du rapport H_2/N_2 sur le taux de conversion en ammoniac.....	46
Figure VI.4 : Effet de la concentration en NH_3 à l'entrée sur le rendement.....	47
Figure VI.5 : Effet de la teneur en inertes sur le rendement.....	48
Figure VI.7 : Production d'ammoniac en fonction de la vitesse spatiale.....	49
Figure V.1 : Réacteur de synthèse d'ammoniac -FERTIAL-Annaba.....	54
Figure V.2 : Les étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse d'ammoniac.....	55
Figure V.3 : Bilan matière sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique.....	58
Figure V.4 : Bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique.....	59
Figure V.5 : La conversion de N_2 sur la longueur du lit catalytique.....	69

Figure V.6 : Fractions molaires des réactifs et des produits le long des lits catalytiques.....	70
Figure V.7 : Evolution de la température de synthèse d'ammoniac pour les quatres lits Catalytiques.....	
Figure. V.8 : Effet de la température d'entrée sur les fractions molaires des réactifs (N_2 , H_2) et du produit (NH_3).....	73
Figure V.9 : Effet de la température d'entrée sur la conversion.....	74
Figure. V.10 : Effet de la pression d'entrée sur les fractions molaires des réactifs (N_2 , H_2) et du produit (NH_3).....	74
Figure. V.11 : Effet de la pression d'entrée sur la conversion.....	75
Figure V.12 : Effet de la pression d'entrée de l'alimentation sur la température de sortie.....	76

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physiques d'ammoniac respectivement en phase solide, liquide, gaz.	5
Tableau I.2 : Production annuelle d'ammoniac.....	7
Tableau II.1 : Composition du gaz naturel algérien.....	11
Tableau III.1 : Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur.....	29
Tableau III.2 : Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac.....	30
Tableau III.3 : Définition des constantes d'équilibre.....	31
Tableau III.4 : Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse d'ammoniac.....	36
Tableau V.1(a): Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C.....	52
Tableau V.1(b): Dimensions du convertisseur 105-D.....	52
Tableau V.1(c): Hauteurs et volumes des lits catalytiques.....	53
Tableau V.1(d): Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur.....	53
Tableau V.2: Les coefficients d'équation de facteur d'efficacité en fonction de la pression..	64
Tableau V.3: Coefficients de polynôme de Cp des constituants de l'alimentation.....	65
Tableau V.4 : Composition de l'alimentation.....	66
Tableau V.5 : Propriétés des lits catalytiques de convertisseur d'ammoniac.....	66
Tableau V.6 : Comparaison des données d'usine avec les résultats du modèle.....	72

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

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

T : Température (en K),

u : La vitesse du gaz (m/s)

X_1 : Fraction molaire en NH_3 ; X_2 : fraction molaire en H_2 ; X_3 : fraction molaire en N_2 ,

X : Conversion d'azote

Y_i : Fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel

Z : Facteur de compressibilité (sans dimension),

$-\Delta H_R$: Chaleur de réaction (KJ / kmol)

ΔL : Epaisseur d'une tranche de lit catalytique

η : Facteur d'efficacité

ϕ_i : Coefficient d'activité

- **Composés chimiques**

Al_2O_3 : Oxyde d'aluminium

Ar : Argon

CH_4 : Methane

C_2H_6 : Ethane

C_3H_8 : Propane

C_4H_{10} : Butane

C_5H_{12} : Pentane

C_6H_{14} : Hexane

CaO : Oxyde de Calcium

CO : Monoxyde de carbone

CO_2 : Dioxyde de carbone

Co-Mo : Cobalt-Molybdène

CoO : Oxyde de Cobalt

Cr_2O_3 : Oxyde de Chrome

CuO : Oxyde de Cuivre II

FeO : Oxyde ferreux

Fe_2O_3 : Oxyde fer III

Fe_3O_4 : Magnétite

Fe^{2+} : l'ion ferreux

Fe^{3+} : l'ion ferrique

He : Hélium

H₂ : Dihydrogène

H₂O : Eau

H₂S : Sulfure d'hydrogène

K₂O : Oxyde de Potassium

MEA: Monoéthanolamine

MgO : MgO : Oxyde de Magnésium

NH₃ : Ammoniac

NiO : Oxyde de Nickel

NO_x : Oxydes d'Azote

N₂ : Diazote

SiO₂ : Dioxyde de Silicium

V₂O₅ : Pentoxyde de Vanadium

ZnO : Oxyde de Zinc

ZnS : Sulfure de Zinc

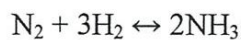
ZrO₂ : Oxyde de Zirconium

Introduction

Introduction générale

L'ammoniac est un intermédiaire important dans l'industrie chimique qui l'utilise comme précurseur pour la production d'engrais, d'explosifs et de polymères. En 2010, sa production mondiale était d'environ 130 millions de tonnes.

La production de telles quantités de ce gaz a été rendue possible par l'apparition du procédé Haber- Bosch qui permet la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote, présent en abondance dans l'atmosphère, et du dihydrogène, obtenu par reformage du méthane à la vapeur d'eau, qui sont portés à haute température (400 à 650 °C) et haute pression (100 à 250 bar) en présence de catalyseur à base de fer selon la réaction suivante :



La synthèse d'ammoniac utilise un réacteur catalytique, hétérogène à lits fixes, qui constitue le cœur de tout le procédé. Le procédé de synthèse d'ammoniac a beaucoup peu évoluer depuis ses humbles débuts. L'apport principal et incessant à ce procédé reste toujours le même à savoir : augmenter le rendement de la synthèse ; à titre d'exemple, des petites améliorations réalisées concernant le taux de conversion dans la technologie de l'ammoniac ont des conséquences économiques très importantes. Il a été estimé récemment que l'augmentation de 1% du taux de conversion en ammoniac à la sortie du convertisseur pour une production de 3600 MTPD correspondrait à un gain de $1,2 \cdot 10^6$ dollar/an ; et à l'échelle mondiale, un gain de $24 \cdot 10^6$ dollar/an [16].

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

La disponibilité croissante des micro-ordinateurs puissants ainsi que des logiciels de simulation et de conception des procédés a relancé les possibilités d'élaborer des modèles mathématiques plus rigoureux et fiables. Ces derniers peuvent simuler toutes les variables de marche et suivre le processus de conversion au sein même du convertisseur industriel.

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

Chapitre I

Généralités sur l'ammoniac

Chapitre I

Généralités sur l'ammoniac

I.1. Définition

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

L'ammoniac désigne la forme gazeuse alors que l'ammoniaque désigne une solution aqueuse d'ammoniac [1].

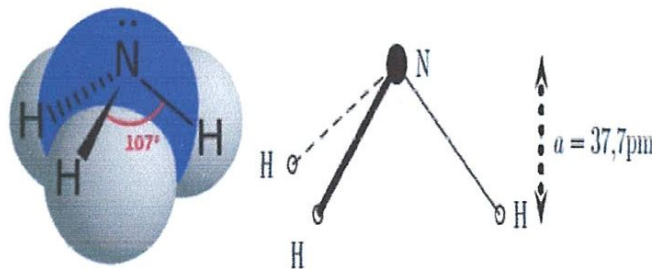


Figure I.1 : La molécule d'ammoniac

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

I.2. Caractéristiques de l'ammoniac

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

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

I.2.1. Propriétés physiques

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

Tableau I.1: Propriétés physiques d'ammoniac respectivement en phase solide, liquide, gaz [1]

En phase solide	
Température de fusion	-77,7°C
Chaleur latente de fusion (1,013 bar, au point triple)	331,37KJ/Kg
En phase liquide	
Masse volumique dans la phase liquide (1,013 bar au point d'ébullition)	700 Kg/m ³
Equivalent Gaz/Liquide (1,013 bar et 15° C)	947 vol/vol
Point d'ébullition (1,013 bar)	-33,35°C
Chaleur latente de vaporisation (1,013 bar au point d'ébullition)	1371, 2 KJ/Kg
Pression de vapeur (21°C)	8,852bar
Viscosité de liquide (20°C)	0, 155 Cp (0, 155 mPa.s)
En phase gazeuse	
Masse Volumique du gaz à (1,013 bar au point d'ébullition)	0,86 Kg/m ³
Masse volumique de la phase gazeuse à (1,013 bar et 15°C)	0, 73Kg/m ³
Facteur de compressibilité à (1,013 bar et 15°C)	0, 9929
Volume spécifique à (1,013 bar et 25°C)	1, 411m ³ /Kg
Chaleur spécifique à pression constante Cp à (1,013 bar et 25°C)	0,037 KJ/mol.K
Chaleur spécifique à volume constant Cv à (1,013 bar et 25°C)	0,028 KJ/mol.K
Viscosité à (1,013 bar et 0°C)	0,000092 poise
Conductivité thermique à (1,013 bar et 0°C)	22,19 mW/m.K

I.2.2. Propriétés chimiques

Les principales propriétés chimiques sont :

- A température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-550 °C. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès 300 °C.
- La plupart des métaux ne sont pas attaqués par l'ammoniac anhydre. Cependant, en présence d'humidité, l'ammoniac gazeux ou liquide attaque rapidement le cuivre, le zinc et de nombreux alliages, plus particulièrement les alliages de cuivre.
Avec l'or, l'argent et le mercure, l'ammoniac forme des composés explosifs.
- Certaines matières plastiques ainsi que des élastomères (caoutchouc synthétique et naturel) résistent bien à l'ammoniac anhydre. Cependant, le chlorure de polyvinyle ne résiste pas à l'ammoniac liquide anhydre.
- En cas de combustion l'ammoniac forme des gaz et des vapeurs toxiques et corrosives (NO_x).
- L'ammoniac réagit de façon exothermique avec les acides et les oxydants [2].

I.3. Principales applications

- **Industrie chimique** : L'ammoniac est un intermédiaire dans la fabrication d'acide nitrique, d'urée, de nitrate d'ammonium et d'engrais.

- **Laboratoires et analyses** : L'ammoniac est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôle de l'environnement, les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie.

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

- **Environnement** : L'ammoniac est un fluide réfrigérant utilisé à la place de certains chlorofluorocarbures (fréons) pour certains réfrigérateurs.

Il est également utilisé dans la fabrication de matières plastiques et fibres (polyuréthane, nylon...), d'explosifs et d'autres produits chimiques...etc.

Sous forme aqueuse (appelée ammoniaque), l'ammoniac entre dans la composition de nombreux produits ménagers destinés au grand public ou aux industries [1].

I.4. La production annuelle d'ammoniac

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

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

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

Chapitre II

Description du procédé de production d'ammoniac

Chapitre II

Description du procédé de production d'ammoniac

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

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

Les procédés de fabrication n'ont pas subi de grands changements lors des dix dernières années, l'objectif principal des améliorations apportées restant toujours la réduction de la consommation énergétique [3].

II.1. Principe de production –FERTIAL-

Le procédé du complexe –Fertial- est calculé pour la production de 1000 tonnes par jour d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming « Kellogg » à haute pression [4].

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

Section 1 : préparation des matières brutes d'alimentation.

- Désulfuration
- Reforming
- Shift oxyde de carbone

Section 2 : purification du gaz.

- Extraction de dioxyde de carbone
- Méthanation

Section 3 : synthèse d'ammoniac.

- Compression de gaz de synthèse purifié
- Synthèse
- Réfrigération

- Stockage ammoniac liquide à -33°C [4]

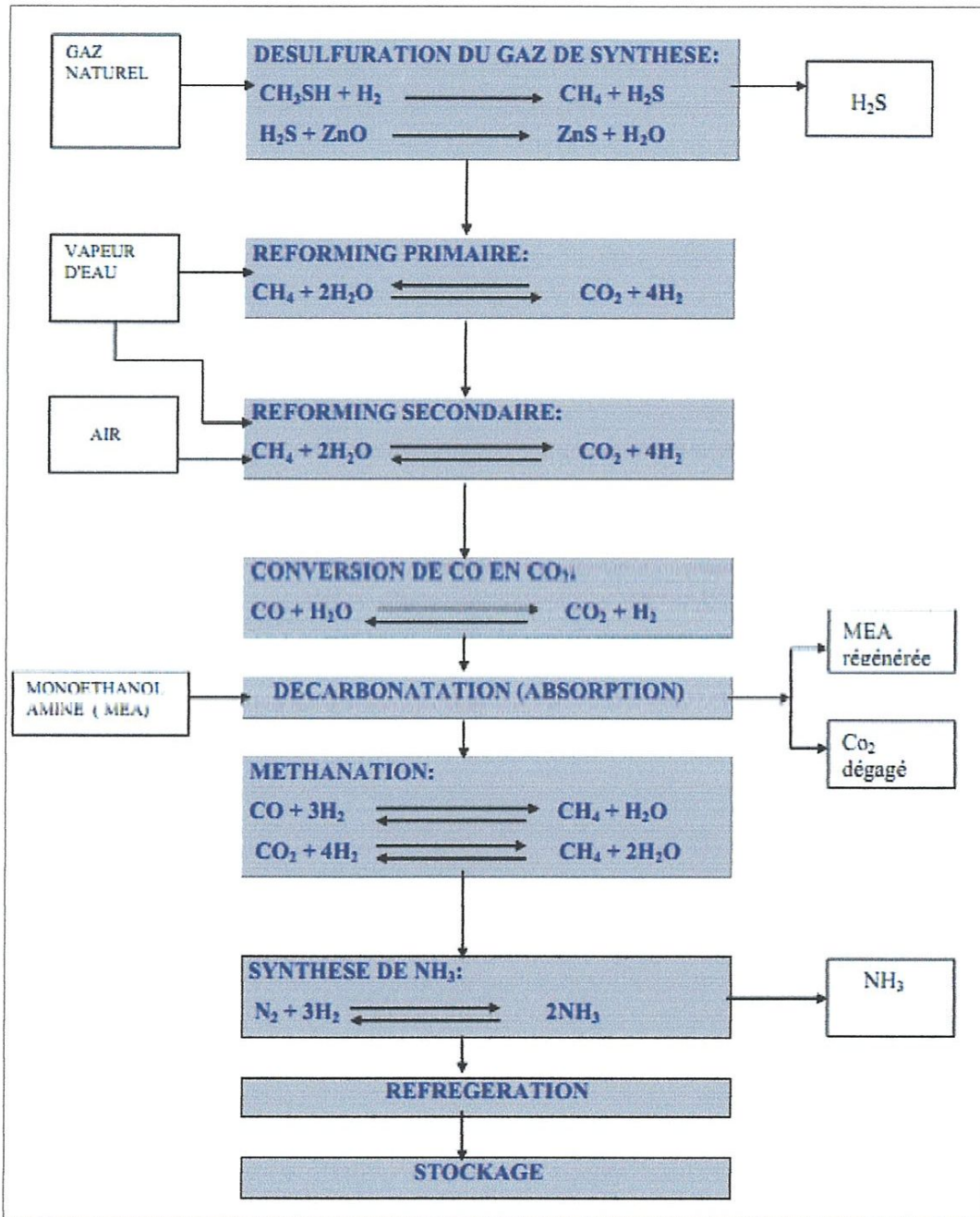


Figure II.1 : Différentes sections du procédé de synthèse d'ammoniac [4]

II.1.1. Matières premières

a) Le gaz naturel :

Le gaz naturel dont la composition est donnée dans le tableau II.1 est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse d'ammoniac. Environ 90 % de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour des raisons économiques : coût de matière première, coûts d'investissement et d'exploitation [3].

Tableau II.1 : Composition du gaz naturel algérien [5]

Composants	[%]
CO ₂	0,21
N ₂	5,80
CH ₄	83,00
C ₂ H ₆	7,10
C ₃ H ₈	2,25
C ₄ H ₁₀	0,85
C ₅ H ₁₂	0,25
C ₆ H ₁₄	0,18
Soufre	1 ppm (vol) de H ₂ S

b) L'eau :

L'eau utilisée sous deux formes physiques :

- Liquide ; utilisée dans le système de refroidissement des équipements de l'unité.
- Vapeur ; utilisée pour les différentes réactions chimiques, et comme source d'énergie pour les turbocompresseurs [3].

c) L'air :

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

II.1.2. Préparation de matières brutes d'alimentation

II.1.2.1. Compréhension et désulfuration du gaz naturel

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

Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 399 °C dans le préchauffeur 103-B, puis envoyé au réacteur de désulfuration 102-D (Figure II.2) pour éliminer toute trace de soufre.

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

- **Premier lit :** Il est formé d'un volume 6 m³ de catalyseur d'hydrogénation à base de cobalt molybdène (Co-Mo) sur alumine. Il transforme les composés de soufre en H₂S.



- **Deuxième lit :** Ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbeur du composé sulfureux ; d'un volume de 9.9m³ :



Dans cette section, la teneur en soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm [4].

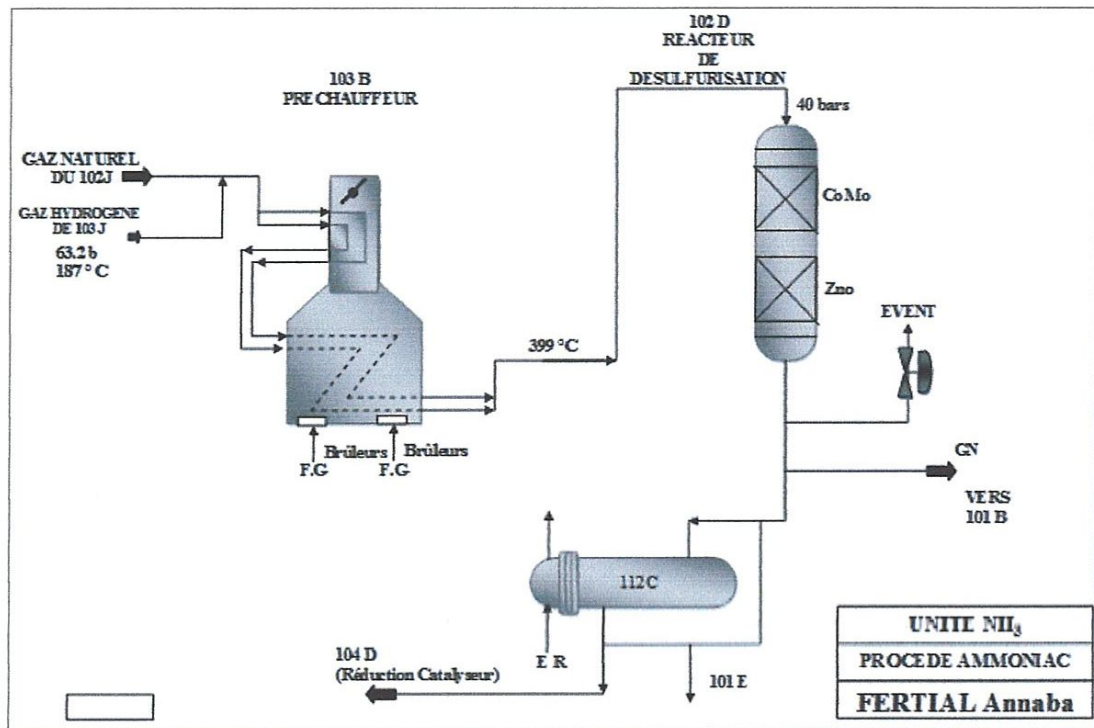


Figure II.2 : Schéma simplifié de l'étape de désulfuration du gaz naturel [4]

II.1.2.2. Reforming

Le gaz naturel contenant plus de 80% [5] de méthane est reformé en deux étapes dans deux équipements différents en l'occurrence :

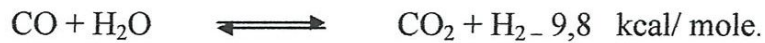
- le reforming primaire (101-B)
- le reforming secondaire (103-D)

a) Reforming primaire 101-B

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

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





Réaction globale:



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

A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9,58 % en CH₄) est collecté dans des collecteurs de sortie ensuite remonte à travers les colonnes montantes pour arriver à la ligne de transfert avec une température de 847 °C, puis le gaz est envoyé dans le réacteur du reforming secondaire [4].

