



Université 8Mai 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

**MODELISATION PAR PLAN D'EXPERIENCE DU REACTEUR
CATALYTIQUE DE SYNTHESE D'AMMONIAC FERTIAL-ANNABA**

Filière : Génie des procédés
Option : Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par:

TOURE Birama

Sous la direction de :

Dr. BENDJABALLAH Malek

Juin 2015

Remerciements

Je remercie, avant tout, **ALLAH, LE Tout Puissant**, (le clément, le sage, Qui me protège et me guide) de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

J'ai l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur **Dr. Malek BENDJABALLAH**, pour avoir su créer une atmosphère très favorable durant le travail ; pour ses remarques très pointues et pour m'avoir fait confiance en m'accordant une grande autonomie, sa précieuse aide, ses orientations et le temps qu'il m'a accordé pour mon encadrement : Merci du fond du cœur Monsieur car ce fut un immense plaisir de travailler avec vous.

Mes sincères remerciements à :

- Mr. **BENHAMZA**, qui a accepté de présider le jury.
- Mr. **KSOURI Rabah** ainsi qu'à Mme **BOULMOUKH**, qui m'ont consacré leur temps afin d'évaluer mon travail.
- Mr. **BOUGERRA Badredinne**, Mr. **LORICI Abdel Ghaly**, Mr. **DAOUD Nacer**, Mr. **DELLAL Ali**, Mr. **BACHA Mohamed**, Mr. **MEDDAH Salah**, Mr. **Rabah**, ainsi qu'à tous le personnel de l'unité d'ammoniac (la liste est longue... ..) pour leurs aides
- A Mr. **SANOGO Moustapha** ainsi qu'à son épouse **Maimouna** de leur soutien inestimable ainsi que leurs encouragements tout au long de ces cinq années d'étude.
- Mes professeurs notamment à feu **COULIBALY Minkoro**, Mr. **SAGARA**, Mr. **CAMARA Housseyni**, Mme. **MERAT Nora**, Mme. **BELGUIDOUM**, Mme. **BOULMOUHK** ainsi qu'à tout le corps enseignement du département **GENIE des PROCÉDES** sans oublié tous les enseignants qui m'ont eu comme leur étudiant.

Mes remerciements vont également à mes camarades de classe : **LAOUALLI Mahamoud**, **Abdou Aliou Maarouf**, **KOUADIO M.**, **YAHYAOUI Khawla**, **ZEZI Djibrill Rachid**, **NAILI Rima**,... .. à tous mes promo à qui j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de mes études et qui ont su créer une ambiance amicale agréable.

A mes collègues de stage à l'unité de l'ammoniac notamment à **Chamsou**, **Amira**, **Fatima**, **Nihel Wafa** et **Rosa** qui m'ont aussi témoigné de leur sympathie.

Je remercie en fin à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin, d'une façon ou d'une autre.

Dédicace

Al-hamdoulillah

Je témoigne

Que c'est par la grâce d'ALLAH le tout Miséricordieux (le Clément, le très Sage de Son aide incessante, de Son orientation immense, de Sa protection et guide ainsi que la patience qu'Il m'a accordé) qui m'a permis d'arriver au bout de ce travail.

Ce travail me permette tout d'abord de rendre hommage à mon défunt père, car il m'avait montré l'importance et la valeur du travail. Qu'ALLAH t'accueille dans son vaste paradis par Sa générosité et Sa miséricorde.

Je dédie ce modeste travail :

- ❖ *A celle qui m'a donné la vie, le symbole de la douceur et de la tendresse, Qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, qui m'a soutenu sur tous les plans, ce soutien nourri mes motivations et mes espoirs : ma très chère mère : **TRAORE MEYA** cette créature unique et sans équivalente jamais je ne saurais te décrire comme il se doit. Je te dois une fierté chandelle et j'espère rester fidèle aux valeurs morales que tu apprises. Que DIEU LE Tout puissant te protège et te garde à mes côtés aussi longtemps que possible.*
- ❖ *A mon grand frère **Aliou** et ses épouses des modèles de courage et de volonté ainsi qu'à mes neveux et nièces*
- ❖ *A mon petit frère **Mamary** un modèle d'intégrité, de courage et de sagesse qui malgré son jeune âge a toujours agit comme un adulte et n'a cessé de me conseiller et de m'encourager pour mes études. Tu es d'une qualité exceptionnelle.*
- ❖ *A mon cousin **Bandiougou** et son épouse « ma très chère belle-sœur **TRAORE Fatoumata** » pour tous leurs soutiens depuis toujours.*
- ❖ *A **SANOGO Moustapha** un homme unique en son genre ainsi qu'à son épouse **Maimouna**.*
- ❖ *A **TRAORE Mady** pour son aide lors de la correction du manuscrit*
- ❖ *A mon ultime adversaire de tous les temps : **Aboubacar El Bagdadi COULIBALY** notre challenge continu pour toujours.*
- ❖ *A quelques amis(es) d'une rareté extrême et précieux(es) : à commencer par l'irremplaçable **MAIGA Issiaka** un Burkinabé d'origine malien, mes Sassoukés **DANTE et SIDIBE**), mon ancienne Adam, mon ancien Samba,*

- ❖ *Aux cheicks (Baldé, Houdou, Dao, Kaba, Zanga, Guindo, Sangaré, la liste des cheicks e trop longue....), aux sœurs TANDINA, à tous mes promos.....*
- ❖ *A quelques amis(es) unique en leur genre : Laoualli Mahmoud ABBAS, TANDINA Kada, KONATE Adama, la vraie amitié ne consiste pas à faire à son ami quelque chose grandiose mais au contraire elle consiste à lui faire quelque chose de permanent et continu même si cette chose est petite. vos aides, vos présences ainsi que vos encouragements m'ont été indispensables tout au long de ce travail et mon cursus universitaire. Jamais je n'aurai les mots nécessaires pour vous décrire comme vous le méritez. J'espère juste vous prendre comme exemples afin de vous imitez un jour.*
- ❖ *A toute la communauté malienne et étrangère de Guelma.*

!!!! Dédicace spéciale !!!!

Quel courage à cette personne !!! « Cette fille unique » !!!, qui sera sans doute « une gazelle » un modèle illustrant l'élégance et la rapidité, l'intelligence et la résistance, qui endossera cette lourde et unique responsabilité : celle d'être ma moitié et mon tous malgré tous mes défauts. Ton envie me pousse à donner le meilleur de moi dans n'importe quelle situation en ce sens ce travail est sans doute le tien aussi.

TOURE Birama

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Présentation de l'entreprise	5
Chapitre I : Procédé de synthèse d'ammoniac	8
II. Description du processus de fabrication	8
II-1. Préparation de la matière brute d'alimentation.....	9
A. Compression et désulfuration du gaz naturel (102-D).....	9
B. Reformage primaire (101-B)	10
C. Reformage secondaire (103-D).....	10
D. Conversion de CO en CO ₂ (réaction de Shift) (104-D).....	11
II-2. Purification du gaz.....	12
A. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)	12
B. Méthanisation (106-D)	13
II-3. Synthèse d'ammoniac.....	14
A. Compression	14
B. Synthèse de l'ammoniac, réfrigération et stockage	15
Conclusion.....	18
Chapitre II : Etude bibliographique : Généralités sur l'ammoniac.....	20
I. Caractéristiques de l'ammoniac	20
II. Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac	20
II-1. Propriétés physiques.....	20
II-2. Propriétés chimiques	21
III. Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse.....	21
III-1. Bases thermodynamiques.....	21
III-1-1. Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac.....	22
III-2. Cinétique de la réaction chimique.....	25
III-2-1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhew modifiée).....	25
III-3. Caractéristiques des catalyseurs	26
III-3-1. Catalyseurs à base de fer.....	26
IV. Recherche des optimums de paramètres.....	27
IV-1. Température optimale	27
IV-2. Le rapport H ₂ /N ₂ optimal	28

Sommaire

IV-3 La pression optimale.....	29
IV-4. Optimisation de la cinétique de la réaction.....	30
Conclusion.....	31
Chapitre III : Etudes des paramètres de marche du réacteur catalytique.....	33
I. Les paramètres de marche du réacteur	33
I-1. Température.....	33
I-2. Pression.....	33
I-3. Rapport H_2/N_2	33
I-4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse.....	34
I-5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse.....	34
I-6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse.....	34
I-7. La vitesse spatiale	34
I-8. Le taux de conversion en ammoniac.....	35
I-9. Stabilité thermique du catalyseur.....	35
II. Influence de chaque paramètre sur le taux de conversion	35
II-1. Température.....	36
III-2. Pression	37
III-3. Débit du gaz d'alimentation	38
III-4. Rapport H_2/N_2	38
III-5. Teneur en NH_3 à l'entrée.....	39
III-6. Teneur en inerte	39
Conclusion.....	40
Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac (105-D) par plan d'expérience	42
I. Présentation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac (105-D).....	42
II. Design du convertisseur (105-D).....	43
III. Plan d'expérience	45
III-1. Méthodologie	46
III-2. Modèle mathématique pour le taux de conversion.....	46
III-3. Validation du modèle	48
III-4. Discussion des résultats	50
III-5. Analyse l'effet des paramètres sur le taux de conversion	52
Conclusion.....	59
Chapitre V : Optimisation du procédé de synthèse d'ammoniac	61

Sommaire

I. Méthode analytique	61
II. Méthode graphique.....	62
III. Récapitulatif sur l'optimisation du taux de conversion et %NH ₃	63
IV. La conversion optimale en ammoniac en fonction de la température	64
IV-1. Pour une pression de 140 bars	65
IV-2. Pour une pression de 144 bars	68
IV-3. Récapitulatif des valeurs % NH ₃ opt =f(T).....	69
V. Etude comparative.....	70
VI. Importance de la modélisation par plan d'expérience.....	71
Conclusion.....	71
Conclusion générale :	74
Recommandations	76
Bibliographie.....	77

Liste des figures

Figure 1 : Organigramme de la structure de l'entreprise FERTIAL-ANNABA.....	5
Figure 2 : Structure des unités de productions	6
Figure 3 : Organigramme du procédé de synthèse d'ammoniac	9
Figure 4 : Schéma de préparation du gaz de synthèse.....	12
Figure 5 : Section de décarbonatation	14
Figure 6 : Section de synthèse.....	16
Figure 7 : Boucle de réfrigération	17
Figure 8 : Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique	24
Figure 9 : Courbes d'équilibre en excès d'azote	24
Figure 10 : Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène.....	25
Figure 11 : Courbe d'iso vitesse.....	30
Figure 12 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la température du réacteur	36
Figure 13 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la pression opératoire.....	37
Figure 14 : Taux de conversion en ammoniac en fonction du rapport H_2/N_2	38
Figure 15 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la teneur en inertes.....	39
Figure 16 : Schémas du convertisseur 105-D.....	44
Figure 17 : Effets de chaque paramètre ainsi leurs interactions suivant l'ordre décroissant	51
Figure 18 : Effets des paramètres	52
Figure 19 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_1 et de X_2	52
Figure 20 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_3	53
Figure 21 : Effet de l'interaction mutuelle quadratique des paramètres.....	54
Figure 22 : effets des interactions binaires entre les paramètres	55
Figure 23 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_1 X_2	56
Figure 24 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_1 X_3	57
Figure 25 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_2 X_3	58
Figure 26 : effet de l'interaction ternaire entre les paramètres	58
Figure 27 : Surface des réponses pour un taux de conversion optimale en ammoniac	63
Figure 28 : % NH_3 en en fonction de la température ($P = 140$ bars et $H_2/N_2 = 2$).....	65
Figure 29 : % NH_3 en en fonction de la température ($P = 140$ bars et $H_2/N_2 = 2,5$).....	66
Figure 30 : % NH_3 en en fonction de la température ($P = 140$ bars et $H_2/N_2 = 3,05$).....	67
Figure 31 : % NH_3 en en fonction de la température ($P = 144$ bars et $H_2/N_2 = 2,5$).....	68
Figure 32 : % NH_3 en en fonction de la température ($P = 144$ bars et $H_2/N_2 = 3,05$).....	69

Liste des tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac (a, b, c) respectivement en phase solide, liquide, gaz	20
Tableau 2 : Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur.....	22
Tableau 3 : Définition des constantes d'équilibre	23
Tableau 4 : Valeurs de $K\phi$ et de Z en fonction de T et de P.....	23
Tableau 5 : Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse de NH_3 [3].	27
Tableau 6 : Variation du taux de conversion en fonction de la température	36
Tableau 7 : Variation du taux de conversion en fonction de la pression.....	37
Tableau 8 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport H_2/N_2	38
Tableau 9 : Variation du taux de conversion en fonction de la teneur en inertes.....	39
Tableau 10 : Composition du gaz de synthèse (design)	43
Tableau 11 : Conception et notation du plan factoriel 33	46
Tableau 12 : paramètres de modélisation	47
Tableau 13 : Expression des coefficients	47
Tableau 14 : Validation du modèle pour le taux de conversion	49
Tableau 15 : Effets des paramètres sur le taux de conversion.....	51
Tableau 16 : Récapitulatif de sur l'optimisation du taux de conversion en ammoniac	64
Tableau 17 : récapitulatif des valeurs % NH_3 opt =f(T).....	69
Tableau 18 : Etude comparative avec les données actuelles de l'unité d'ammoniac	70
Tableau 19 : comparaison des modèles	71

Liste des abréviations

Al_2O_3 : oxyde d'aluminium ou alumine

Ar : argon

B : bruleur

C : chaudière de récupération/ échangeur de chaleur

CaO : Oxyde de calcium

CH_4 : méthane

CO : monoxyde de carbone

CO_2 : dioxyde de carbone ou gaz carbonique

Cr_2O_3 : oxyde de Chrome

D: réacteur

DOE: design of experiment

E: colonne d'absorption/ stripper de CO_2

F : séparateur ou filtre

Fe_3O_4 : magnétite

Fe_2O_3 : oxyde ferrique (hématite)