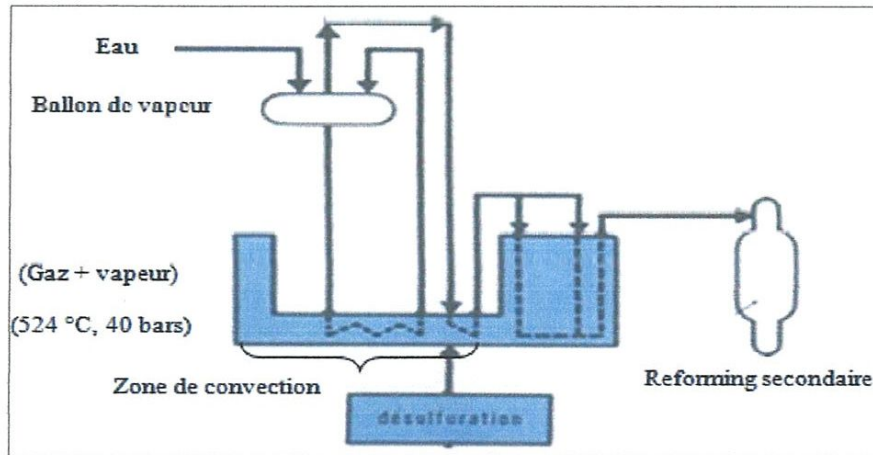
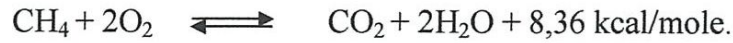


Figure II.3 : Schéma simplifié de l'étape de reforming primaire [1]

b) Reforming secondaire 103-D

Le gaz entrant avec une température d'environ 822 °C et contenant les 9,58 % de CH₄ non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur 103-D (Figure II.4a). L'air du procédé qui provient du compresseur d'air 101-J et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 468 °C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrant dans la chambre de combustion de 103-D, où ils se combinent avec le gaz, favorisant ainsi un deuxième reformage à travers deux lits catalytique fixes (Figure II.4b) [4]:

- **Premier lit :**



Ce lit est en $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de $5,03 \text{ m}^3$ de volume.

- **Deuxième lit:**



Réaction globale:



Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de Nickel (NiO) de $24,31 \text{ m}^3$ de volume.

A la sortie du reforming secondaire, la composition du gaz de process ne contient que 0,33% de CH_4 ; 21% de N_2 en plus de H_2 , CO , CO_2 , H_2O .

L'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H_2/N_2 nécessaire pour le gaz de synthèse.

L'effluent contenant 0,33% de CH_4 est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section de conversion [4].

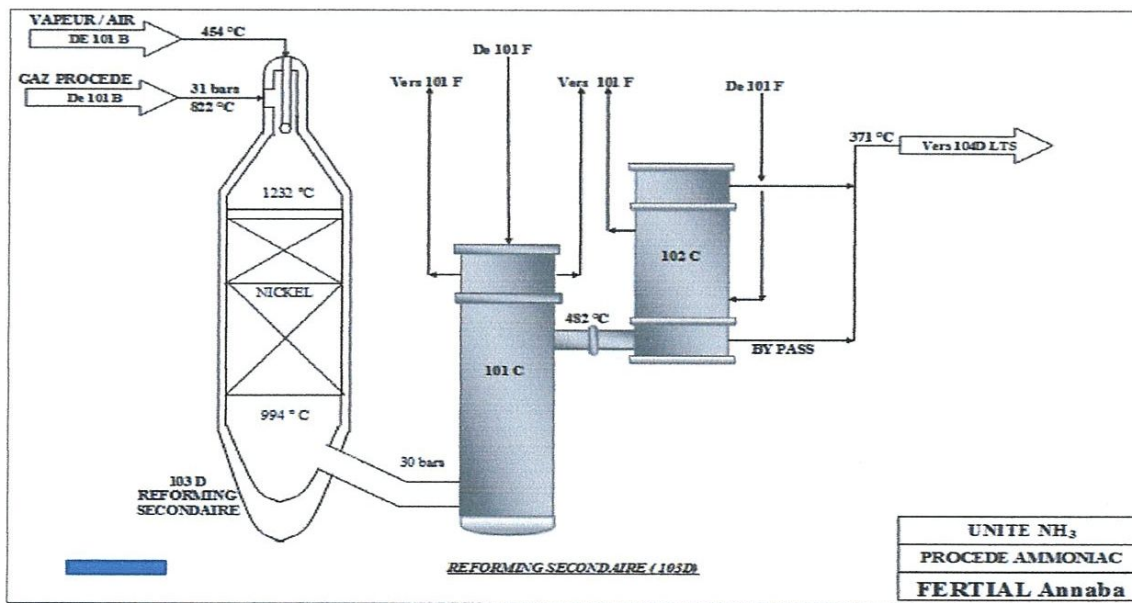


Figure II.4a : Reforming secondaire 103-D [4]

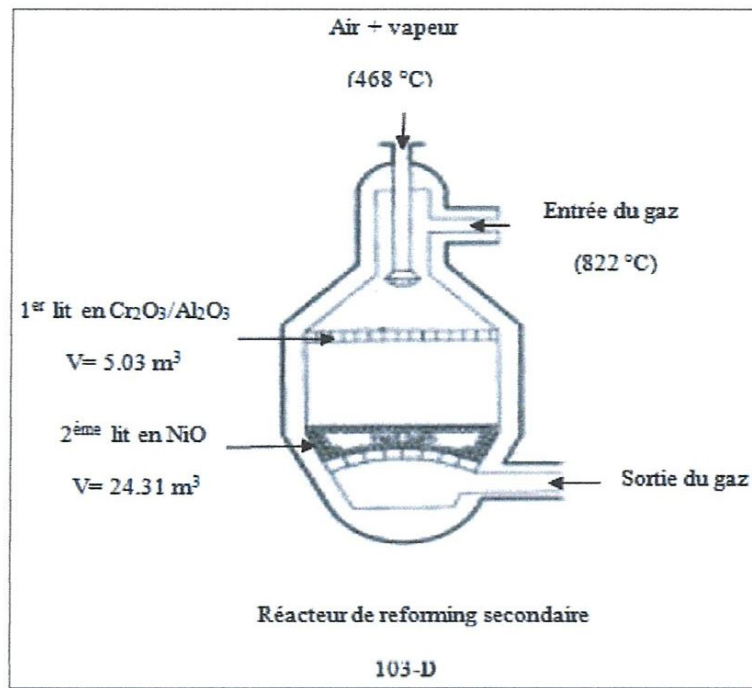


Figure II.4b : Schéma simplifié de l'étape de reforming secondaire [1]

II.1.2.3. Conversion de CO en CO₂ (réaction de shift) (104-D)

Le mélange gaz-vapeur est envoyé au convertisseur Shift pour transformer la majeure partie de CO en CO₂. Ce convertisseur est un réacteur catalytique constitué de deux sections superposées (Figure II.5) :

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

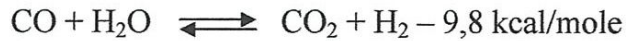


Le catalyseur utilisé est à base de Fe₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃ de 58,3 m³ de volume. Les produits de la réaction sortants avec une température de 431 °C sont refroidis dans deux chaudières de récupération 103-C et 104-C jusqu'à 242 °C et introduits dans la section LTS.

- **Section LTS** : Dans cette section, la teneur en CO est réduite de 3,11% à 0,5% en utilisant deux lits de catalyseurs:
 - **1^{er} lit** : On utilise un adsorbant -ZnO- de 16,6 m³ pour éliminer le soufre encore présent suivant la réaction :



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



L'effluent sortant avec une température de 254 °C et une pression de 27,3 bars effectifs est refroidi jusqu'à 177 °C par les condensats provenant du séparateur 102-F ensuite jusqu'à 63 °C dans les rebouilleurs 105-CA et 105-CB par la solution de MEA pauvre, avant son introduction dans la section décarbonatation [4].

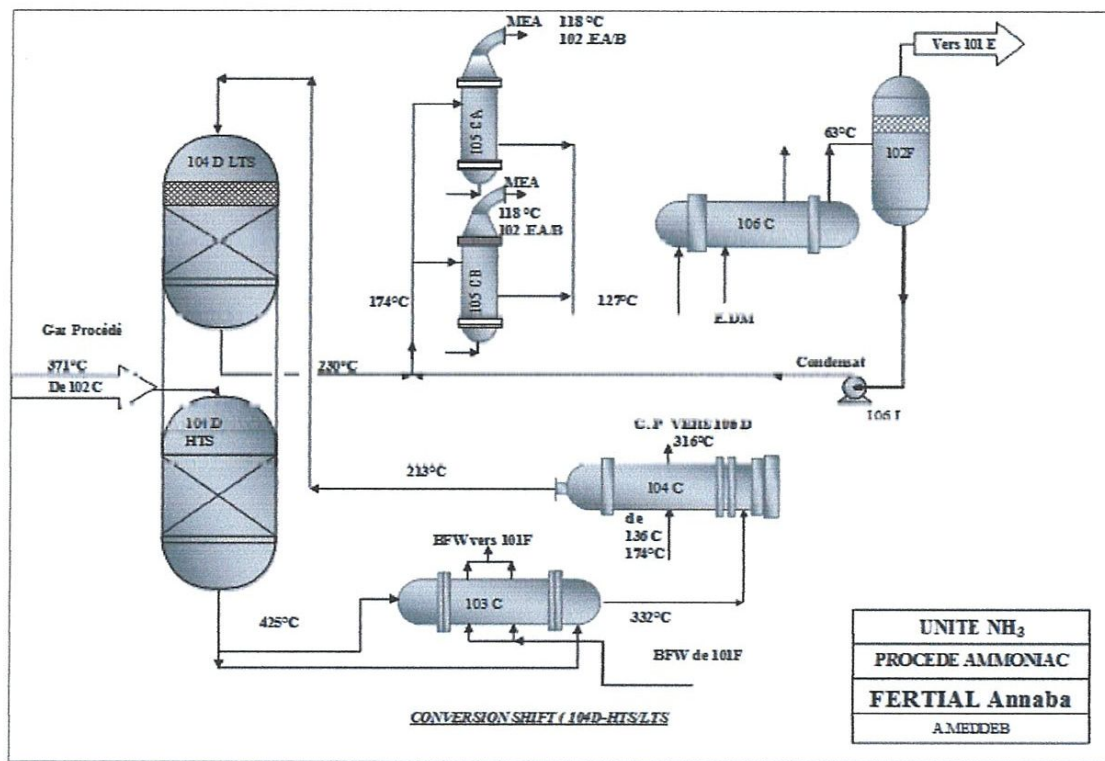


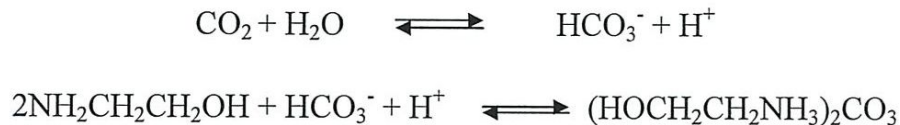
Figure II.5 : Schéma simplifié de l'étape de conversion shift [4]

II.1.3. Purification du gaz :

II.1.3.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

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

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



Le gaz ainsi appauvri en CO₂ sort par le haut de la colonne 101-E et entre dans le méthanateur 106-D après passage à travers le séparateur 118-F (Figure II.6).

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

Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête 101-CA et 110-CB, de deux rebouilleurs (105-CA, 111-CA) pour le stripper 102-EA et (105-CB et 111-CB) pour le stripper 102-EB, et d'un vaporisateur de MEA 113-C fonctionnant à base de température d'ébullition et permet ainsi d'extraire les impuretés (hydrocarbures lourdes, chlore...) contenues dans la MEA.

Le CO₂ sortant du haut du stripper, passe dans le condenseur 110-C pour condenser la solution MEA entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F et le CO₂ est évacuée à l'atmosphère [4].

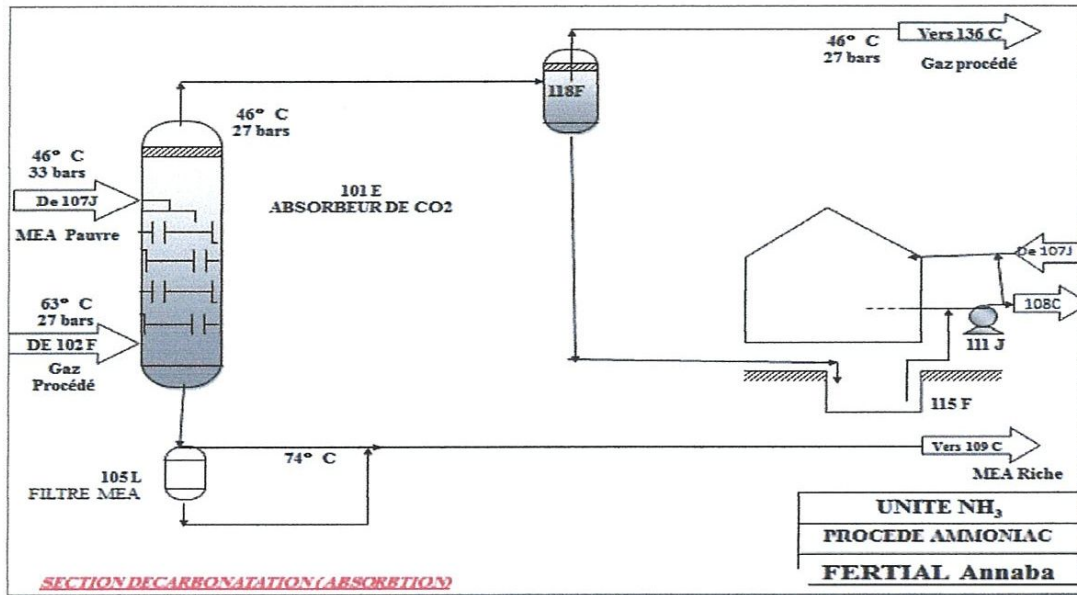
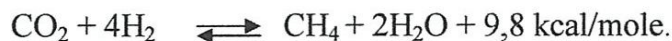
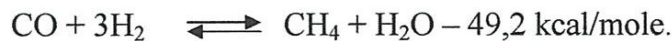


Figure II.6 : Schéma simplifié de la section décarbonatation [4]

II.1.3.2. Méthanisation

Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur 101-E passe dans la calandre de l'échangeur 136-C où il est chauffé jusqu'à 111°C par le produit de refoulement du compresseur 103-J puis dans la calandre du préchauffeur de charge du méthanateur 104-C où il est chauffé jusqu'à 316°C par l'effluent de la section HTS avant d'entrer dans le méthanateur 106-D (Figure II.7).

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 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3/1 et environ 1.34% de gaz inerte composé de CH_4 , Ar et He.

Le gaz du méthanateur a une température de 359 °C, à la chaleur libérée par la réaction, va subir un refroidissement progressif dans les échangeurs 114-C, 115-C et 142-C,

jusqu'à 38°C, puis il est envoyé vers le ballon de séparation 104-F pour séparer l'eau formée du gaz de synthèse [4].

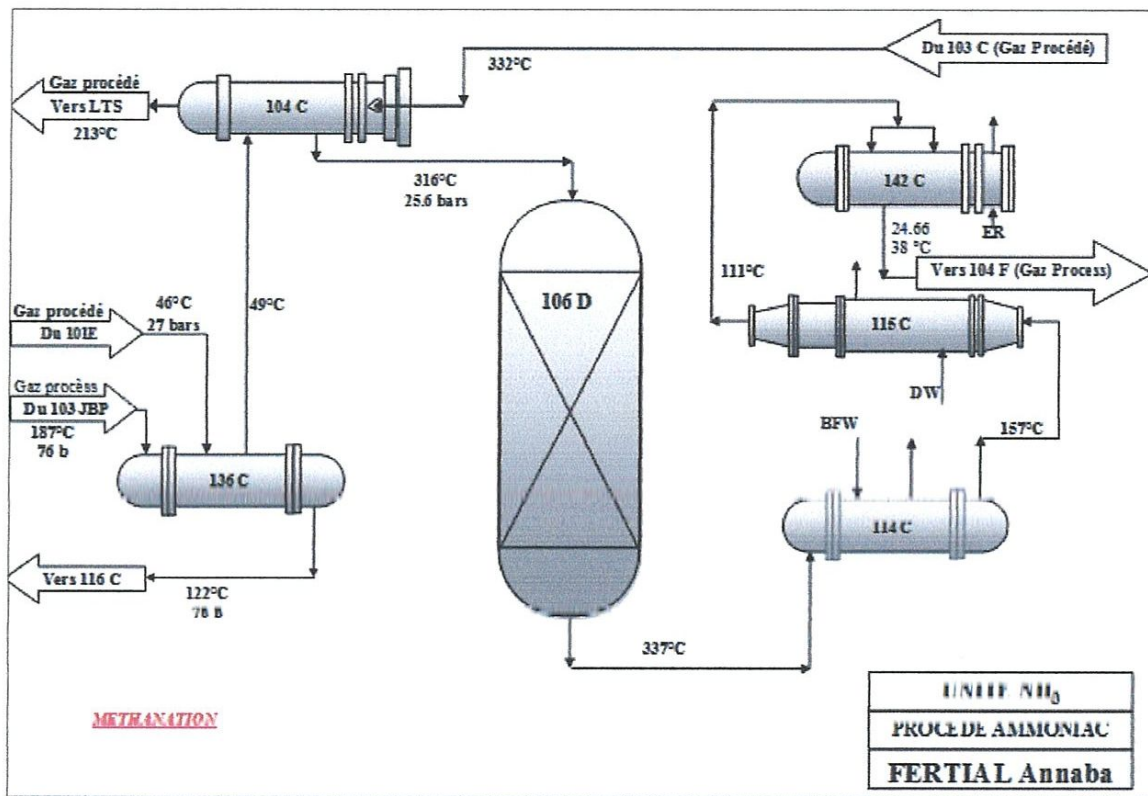


Figure II.7 : Schéma simplifié l'étape de méthanisation [4]

II.1.4. Synthèse de l'ammoniac

II.1.4.1. Compression du gaz de synthèse purifié

Le gaz de synthèse purifié venant du séparateur 104-F, est introduit dans l'étage basse pression du compresseur de gaz de synthèse 103-J à 24.6 bars et 38 °C où il est comprimé jusqu'à 63 bars et à 187 °C (Figure II.8).