FeO : l'oxyde ferreux

Fe^{2+} : l'ion ferreux

Fe^{3+} : l'ion ferrique

f_{NH_3} : taux de conversion en ammoniac

GJ/t : giga joule par tonne

H_2 : dihydrogène

H_2/N_2 : rapport hydrogène azote

H_2O : la vapeur d'eau

Liste des abréviations

H₂S : sulfure d'hydrogène

He: Helium

HTS: High Temperature Shift

J : compresseur

K₂O : oxyde de potassium

LTS: Low Temperature Shift

MEA: Monoéthanolamine

MgO : oxyde de magnésium

MTPD : Metric Tonne Per Day

%NH₃ : conversion en ammoniac

N₂ : diazote

NH₃ : ammoniac

NiO oxyde de Nickel

SiO₂ : dioxyde de silicium ou silice

T-101 : bac de stockage

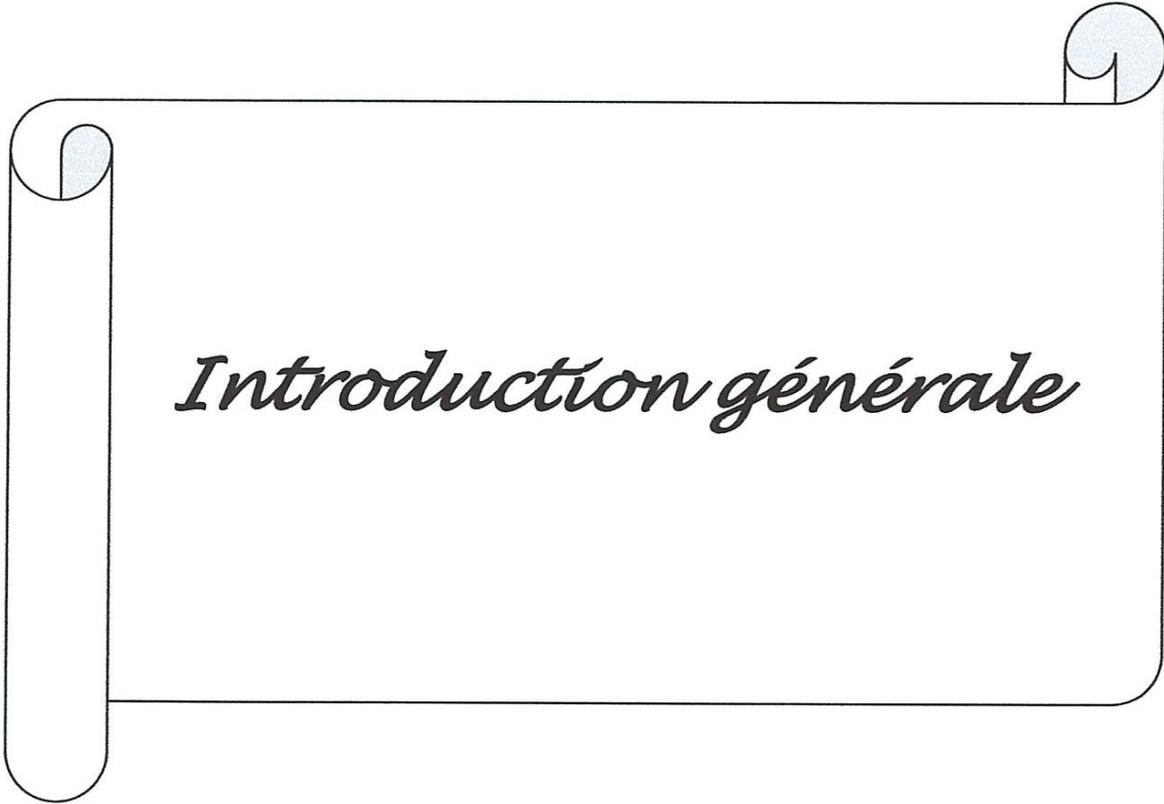
TI : indicateur de température

V₂O₅ pentoxyde de vanadium

ZnO : oxyde de Zinc

ZnS : sulfure de Zinc

ZrO₂ : oxyde de Zirconium ou Zircone



Introduction générale

Introduction générale

Depuis la découverte de la synthèse d'ammoniac par Haber en 1909, la population mondiale n'a cessé d'augmenter. Le secret de cette prouesse en chimie est que les plantes étaient désormais à mesure de fixer de l'azote à l'état élémentaire (sous la forme N) chose qui était jusqu'à lors impossible car l'azote contenu dans l'air atmosphérique est sous la forme N₂. Ainsi l'autosuffisance récente en céréales de certains pays comme l'Inde ou l'Indonésie n'a pu être atteinte que par le développement progressif de l'industrie des engrais chimiques.

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

La synthèse d'ammoniac utilise un réacteur catalytique hétérogène à lit fixe comme on les rencontre dans la plupart de procédés industriels complexes. Par l'intérêt qu'on donne à l'ammoniac, on peut dire que le réacteur catalytique de synthèse de l'ammoniac est le cœur de tout le procédé. Le procédé de synthèse d'ammoniac a beaucoup peu 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 eu 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.

Dès lors le défi est d'assurer un fonctionnement optimal permanent 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 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 d'écrivant le taux de conversion en ammoniac en fonction des paramètres opératoires du réacteur susceptibles d'influencer ce rendement afin de prévoir le comportement du procédé lors d'une éventuelle variation de ces paramètres en utilisant la méthode des plan d'expérience. Une étude d'optimisation de ce modèle sera effectuée par la suite. Dans le cadre de mon stage de fin d'étude au niveau FERTIAL-Annaba, notre choix s'est porté plus particulièrement sur l'étude approfondie du réacteur catalytique de synthèse.

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

Si un réacteur catalytique de type gaz-solide exothermique a été construit empiriquement ;

- Quelle sera l'influence de la température et de la pression sur le taux de conversion ?
- Peut-on prévoir ce qui se passe lors du fonctionnement ?
- Quelles données cinétiques et thermodynamiques doit-on acquérir ?
- Comment établir un modèle mathématique simple permettant d'atteindre l'objectif visé ?

Des lors, ce présent mémoire se propose de passer en revue les principes de base qui préside au fonctionnement et à la modélisation du procédé de synthèse d'ammoniac et aux systèmes réactionnels en connaissant mieux l'influence des différents facteurs sur le rendement.

Une brève présentation de l'entreprise FERTAIL Annaba ; lieu de mon stage pratique, est précédemment donnée. Dans le premier chapitre, les différentes étapes du procédé de synthèse d'ammoniac seront exposées. Le deuxième chapitre se portera sur une synthèse

bibliographique dans laquelle une étude thermodynamique et cinétique de la réaction de la formation de l'ammoniac sera faite. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence de chaque paramètre opératoire du réacteur sur la fonction réponse à savoir le taux de conversion. Le quatrième chapitre sera basé sur la modélisation proprement dite de la fonction-réponse, la validation du modèle obtenu ainsi l'interprétation des différents résultats trouvés. Le dernier chapitre portera sur l'optimisation du modèle validé exprimant la fonction-réponse.

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



*Présentation de
l'entreprise*

Présentation de l'entreprise

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

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

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

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

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

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

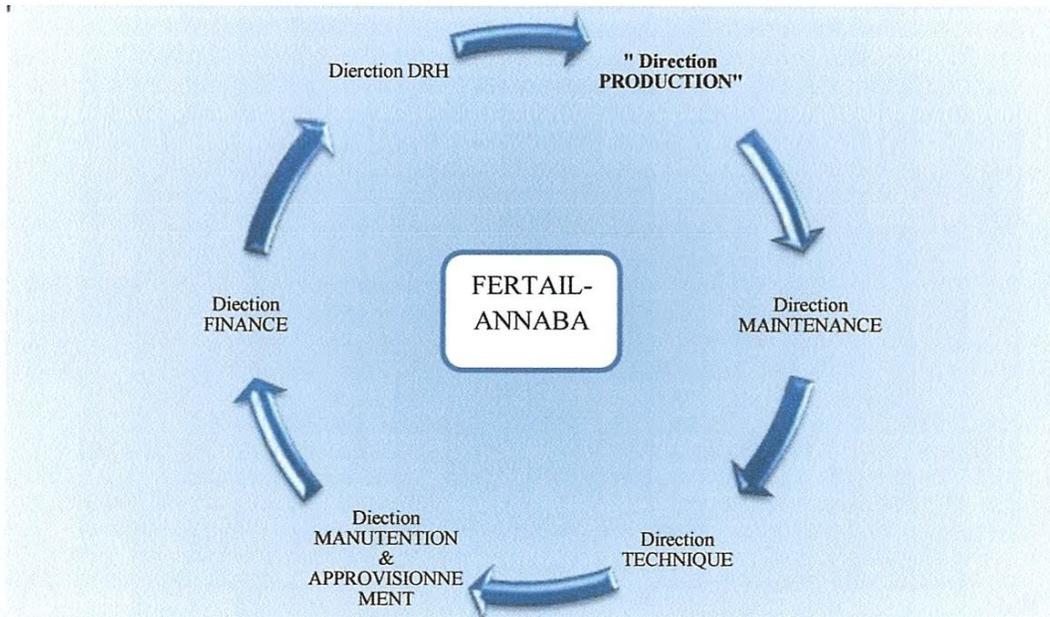


Figure 1 : Organigramme de la structure de l'entreprise FERTIAL-ANNABA

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

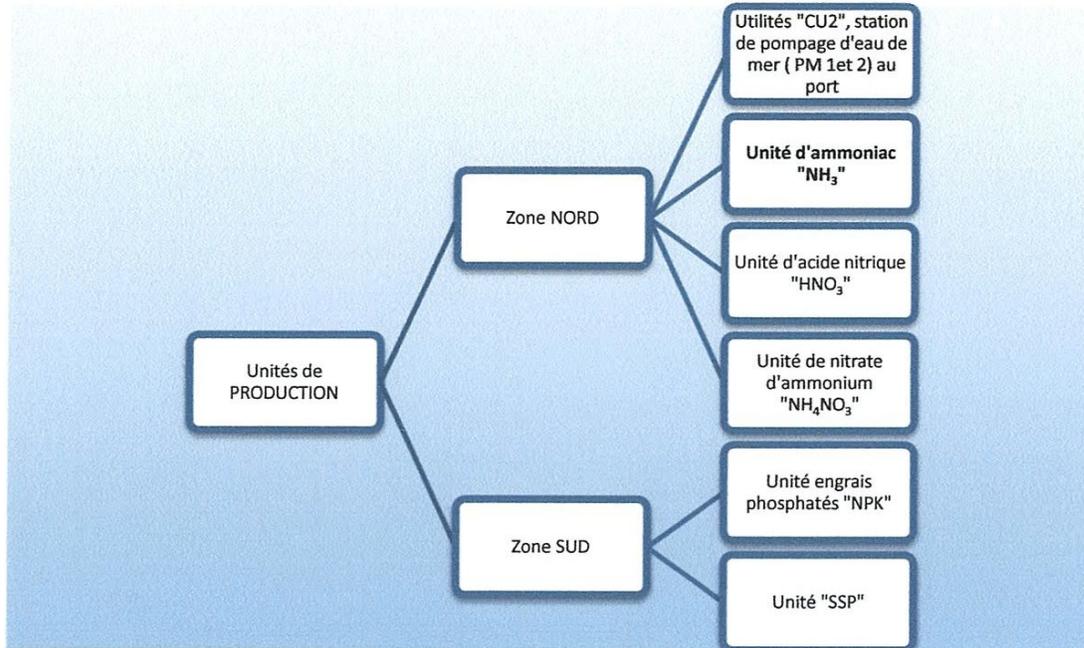
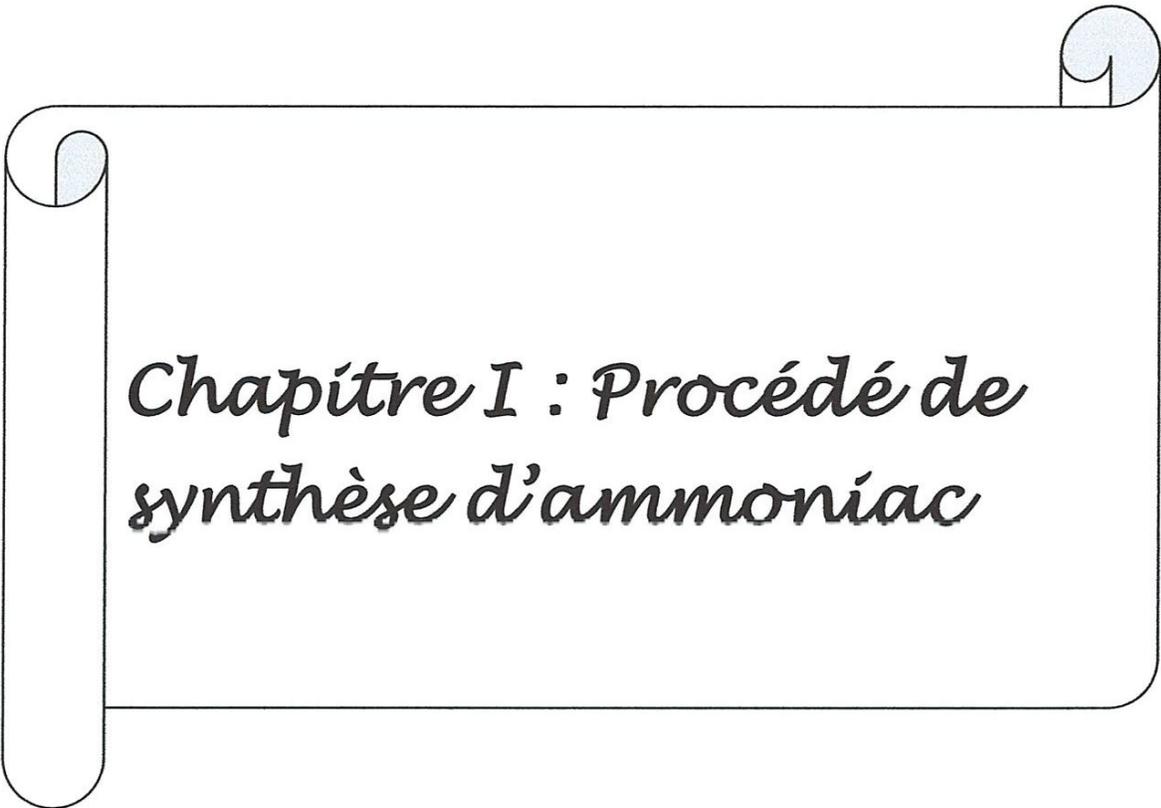


Figure 2 : Structure des unités de productions

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



*Chapitre I : Procédé de
synthèse d'ammoniac*

Chapitre I : Procédé de synthèse d'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac est l'un des procédés catalytiques le plus important, au même titre que celle de l'acide sulfurique. L'installation FERTIAL-Annaba est calculée pour la production de 1000 tonnes par journée de production d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming Kellogg à haute pression et dans l'ordre suivant [1] :

- Désulfuration du gaz naturel
- Reforming primaire et secondaire
- Conversion de CO LTS et HTS
- Décarbonatation du gaz de synthèse
- Méthanation
- Compression du gaz de synthèse
- Synthèse d'ammoniac
- Réfrigération et stockage d'ammoniac

I. Historique

L'histoire de la synthèse de l'ammoniac remonte à la découverte par Haber en 1909 de l'effet catalytique du fer sur la synthèse directe à partir d'hydrogène et d'azote. Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé était rendu industriel. Déjà en 1920, un réacteur ayant une capacité de 50 t/j était mis en service par la société BASF à Ludwigshafen [2].

Aujourd'hui fonctionnent des capacités unitaires atteignant 1 800 t/j et la production mondiale approche 140 Mt /an

II. Description du processus de fabrication

L'installation est calculée pour la production de 1000 tonnes par journée de production d'ammoniac liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming Kellogg à haute pression et dans l'ordre suivant : [1]

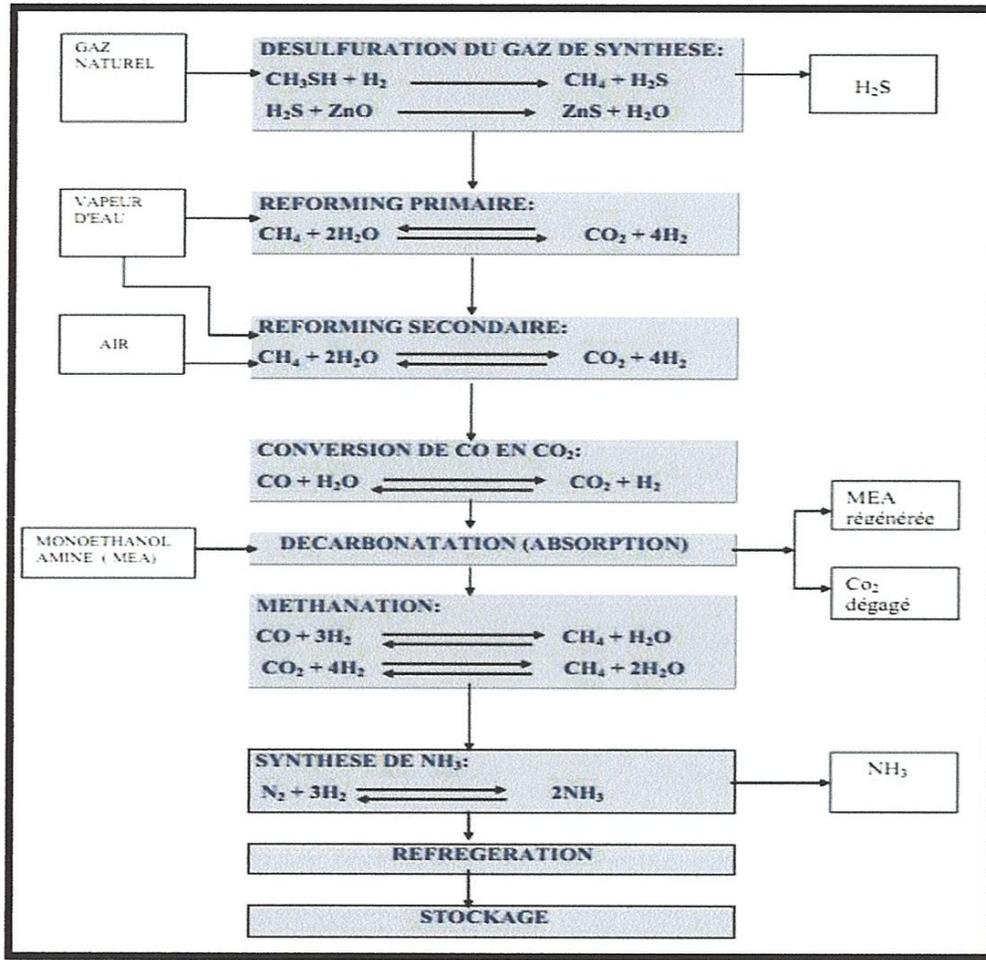


Figure 3 : Organigramme du procédé de synthèse d'ammoniac

II-1. Préparation de la matière brute d'alimentation

A. Compression et désulfuration du gaz naturel (102 D)

Le gaz naturel arrivant des limites batteries à une pression de 19 bars effectif et une température de 42°C max, est comprimé dans le compresseur de gaz naturel 102-J jusqu'à 41 bars effectifs après élimination de toute trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur 116-F. Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 399°C, puis envoyé au réacteur de désulfuration 102-D pour éliminer toute trace de soufre. Le réacteur est constitué de 2 lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes:

- Premier lit: Il est formé d'un volume 6 m³ de catalyseur d'hydrogénation à base de cobalt molybdène (Co-Mo) sur alumine.



- Deuxième lit: Ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbant du composé sulfureux; d'un volume de 9,9 m³:



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

B. Reformage primaire (101-B)

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

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



La réaction globale s'écrit :



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 [1].

C. Reformage secondaire (103-D)

Le gaz entrant avec une température d'environ 822 °C et contenant les 9,58% de CH₄ non converti, va subir un reforming plus poussé dans le réacteur 103-D. L'air du procédé qui provient du compresseur d'air 101-J et la vapeur supplémentaire sont préchauffés à 468 °C dans la section de convection du four de reforming primaire et entrent 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.

- Premier lit : en Cr₂O₃/Al₂O₃ de 5,03 de volume.



• Deuxième lit:



Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de Nickel (NiO) de 24,31 m³ de volume. Ces réactions produisent un complément de CO, CO₂ et H₂, l'introduction de l'azote de l'air permet en outre d'obtenir le rapport H₂/N₂ nécessaire pour le gaz de synthèse. L'effluent contenant 0,33% de CH₄ est refroidi dans deux chaudières de récupération 101-C et 102-C jusqu'à 371°C avant de passer dans la section conversion. [1]

D. 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 (02) deux sections superposées :

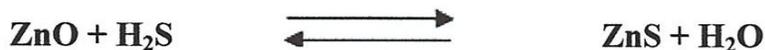
• Première section HTS : conçue pour réduire la teneur de CO de 12,96% à 3,11% suivant la réaction :



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

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

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



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



L'effluent sortant avec une température de 254°C et une pression de 27,3 bars 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 décarbonation [1].

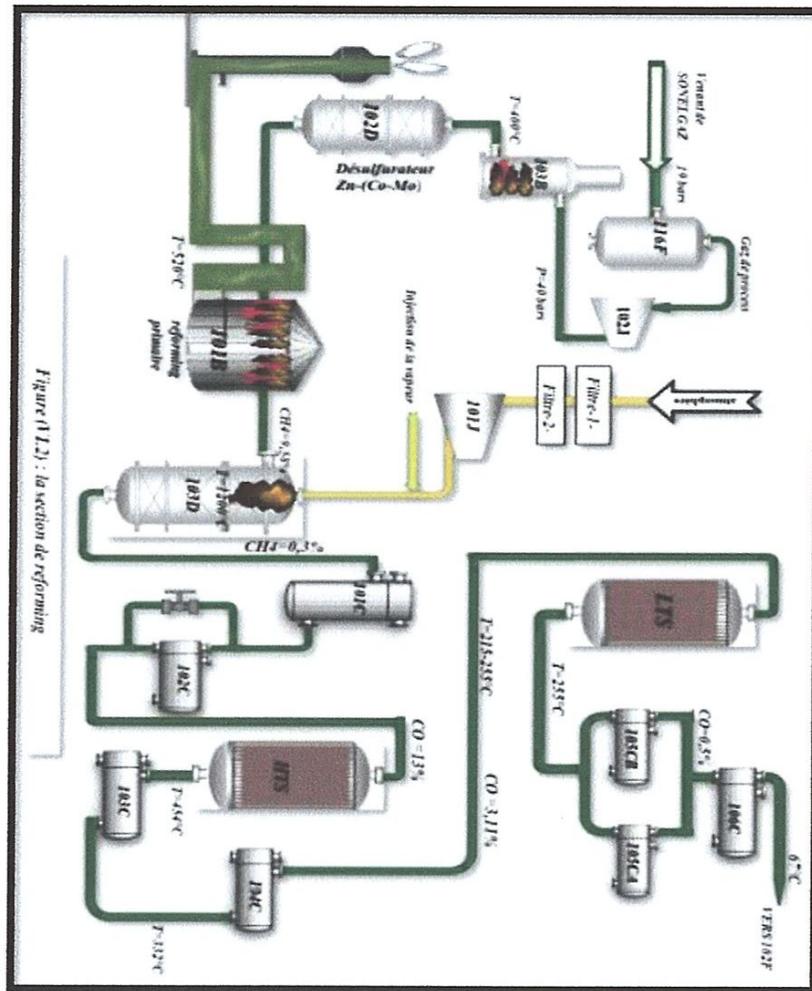


Figure 4 : Schéma de préparation du gaz de synthèse

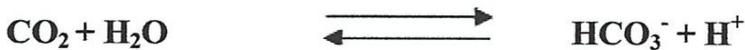
II-2. Purification du gaz

A. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

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

La décarbonatation a pour but de réduire la teneur en CO_2 de 18,5% à 0,01% dans l'absorbeur 101-E en utilisant la MEA (Monoéthanolamine) à 20% en poids. Le gaz riche en

CO₂ entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés où va s'effectuer l'absorption à contre-courant selon les réactions suivantes :



Le gaz ainsi appauvri en CO₂ sort par le haut de la colonne 101-E et entre dans le méthanateur après passage à travers le séparateur 118-F. Le MEA riche en CO₂ provenant de la base de l'absorbeur est régénéré dans deux strippers à 17 plateaux (102-EA) et (102-EB).

Chaque stripper est équipé d'un condenseur de tête 110-CA et 110-CB, de deux rebouilleurs (105-CA, 111-CA) pour le stripper 102-EA et (105-CB et 111-CB) pour le stripper 102-EB, et d'un vaporisateur de MEA 113-C. Le CO₂ sortant du haut du stripper, passe dans le condenseur 110-C pour condenser la solution MEA entraînée. Cette dernière est recyclée à partir du bac de reflux 103-F et le CO₂ est évacuée à l'atmosphère [1].

B. Méthanisation (106-D)

Le gaz d'alimentation provenant de l'absorbeur 101-E passe dans la calandre de l'échangeur 136-C où il est chauffé jusqu'à 111°C par le produit de refoulement du compresseur 103-J puis dans la calandre du préchauffeur de charge du méthanateur 104-C où il est chauffé jusqu'à 316°C par l'effluent de la section HTS avant d'entrer dans le méthanateur 106-D. Le méthanateur est un réacteur catalytique, prévu pour réduire les oxydes de carbone à au moins 10 ppm suivant les réactions :



Le catalyseur utilisé est l'oxyde de Nickel NiO/Al₂O₃, le gaz de synthèse sortant du méthanateur contient de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport de 3 / 1 et environ 1,34% de gaz inerte composé de CH₄, Ar et He. Le gaz du méthanateur a une température de 359°C, et 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 [1].

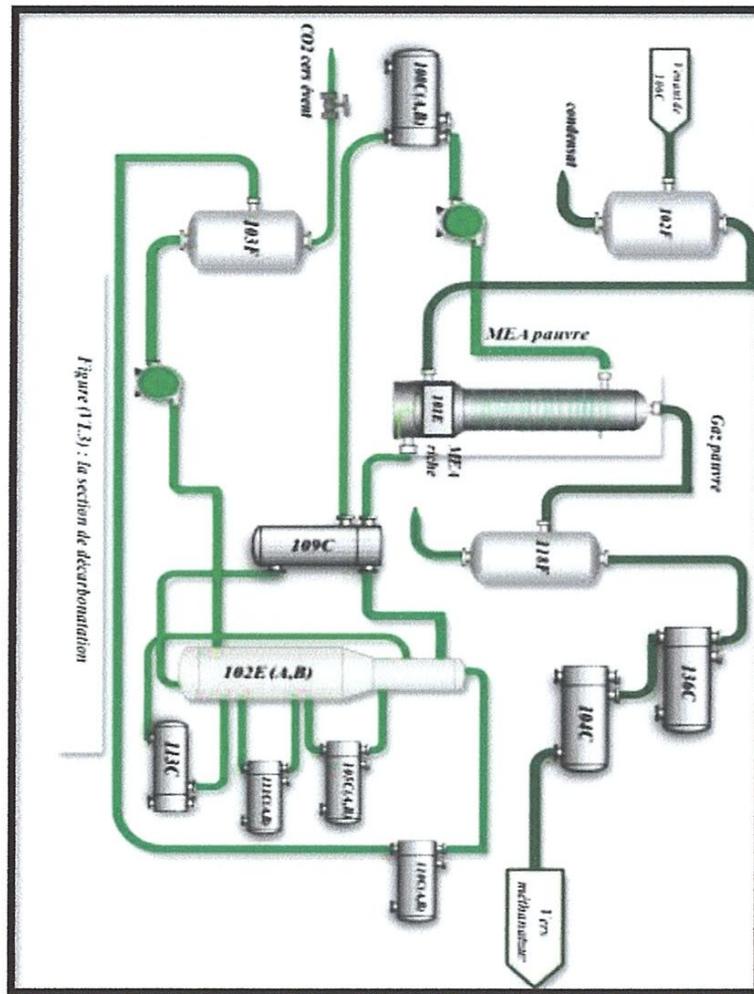


Figure 5 : Section de décarbonation

II-3. Synthèse d'ammoniac

A. Compression

Le gaz de synthèse purifié venant du séparateur 104-F, est introduit dans l'étage basse pression du compresseur gaz de synthèse 103-J à 24,6 bars et 38°C où il est comprimé jusqu'à 63 bars et à 187°C. La chaleur créée par la compression est éliminée en faisant passer le gaz comprimé dans les échangeurs 136-C, par la charge du méthaneur, dans le réfrigérant intermédiaire 116C, par la suite dans le réfrigérant intermédiaire du compresseur 129-C, et le gaz de synthèse.

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

Le mélange des gaz 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 puis jusqu'à -2°C dans l'échangeur 118-C, par échange avec l'ammoniac à -7°C. Le mélange des deux courants qui donne une température de -6°C est soumis à un dernier refroidissement à -23°C dans l'échangeur 119-C, par échange avec l'ammoniac à -33°C.

B. Synthèse de l'ammoniac, réfrigération et stockage

Après une série de refroidissement et une séparation dans le séparateur 106-F, le gaz de synthèse est chauffé dans deux échangeurs 120-C et 121-C jusqu'à 144°C et introduit par la partie inférieure du réacteur de synthèse. Le réacteur de synthèse est formé d'une enveloppe à haute pression qui contient une section catalytique et un échangeur de chaleur. Le gaz de synthèse entrant à une température de 144°C et à une pression de 148 bars effectifs remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil, il passe ensuite par l'échangeur 122-C pour être réchauffé par les gaz sortant du quatrième lit et redescend par les quatre lits catalytiques à base d'oxyde de fer (FeO) de différents volumes : où se déroule la réaction de synthèse:



Une charge froide est injectée au niveau de chaque lit pour favoriser la réaction de synthèse, ensuite le gaz à 12% d'NH₃ remonte à travers une colonne placée au centre du réacteur et passe dans l'échangeur 122-C. Le gaz sortant du convertisseur est ensuite refroidi dans deux échangeurs 123-C et 121-C jusqu'à 24°C et divisé en deux parties: La première partie est recyclée vers le deuxième étage du compresseurs 103-J, la deuxième partie est refroidie dans les échangeurs 139-C, 125-C jusqu'à -23°C et séparée dans les séparateurs 108-F et 107-F, les gaz incondensables sortants des deux séparateurs sont utilisés comme combustibles dans le reforming primaire, et le liquide est refroidi d'avantage jusqu'à -33,3°C avant d'être acheminé vers le bac de stockage T-101.