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

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

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

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

Le mélange des deux courants qui donne une température de -6°C est soumis à un dernier refroidissement à -23°C dans l'échangeur 119-C, par échange avec l'ammoniac à -33 °C (venant de 112-F) [4].

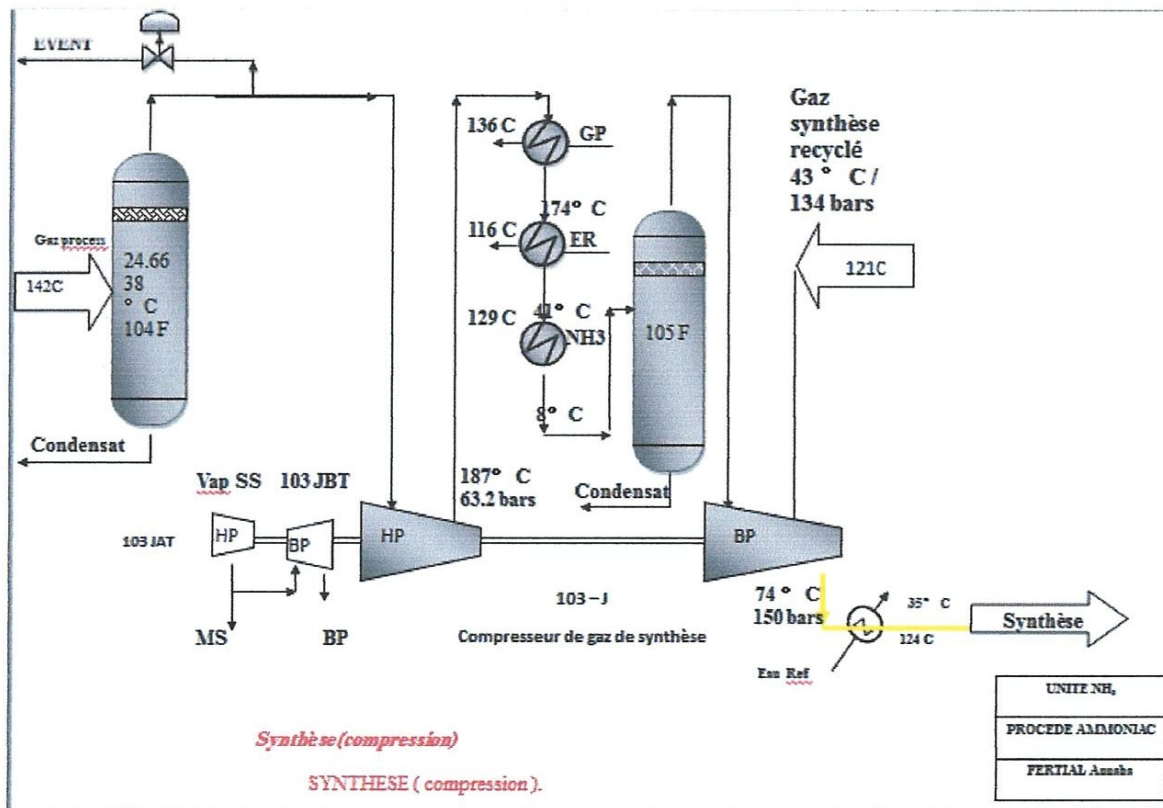


Figure II.8 : Schéma simplifié de la compression du gaz de synthèse purifié [4]

II.1.4.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac (105-D)

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

Après une série de refroidissements et une séparation dans le séparateur 106-F, le gaz de synthèse est chauffé dans deux échangeurs 120-C et 121-C jusqu'à 144 °C et introduit par la partie inférieure du réacteur de synthèse (Figure II.9).

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

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

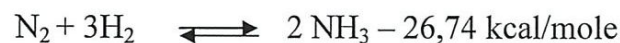
1^{er} lit : 9,16 m³.

2^{ème} lit : 11,94 m³.

3^{ème} lit : 17,83 m³.

4^{ème} lit : 25,25 m³.

Où se déroule la réaction de synthèse :



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit pour favoriser la réaction de synthèse, ensuite le gaz contenant 12% d' NH_3 remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans les tubes de l'échangeur 122-C [4].

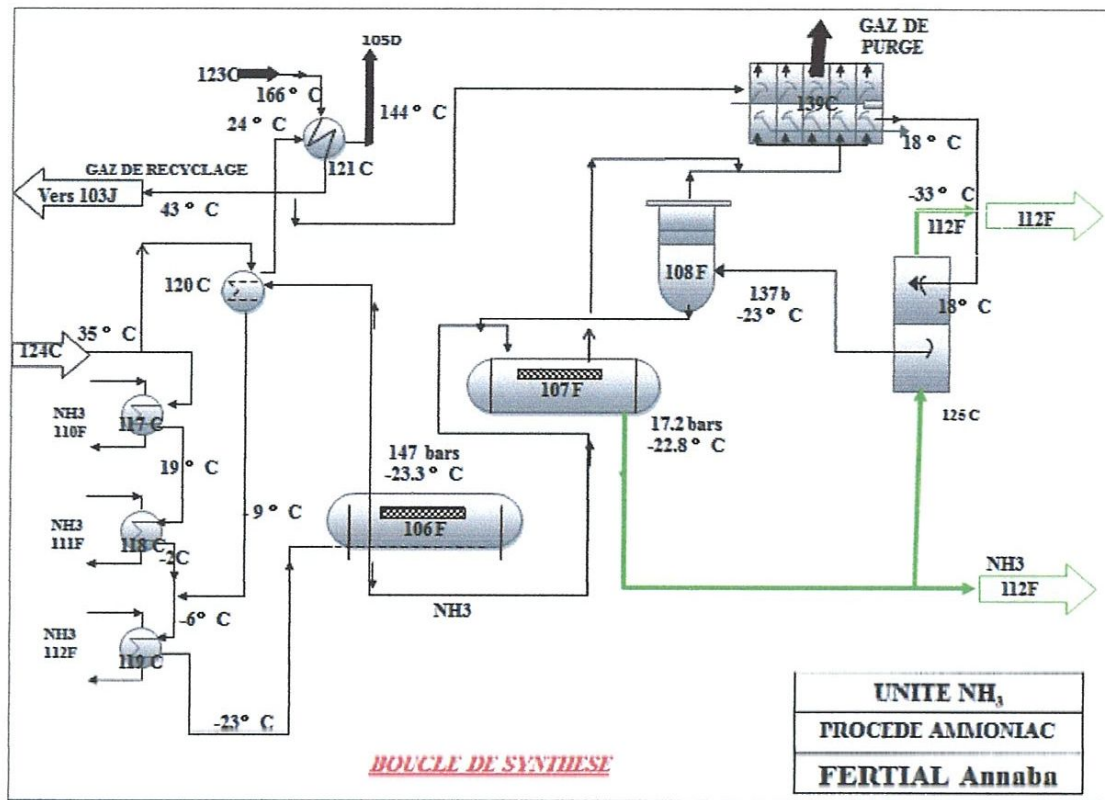


Figure II.9 : Schéma simplifié de la boucle de synthèse [4]

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 (Figure II.10) :

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

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur 112-F sont comprimées dans le compresseur 105-J ensuite condensées dans le condenseur 127-C et accumulées dans le ballon 109-F où les gaz inertes sont extraits du système après passage à travers l'échangeur 126-C, ensuite l'ammoniac liquide du fond de 109-F est détendu dans le ballon de flash 110-F jusqu'à 5,9 bars effectif et 13,3 °C.

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

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

Les gaz issus de la détente passent dans le deuxième étage du compresseur 105-J alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidit les gaz de synthèse dans l'échangeur 118-C et l'autre partie est détendue jusqu'à 0 bar effectif et $-33,3^{\circ}\text{C}$ dans le ballon 112-F avant d'être pompée vers le bac de stockage (T-101) [4].

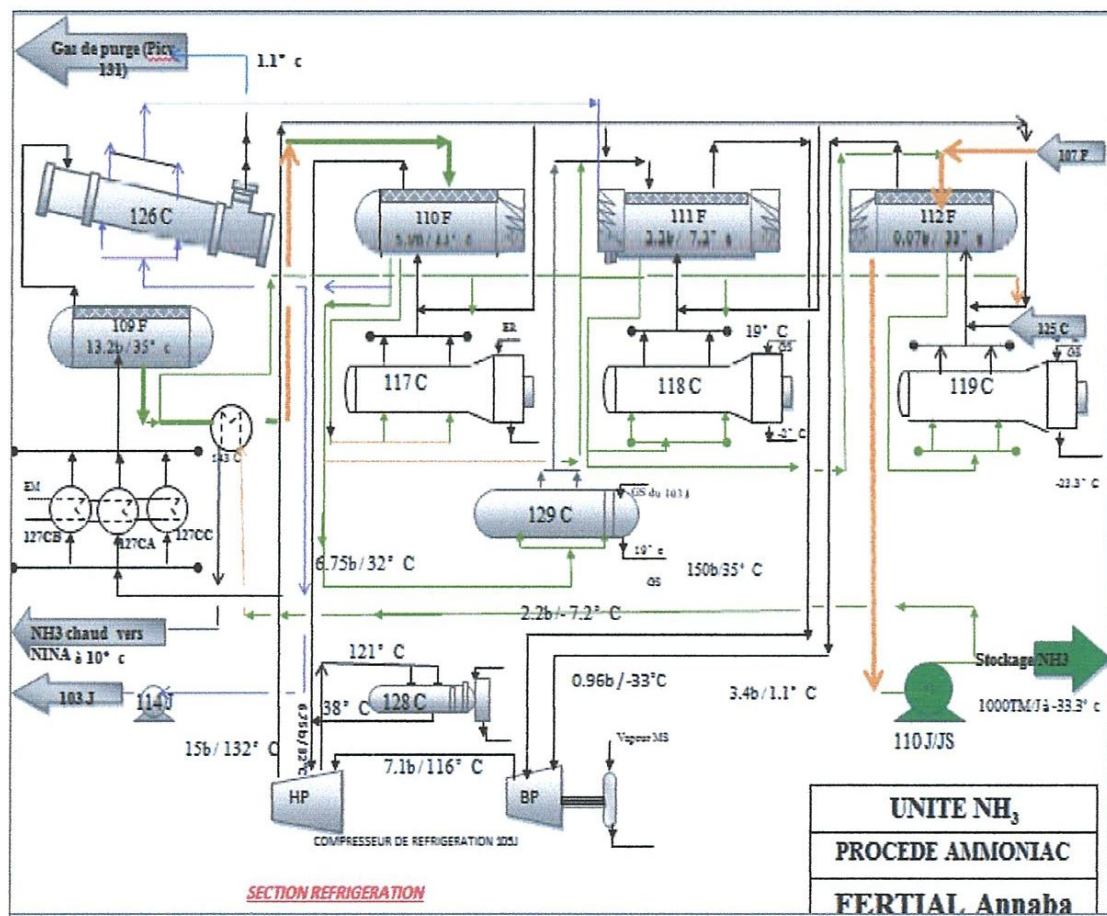


Figure II.10 : Section de réfrigération d'ammoniac [4]

II.1.4.3. Stockage de l'ammoniac

L' NH_3 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 K101A , K101B et K101C jusqu'à 3,15 bars effectif ensuite refroidie jusqu'à -2 °C dans le ballon d'aspiration 101-V par contact avec l' NH_3 liquide.

Les gaz sortants de 101-V sont comprimés dans le deuxième étage des compresseurs 101-A, 101-B et 101-C puis condensés par l'eau de mer dans les condenseurs 103-A et 103-B, ensuite dirigés vers le réservoir de recette de l' NH_3 102-V avec 13.8 bars effectif et 38 °C avant de passer dans le ballon 101-V où ils sont détendus jusqu'à 3 bars et -2 °C.

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

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

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

La pression à l'intérieure du bac de stockage ne doit pas dépasser 68 mbar [4].

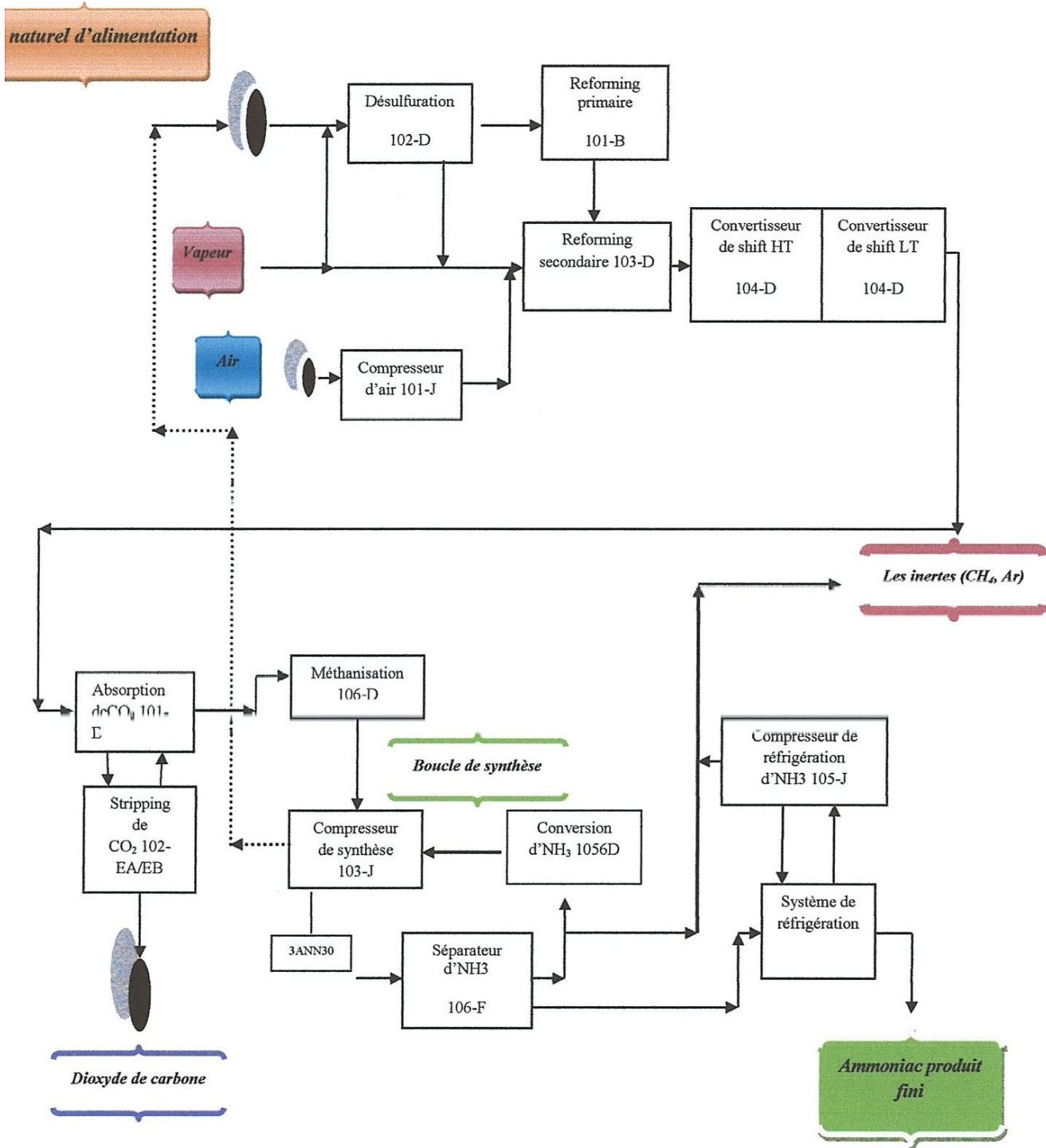
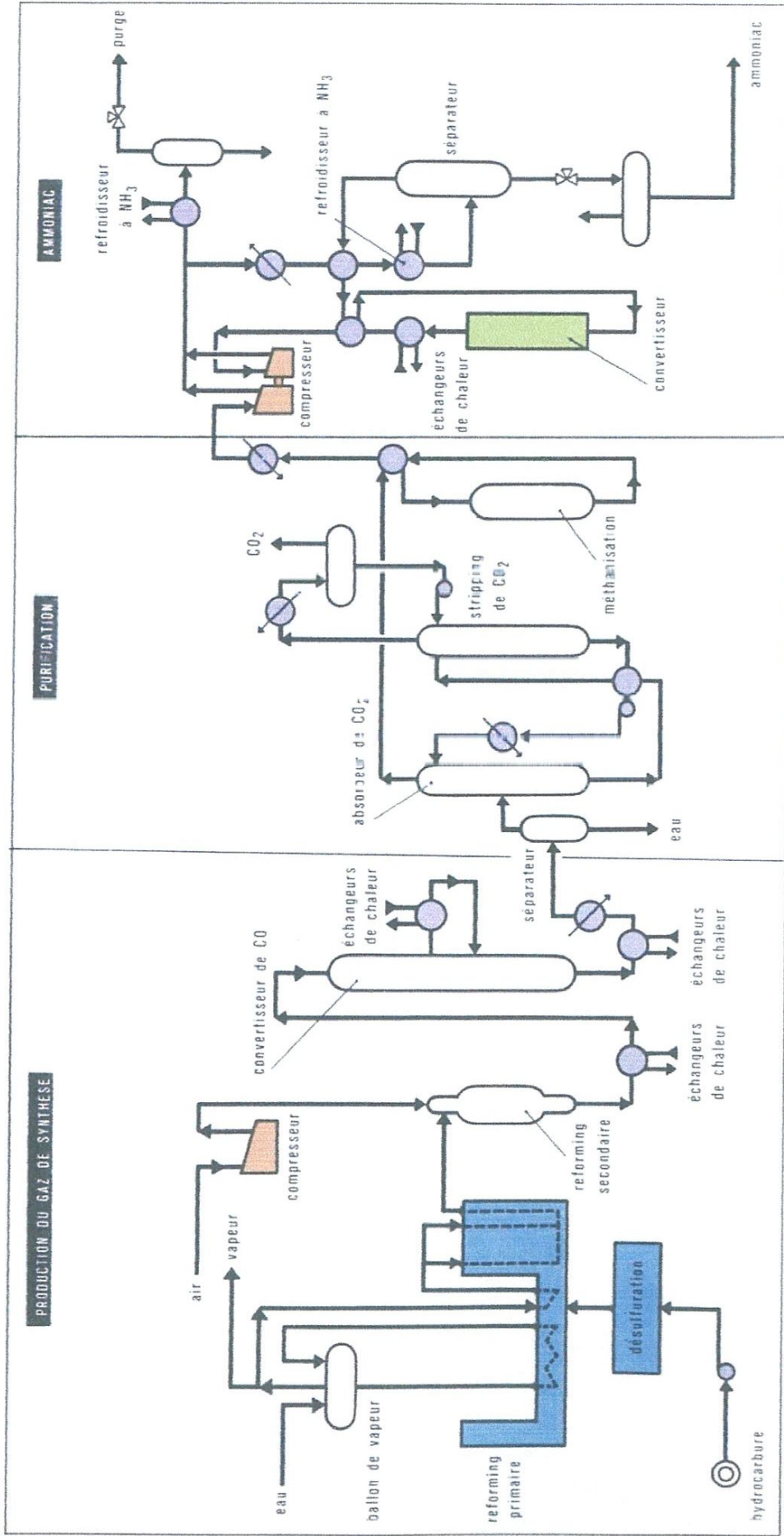


Figure II.11: Schéma de production d'ammoniac [4]



Procédé Kellogg pour la fabrication de l'ammoniac pétrochimique.

Figure II.12: Schéma générale pour la production de l'ammoniac par le procédé « Kellogg » [4]

Chapitre III
Aspects fondamentaux de la
réaction de synthèse
d'ammoniac

Chapitre III

Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse d'ammoniac

III.1. Bases thermodynamiques

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

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

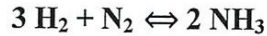
En effet, l'équation d'état de Soave-Redlich [6] permet un calcul précis des propriétés P, V, T (pression, volume, température) et de l'équilibre chimique des mélanges hydrogène-azote-ammoniac en tenant compte, bien entendu, des inertes (gaz non réactifs) tels que méthane et argon, présents dans le mélange (Tableau III.1). Ces calculs sont effectués par des programmes d'ordinateur, faisant souvent partie de simulateurs de schémas plus généraux [7].

Tableau III.1 : Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur [6]

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

Il est néanmoins utile de connaître avec précision la définition du calcul de l'équilibre chimique et d'avoir une vue globale des conditions d'équilibre. Cela permet des réflexions intéressantes pour la conduite de la réaction. Dans ce but, le tableau III.2 présente les données thermodynamiques de base de la réaction.

Tableau III.2 : Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac [6]



Enthalpie standard de réaction : - 45,96 kJ/mol NH₃

Conditions de la synthèse : 650 K < T < 775 K

Enthalpie de réaction : ΔH_R

53 à 53,2 kJ/mol entre 8 et 10 MPa

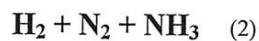
54 à 54,3 kJ/mol entre 18 et 20 MPa

Constante d'équilibre de référence K₀ (1)

T (K)	K ₀	T (K)	K ₀
373	249,651	723	4,609 14.10 ⁻⁵
423	6,531 30	773	1,478 19.10 ⁻⁵
473	3,489 76.10 ⁻¹	823	5,371 78.10 ⁻⁶
523	3,146 11.10 ⁻²	873	2,169 55.10 ⁻⁶
573	4,143 79.10 ⁻³	923	9,654 19.10 ⁻⁷
623	7,375 07.10 ⁻⁴	973	4,646 37.10 ⁻⁷
673	1,674 67.10 ⁻⁴	1023	2,397 22.10 ⁻⁷

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

Capacité thermique molaire Cp des mélanges



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

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

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

Le tableau III.3 donne la définition des constantes d'équilibre en fonction de l'unité de mesure utilisée pour la composition du gaz.

Pour permettre un calcul manuel approché de ces compositions, les corrections K_ϕ de non-idéalité sont également reportées pour certaines conditions de température et de pression (marge d'erreur environ 5 % sur les constantes d'équilibre) [6].

Tableau III.3 : Définition des constantes d'équilibre [6]

	NH ₃	H ₂	N ₂	Constante d'équilibre
Fraction molaire	X ₁	X ₂	X ₃	K _x (sans unité)
Concentration (Kmol/m³)	[NH ₃]	[H ₂]	[N ₂]	K _c (m ⁶ /Kmol ⁻²)

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

Avec : K₀ : constante définie dans le tableau III.2,

P : pression absolue (en MPa),

P₀ : pression de référence : 0,1013 MPa,

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

T : température (en K),

Z : facteur de compressibilité (sans dimension),

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

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

		P = 8 MPa	P = 15 MPa	P = 25 MPa
K _φ	T = 600 K	0,924	0,692	0,434
	T = 800 K	0,980	0,935	0,860
Z	T = 600 K	1,016	1,026	1,032
	T = 800 K	1,023	1,043	1,077

Les abaques des figures III.1, III.2 et III.3 [6] présentent, par ailleurs, la variation de la teneur en ammoniac à l'équilibre en fonction de la température et de la pression, pour certaines compositions du mélange réactionnel, exprimées en rapport molaire hydrogène/azote. Ces abaques peuvent servir de base pour le suivi de l'évolution du mélange réactionnel dans le réacteur. La droite AB (figure III.1) représente ainsi l'évolution de la

température et de la composition dans un réacteur adiabatique alimenté aux conditions A et aboutissant aux conditions B en sortie. La courbe d'équilibre indique la teneur en ammoniac maximale à la sortie du réacteur si l'équilibre chimique était atteint, par exemple au point C à 10 MPa avec 0 % de gaz inertes [6].

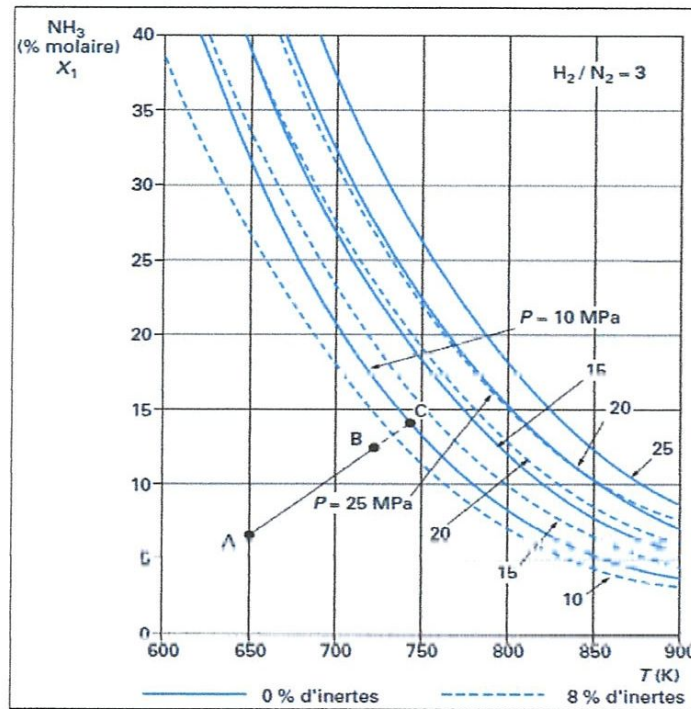


Figure III.1 : Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique [6]

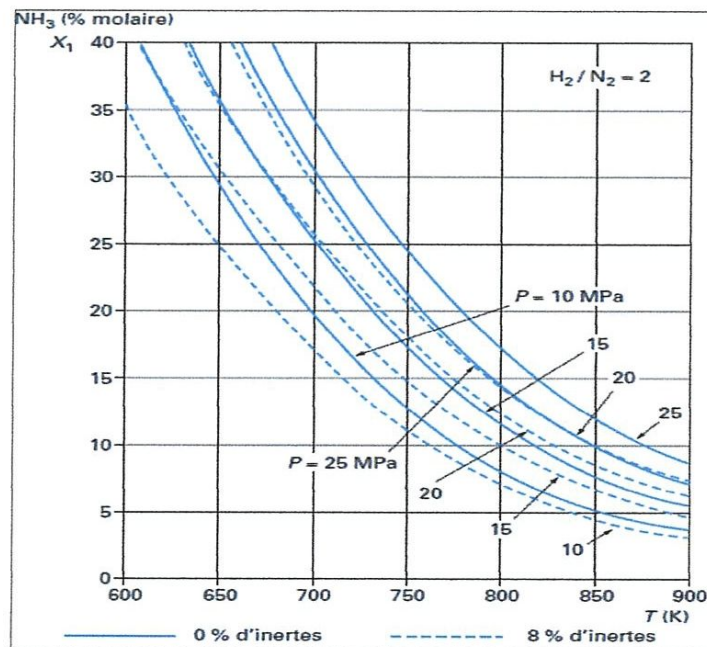


Figure III.2 : Courbes d'équilibre en excès d'azote [6]

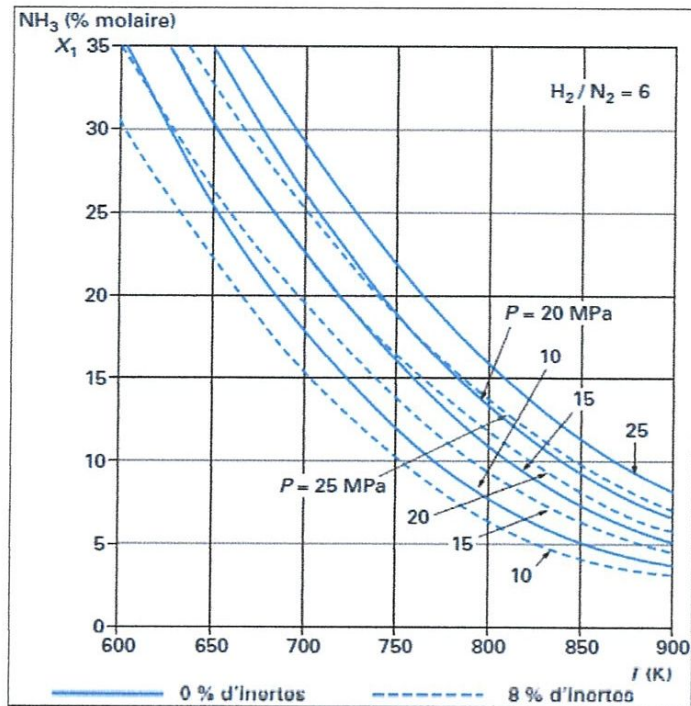


Figure III.3 : Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène [6]

III.2. Cinétique de la réaction chimique

La réaction spontanée entre l'hydrogène et l'azote pour former de l'ammoniac étant lente dans toutes les conditions de température et de pression, il serait impossible d'obtenir des taux de conversion satisfaisants, même loin des conditions d'équilibre étudiées précédemment. Un catalyseur à base de fer est, par conséquent, indispensable [6].

Les nombreuses études menées sur le mécanisme moléculaire de la réaction catalytique ont permis de le clarifier et de le quantifier. Il s'agit en effet d'une absorption chimique dissociative de l'azote sur les sites actifs, qui permet d'initier une réaction en chaîne aboutissant à la formation de l'ammoniac. La surface catalytique est de type hétérogène; l'isotherme d'adsorption de Temkin est par conséquent à la base de la dérivation des équations de vitesse [8, 9, 10].

Le catalyseur se présente sous la forme de particules irrégulières de taille variable (1,5 à 20 mm), dont la porosité est produite notamment au cours de la réduction de l'oxyde de fer. Les transferts de masse et de chaleur, de l'intérieur des particules vers leur surface et de la surface vers le gaz s'écoulant dans les interstices, introduisent des résistances supplémentaires pouvant être prises en compte dans la valeur numérique de la constante de vitesse [6].

En raison de la conductivité thermique élevée ($3,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du fer et du gaz riche en hydrogène, les différences de températures à l'intérieur des particules sont assez faibles

(moins de 1 °C). Par contre, la concentration en ammoniac peut, à l'intérieur des particules de 5,7 mm de diamètre, être supérieure de 4 à 5 % à sa teneur dans le gaz [11], ce qui réduit considérablement l'activité apparente du catalyseur. Si les particules de 2 mm sont prises comme référence, l'activité apparente relative des particules de 4 et 6 mm est respectivement de 65 % et de 50 %.

Malgré la difficulté d'identifier avec certitude le mécanisme moléculaire sur des surfaces catalytiques hétérogènes comme celle du catalyseur au fer avec addition d'autres oxydes, on constate que l'équation de Temkin-Pyzhev est parfaitement utilisable en pratique. La taille des particules de catalyseur est l'élément principal jouant sur l'activité apparente du catalyseur et elle influe sur les valeurs de la constante de vitesse k et de l'exposant m [6].

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

$$r_R = K * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} X_3 \left(\frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}}\right) * \gamma_3 \left(\frac{\gamma_2^3}{\gamma_1^2}\right)^m \left[K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 - \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} * \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2^3 \gamma_3} \right] \dots (III.1) [6]$$

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

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

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

P_0 : pression de référence : 0,1013 MPa,

P : pression totale (en MPa),

X : fractions molaires (X_1 : fraction molaire en NH_3 ; X_2 : fraction molaire en H_2 ;

X_3 : fraction molaire en N_2 ,

γ : coefficients d'activité (γ_1 : coefficient d'activité de NH_3 ; γ_2 : coefficient d'activité de H_2 ;

γ_3 : coefficients d'activité de N_2),

K_0 : constante d'équilibre,

T : température (en K),

III.3. Caractéristiques des catalyseurs

III.3.1. Catalyseurs à base de fer

L'élément actif de tous les catalyseurs utilisés industriellement est la forme cristalline α du fer, obtenue par réduction de la magnétite Fe_3O_4 . Des additifs à base d'oxydes d'autres métaux sont nécessaires pour assurer une stabilité thermique et mécanique suffisante [6].

Les qualités du catalyseur sont déterminées par les éléments suivants :

- **Rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$** : il s'agit, en fait, du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ qui est de 0,5 pour la magnétite pure. Un surplus de FeO augmente la surface active après réduction, de sorte que le rapport optimal est situé entre 0,5 et 0,6, soit une teneur en FeO comprise entre 31 et 35 % en masse.

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

- Les oxydes Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , V_2O_5 et ZrO_2 modifient la structure du catalyseur. Ainsi Al_2O_3 diminue le diamètre des pores et la dimension des cristaux de fer, et augmente par conséquent la stabilité thermique du catalyseur au détriment de son activité. La surface interne est maximale vers 3 % en masse d' Al_2O_3 , ce qui compense partiellement la perte d'activité.
- Les oxydes basiques K_2O et CuO favorisent l'activité du catalyseur, mais le rendent plus fragile au vieillissement. Par ailleurs, ces additifs rendent le catalyseur sensible aux poisons tels que H_2O , CO_2 et CO [6].

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

Après concassage produisant des grains irréguliers de taille comprise entre 1,5 et 20 mm environ, le catalyseur est chargé dans le réacteur puis réduit in situ par passage du gaz riche en hydrogène à une température convenable. La stabilité du catalyseur aux conditions de réduction est un autre élément pris en considération dans la formulation des compositions. L'opération de réduction étant longue, on peut pré-réduire le catalyseur avant remplissage du réacteur.

Dans l'intérêt de conduire la synthèse à pression relativement basse (8 à 10 MPa) et ainsi d'économiser l'énergie de compression, il est intéressant de travailler à température relativement basse pour trouver des conditions d'équilibre favorables à la formation d'ammoniac. Il faut donc disposer de catalyseurs de forte activité. Ces catalyseurs, développés récemment, contiennent de l'oxyde de cobalt comme promoteur. Une composition typique d'un tel catalyseur basse pression est donnée dans le tableau III.4 [6].

Tableau III.4 : Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse d'ammoniac [6]

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

III.3.2. Autre catalyseur

En 1985, les sociétés British Petroleum et The M.W. Kellogg Co. ont annoncé avoir développé un nouveau catalyseur fondamentalement différent, à base de ruthénium sur support de graphite [13, 14]. Ce catalyseur serait très actif à basse température, ce qui permet une synthèse à basse pression. Une unité industrielle a été mise en service dans les années 1990 au Canada, sur technologie M.W. Kellogg [6].

III.4. Recherche des paramètres optimaux

L'équation de la ligne AB (Figure III.1) se déduit de l'équation de la vitesse de la réaction de la manière suivante [6] :

L'équation de vitesse (III.1) peut s'écrire :

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

Avec:

$$A = K * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} \dots \dots \dots (III.3)$$

$$B = K_X = K_p * \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 \dots \dots \dots (III.4)$$

En supposant de plus $\gamma_2^{3(m-1)} / \gamma_1^{2(m-1)} = 1$

Le maximum de r_R à X et P constants s'obtient en annulant la dérivée de r_R par rapport à T [6] :

$$\left(\frac{\partial r_R}{\partial T}\right)_{X, P} = \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3} \right] \frac{dA}{dT} + A \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} X_3 \frac{dB}{dT} = 0 \dots (III.5)$$

Or;

$$A = K * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} = K_0 * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} \exp \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \dots (III.6)$$

Avec ; E : l'énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

K_0 : constante de vitesse à la température T_0

Donc
$$\frac{dA}{dT} = A * \frac{E}{RT^2} \dots (III.7)$$

De même

$$\frac{dB}{dT} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 * \frac{dK_P}{dT} \dots (III.8)$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{-\Delta H_R}{RT^2} \dots (III.9)$$

D'où :
$$\frac{dB}{dT} = -B * \frac{\Delta H_R}{RT^2} \dots (III.10)$$

Avec ΔH_R : enthalpie de réaction pour la formation de 2 mol d'ammoniac.

En reportant les dérivées de A et de B dans l'expression de $\frac{\partial r_R}{\partial T}$, il vient [6] :

$$\frac{\partial r_R}{\partial T} = A * \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[\left(BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3} \right) * \frac{E}{RT^2} - BX_3 * \frac{\Delta H_R}{RT^2} \right] = 0 \dots (III.11)$$

Par suite de quelque modification on peut écrire pour la ligne AB :

$$K_P = \left(\frac{E}{E - \Delta H_R} \right) \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \dots (III.12)$$

III.4.1. Température optimale

Pour déterminer la température optimale, on procède comme suit [6]:

En fixant X_1 , X_2 , X_3 , on calcule le membre de droite de l'expression (III.12) avec :

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

D'après l'expression numérique de K en fonction de T déduite de l'équation de Temkin-Pyzhev :

$$K(T) = 1,7698 * 10^{15} \exp(-20516/T) \dots (III.13)$$

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

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

On cherche la valeur de la température correspondant à la valeur de K_p ainsi fixée. On a intérêt à dresser un abaque de K_p en fonction de T pour faciliter la recherche.

La température ainsi déterminée est la température optimale pour la concentration en NH_3 considérée [6].

III.4.2. Le rapport H_2/N_2 optimal

On peut, par ailleurs, rechercher le rapport optimal des teneurs en hydrogène et en azote, donnant la vitesse de réaction maximale à teneur en ammoniac et à température constantes [6].

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

$$\left(\frac{X_2}{X_3}\right)_{\text{opt}} = 3m * B / [B - 3 * (1 - m) X_1^2 / X_2^4] \dots (III.14)$$

Avec $m = 0,5$ à 1 .