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur 112-F sont comprimées dans le compresseur 105-J ensuite condensées dans les condenseurs 127°C et accumulées dans le ballon 109-F où les gaz inertes sont enlevés après passage à travers l'échangeur 126-C, ensuite l'ammoniac liquide du fond de 109-F est détendu dans le ballon de flash 110-F jusqu'à 5,9 bars effectif et 13,3°C [1].

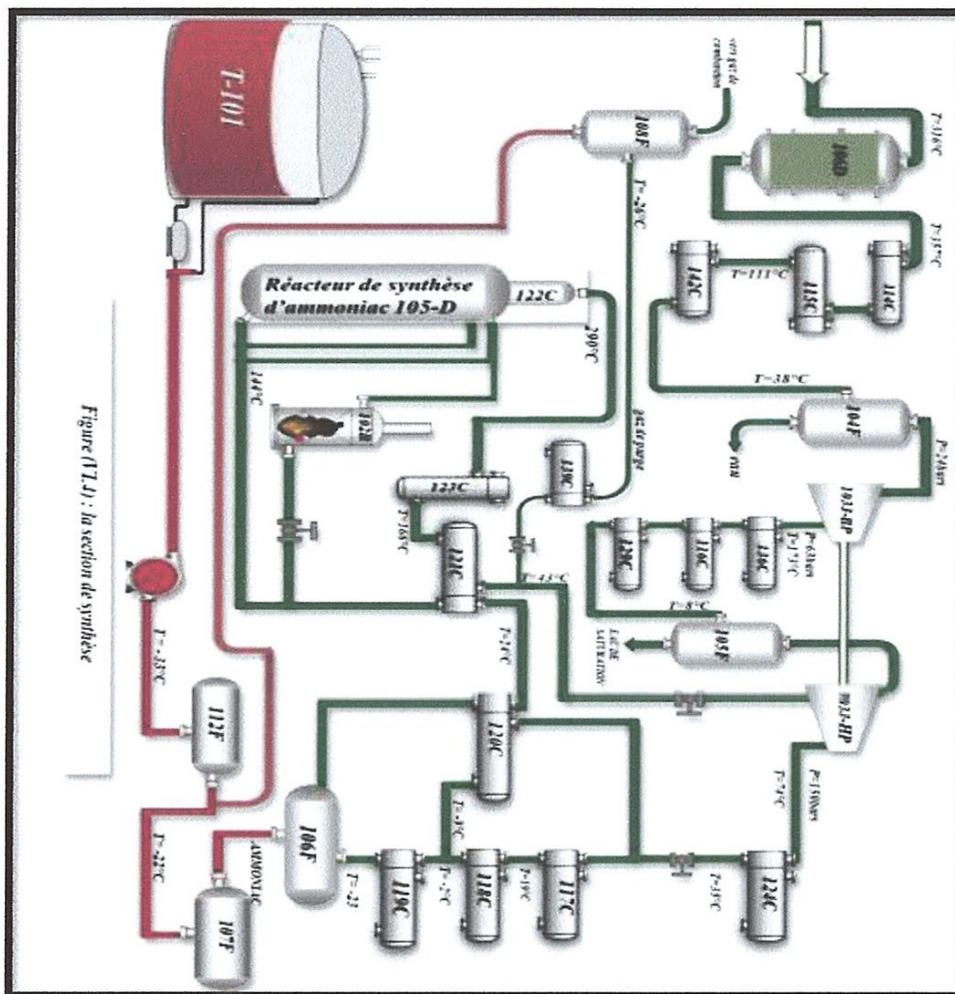


Figure 6 : Section de synthèse

Le liquide du fond du ballon 110-F traverse les échangeurs 117-C, 126-C et 129C pour refroidir les charges chaudes qui les traversent. Les vapeurs produites dans 117-C retournent au ballon 111-F avec la charge liquide du ballon 110-F où elles seront détendues jusqu'à 2,2 bars effectifs et -7,2°C. Les gaz issus de la détente passent dans le premier étage du compresseur 105-J alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidit les gaz

de synthèse dans l'échangeur 118-C et l'autre partie est détendue jusqu'à 0 bar effectif et -33,3°C. Dans le ballon 112-F avant d'être pompée vers le bac de stockage T- 101[1]

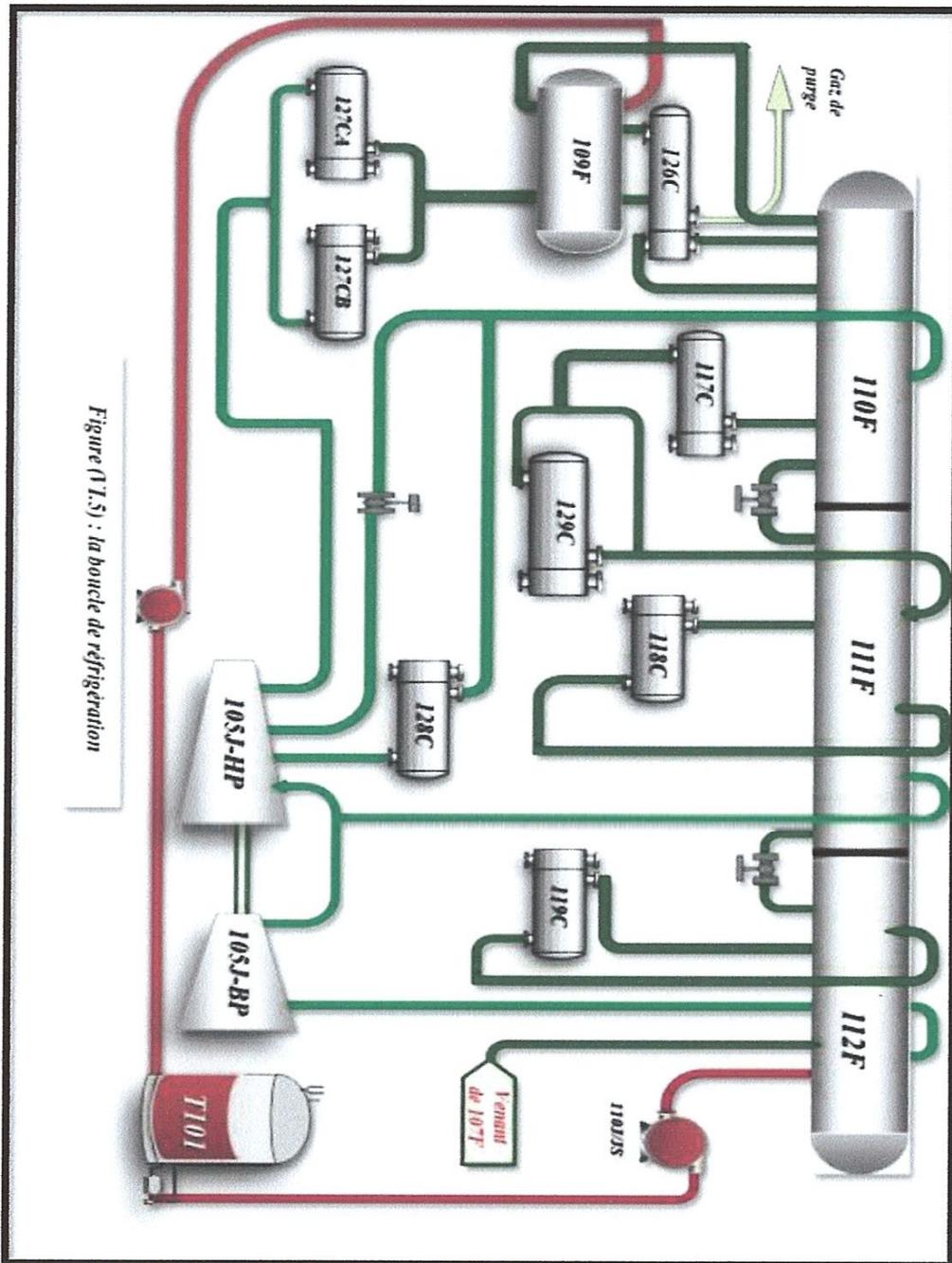
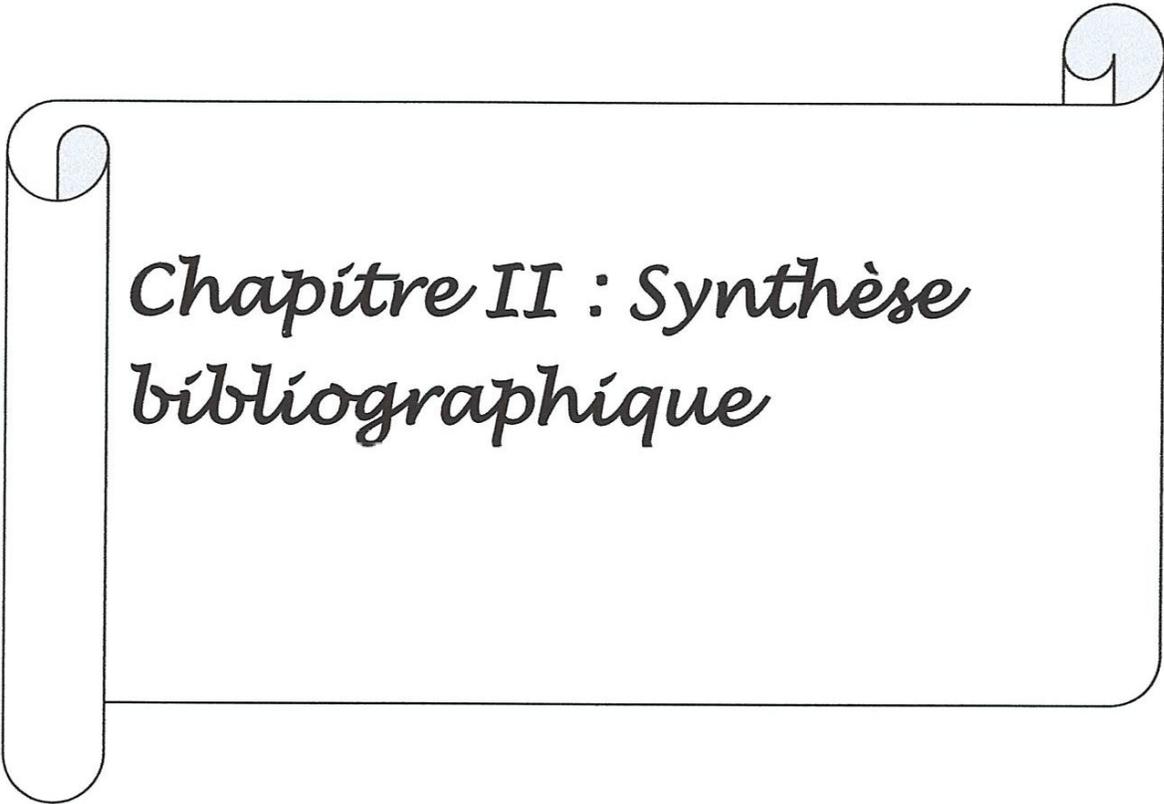


Figure 7 : Boucle de réfrigération

Conclusion

Grâce à une exploitation judicieuse de l'énergie produite, presque tous les procédés liés à la synthèse d'ammoniac peuvent fonctionner de façon autonome, c'est-à-dire que seule la mise en route nécessite de la vapeur d'origine externe ou produite par une chaudière d'appoint. Les besoins en énergie d'installations modernes autonomes sont environ de 29 GJ/t de NH_3 produit. A ce titre la synthèse d'ammoniac est une fois de plus l'un des procédés le plus important en chimie industrielle. Mais la non utilisation de la chaleur excédentaire produite par la réaction chimique de la dite synthèse peut avoir des conséquences désastreuses sur le rendement de la réaction et suscite des mesures de sécurité grandioses pour maintenir l'activité du catalyseur comme nous le verrons par la suite. Ce qui laisse entendre que l'exploitation de l'énergie produite n'est pas une question de choix pour l'industrie.



*Chapitre II : Synthèse
bibliographique*

Chapitre II : Etude bibliographique : Généralités sur l'ammoniac

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

I. Caractéristiques de l'ammoniac

Dans des conditions normales de température et de pression (0 °C et $1,01325 \cdot 10^5$ Pa [1 atm ou 760 mm d'Hg]), l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Il est incolore, plus léger que l'air et son odeur est vive.

C'est fluide frigorigène d'origine inorganique désigné par la référence R717.

II. Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac

II-1. Propriétés physiques

La formule chimique..... NH_3

La masse molaire.....17, 03 g/mol

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac (a, b, c) respectivement en phase solide, liquide, gaz.

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

En phase liquide (b)	
Masse volumique dans la phase liquide à -33°C	700 Kg/m ³
Equivalent Gaz/Liquide (1,013 bar et 15°)	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)	88, 8 bars
Viscosité de liquide (20°C)	0, 155 Cp (0, 155mpa.s)

En phase gazeuse (c)	
Masse Volumique du gaz (vapeur saturante) a -33, 35°C	0,86 Kg/m ³
Masse Volumique de la phase gazeuse (1,013 bar et 15°C)	0,73Kg/m ³
Facteur de compressibilité Z à (1,013 bar et 15°C)	0,9929
Volume spécifique (1,013 bar et 21°C)	1,411m ³ /Kg
Chaleur spécifique Cp à (1,013 bar et 15°C)	0,037KJ/Kmol.K
Chaleur spécifique Cv à (1,013 bar et 15°C)	0,028KJ/Kmol.K
Viscosité à (1,013 bar et 0°C)	0,000098 poise
Conductivité thermique à (1,013 bar et 0°C)	22,19 mW/m.K

Autres propriétés

Solubilité dans l'eau à (1,013 bar et 0°C).....862 vol/vol
 Température d'auto – inflammation.....651 °C

II-2. Propriétés chimiques

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.

III. Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse

III-1. Bases thermodynamiques

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

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

En effet, l'équation d'état de Soave-Redlich [Annexe 2] 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 2). Ces calculs sont effectués par des programmes d'ordinateur [3].

Tableau 2 : Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur

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

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

III-1-1. Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse

d'ammoniac

La réaction de synthèse d'ammoniac est la suivante :



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

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

= $54 \text{ à } 54,3 \text{ kJ/mol}$ entre 18 et 20 MPa

Le tableau 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 $K\phi$ de non-idéalité sont également reportées pour certaines conditions de température et de pression (marge d'erreur environ 5 % sur les constantes d'équilibre).

Tableau 3 : Définition des constantes d'équilibre

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

$$K_X = K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 * K_c \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Avec} \quad K_\varphi = \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} \quad \text{et} \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad K_c = K_0 * \left(\frac{RTZ}{P_0}\right)^2$$

Avec

K₀ : constante d'équilibre de référence

P : pression absolue (en MPa),

P₀ : pression de référence : 0,1013 MPa,

R : constante molaire des gaz : 8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹,

T : température (en K),

Z : facteur de compressibilité (sans dimension)

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

Tableau 4 : Valeurs de K_φ et de Z en fonction de T et de P

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

Les abaques des figures 8, 9 et 10 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 8) représente ainsi l'évolution de la température et de la composition dans un réacteur adiabatique alimenté aux conditions A et aboutissant aux conditions B en sortie. La courbe d'équilibre indique la teneur en ammoniac maximale à la sortie du réacteur si l'équilibre chimique était atteint (volume de catalyseur infini), par exemple au point C à 10 MPa avec 0 % de gaz inertes.

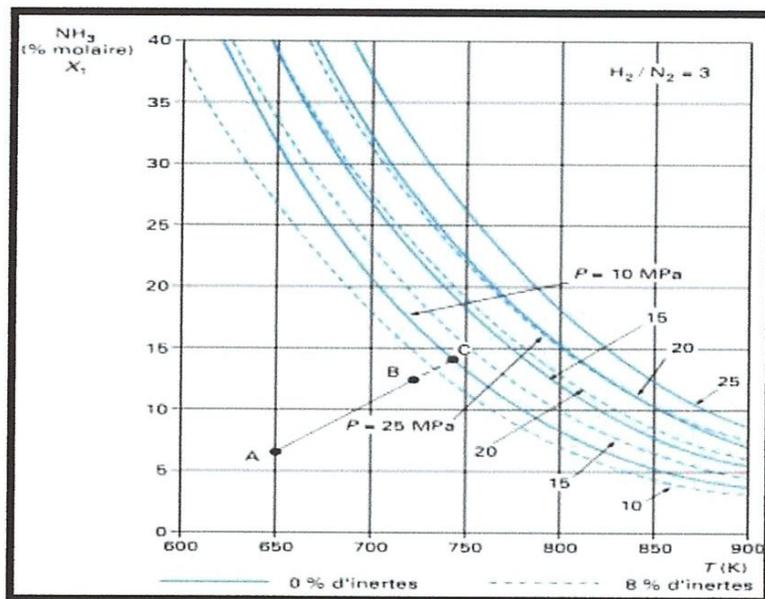


Figure 8 : Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique

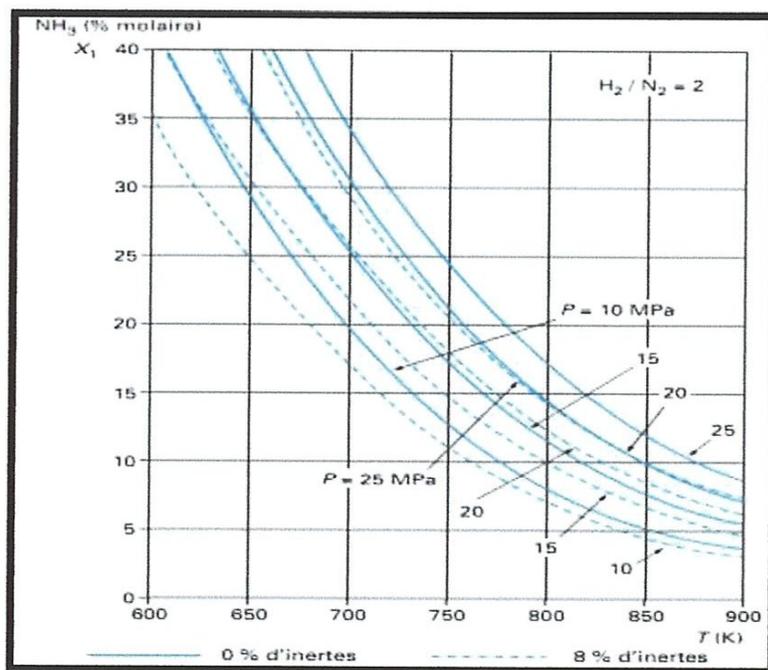


Figure 9 : Courbes d'équilibre en excès d'azote

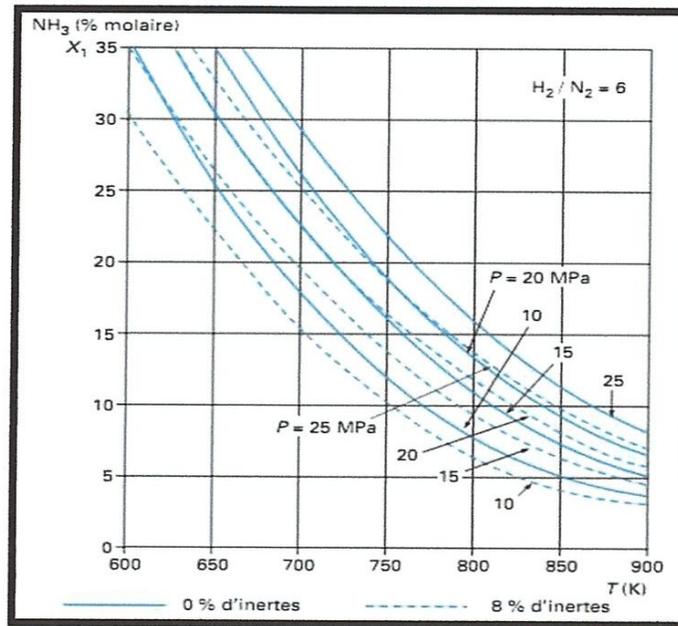


Figure 10 : Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène

III-2. Cinétique de la réaction chimique

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

III-2-1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhev modifiée)

Les nombreuses études menées sur le mécanisme moléculaire de la réaction catalytique ont permis de le clarifier et de le quantifier. Il s'agit en effet d'une adsorption chimique dissociative de l'azote sur les sites actifs, qui permet d'initier une réaction en chaîne aboutissant à la formation de l'ammoniac. La surface catalytique est de type hétérogène ; l'isotherme d'adsorption de Temkin est par conséquent à la base de la dérivation des équations de vitesse [4, 5, 6].

$$r_R = K(T) * \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} \left(\frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}}\right) \left[K_p \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 * X_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3}\right] \quad (\text{Eq. 2})$$

$m = 0,5$; exposant constant

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

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

P_0 : pression de référence : 0,1013 MPa,

P : pression totale (en MPa).

X_1 : fraction molaire en NH_3

X_2 : fraction molaire en H_2

X_3 : fraction molaire en N_2

III-3. Caractéristiques des catalyseurs

III-3-1. Catalyseurs à base de fer

L'élément actif de tous les catalyseurs utilisés industriellement est la forme cristalline 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.

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 Al_2O_3 , ce qui compense partiellement la perte d'activité.

Les oxydes basiques K_2O et CaO favorisent l'activité du catalyseur, mais le rendent plus fragile au vieillissement. Par ailleurs, ces additifs rendent le catalyseur sensible aux poisons tels que H_2O , CO_2 et CO .

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

Il faut également tenir compte du fait que le catalyseur est produit par mélange et fusion, en atmosphère inerte, des oxydes de fer et des additifs. Après concassage produisant des grains irréguliers de taille comprise entre 1,5 et 20 mm environ, le catalyseur est chargé dans le réacteur puis réduit *in situ* par passage du gaz riche en hydrogène à une température convenable. La stabilité du catalyseur aux conditions de réduction est un autre élément pris en considération dans la formulation des compositions. L'opération de réduction étant longue, on peut pré réduire le catalyseur avant 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 (cf. figures 1, 2 et 3). 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 5 [3].

Tableau 5 : Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse de NH₃ [3].

Composition	Catalyseur usuel	Catalyseur basse pression
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 %

IV. Recherche des optimums de paramètres

IV-1. Température optimale

L'équation de la ligne AB (figure 8) se déduit de l'équation de la vitesse de la manière suivante qui peut s'écrire [7]:

$$r_R = A * \frac{x_2^{3m}}{x_1^{2m}} [BX_3 - \frac{x_1^2}{x_2^3}] \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec :

$$A = K(T) * (\frac{P}{P_0})^{m-1} \quad \text{Et} \quad B = K_p * (\frac{P}{P_0})^2$$

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

$$\frac{\partial r_R}{\partial T})_{X,P} = 0$$

$$\frac{\partial r_R}{\partial T})_{X,P} = \frac{x_2^{3m}}{x_1^{2m}} [BX_3 - \frac{x_1^2}{x_2^3}] \frac{dA}{dT} + A \frac{x_2^{3m}}{x_1^{2m}} X_3 \frac{dB}{dT} = 0 \quad (\text{Eq. 4})$$

Or

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

E : l'énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

K_0 : constant de la vitesse à la température T_0

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

De même

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

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

$$\frac{\partial r_R}{\partial T} = A * \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[\left(B X_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3} \right) * \frac{E}{RT^2} - B X_3 * \frac{\Delta H_R}{RT^2} \right] = 0 \quad (\text{Eq. 5})$$

Par suite de quelques modifications on peut écrire :

$$K_P = \left(\frac{E}{E - \Delta H_R} \right) \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

Pour déterminer la température optimale, on procède comme suit.

En fixant X_1, X_2, X_3 , on calcule le membre de droite de l'expression (Eq. 6) avec :

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

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

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

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

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

On cherche la valeur de la température correspondante 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.

IV-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.

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

$$\left(\frac{X_2}{X_3}\right)_{opt} = \left(3m * \frac{B}{\left[B - 3 * \frac{(1-m)X_1^2}{X_2^4}\right]}\right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec $m = 0,5$ à 1

On en déduit les valeurs extrêmes suivantes :

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

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

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.

IV-3 La pression optimale

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

$$B = 3 * \frac{X_1^2 X_2}{X_2^4 X_3} \frac{E}{E - \Delta H_R} \quad (\text{Eq. 8})$$

En insérant la valeur du rapport X_2/X_3 de l'équation (Eq. 7) et, après transformation, on trouve :

$$B = 3 * \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[1 + \frac{m\Delta H_R}{E - \Delta H_R}\right] \quad (\text{Eq. 9})$$

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

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

$$\Rightarrow \left(\frac{P}{P_0}\right)_{opt} = \sqrt{3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[1 + \frac{m\Delta H_R}{E - \Delta H_R}\right] * \frac{1}{K_p}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec :

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

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

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

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.

IV-4. Optimisation de la cinétique de la réaction

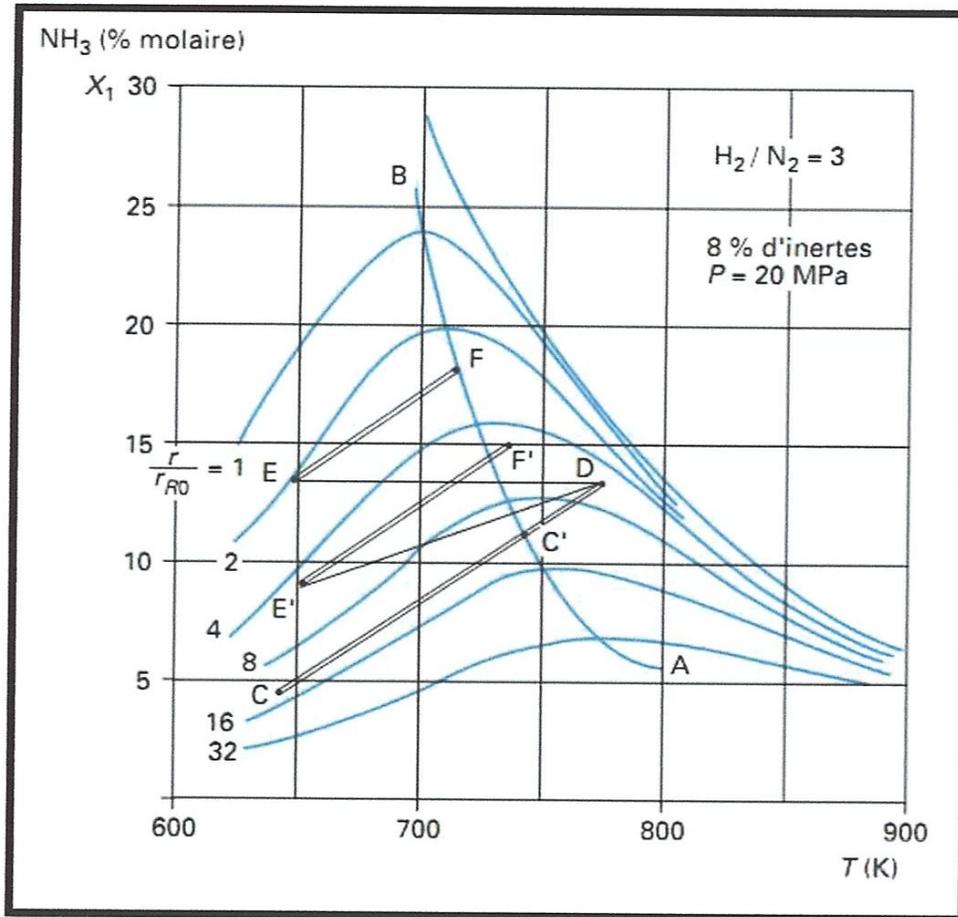


Figure 11 : Courbe d'iso vitesse

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

En partant d'une condition d'entrée au lit de catalyseur représentée par le point C (figure 11) ; on voit que la réaction exothermique fait évoluer le mélange vers une condition d'équilibre à teneur en ammoniac assez modeste, en raison de la forte montée en température dans le réacteur adiabatique. Pour augmenter la teneur en ammoniac en sortie de réacteur, un refroidissement intermédiaire DE et une deuxième section de réaction EF sont nécessaires.