On en déduit les valeurs extrêmes suivantes :

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

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

Loin de l'équilibre, on a intérêt à avoir un excès d'azote : $X_2/X_3 < 3$. Les procédés basse pression font appel à ce moyen d'augmenter la vitesse de réaction pour limiter le volume de catalyseur. Une purge d'azote est alors indispensable pour maintenir le rapport hydrogène/azote à la valeur souhaitée [6].

III.4.3. La pression optimale

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

$$B = \frac{X_1^2}{X_2^4} \frac{X_2}{X_3} \frac{E}{E - \Delta H_R} \dots \dots \dots (III.15)$$

En insérant la valeur du rapport X_2/X_3 de l'équation (III.14) et, après transformation, on trouve :

$$B = 3 \frac{X_1^4}{X_2^4} \left[1 + \frac{m \Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] \dots \dots \dots (III.16)$$

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

$$K_p \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 = 3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[1 + \frac{m \Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] \dots \dots \dots (III.17)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{P}{P_0} \right)_{opt} = \sqrt{3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[1 + \frac{m \Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] * \frac{1}{K_p}} \dots \dots \dots (III.18)$$

Avec :

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

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

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

Avec ; $m = 0,5$ à 1

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

On peut donc calculer l'optimum de chacun de ces paramètres en fixant les autres à des valeurs que l'on souhaite [6].

III.5. Conclusion

La synthèse d'ammoniac est donc un processus industriel très complexe faisant appel une technologie de pointe et un savoir-faire immense.

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

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

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

Chapitre VI
Etude des paramètres
opératoires du réacteur de
synthèse d'ammoniac

Chapitre VI

Etude des paramètres opératoires du réacteur de synthèse d'ammoniac

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

VI.1. Les paramètres de marche du réacteur

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

VI.1.1. Température

Les effets d'un changement de température sur la réaction de synthèse d'ammoniac sont à deux fins puisqu'ils influent l'équilibre et la vitesse de la réaction.

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

Le rendement est directement proportionnel à la température lorsque la détérioration du catalyseur n'est pas prise en considération [15].

VI.1.2. Pression

Etant donné que la réaction de synthèse d'ammoniac entraîne une réduction en volume (décroissance dans le nombre de molécules), le pourcentage d'équilibre de l'ammoniac augmentera avec la pression. En même temps, la réaction est accélérée par une augmentation de pression. Donc la conversion s'améliorera avec une pression plus élevée [15].

VI.1.3. Le rapport H_2/N_2

Le gaz de synthèse frais (recyclage non compris) doit avoir un rapport H_2/N_2 égal à 3/1 (stœchiométrie de la réaction l'exige). Toutefois, il faut admettre que le rapport H_2/N_2 dans le

gaz d'alimentation frais peut être légèrement modifié du rapport de (3/1) pour obtenir un rapport H_2/N_2 optimum dans l'alimentation combinée au convertisseur [4].

VI.1.4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse

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

VI.1.5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse

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

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

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

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

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

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

VI.1.7. La vitesse spatiale

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

Toutefois, la réduction dans la production est bien moins proportionnelle au pourcentage d'augmentation de la vitesse spatiale. Du fait que la plus grande partie du gaz

passé par la zone de réaction, l'augmentation dans la production de l'ammoniac compense largement la tendance d'une production décroissante due à une réaction moins complète. Donc pour des débits normaux, ou faibles, une augmentation de la vitesse du gaz au convertisseur (les autres conditions étant inchangées) augmentera la production [4].

VI.1.8. Le taux de conversion en ammoniac

Le taux de conversion en ammoniac est le rapport entre la teneur en ammoniac (la fraction molaire d'ammoniac) à la sortie du convertisseur par la teneur en ammoniac théoriquement possible (teneur en ammoniac de design). La teneur en ammoniac pour les conditions de design est de 12%. Donc lorsqu'on arrive à obtenir 12% en ammoniac à la sortie du convertisseur 105-D en aura un taux de conversion de 100% [16].

$$f_{\text{NH}_3} (\%) = \frac{\text{Teneur en ammoniac réelle}}{\text{Teneur en ammoniac de design}} = \frac{\text{Teneur en ammoniac enregistrée}}{12} \dots [V.11]$$

VI.1.9. Stabilité thermique du catalyseur

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

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

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

Il a été constaté que plus l'activité du catalyseur diminue par rapport à sa valeur initiale, le moins le catalyseur est sensible aux conditions plus sévères qui le détériorent encore d'avantage [16].

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

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

VI.1.10.1. Température

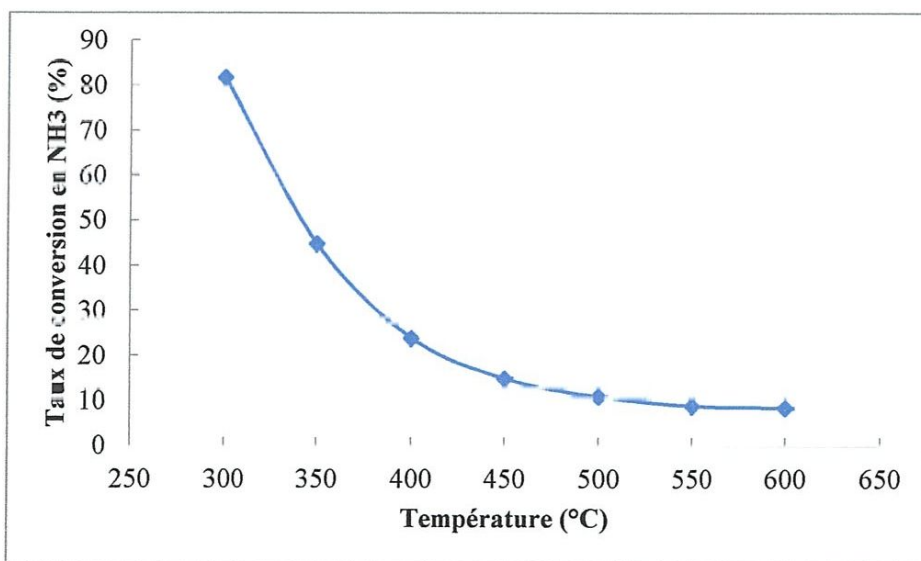


Figure VI.1: Effet de la température sur le taux de conversion en ammoniac

Il s'agit d'une réaction exothermique donc sur la gamme de température étudiée à savoir de 200°C jusqu'à 700°C, l'augmentation de la température se traduit par une diminution du taux de conversion lorsque les autres paramètres intensifs restent constants ceci s'explique du fait que l'équilibre se déplace dans le sens indirect (sens endothermique).

Un bon compromis entre le choix de la température, pas trop élevée pour avoir un bon rendement thermodynamique et pas trop basse pour avoir une vitesse de réaction conséquente. Un intervalle de température de 400 à 500 ° C est un compromis visant à atteindre un rendement acceptable d'ammoniac au sein d'une période de temps raisonnable.

VI.1.10.2. Pression

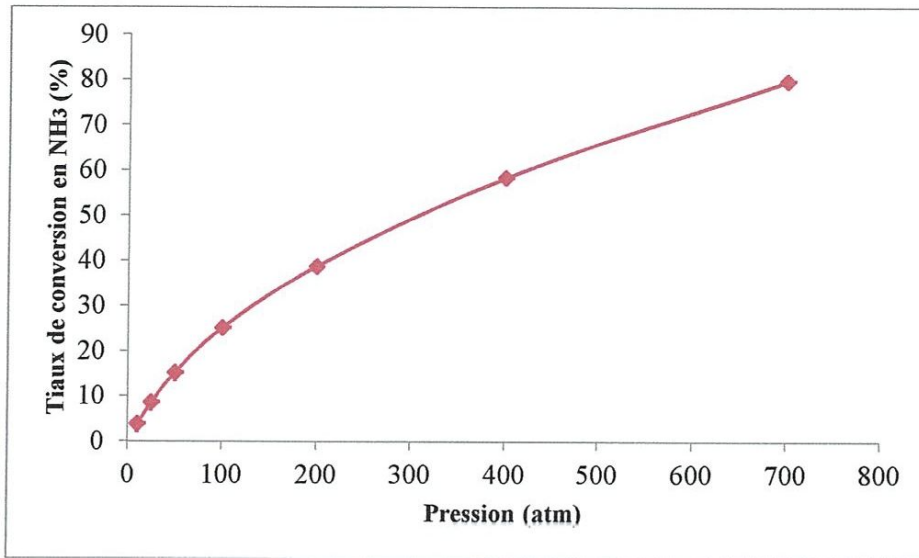


Figure VI.2 : Effet de la pression sur le taux de conversion en ammoniac

L'augmentation de la pression entraîne le déplacement de l'équilibre vers la droite favorisant ainsi la synthèse d'ammoniac. On voit bien que pour comprimer les 4 moles de gaz de synthèse au départ pour former 2 moles de gaz (NH₃), une pression importante est donc souhaitable lorsque les autres paramètres intensifs restent constants. Ceci est en accord avec la loi de modération de Le Chatelier.

VI.1.10.3. Rapport H₂/N₂

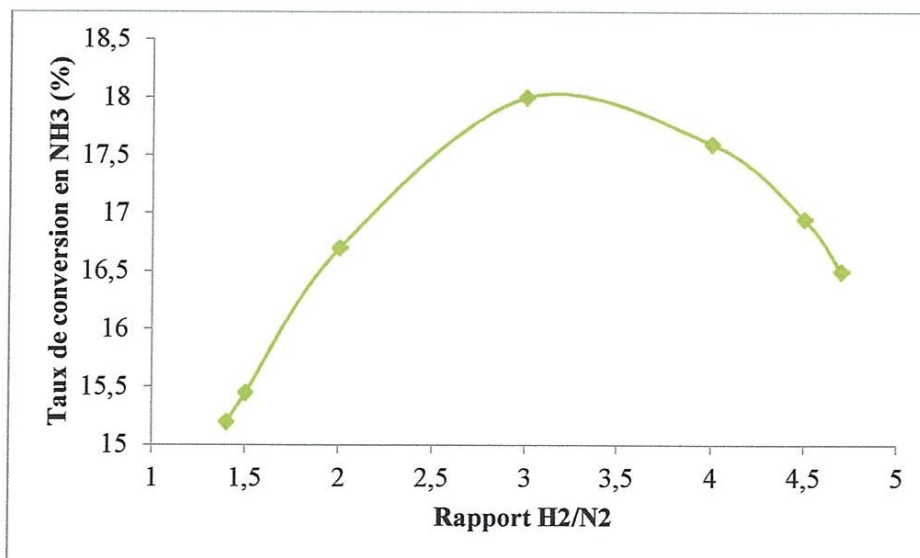


Figure VI.3 : Effet du rapport H₂/N₂ sur le taux de conversion en ammoniac

L'un des paramètres le plus influant sur le rendement de synthèse est le rapport H_2/N_2 . Les taux de conversions optimaux sont obtenus lorsque sa valeur se trouve dans l'intervalle de 2,5/1 à 3/1. L'opération nécessite donc un excès d'azote pour les températures basses et pressions élevées.

VI.1.10.4. Teneur en NH_3 à l'entrée

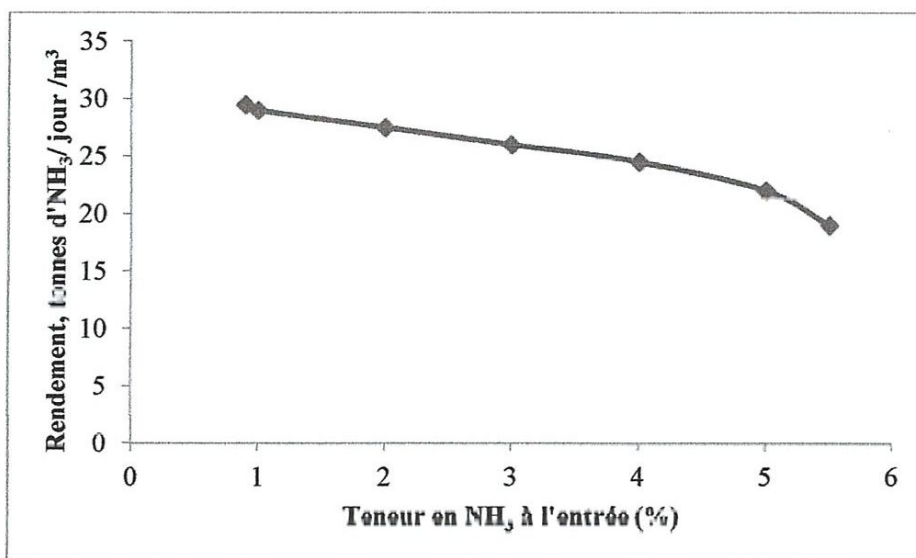


Figure VI.4 : Effet de la concentration en NH_3 à l'entrée sur le rendement

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

VI.1.10.5. Teneur en inertes

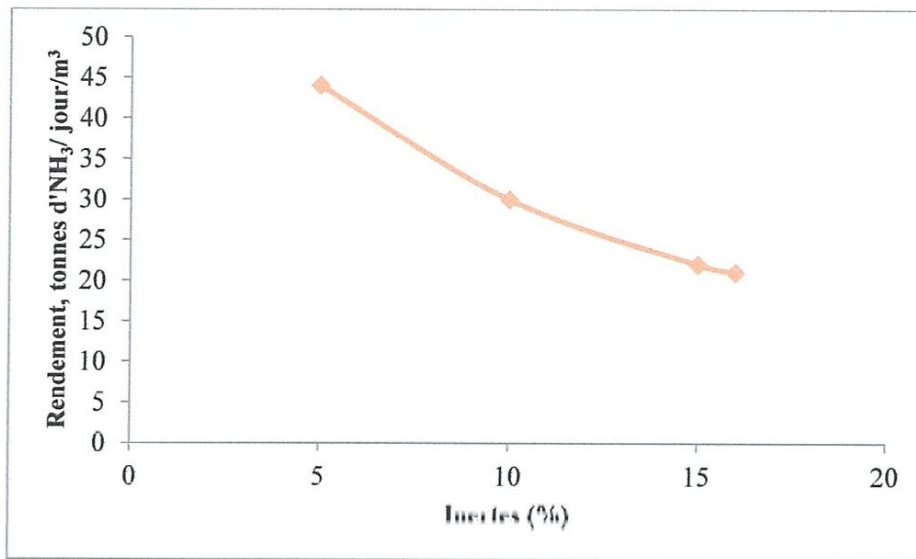


Figure VI.5 : Effet de la teneur en inertes sur le rendement

Lorsque la teneur des inertes augmente –accumulation- dans la boucle de synthèse cela réduit la pression des gaz actifs ce qui provoque une perte de charge qui finira par réduire le taux de conversion de la synthèse d’ammoniac.

VI.1.10.6. Débit du gaz d’alimentation

Le taux de conversion de la réaction de synthèse d’ammoniac augmente avec l’augmentation du débit d’alimentation en gaz de synthèse lorsque tous les autres paramètres restent optimaux et inchangés. Un quelconque changement de débit de gaz de synthèse se traduit par une modification de tous les autres paramètres opératoires. Il convient donc de trouver les paramètres optimaux pour chaque débit de gaz [16].

VI.1.10.7. La vitesse spatiale

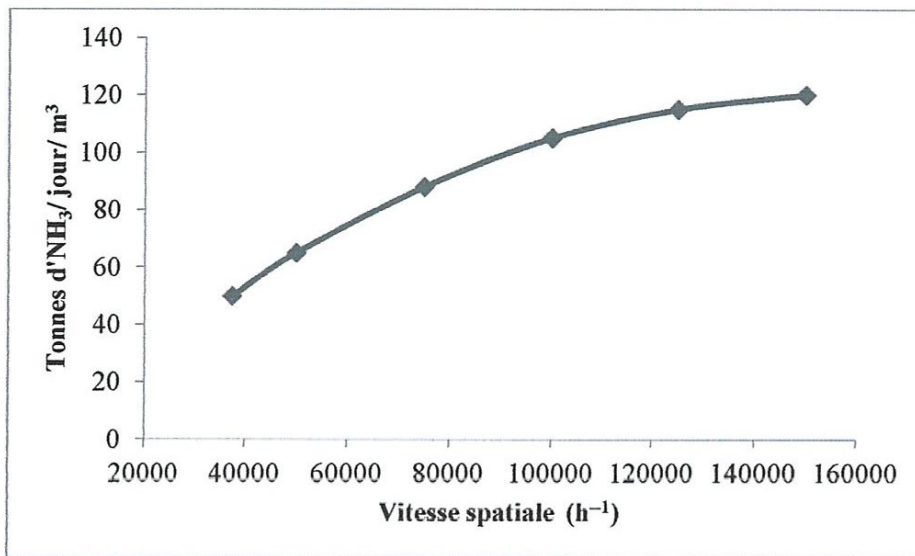


Figure VI.7 : Production d'ammoniac en fonction de la vitesse spatiale

Pour des débits normaux, ou faibles, une augmentation de la vitesse du gaz au convertisseur (les autres conditions étant inchangées) augmentera la production. Par contre à des vitesses plus élevées du gaz de procédé (vitesse spatiale plus élevée dans le convertisseur) la réaction de la synthèse a moins de temps pour ce faire, et par conséquent elle ne produit pas une concentration en ammoniac aussi élevée dans l'effluent du convertisseur autant qu'elle produit lorsque le gaz circule moins vite.

Chapitre V

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

Chapitre V

Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac

- Fertial- Annaba

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Les lits catalytiques :

Tableau V.1(c): Hauteurs et volumes des lits catalytiques [4]

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

d) Le catalyseur :

Type de catalyseur : le catalyseur C73 qui est l'oxyde de fer ; magnétite (Fe₃O₄).