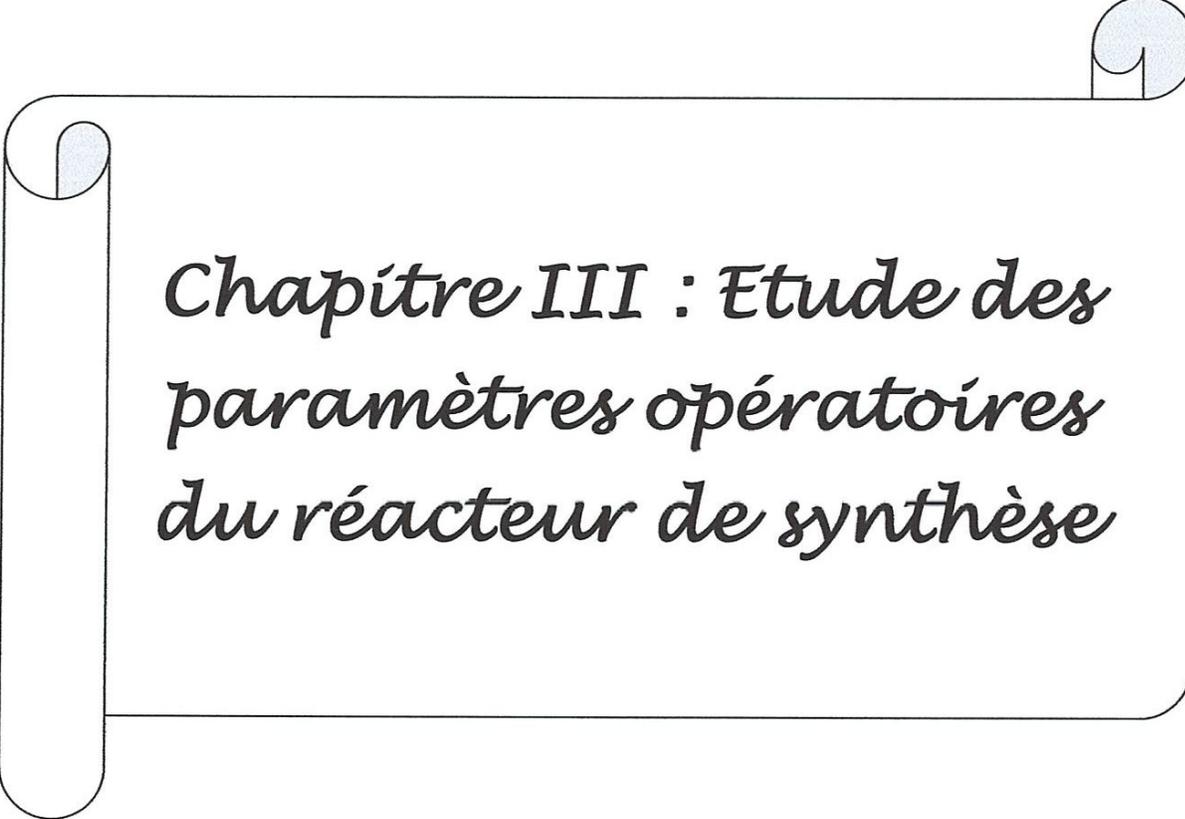
Conclusion

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

D'après l'étude thermodynamique et cinétique de la réaction, les rendements optimaux 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 stœchiométriques.

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



*Chapitre III : Etude des
paramètres opératoires
du réacteur de synthèse*

Chapitre III : Etudes des paramètres de marche du réacteur catalytique

L'objectif de ce chapitre est d'identifier tous les paramètres de marche (paramètres opératoires) du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac. Puis d'étudier l'influence de chacun de ses paramètres en se basant sur des données réelles relevées pendant neuf (09) mois afin d'affirmer les concepts thermodynamiques et cinétiques de la réaction précédemment vus au chapitre 2.

I. Les paramètres de marche du réacteur

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

I-1. Température

Les effets d'un changement de température sur la réaction de synthèse d'ammoniac sont à deux fins :

- Dans les conditions éloignées de l'équilibre, la hausse de température favorise la réaction de synthèse d'ammoniac puisque que la vitesse de la réaction augmente et la conversion est élevée.
- A l'équilibre, la réaction est exothermique et la hausse de température réduit le taux de conversion

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

I-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.

I-3. Rapport H_2/N_2

Le gaz de synthèse frais (recyclable non compris) doit avoir un rapport H_2/N_2 égal à 3/1 (stœchiométrie de la réaction).

Toutefois il faut admettre que le rapport H_2/N_2 dans le convertisseur d'ammoniac peut être autre que (3/1). Le pourcentage maximal de conversion s'obtient par un rapport H_2/N_2 de (2,5/1) dans le convertisseur. Le rapport dans le gaz d'alimentation peut être légèrement modifié du rapport de (3/1) pour obtenir un rapport optimum dans l'alimentation combinée au convertisseur.

I-4. La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse

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

I-5. La teneur en inertes dans le gaz de synthèse

Les inertes dans le gaz de synthèse sont : le méthane, l'argon et quelque trace d'hélium. La purge continue de gaz inertes est maintenue en boucle de synthèse. Cette purge est pour contrôler la concentration du méthane et de l'argon lesquels autrement s'accumuleraient dans le circuit de synthèse d'ammoniac ce qui aurait pour résultat une conversion plus faible et une capacité de production réduite.

I-6. Le débit d'alimentation du gaz de synthèse

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

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

Réciproquement une réduction du débit de l'alimentation du gaz de synthèse produira les effets inverses [8].

I-7. La vitesse spatiale

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

Toutefois, la réduction dans la production est bien moins que proportionnelle au pourcentage d'augmentation de la vitesse spatiale. Du fait que la plus grande partie du gaz passe par la zone de réaction, l'augmentation dans la production de l'ammoniac compense largement la tendance d'une production décroissante due à une réaction moins complète (résidence réduite). Donc pour des débits normaux ou faibles, une augmentation du débit de gaz au convertisseur (vitesse spatiale), les autres conditions étant inchangées augmentera la production [8].

I-8. Le taux de conversion en ammoniac

Le taux de conversion ou le rendement en ammoniac est défini dans la réaction de synthèse d'ammoniac comme étant 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% [8].

$$f_{NH_3} (\%) = \frac{\text{Teneur en ammoniac réelle}}{\text{Teneur en ammoniac de design}} = \frac{\text{Teneur en ammoniac enregistrée}}{12} \quad (\text{Eq. 11})$$

I-9. Stabilité thermique du catalyseur

Le catalyseur utilisé est l'oxyde ferreux (FeO) un oxyde de fer très réactif. Mais même avec un gaz de synthèse pur, le catalyseur de synthèse d'ammoniac ne conserve pas indéfiniment son activité. Certaines études indiquent que les températures inférieures à 550°C n'affectent pas le catalyseur alors que des températures très élevées (environ 700°C) le détériorent. [8]

Ces études ont montrées également que le catalyseur qui a été tant soit peu soumis à des températures excessives peut donner des signes de perte en activité quand il est mis à l'essai à environ 390°C, alors que l'activité à environ 495°C peut rester inchangée. [8]

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 [8].

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 le 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 [8].

II. 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 est question. Les valeurs utilisées dans cette partie sont celles

que nous avons relevées durant la période de stage à l'usine. Ces valeurs couvrent les données de l'usine du mois de juillet 2014 au mois de Mars 2015.

II-1. Température

Tableau 6 : Variation du taux de conversion en fonction de la température

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

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

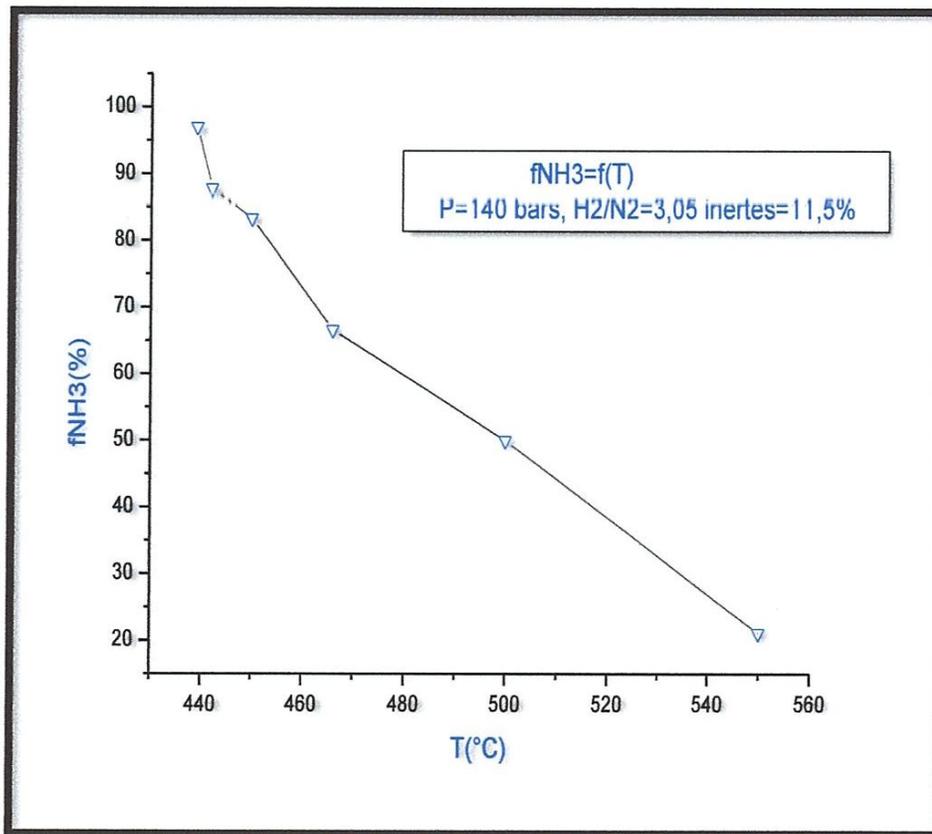


Figure 12 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la température du réacteur

III-2. Pression

Tableau 7 : Variation du taux de conversion en fonction de la pression

T = 439°C et H ₂ /N ₂ = 3,05			
P (bars)	120	140	144
f _{NH3} (%)	92,5	97	97,5

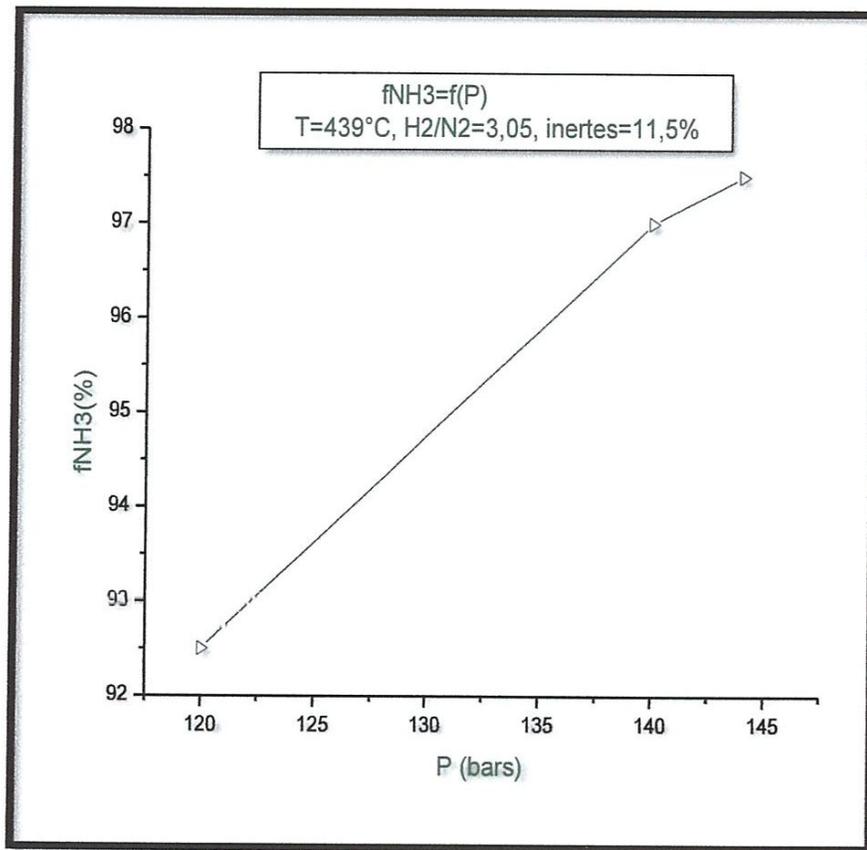


Figure 13 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la pression opératoire

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

III-3. Débit du gaz d'alimentation

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

III-4. Rapport H_2/N_2

Tableau 8 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport H_2/N_2

T = 439°C et P = 144 bars				
H_2/N_2	2	2,5	2,7	3,05
$f_{NH_3}(\%)$	92	91	90,75	90,41

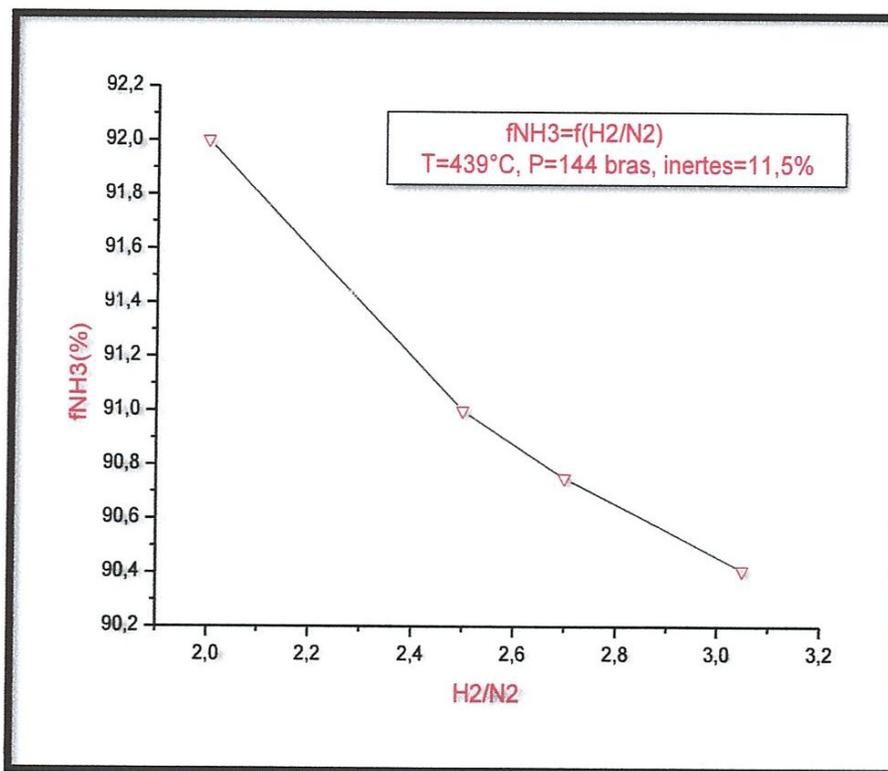


Figure 14 : Taux de conversion en ammoniac en fonction du rapport H_2/N_2

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

III-5. Teneur en NH_3 à l'entrée

La teneur en NH_3 à l'entrée du convertisseur est issue en partie de la compression du gaz de synthèse. A ce stade les conditions appliquées au gaz de synthèse sont suffisantes pour produire de l'ammoniac avant même le convertisseur. Mais l'augmentation de cette teneur est la conséquence soit d'un mauvais réglage du gaz de recyclage ou soit d'une mauvaise réfrigération de l'ammoniac synthétisé. Donc ce paramètre peut ne pas être considéré parmi les paramètres influant direct mais sa modification nous renseigne plutôt sur les opérations en aval du réacteur de synthèse.