Tableau V.1(d): Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur [4]

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

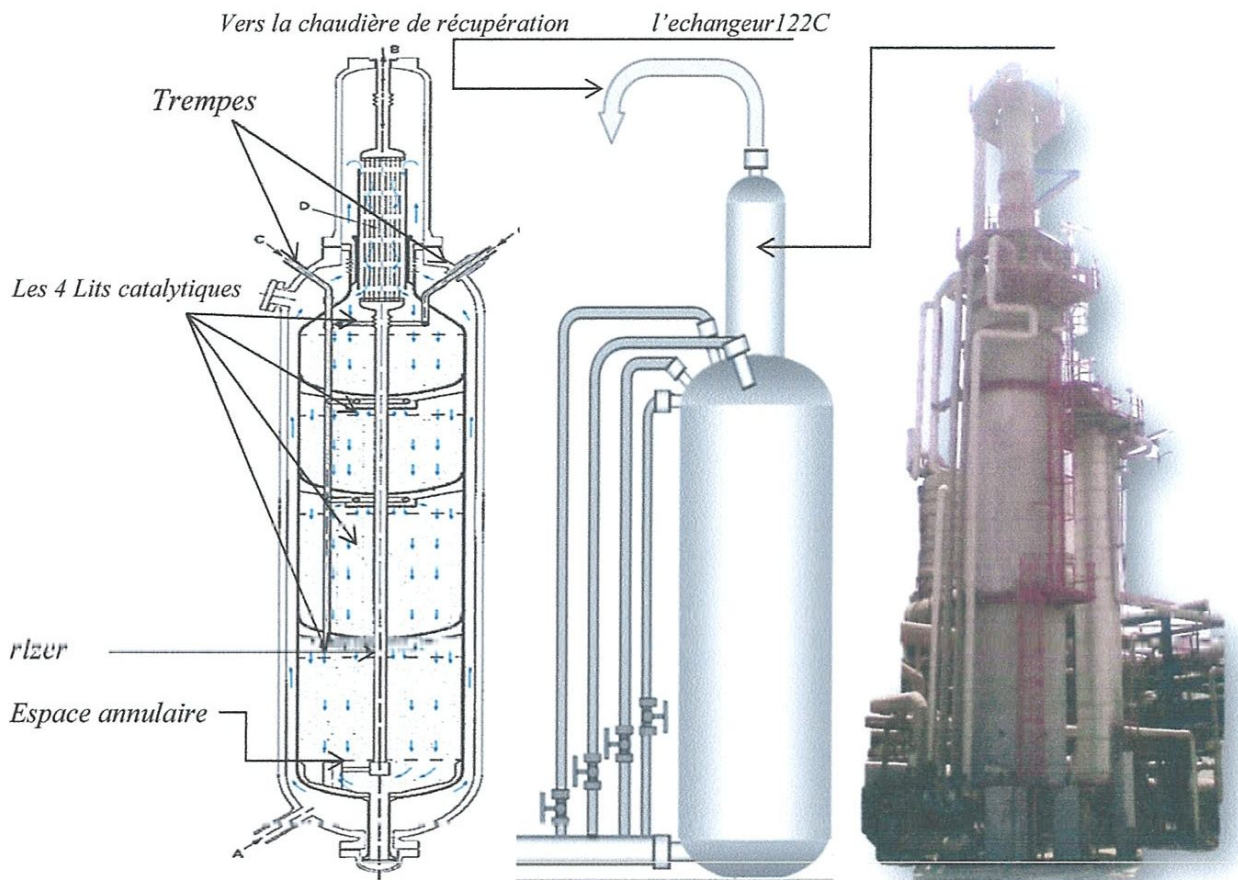


Figure V.1: Réacteur de synthèse d'ammoniac -FERTIAL-Annaba [4]

V.2. Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac - Fertil– Annaba

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

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

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

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

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

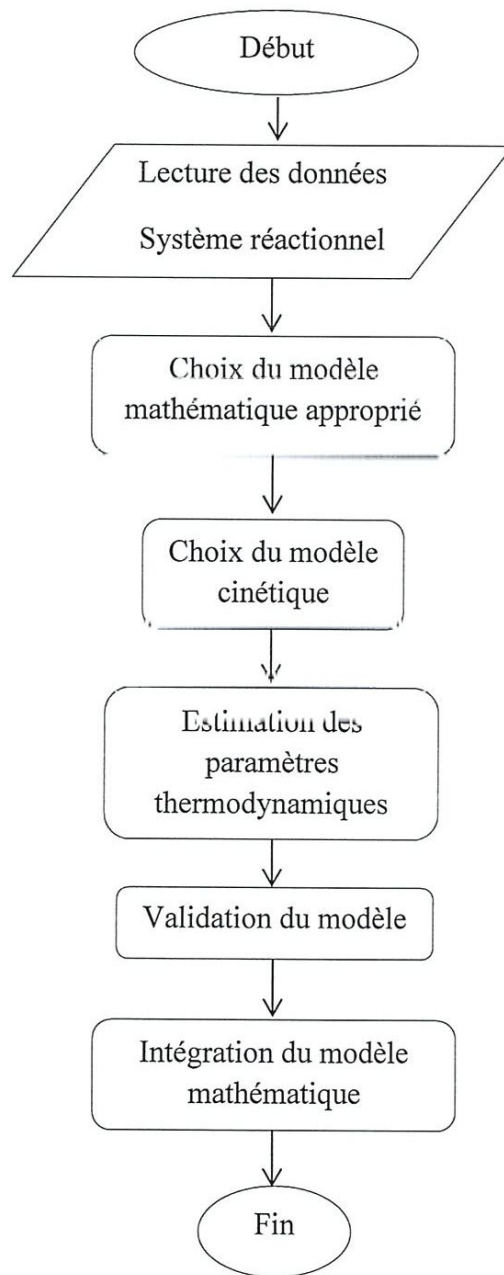


Figure V.2 : Les étapes à suivre pour simuler le réacteur de synthèse d'ammoniac

V.2.1. Développement du modèle

V.2.1.1. Hypothèses du modèle

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

- La classification la plus acceptée des modèles de réacteur à lit fixe est celle où les modèles sont groupés en deux grandes catégories que sont les modèles pseudo-homogènes et les modèles hétérogènes [17].

Le modèle pseudo-homogène qui ne représente pas explicitement la présence d'un catalyseur peut être utilisé en modifiant la vitesse intrinsèque de la réaction, en la multipliant par un facteur d'efficacité. La relation empirique [18], qui concerne le facteur d'efficacité à tout point le long de la longueur du lit catalytique à la température et à la conversion à ce point précis est donc incorporée dans le modèle à développer.

- Le convertisseur fonctionne en régime permanent et l'écoulement à travers celui-ci est supposé être un écoulement piston qui signifie que la concentration varie sur la longueur (lit) du réacteur.

- Une dimension de coordonnées cartésiennes a été considérée le long de flux en masse. (Effets radiaux ne sont pas pris en compte).

- La densité du gaz est constante et les effets de la résistance à la pénétration dans le catalyseur, le gradient de température et la concentration de catalyseur à l'intérieur ont été incorporés dans l'équation de vitesse par un coefficient d'efficacité.

- Le lit est adiabatique et fonctionnant à l'état d'équilibre.

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

V.2.1.2. Modèle cinétique

Différents modèles cinétiques pour la synthèse d'ammoniac ont été proposés au cours des années. Ces modèles sont basés soit sur des considérations mécanistes ou sur des évaluations empiriques [19, 20, 21].

La cinétique de la synthèse de l'ammoniac sur divers catalyseurs ont également été signalés; sur catalyseur de Ni-CeO₂ dopé et Ru/CeO₂ respectivement [22] et sur un catalyseur à base de ruthénium supporté sur du charbon actif [23] avec divers co-promoteurs. Ces études ont produit des expressions de vitesse pour la réaction de synthèse avec différentes complexités en fonction des conditions de fonctionnement.

Toutefois, l'expression de vitesse de Temkin-Pyzhez [24] est considérée et largement acceptée pour représenter avec précision la réaction de synthèse d'ammoniac sur les conditions larges et variées; la forme modifiée de l'équation de Temkin- Pyzhez exprimée en terme des activités tel que développée par des travaux précédentes [18] sera donc utilisée dans ce travail. L'expression de la vitesse de réaction est représentée comme suit:

$$R_{NH_3} = 2k \left[K_a^{-1} a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}}{a_{NH_3}} \right)^\alpha - \left(\frac{a_{NH_3}}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \dots \dots \dots (V.1)$$

Où k : la constante de vitesse pour la réaction inverse

K_a : la constante d'équilibre

a_i : l'activité du composant i

α : une constante qui prend une valeur 0,5 à 0,75 [25].

Les équations de la vitesse de réaction pour les corps réactionnels ont été déterminées en utilisant la stœchiométrie de la réaction $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ pour lier les vitesses individuelles de chaque élément comme suit:

$$-R_{N_2} = -\frac{1}{3} R_{H_2} = \frac{1}{2} R_{NH_3} \dots \dots \dots (V.2)$$

V.2.1.3. Les équations de conservation de masse et d'énergie

La modélisation du réacteur de synthèse d'ammoniac s'articule sur deux types d'équations ; il s'agit des équations de conservation de masse et d'énergie sur un volume élémentaire de lit.

V.2.1.3.1. Bilan matière

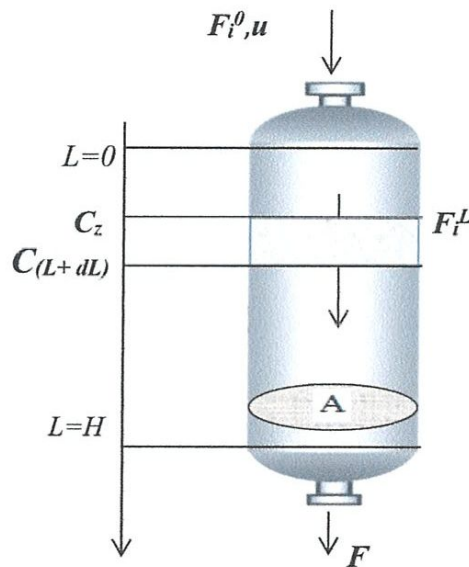


Figure V.3: Bilan matière sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique

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

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

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

$$u \frac{dC_i}{dL} = \eta R_i \dots \dots \dots (V.3)$$

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

$$u \frac{dC_{N_2}}{dL} = \eta R_{N_2} \dots \dots \dots (V.4)$$

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

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

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

L = longueur du lit (réacteur) (m)

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

η : facteur d'efficacité

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

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

$$\frac{dX}{dL} = - \eta \frac{(R_{N_2})A}{F_{N_2,0}} \dots\dots\dots(V.5)$$

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

$$\frac{dX}{dL} = \eta \frac{(R_{NH_3})A}{2F_{N_2,0}} \dots\dots\dots(V.6)$$

V.2.1.3.2. Bilan énergétique

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

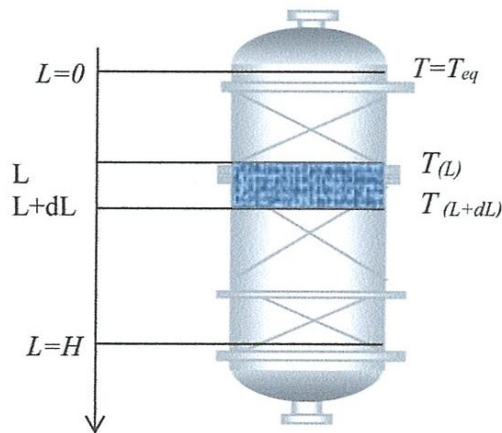


Figure V.4 : Bilan énergétique sur une tranche d'épaisseur dL du lit catalytique

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

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

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

$$\frac{dT}{dL} = \eta \frac{(-\Delta H_R)(R_{NH_3}) A}{m C_{Pmix}} \dots \dots \dots (V.7)$$

Où m : débit massique total (kg / heure)

$(-\Delta H_R)$: Chaleur de réaction (KJ / kmol)

T : grandeur de la température dans le réacteur (K)

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

V.2.1.4. Méthodes et matériels

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

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

$$A = \frac{\pi D_i^2 - \pi D_{rizer}^2}{4} \dots \dots \dots (V.8)$$

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

b) L'activité

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

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \dots \dots \dots (V.9)$$

Où:

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

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

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i} \dots \dots \dots (V.10)$$

$$f_i = \phi_i \cdot P_i \dots \dots \dots (V.11)$$

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

$$P_i = Y_i \cdot P_T = \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right) P_T \dots \dots \dots (V.12)$$

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

$$a_i = \phi_i Y_i P_T \dots \dots \dots (V.13)$$

ϕ_i : Le coefficient d'activité.

P_T : La pression totale.

Y_i : Fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel

Les fractions molaires de chaque composant (Y_i) exprimées en termes de conversion d'azote (X) réactif limitant ont été développées en utilisant les expressions de l'annexe 1. Exprimant ainsi les activités des composants en termes de conversion du réactif limitant (azote). Ces activités ont été substituées dans l'équation (V.1) pour obtenir l'expression de la vitesse de réaction en termes de conversion du réactif limitant (azote) :

$$R_{NH_3} = 2k \left(K_a^2 \phi_{N_2} \frac{Y_{N_2,0}(1-X)}{1-2XY_{N_2,0}} P \right) \left[\frac{\left(\phi_{H_2} \frac{(Y_{H_2,0} - 3XY_{N_2,0})P}{1-2XY_{N_2,0}} \right)^3}{\left(\phi_{NH_3} \frac{(Y_{NH_3,0} + 2XY_{N_2,0})P}{1-2XY_{N_2,0}} \right)^2} \right]^\alpha - \left[\frac{\left(\phi_{NH_3} \frac{(Y_{NH_3,0} + 2XY_{N_2,0})P}{1-2XY_{N_2,0}} \right)^2}{\left(\phi_{H_2} \frac{(Y_{H_2,0} - 3XY_{N_2,0})P}{1-2XY_{N_2,0}} \right)^3} \right]^{1-\alpha} \dots \dots \dots (V.14)$$

Après simplification:

$$R_{\text{NH}_3} = 2k \left(K_a^2 \phi_{\text{N}_2} \frac{Y_{\text{N}_2,0}(1-X)}{1-2XY_{\text{N}_2,0}} P \left[\frac{P(\phi_{\text{H}_2}(Y_{\text{H}_2,0} - 3XY_{\text{N}_2,0}))^3}{(1-2XY_{\text{N}_2,0})(\phi_{\text{NH}_3}(Y_{\text{NH}_3,0} + 2XY_{\text{N}_2,0}))^2} \right]^\alpha - \left[\frac{(1-2XY_{\text{N}_2,0})(\phi_{\text{NH}_3}(Y_{\text{NH}_3,0} + 2XY_{\text{N}_2,0}))^2}{P(\phi_{\text{H}_2}(Y_{\text{H}_2,0} - 3XY_{\text{N}_2,0}))^3} \right]^{1-\alpha} \right) \dots (V.15)$$

La substitution de l'expression de la vitesse de réaction dans les équations du modèle (équations V.6 et V.7) donne le système d'équations du modèle en termes de conversion du réactif limitant (azote).

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

$$\frac{dX}{dL} = \eta \frac{2k \left(K_a^2 \phi_{\text{N}_2} \frac{Y_{\text{N}_2,0}(1-X)}{1-2XY_{\text{N}_2,0}} P \left[\frac{P(\phi_{\text{H}_2}(Y_{\text{H}_2,0} - 3XY_{\text{N}_2,0}))^3}{(1-2XY_{\text{N}_2,0})(\phi_{\text{NH}_3}(Y_{\text{NH}_3,0} + 2XY_{\text{N}_2,0}))^2} \right]^\alpha - \left[\frac{(1-2XY_{\text{N}_2,0})(\phi_{\text{NH}_3}(Y_{\text{NH}_3,0} + 2XY_{\text{N}_2,0}))^2}{P(\phi_{\text{H}_2}(Y_{\text{H}_2,0} - 3XY_{\text{N}_2,0}))^3} \right]^{1-\alpha} \right)}{2F_{\text{N}_2,0}} \dots (V.16)$$

$$\frac{dT}{dL} = \eta \frac{(-\Delta H_R) 2k \left(K_a^2 \phi_{\text{N}_2} \frac{Y_{\text{N}_2,0}(1-X)}{1-2XY_{\text{N}_2,0}} P \left[\frac{P(\phi_{\text{H}_2}(Y_{\text{H}_2,0} - 3XY_{\text{N}_2,0}))^3}{(1-2XY_{\text{N}_2,0})(\phi_{\text{NH}_3}(Y_{\text{NH}_3,0} + 2XY_{\text{N}_2,0}))^2} \right]^\alpha - \left[\frac{(1-2XY_{\text{N}_2,0})(\phi_{\text{NH}_3}(Y_{\text{NH}_3,0} + 2XY_{\text{N}_2,0}))^2}{P(\phi_{\text{H}_2}(Y_{\text{H}_2,0} - 3XY_{\text{N}_2,0}))^3} \right]^{1-\alpha} \right)}{m C_{p\text{mix}}} \dots (V.17)$$

Il est clair que les deux équations précédentes sont sous la forme de deux systèmes différentiels du premier ordre qui peuvent être résolus par la méthode de Runge-Kutta semi implicite du 4ème ordre.

V.2.1.5. Détermination des paramètres

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

a) Coefficient de fugacité d'un composant

Les coefficients de fugacité de l'hydrogène (H₂), l'azote (N₂) et l'ammoniac (NH₃) ont été déterminées en utilisant les expressions suivantes [18] :

$$\phi_{H_2} = \exp \left[\frac{p e^{(-3,8402T^{0,125}+0,541)} - p^2 e^{(-0,1263 T^{0,5}-15,98)}}{300(e^{(-0,011907 T-5,941)}) (e^{(\frac{p}{300})} - 1)} + \right] \dots\dots(V.18)$$

$$\phi_{N_2} = 0,93431737 + 0,2028538 \times 10^{-3}T + 0,295896 \times 10^{-3}P - 0,270727 \times 10^{-6}T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6}P^2 \dots\dots\dots(V.19)$$

$$\phi_{NH_3} = 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2}T - 0,4487672 \times 10^{-3}P - 0,1142945 \times 10^{-5}T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6}P^2 \dots\dots\dots(V.20)$$

b) Constante de vitesse de la réaction inverse

La constante de vitesse de la réaction inverse a été obtenue en utilisant la relation d'Arrhenius avec des valeurs de K₀, R et E pour la réaction de synthèse [25] :

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \dots\dots\dots(V.21)$$

Où:

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

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

T : la température en °K

R : constante universelle des gaz (8.314 kJ / kmol.K).

c) Constante d'équilibre Ka

La constante d'équilibre a été obtenue en utilisant l'expression suivante [25]:

$$K_a = \exp(-2,69112 \log T - 5,519265 \times 10^{-5} T + 1,848863 \times 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899) \dots \dots \dots (V.22)$$

d) Facteur d'efficacité (η)

Pour calculer le réacteur catalytique de la synthèse d'ammoniac à l'échelle industrielle en utilisant une cinétique établie au laboratoire sur une poudre fine du même type de catalyseur, il est nécessaire d'introduire des corrections à cette cinétique pour tenir compte des phénomènes de diffusion, des effets de température, la densité à l'intérieur du catalyseur et enfin la différence entre ces paramètres avec ceux de la surface du catalyseur. Pour quantifier ces phénomènes, un facteur d'efficacité η est calculé par l'équation donnée par la formule suivante [18] :

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 X + b_3 T^2 + b_4 X^2 + b_5 T^3 + b_6 X^3 \dots \dots \dots (V.23)$$

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

Tableau V.2: Les coefficients d'équation de facteur d'efficacité en fonction de la pression [18]

Pression (bar)	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃ × 10 ⁴	b ₄	b ₅ × 10 ⁸	b ₆
150	-17,539096	0,07697849	6,900548	-1,082790	-26,42469	4,927648	38,937
225	-8,2125534	0,03774149	6,190112	-5,354571	-20,86963	2,379142	27,880
300	-4,6757259	0,02354872	4,687353	-3,463308	-11,28031	1,540881	10,460

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

e) **La capacité thermique spécifique**

- **Capacité thermique spécifique du mélange**

La capacité de chaleur spécifique du mélange gazeux a été obtenue en utilisant l'équation suivante [26]:

$$C_{P_{\text{mix}}} = \sum_{i=1}^n Y_i C_{P_i} \dots \dots \dots (V.24)$$

Où:

Y_i : Fraction molaire du constituant i ,

C_{P_i} : Capacité thermique spécifique de composant i

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

Les capacités thermiques des réactifs gazeux ont été obtenues avec l'expression suivante [26]:

$$C_{P_i} = 4,1884 (a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3) \dots \dots \dots (V.25)$$

Où

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

Tableau V.3: Coefficients de polynôme de Cp des constituants de l'alimentation [26]

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

Par contre, la capacité calorifique du produit (NH₃) a été obtenue avec l'équation suivante [26] :

$$C_{P_{\text{NH}_3}} = (6,5846 - 0,61251 \cdot 10^{-2} + 0,23663 \cdot 10^{-5} T^2 - 1,5981 \cdot 10^{-9} T^3 + 96,1678 - 0,067571 P + (0,2225 + 1,6847 \cdot 10^{-4} P) T + (1,289 \cdot 10^{-4} - 1,0095 \cdot 10^{-7} P) T^2) \dots \dots \dots (V.26)$$

f) Chaleur de la réaction

L'équation développée pour calculer la chaleur de la réaction est la suivante [26]:

$$\Delta_{H_r} = 4,184 \left(- \left(0,54526 + \left(\frac{846,609}{T} \right) + \left(459,734 \frac{10^6}{T^3} \right) \right) P - 5,34685T - 0,2525 \cdot 10^{-3} T^2 + 1069197 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157,09 \right) \dots \dots \dots (V.27)$$

Avec : T en °K
 P en bar

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

La composition de l'alimentation et les propriétés de chaque lit catalytique du réacteur d'ammoniac d'Annaba sont donnés dans les tableaux V.4 et V.5.