III-6. Teneur en inerte

Tableau 9 : Variation du taux de conversion en fonction de la teneur en inertes

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

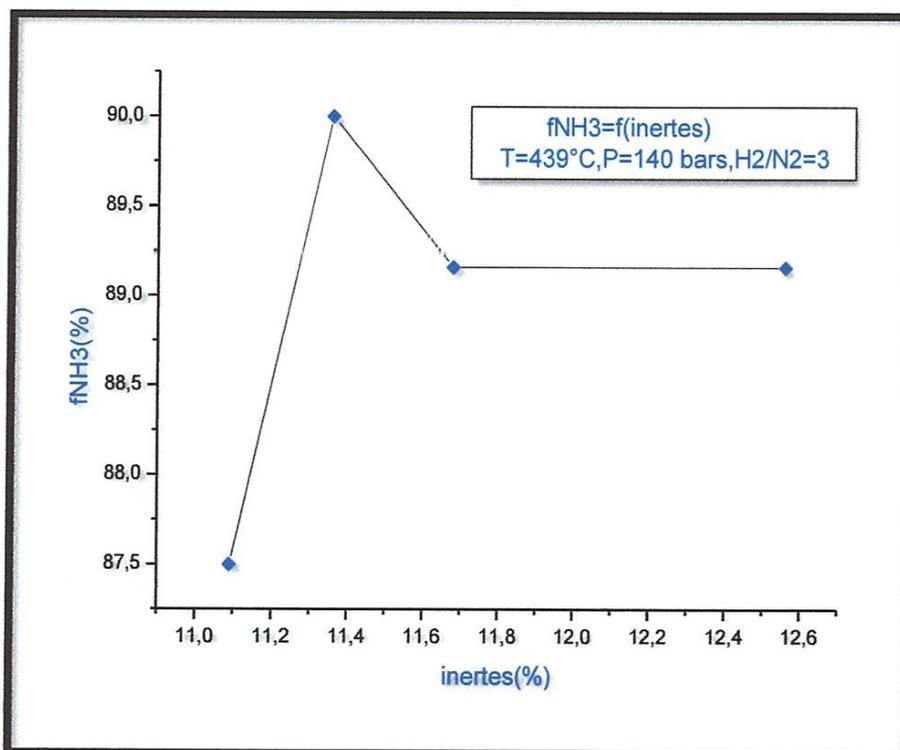


Figure 15 : Taux de conversion en ammoniac en fonction de la teneur en inertes

La variation de la teneur en inertes n'a pas une influence significative sur le taux de conversion en ammoniac selon les valeurs que nous avons relevées. Ceci s'explique par le fait

Chapitre III : Etude des paramètres opératoires du réacteur de synthèse

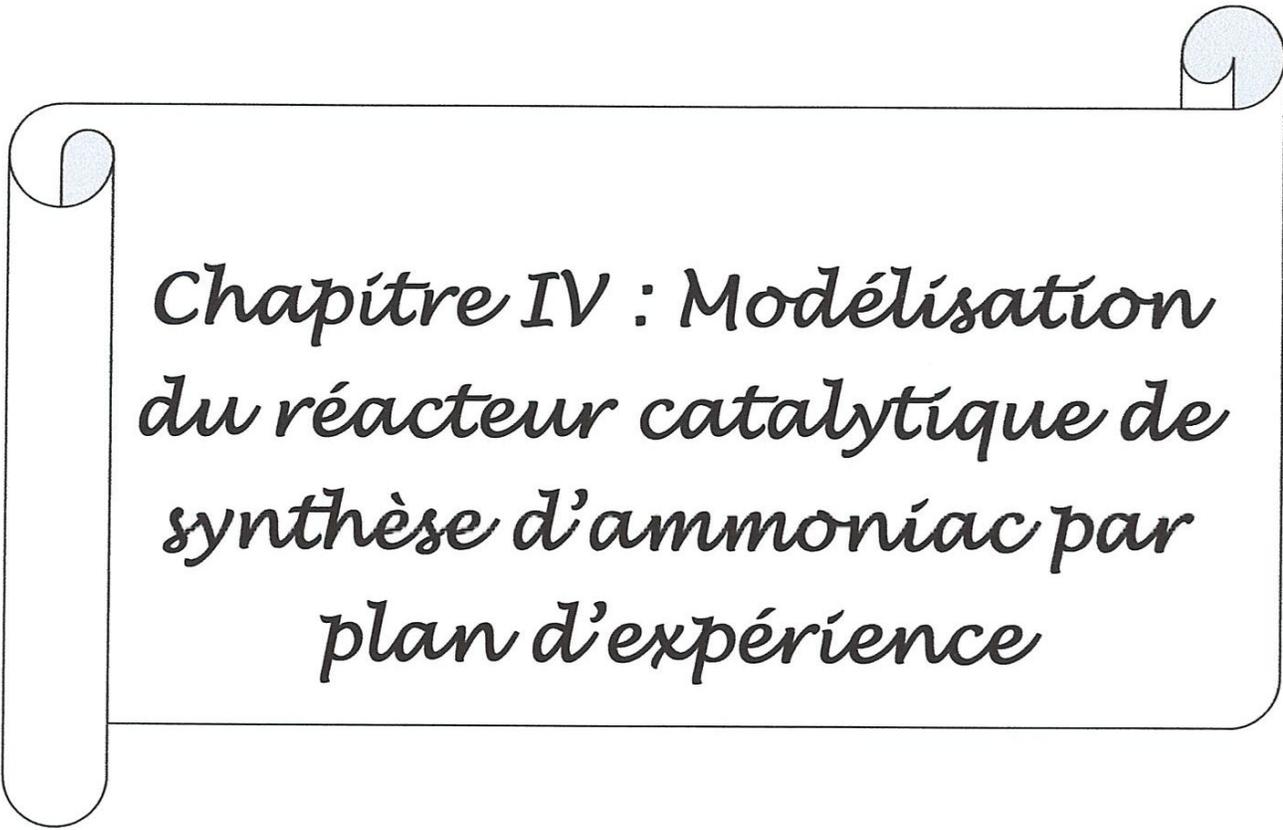
que la teneur en inertes est bien inférieure à la norme indiquée par le constructeur (le design qui vaut 13,6 %). Par contre si la teneur excédait la valeur de design, cela aurait pour conséquence l'étouffement du catalyseur par les molécules d'inertes. Mais dans notre cas les inertes ne seront pas considérés comme paramètres influents

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu l'influence des différents paramètres sur le taux de conversion de la réaction. Celle-ci a été obtenue en fixant tous les autres paramètres et en faisant varier le paramètre dont il est question. Ainsi nous savons à présent l'effet de chacun de ces paramètres. Certains sont liés entre eux comme le débit et la vitesse spatiale et ne peuvent pas être considérés comme variables car la variation de ces paramètres induit automatiquement la variation de tous les autres paramètres.

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

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



*Chapitre IV : Modélisation
du réacteur catalytique de
synthèse d'ammoniac par
plan d'expérience*

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac (105-D) par plan d'expérience

Rappelons que cette étude a pour objectif principal la modélisation du taux de conversion en ammoniac de la réaction catalytique de synthèse d'ammoniac. Sachant que cette réaction est influencée par plusieurs facteurs suscités liés à la température, la pression, la composition de l'alimentation (le rapport H_2/N_2) et les conditions externes liées au procédé. C'est la raison pour laquelle, nous avons jugé d'appliquer un plan d'expérience qui s'avère une démarche et une méthodologie de recherche très utiles pour ce genre de problème. Notre objectif principal réside d'une part à déterminer et étudier les principaux facteurs influençant la réaction catalytique de synthèse d'ammoniac pour évaluer les effets individuels et les interactions entre effets sur la fonction objective à savoir le taux de conversion ou le rendement de la réaction de synthèse, d'autre part une modélisation de cette fonction objective en fonction des paramètres influents dont on vise à optimiser le taux de conversion (le rendement) de la réaction de synthèse pour une éventuelle mise en œuvre industriellement de cette optimisation. Pour atteindre cet ultime objectif plusieurs paramètres ont été pris en considération et sur une base d'une étude préliminaire nous avons retenu les paramètres qui ont plus d'influence sur le taux de conversion à savoir : la température, la pression et la composition de l'alimentation exprimée par le rapport H_2/N_2 . Etant donné que la réaction se déroule dans le réacteur catalytique 105-D, sa présentation, son principe de fonctionnement et sa description s'avèrent indispensables.

I. Présentation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac (105-D)

Le convertisseur d' NH_3 est un récipient vertical sous pression avec un panier à 4 lits catalytiques, à l'intérieur duquel il y a un échangeur 122-C et une section catalytique. La section catalytique est formée d'une enveloppe cylindrique logée à l'intérieur de l'enveloppe sous pression avec un espace annulaire entre les deux enveloppes. La section catalytique est divisée en quatre lits séparés. Chaque lit est supporté par une grille recouverte d'un écran. Pour maintenir le catalyseur à une température optimum pour un rendement maximal, des mesures sont prises pour injecter un gaz frais ($144^\circ C$) et refroidir les espaces entre les lits. Ainsi ce refroidissement par trempe est produit pour éviter que les températures des lits dépassent $500^\circ C$. Le panier catalytique et l'échangeur interne forment un récipient atmosphérique à l'intérieur d'une virole principale sous pression. La section catalytique

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

ajustée à l'intérieur de la virole du récipient sous pression, laissant un espace annulaire entre les deux [8].

Le gaz d'alimentation entre par le bas du convertisseur remonte par l'espace annulaire entre l'enveloppe (ou papier) du catalyseur et l'enveloppe extérieure de l'appareil. Le gaz passe ensuite par le côté calandre de l'échangeur 122-C, récupère la chaleur de sortie du convertisseur et redescend par les lits catalytiques. Le gaz sort du convertisseur en passant par les tubes de l'échangeur 122-C.

Le convertisseur contient environ 64m^3 de catalyseur. Les lits catalytiques sont disposés de façon que le lit supérieur soit formé de la quantité la plus faible de catalyseur. Ceci a pour objet de limiter la hausse de température dans le premier lit où le gaz à très faible $\% \text{NH}_3$, réagit plus promptement (rapide) et ensuite à de forte augmentation de température. La quantité de catalyseur qui forme les lits s'accroît [1].

Premier lit..... $9,16\text{ m}^3$
Deuxième lit..... $11,94\text{ m}^3$
Troisième lit $17,83\text{ m}^3$
Quatrième lit..... $25,25\text{ m}^3$

II. Design du convertisseur (105-D)

D'après les conditions de calcul, la production journalière du convertisseur en ammoniac est de 1000 tonnes. Ces conditions sont basées sur le chargement de $621469\text{ m}^3/\text{h}$ de gaz de synthèse avec l'ammoniac extrait dans le séparateur 106-F et dont la composition est la suivante :

Tableau 10 : Composition du gaz de synthèse (design)

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

Avec une pression d'entrée environ 143 à 144 bar effective et environ 136 bar à la sortie du convertisseur. Ceci pour obtenir une pression minimale de 138,2 bars à la sortie du dernier lit. Les températures de design des lits catalytiques sont les suivantes :

Entrée 1^{er} lit catalytique du convertisseur 105-D (TI-101-100).....400-410°C.

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

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

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

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

La température et le débit du fluide d'arrosage peuvent changer pendant la marche d'après les conditions que dicte le catalyseur et la forme que doivent prendre les températures est établie par le vendeur du catalyseur lorsque ce catalyseur est entièrement réduit dans le convertisseur de synthèse [1]

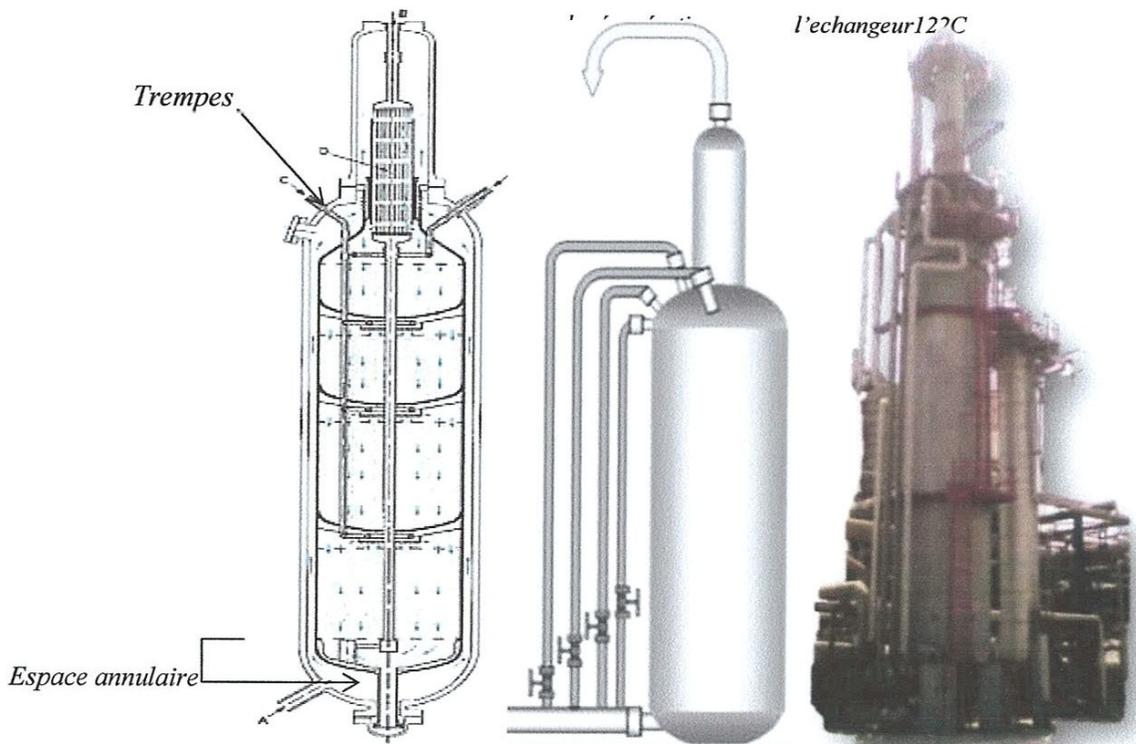


Figure 16 : Schémas du convertisseur 105-D

III. Plan d'expérience

Le comportement des produits industriels est généralement fonction de nombreux phénomènes, souvent dépendants les uns des autres. Pour prévoir ce comportement, le produit et les phénomènes sont modélisés, et des simulations sont effectuées ; la pertinence des résultats des simulations dépend de la qualité des modèles [9].