Tableau V.4 : Composition de l'alimentation [4]

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

Tableau V.5 : Propriétés des lits catalytiques de convertisseur d'ammoniac [4]

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

V.2.2. Résolution du modèle mathématique

Le MatLab -ode 45- solveur de Mathworks pour les équations différentielles ordinaires qui utilise l'algorithme de la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 a été utilisé dans la résolution des équations différentielles ordinaires résultant des équations du modèle.

Les sorties (résultats) de chaque lit catalytique ont été utilisés comme entrées dans le lit successif et le processus ré-initié. Cela a été fait pour les quatre lits catalytiques jusqu'à ce que la conversion finale, les fractions molaires (des réactifs et des produits) et la température de sortie du lit aient été déterminées à la fin du dernier lit (lit catalytique n°4).

V.2.2.1. Intégration des équations du modèle mathématique

Les équations obtenues sont des équations différentielles du premier ordre. La méthode recommandée et utilisée pour les intégrer est la méthode de Runge Kutta du 4^{ème} ordre. Cette intégration fournit les profils de la conversion du réactif limitant (N_2), de la température et des fractions molaires (des réactifs et des produits) le long du réacteur.

V.2.2.2. Principe de la méthode de Runge Kutta 'RK4'

Supposons que nous avons le système du premier ordre suivant :

$$\frac{dy}{dx} = f(y)$$

Avec $y = y_0$

$x = x_0$

La résolution de cette équation consiste à trouver une équation y en fonction de x en effectuant un déplacement h , connaissant la valeur initiale $y(x_0)$ on calcule $y(x_1)$ où : $x_1 = x_0 + h$ puis on calcule $y(x_2)$ où : $x_2 = x_1 + h$ puis $y(x_3)$ jusqu'à un nombre de points suffisant (la fin du lit catalytique).

- **Algorithme de la méthode de Runge Kutta 'RK4'**

L'algorithme de la méthode de Runge Kutta du quatrième ordre 'RK4' est donné par :

Cette méthode définit deux suites, h étant le pas de discrétisation en x :

- Une première qui permet de définir les valeurs de x :

- Terme initial : x_0
- Relation de récurrence : $x_{i+1} = x_i + h$
- Une deuxième qui permet d'évaluer les valeurs de y
 - Terme initial : y_0
 - Relation de récurrence : $y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$

Avec $k_1 = hf(x_i, y_i)$

$$k_2 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right)$$

$$k_3 = hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right)$$

$$k_4 = hf(x_i + h, y_i + k_3)$$

Ses principaux avantages sont la facilité de programmation et de modification du pas d'intégration h , et sa stabilité (en général).

V.2.3. Résultats et discussion

Les résultats obtenus à partir de la résolution simultanée des deux équations du modèle sont présentés comme suit:

V.2.3.1. La conversion le long des lits de réacteur

La conversion du réactif limitant (N_2) le long des lits catalytiques est représentée sur la figure V.5.

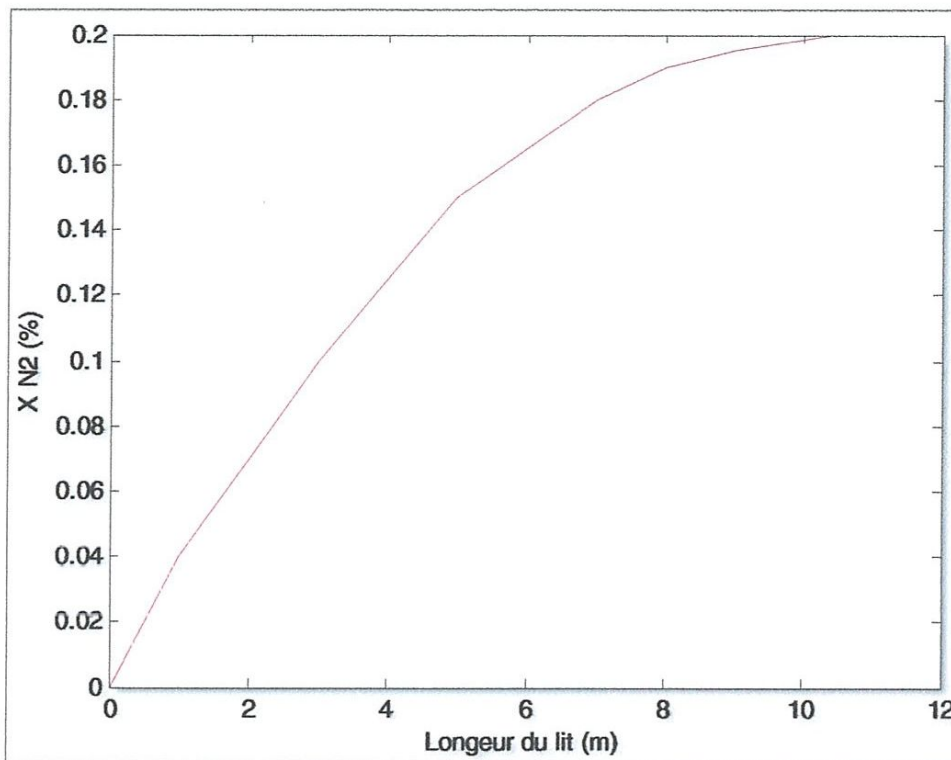


Figure V.5 : La conversion de N₂ sur la longueur du lit catalytique

La figure V.5 montre que la conversion du réactif limitant (azote) augmente le long du réacteur de lit catalytique n°1 jusqu'au lit n°4 à la suite de la réaction des réactifs (N₂ et H₂) pour former le produit (NH₃).

V.2.3.2. Les fractions molaires des réactifs/ produit

Les profils des fractions molaires (% mol) des réactifs et du produit dans chaque lit catalytique qui ont été tracés en utilisant les expressions données dans l'annexe 1 après programmation, sont présentées dans la figure V.6.

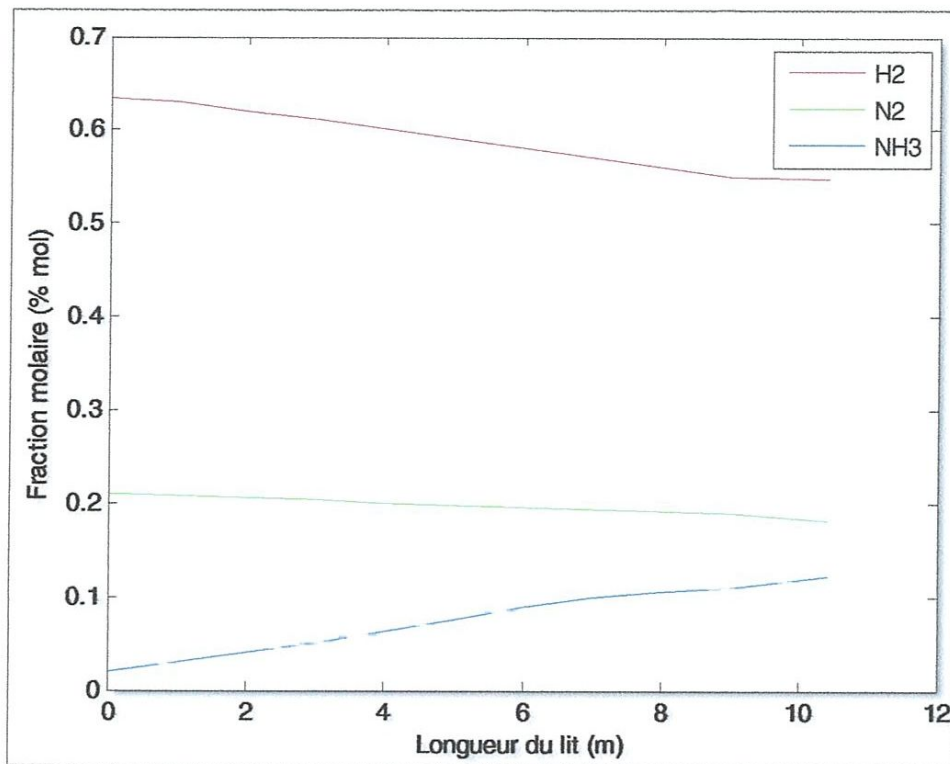


Figure V.6 : Fractions molaires des réactifs et des produits le long des lits catalytiques.

La figure V.6 montre que les fractions des réactifs (N_2 et H_2) diminuent progressivement à mesure qu'ils sont convertis en produit (NH_3), tandis que la fraction molaire du produit (NH_3) augmente de sa valeur initiale.

V.2.3.3. Profil de température

La progression de la température le long des quatre lits catalytiques est montrée dans la figure V.7.

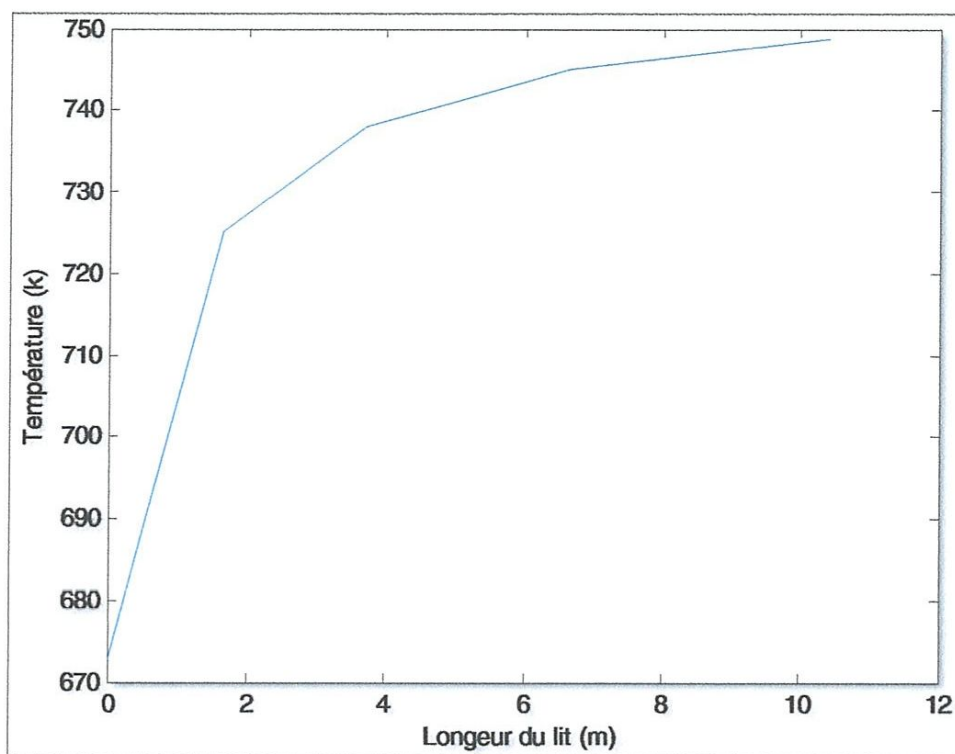


Figure V.7 : Evolution de la température de synthèse d'ammoniac pour les quatre lits catalytiques

La température le long de chaque lit augmente en raison de l'exothermicité de la réaction de synthèse d'ammoniac conduisant à la libération de la chaleur. Il faut noter ici qu'on n'a pas pris en considération dans notre programmation les refroidissements inter lits (Quenches).

V.2.4. Validation du modèle

La comparaison des prédictions des sorties du modèle du convertisseur d'ammoniac (fractions de sortie d'ammoniac, d'azote, d'hydrogène et la température du 4^{ème}lit) avec les sorties d'installation industrielle sont présentés dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Comparaison des données d'usine avec les résultats du modèle

Paramètre	Données de l'installation	Résultats du modèle	Ecart relatif en (%)
NH₃ (% molaire)	12,00	12,28	2,28
N₂ (% molaire)	18,18	18,09	0,49
H₂ (% molaire)	54,90	54,65	0,45
Température de sortie (K)	733	748,8	2.11

Le tableau V.6 montre que l'écart maximum entre les prédictions du modèle et les sorties d'installation industrielle est de 2.28 %. Par conséquent, les modèles développés appariés le convertisseur industriel avec précision et peuvent être utilisés pour les études de simulation du convertisseur d'ammoniac.

La prédiction de la température de sortie du 4^{ème} lit par le modèle était très proche de la valeur des installations industrielles avec un écart de 2.11 % que la température a été réinitialisée à l'entrée de deuxième et troisième lits en utilisant des données industrielles réelles où l'erreur du lit précédent n'a pas été propagée à travers les lits suivants. Cependant, la prédiction de modèle des fractions des réactifs et du produit avait un écart maximum de 2,28 % que la fraction de sortie du lit précédent a été l'entrée du lit suivant qui entraîne la propagation de l'erreur sur les lits.

A partir de là, on peut considérer que les résultats de simulation sont acceptable parce que la composition à la sortie du dernier lit (Figures V.6 et V.7) est du même ordre de grandeur que celle données par le design.

V.2.4. Processus de simulation

Le premier lit catalytique a été sélectionné pour les études de simulation, car les produits des autres lits catalytiques 2, 3 et 4 ont été désactivés (refroidis) avant d'entrer dans les lits successifs, respectivement.

V.2.4.1. Effet de la température de l'alimentation

Les effets de la température d'entrée de l'alimentation dans le lit catalytique n°1 sur les performances du convertisseur sont présentés dans les figures V.8 et V.9.

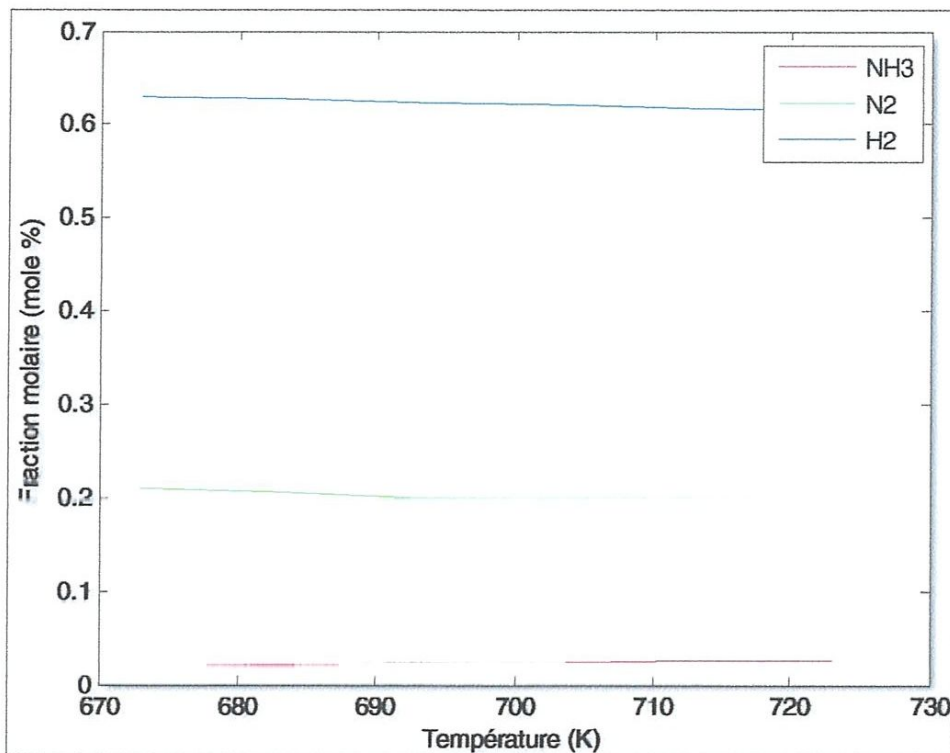


Fig. V.8 : Effet de la température d'entrée sur les fractions molaires des réactifs (N_2 , H_2) et du produit (NH_3)

Pour une réaction d'équilibre exothermique telle que la synthèse de l'ammoniac, le principe de Le Chatelier prédit que quand il y a une réduction de la température d'alimentation, le système ajustera d'annuler l'effet de ce changement, qui est vers la production de chaleur d'où les changements d'équilibre à la droite menant à la production de plus d'ammoniac entraînant ainsi une diminution des concentrations des réactifs comme le montre les figures V.8 et V.9.

Par conséquent, dans la pratique, une plage de température de 400-500 °C est un compromis visant à atteindre un rendement acceptable de l'ammoniac dans un délai acceptable [28].

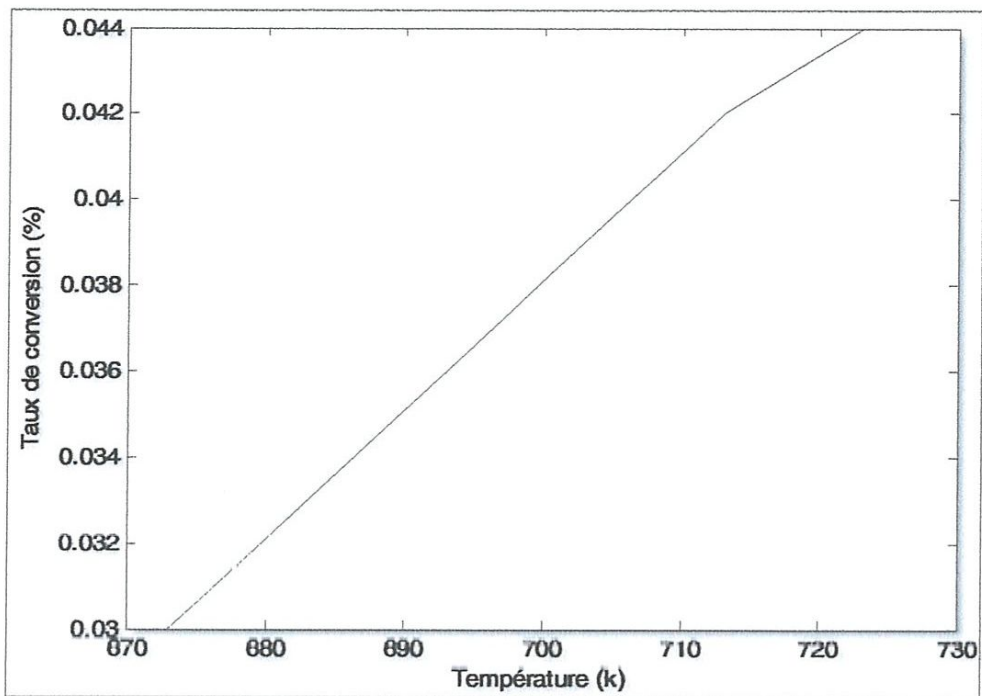


Figure. V.9 : Effet de la température d'entrée sur la conversion

V.2.4.2. Effet de la pression d'entrée

Les figures V.10 et V.11 montrent l'effet de la pression d'entrée de la charge sur la conversion et les fractions des réactifs et du produit.

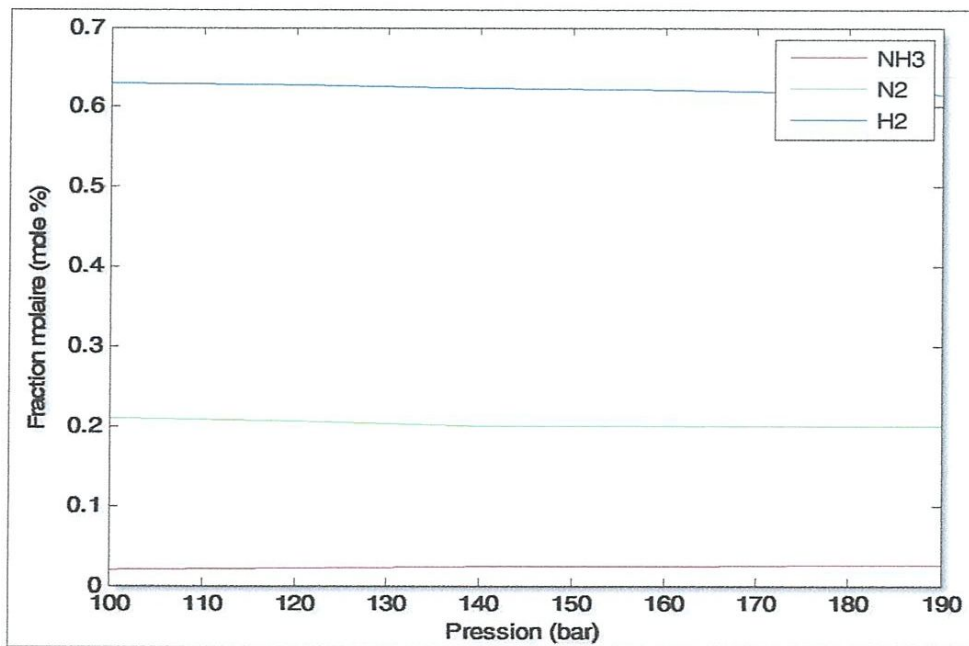


Figure. V.10 : Effet de la pression d'entrée sur les fractions molaires des réactifs (N₂, H₂) et du produit (NH₃)

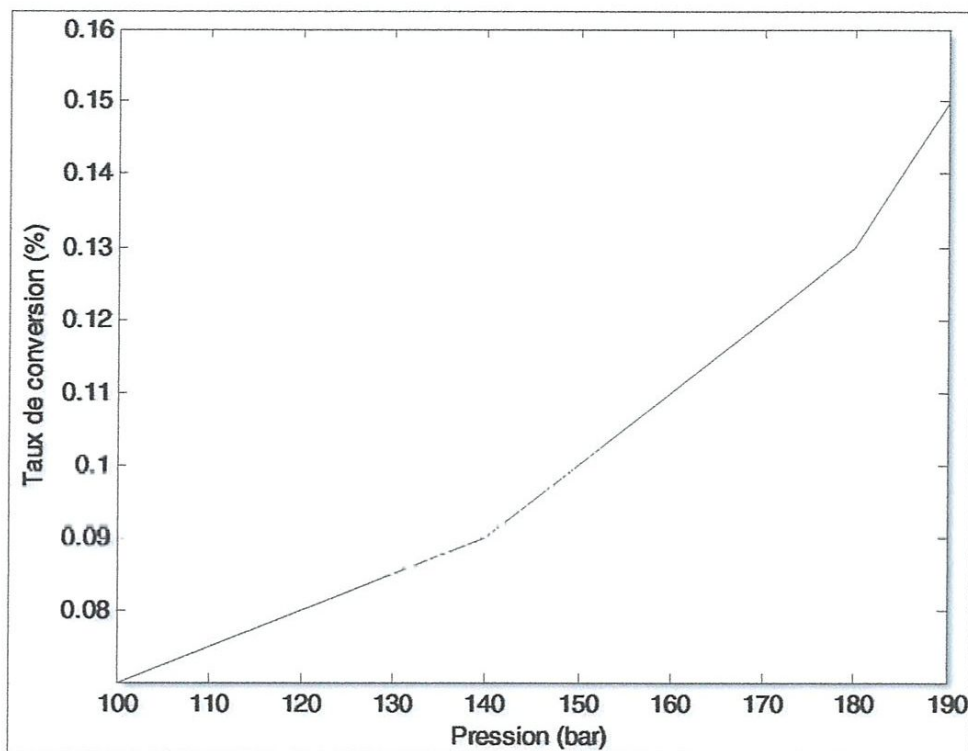


Figure. V.11 : Effet de la pression d'entrée sur la conversion

La réaction de synthèse de l'ammoniac procède à une réduction des molécules de gaz (en volume). Selon le principe de Le Chatelier, si la pression du convertisseur est augmentée, le système ajuste pour réduire l'effet de cette augmentation, qui est, afin de réduire la pression en ayant moins de molécules de gaz. Ainsi l'équilibre se déplace vers la droite résultant de la conversion plus élevée des réactifs (diminution des fractions molaires) et un rendement plus élevé de l'ammoniac. Un rendement plus élevé d'ammoniac signifie une augmentation de la réaction exothermique conduisant à la libération de plus de chaleur et résultant en une augmentation des températures de sortie. De même, une diminution de la pression entraîne l'équilibre pour décaler vers la gauche entraînant une conversion plus faible des réactifs et des rendements plus faibles d'ammoniac; soit une diminution de la réaction exothermique entraînant une diminution de la température de sortie comme représenté sur les figures V.10, V.11 et V.12, respectivement.

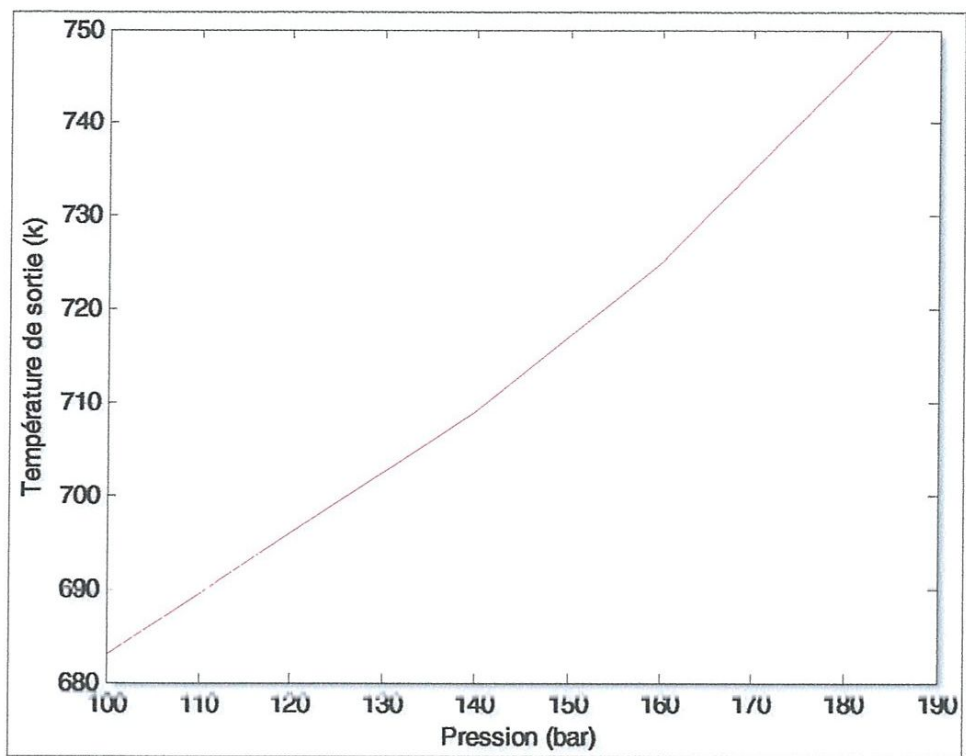


Figure V.12 : Effet de la pression d'entrée de l'alimentation sur la température de sortie

Conclusion générale

Conclusion générale

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

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

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

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

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] ZEGHAYOUD. H. Modélisation et simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac Ferial-Annaba avec Matlab et l'étude de l'influence du rapport P_{H_2}/P_{N_2} sur le rendement de synthèse. Mémoire d'ingénieur. Université Badji Mokhtar-Annaba. 2010.
- [2] D. ROUKH, B. ZERIGUI. Validation des analyses faites sur l'unité d'ammoniac Complexe FERTIAL /Arzew. Mémoire de Master. Université d'Oran Mohamed Boudiaf. Septembre 2013.
- [3] Jean-Paul MAZAUD. Ammoniac. Techniques de l'Ingénieur. Saint-Denis. 10 Juin 1997.
- [4] Manuel opératoire, technology "KELLOGG", volumes 01, 02, 03, FERTIAL-ANNABA.
- [5] Halouane Mourad. Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri-Tizi-ouzou. 2011.
- [6] Victor KAISER, Ermanno FILIPPI, Henri Dominique LÉGER, Pierre LESUR. Calcul des réacteurs catalytiques : Synthèse d'ammoniac. Techniques de l'Ingénieur. Ornano Saint-Denis. 1999.
- [7] TEMKIN (M.I). MOROZOV (N.M) et SHAPATINE (E.N). Kenetics and Catalysis (USA) 4 1963 p565.
- [8] SLACK (A.V.) et RUSSEL JAMES (G.). Ammonia (Ammoniac). Part III, ch 7. M. Dekker Inc. 1977.
- [9] NIELSEN (A.). An investigation on promoted iron catalyts (Recherches sur les catalyseurs au fer), Gjellerups Forlag Copenhague. 1968.
- [10] Programme Syngas. Département Procédés Technip. 1982.
- [11] A new ammonia process (Un procédé d'ammoniac nouveau). Chem. Engng (USA) 14 oct. 1985.

- [12] Procédé pour la production d'ammoniac. Brevet Européen n° 78300276.9 du 10.08.78, numéro de publication 0000993. Titulaire : Imperial Chemical Industries ; Inventeur : Pinto (A).
- [13] ZARDI (U.). Review these developments in ammonia and methanol converters (Développements de réacteurs d'ammoniac et de méthanol). Hydrocarbon Processing (USA), p.129-33, août 1982.
- [14] DAVIES (O.L.). The design and analysis of industrial experiments (La conception et l'analyse d'essais industriels). 2^{ème} éd. Longman Group Ltd. 1979.
- [15] Gillespie, L. J. and Beattie, J. A. 'The thermodynamic treatment of chemical equilibria in systems composed of real gases. i. an approximate equation for the mass action function applied to the existing data on the haber equilibrium', Phys. Rev. 36, 743–753. 1930.
- [16] Toure. B. Modélisation par plan d'expérience du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac –Fertial-Annaba. Mémoire de Master. Université 08 Mai 1945-Guelma. 2015.
- [17] Reddy, K.V. and Husairi, A. Modeling and Simulation of an ammonia synthesis loop, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 21(3):359-367. 1982.
- [18] Dyson, DC. and Simon, JM. A Kinetic Expression with Diffusion Correction for Ammonia Synthesis on Industrial Catalyst, Ind. Eng. Chem. Fundamental. 7(4): 605. 1986.
- [19] Temkin, MI. The Kinetics of some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions, Adv, Catal. 28, 173. 1979.
- [20] Nielson, A. Ammonia Synthesis: Exploratory and Applied Research. Catal. Rev. Sci. Eng. 23, 17. 1981.
- [21] Boudart, M. Kinetics and Mechanism of Ammonia Synthesis, Catal. Rev. Sci. Eng. 23:1. 1981.
- [22] Izumi, Y., Iwata, T. and Aika, K. Catalysis on Ruthenium clusters supported on CeO₂; Adsorption Behavior of H₂ and Ammonia Synthesis, J. Phys. Chem. 100:9421-9428.
- [23] Zbigniew, K., Slawomir, J. and Jan, S. Studies on Kinetics of Ammonia Synthesis Over Ruthenium Catalyst Supported on Active Carbon, Applied Catalysis A: General. 138:83-91. 1996.

- [24] Temkin, M. and Pyzhev, V. Kinetics of the Synthesis of Ammonia on Promoted Iron Catalysts. *Journal of Physical Chemistry*. 13:851-867. 1940.
- [25] Dashti, A., Khorsand, K., Marvast, MA. and Kakavand, M. Modeling and Simulation of Ammonia Synthesis Reactor. *Journal of Petroleum & Coal*. 48(2):15-23. 2006.
- [26] Elverse, B., Hawkins, S., Russey, G. and Schulz, G. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*(5th edi.). 85-98. 1993.
- [27] Numerical recipes software (V2.01) Méthode de Rung-Kutta de quatrième ordre et la Méthode de Broyden.
- [28] Nikola, N., Mina, J. and Manka, P. Enhance Ammonia synthesis in Multi functional reactor with in situ Adsorption, *Chemical Engineering Research and Design*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia. 2010.

Annexes

Annexe 1

Pour la synthèse d'ammoniac toutes les fractions molaires des composants de gaz de synthèse peuvent être exprimées en termes de la conversion d'azote comme suit:

Tableau 1: Les fractions molaires des composants de mélange exprimées en termes de conversion d'azote

composant	Quantité initiale	Quantité transformée	Quantité qui reste	Fraction molaire (Y _i)
(N ₂)	FY _{N₂,0}	-FX _{Y_{N₂,0}}	F(Y _{N₂,0} - XY _{N₂,0})	$\frac{Y_{N_{2,0}}(1 - X)}{1 - 2XY_{N_{2,0}}}$
(H ₂)	FY _{H₂,0}	-3FX _{Y_{N₂,0}}	F(Y _{H₂,0} - 3XY _{N₂,0})	$\frac{(Y_{H_{2,0}} - 3XY_{N_{2,0}})}{1 - 2XY_{N_{2,0}}}$
(CH ₄)	FY _{CH₄,0}	0	FY _{CH₄,0}	$\frac{(Y_{CH_{4,0}})}{1 - 2XY_{N_{2,0}}}$
(Ar)	FY _{Ar,0}	0	FY _{Ar,0}	$\frac{(Y_{Ar,0})}{1 - 2XY_{N_{2,0}}}$
(NH ₃)	FY _{NH₃,0}	2FX _{Y_{N₂,0}}	F(Y _{NH₃,0} + 2XY _{N₂,0})	$\frac{(Y_{NH_{3,0}} + 2XY_{N_{2,0}})}{1 - 2XY_{N_{2,0}}}$
Total	$\sum_{i=1}^5 Y_i = F(1 - 2XY_{N_{2,0}})$			

Annexe 2

Programme de simulation de réacteur de synthèse d'ammoniac 105-D

```
%-----  
% Le MatLab -ode 45- solveur de Mathworks pour les équations  
% différentielles ordinaires qui utilise l'algorithme de la méthode de  
% Runge Kutta d'ordre 4 a été utilisé dans la résolution des équations  
% différentielles ordinaires résultant des équations du modèle.  
%-----  
  
*****Programme principale*****  
  
clearall;  
clc;  
closeall;  
formatlong  
%-----  
% variation de  $0 \leq l \leq 10$   
var_l=[0 10];  
% initial_condition=[X(0) T(0)]  
initial_condition=[0 773];  
%-----  
[l,Y] = ode45(@fonction,var_l,initial_condition);  
% solution de 2 équations différentielles  
L=l; % la longueur  
X=Y(:,1) % Taux de conversion  
T=Y(:,2) % Température  
%-----  
  
subplot(211),plot(L,X,'r');  
title('la solution X(L)');xlabel('la longueur L');  
subplot(212),plot(L,T,'b');  
title('la solution T(L)');xlabel('la longueur L');
```


*****Fonction*****

functiondy = fonction(l,y)

%-----

% avec dy(1)= dx/dl et dy(2)=dT/dl

%-----

dy = [0;0];

%-----

% les données de la réaction chimique

A=7.299;

CPmix=31.9;

dHR=-114700;

m=238983.705;

eta=0.4;

FN20=5330880;

Ka=4.60914*10⁻⁵;

YN20=0.21;

YH20=0.6335;

YNH30=0.0305;

alpha=0.5;

P=141.8;

R=420.37;

phi_NH3=0.784;

phi_H2=1.05;

phi_N2=0.99;

%-----

YN2=(YN20*(1-y(1)))/(1-2*YN20*y(1))

YNH3=(YNH30+2*YN20*y(1))/(1-2*YN20*y(1))

YH2=(YH20-3*YN20*y(1))/(1-2*YN20*y(1))

%-----

x11=(Ka^2*phi_N2)*((YN20*(1-y(1)))/(1-2*YN20*y(1)))*P;

x12=(((P*(phi_H2*(YH20-3*YN20*y(1)))^3))/((1-2*YN20*y(1))*(phi_NH3*(YNH30+2*YN20*y(1)))^2))^alpha;

x13=(((1-2*YN20*y(1))*(phi_NH3*(YNH30+2*YN20*y(1)))^2)/(P*(phi_H2*(YH20-3*YN20*y(1)))^3))^(1-alpha));

%-----

dy(1)=(eta*2*K*(x11*x12-x13)*A)/(2*FN20);

dy(2)=(eta*(-dHR)*2*K*(x11*x12-x13)*A)/(m*CPmix);