En particulier, dans le cadre de la conception ou reconception d'un produit, les modèles font généralement intervenir un certain nombre de grandeurs physiques que l'on s'autorise à modifier, appelées paramètres. Le problème du concepteur est alors de trouver les "bonnes" valeurs de ces paramètres, c'est-à-dire celles qui feront que le produit aura le comportement attendu ; cela nécessite d'identifier l'influence des paramètres sur la réponse du produit. Cela passe généralement par des études expérimentales, consistant à imposer différentes valeurs de ces paramètres et à mesurer les réponses obtenues. Or, ces essais sont coûteux, et ce d'autant plus que le nombre de paramètres à faire varier est important. En effet, la modification d'un paramètre peut par exemple exiger un démontage et un remontage du produit, ou encore l'interruption de la production pour changer d'outil (cas d'un process de fabrication comme celui de l'ammoniac)... Le coût d'une étude expérimentale dépend donc du nombre et de l'ordre des essais effectués.

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit. Il s'agit de méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples. La mise en œuvre de ces méthodes comporte trois étapes :

- Postuler un modèle de comportement du système (avec des coefficients pouvant être inconnus) ;
- Définir un plan d'expérience, c'est-à-dire une série d'essais permettant d'identifier les coefficients du modèle ;
- Faire les essais, identifier les coefficients et conclure [9].

Un plan expérimental ou en anglais DOE «Design of Experiment» sert à optimiser l'organisation des expériences afin d'en minimiser le nombre et en augmenter la fiabilité. Il vise à réaliser des expériences-clés dont les résultats permettront d'élaborer un modèle mathématique décrivant avec fidélité le processus étudié [10].

La conception du plan (DOE) est basée sur une sélection préalable rigoureuse des paramètres et leurs domaines de variation pour pouvoir étudier systématiquement les effets individuels,

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

les interactions et la possible synergie de ces paramètres sur la fonction objective dite réponse considérée, soit le taux de conversion en ammoniac.

III-1. Méthodologie

Dans cette étude, la fonction-réponse à modéliser et optimiser est le taux de conversion en ammoniac. Une analyse de l'influence individuelle de chaque paramètre sur cette fonction-réponse, ainsi que leurs interactions possibles, c'est-à-dire les effets combinés de toutes les paires possibles de paramètres sont à déterminer, afin de pouvoir procéder à une simulation des différentes influences et ce, même pour des conditions opératoires autres que celles étudiées. Le tableau 11, présente la conception d'un plan expérimental de trois paramètres à trois niveaux, dit plan factoriel à trois niveaux.

Tableau 11 : Conception et notation du plan factoriel 3^3

Paramètres	T (°C)	P (bars)	H ₂ /N ₂
Variable et notation	X ₁	X ₂	X ₃
Niveau bas (-1)	439	120	2
Niveau moyen (0)	500	140	2,5
Niveau haut (+1)	550	144	3,05

Chaque paramètre est varié sur trois niveaux: bas, moyen et haut, symbolisés ou noté respectivement par une notation dite réduite :-1, 0 et +1 .Chaque expérience sera réalisée avec une combinaison de paramètres et de niveaux. Ainsi, un plan expérimental avec la variation de trois paramètres sur trois niveaux sera du type factoriel 3^3 et sera constitué de (3^3) égale à 27 expériences. Ce nombre d'expérience représente toutes les combinaisons possibles entre ces trois paramètres et leurs trois niveaux constituants ainsi la matrice des résultats (voir annexe 1).

III-2. Modèle mathématique pour le taux de conversion

Le modèle mathématique adopté est une fonction polynomiale qui relie la fonction réponse (variable-réponse) aux paramètres choisis comme suit :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i X_i + \sum_{i,j=1}^m a_{i,j} X_{i,k} + \sum_{i,j,k=1}^m a_{i,j,k} X_{i,j,k} + \sum_{i=1}^m a_{ii} X_i^2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Où m est le nombre de paramètres (égal à 3 dans la présente étude). La forme de cette équation pour trois paramètres est donnée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

Y étant la variable réponse (le taux de conversion en ammoniac) et les X_i sont les paramètres. Cette fonction-réponse va être modélisée et à la suite optimisée.

Tableau 12 : paramètres de modélisation

X_i	X_1	X_2	X_3	Y
Paramètres	Température (°C)	Pression (bars)	H ₂ /N ₂	Taux de conversion (%) de l'ammoniac

La modélisation du taux de conversion consiste à déterminer en premier lieu les coefficients a_0 , a_i , a_{ij} , a_{ijk} , et a_{iii} pour la fonction-réponse.

Les formules mathématiques [11,12] des coefficients détaillés ainsi que les résultats des calculs sont présentés au tableau 13.

Tableau 13 : Expression des coefficients

coefficients	Formule	Y (taux de conversion) (%)
Y_0	$Y_0 = \frac{\sum_{i=1}^{27} Y_i}{27}$	79,06
a_0	$a_0 = Y_0 - 2/3(a_{11} + a_{22} + a_{33})$	79,56
Coefficients individuels		
a_1	$a_m = \frac{\sum_{i=1}^{27} X_{mi} Y_i}{\sum_{i=1}^{27} X_{mi}^2}$	-15,79
a_2		6,027
a_3		-7,18
Coefficients quadratiques		
a_{11}	$a_{mm} = \frac{\sum_{i=1}^{27} (X_{mi}^2 - \frac{2}{3}) Y_i}{\sum_{i=1}^{27} (X_{mi}^2 - \frac{2}{3})^2}$	-6,472
a_{22}		8,139
a_{33}		-2,362
Coefficients binaires		
a_{12}	$a_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^{27} (X_j X_k) Y_i}{(X_j X_k)_i^2}$	9,09
a_{13}		-6,125
a_{23}		-0,756
Coefficients tertiaires		
a_{123}	$a_{jkl} = \frac{\sum_{i=1}^{27} (X_j X_k X_l) Y_i}{\sum_{i=1}^{27} (X_j X_k X_l)_i^2}$	-1,792

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

Ainsi nous obtenons une fonction polynomiale représentant le modèle mathématique exprimant le taux de conversion en ammoniac en fonction de tous les paramètres de marches, ainsi que les interactions qui résultent entre ces facteurs. Le modèle avant validation est d'écrite par l'équation suivante :

$$Y = 79,56 - 15,795 X_1 + 6,027X_2 - 7,055X_3 + 9,089X_1X_2 - 6,125X_1X_3 - 0,756X_2X_3 - 1,792X_1X_2X_3 - 6,472X_1^2 + 8,139X_2^2 - 2,362X_3^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

III-3. Validation du modèle

L'analyse des résultats générés par les 27 expériences mène à la construction d'un modèle mathématique (statistique) en fonction des trois paramètres et leurs interactions mutuelles.

Toutefois, il est impératif de vérifier la validité de ce modèle au moyen de tests statistiques tel que tests des résidus, analyse de la variance et tests t-Student et de Fischer [10].

La première analyse faite sur le modèle est celle de la variance. L'analyse de variance permet de tester l'influence des paramètres sur la réponse (le taux de conversion d'ammoniac). Cette analyse permet aussi d'estimer si les effets proviennent de paramètres non contrôlés. L'erreur sur les coefficients (calculée à partir de la variance) fourni une grandeur significative des coefficients du modèle.

Les coefficients qui ont des valeurs inférieures à cette erreur ont une influence négligeable par rapport aux autres coefficients et seront éliminés du modèle.

Le deuxième test de validation est le test de Fisher tiré du calcul des variances résiduelles. La valeur du facteur F calculé (le rapport de la variance au carrée et la variance résiduelle au carrée) est comparée à celle tirée des tableaux du facteur F. Pour un seuil de confiance de 95%, un degré de liberté de 2 et un degré de liberté résiduel de 3, la valeur du facteur de Fisher F est de 9,55. La valeur de F calculée doit être supérieure à cette dernière (9,55) pour la validation du modèle.

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

Tableau 14 : Validation du modèle pour le taux de conversion

Explication	Symboles/équation	Valeurs
Nombre de paramètres	P	3
Niveau	L	3
Nombre d'expériences	N	27
Nombre de testes au point (0,0,0)	n	3
Modèle de variance	ν	2
Points (0, 0,0)	Y_{01}	83,88
	Y_{02}	83,88
	Y_{03}	83,88
Moyenne au point (0, 0,0)	$Y_0 =$	79,06
Variance carrée	$S^2 = \sum_{i=1}^3 (Y_{0i} - Y_0)^2 / \nu$	34,89
variance	S	2,65
Facteur de risque (95% de confiance)	α_a	0,05
Teste t-Student (facteur)		4,3
Erreur sur le coefficient pour le test t- Student	P	
	$\Delta a_i = P \left(\frac{S}{N} \right)^{0,5}$	2,01
Les coefficients dont la valeur est inférieure à l'erreur Δa_i vont être éliminés. Les coefficients à éliminer sont : a_{23} et a_{123}		
Réponse du modèle à Y (0,0,0)	$Y(0,0,0) = a_0$	79,53
Divergence sur le taux de conversion moyen	$d = Y_0 - a_0$	-0,47
Erreur sur la moyenne divergente	$\Delta d = P S \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{\nu} \right)^{0,5}$	8,35
Le premier test de validité du modèle est l'erreur sur la divergence ; la valeur absolu de $d <$ à la valeur absolu de Δd avec 95% de seuil de confiance		
Moyenne des Y	Y_m	79,06
Variance résiduelle	$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{27} (Y_i - Y_m)^2}{(N-R)}$	907,73
Teste de Fischer	$F = \frac{s_r^2}{s^2}$	26,01
Degré de liberté		2
Degré de liberté résiduel		3
Loi de Fischer-Snodcor	$F_{0,95,2,3}$ (tableau)	9,55
Le deuxième test de validité du modèle est le test Fischer $F \gg F_{0,95,2,3}$ avec 95% de seuil de confiance		

Un modèle polynomial sur la base de ces 11 coefficients (équation 14) nécessite une validation après avoir éliminé les coefficients qui présentent des effets négligeables sur la

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

fonction-réponse « taux de conversion ». Pour cela, l'analyse de la variance effectuée sur le modèle a donné une erreur sur les coefficients pour le test t-Student égale à 2,01 (Tableau 14). Ainsi, les coefficients qui ont des valeurs inférieures à ce test sont considérés avoir une influence négligeable par rapport aux autres coefficients et seront donc éliminés du modèle. Les coefficients à éliminer sont a_{23} , a_{123} . Les coefficients restants dans le modèle sont donc a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_{12} , a_{13} , a_{11} , a_{22} , a_{33} .

Le calcul de l'erreur sur la moyenne divergente est la deuxième étape de validation. Cette erreur, calculée à partir de la moyenne sur le rendement au point (0, 0, 0), a donné la valeur 8,35. Cette valeur est supérieure en valeur absolue à la moyenne sur le rendement (-0,47), ce qui constitue une exigence pour la validation du modèle [10].

Le calcul du facteur F a donné 26,01. La valeur qui vérifie le test de Fischer-Snedecor (Cette valeur est nettement supérieure à la valeur de 9,55 fournie par les tables du facteur F pour un seuil de confiance de 95 %, un degré de liberté de 2 et un degré de liberté résiduel de 3). Le modèle raffiné pour le rendement est un modèle du deuxième degré avec des interactions binaires des paramètres étudiés.

L'expression du modèle validé est donnée comme suit :

$$Y = 79,56 - 15,795 X_1 + 6,027X_2 - 7,055X_3 + 9,089X_1X_2 - 6,125X_1X_3 - 6,472X_1^2 + 8,139X_2^2 - 2,362X_3^2 \quad (\text{Eq. 15})$$

III-4. Discussion des résultats

Une analyse effectuée à l'aide du logiciel JMP 8.0.2 (SAS Institute Inc. 2009) sur le modèle mathématique décrivant l'évolution du taux de conversion a donné des valeurs des coefficients identiques à celles calculées antérieurement (Tableau 15). Ceci valide ainsi la fiabilité des calculs. Les effets avantageux ou désavantageux des paramètres étudiés seront discutés et interprétés dans les paragraphes qui suivent en termes de valeur absolue et de signe de chaque coefficient du modèle mathématique élaboré.

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

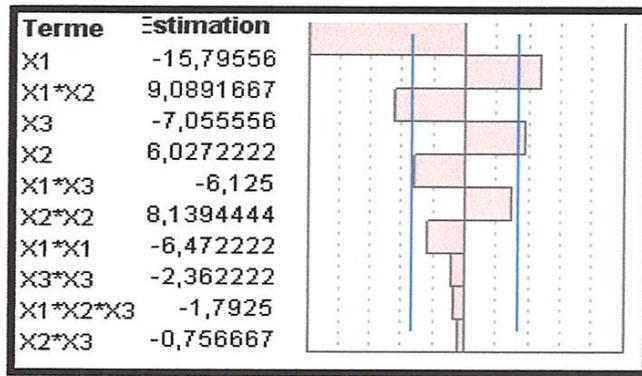


Figure 17 : Effets de chaque paramètre ainsi leurs interactions suivant l'ordre décroissant

Tableau 15 : Effets des paramètres sur le taux de conversion

Type d'effet	Paramètre*	coefficient	Estimation du logiciel JMP	Valeur calculée	Effet sur le taux de conversion
-	Variable constante	a_0	79,56	79,56	-
Effet individuel	Température	a_1	-15,795	-15,795	Très défavorable
	Pression	a_2	6,027	6,027	Très favorable
	H ₂ /N ₂	a_3	-7,055	-7,055	Très défavorable
Interaction binaire	Température-Pression	a_{12}	9,089	9,089	Très favorable
	Température-H ₂ /N ₂	a_{13}	-6,125	-6,125	Très défavorable
	Pression- H ₂ /N ₂	a_{23}	-0,756	-0,756	Négligeable
Interaction tertiaire	Température-Pression-H ₂ /N ₂	a_{123}	-1,792	-1,792	défavorable
Effet sur la forme de l'optimisation	Termes quadratiques (dérivée seconde du modèle polynomial)	a_{11}	-6,472	-6,472	Très défavorable
		a_{22}	8,139	8,139	Très favorable
		a_{33}	-2,362	-2,362	favorable

III-5. Analyse l'effet des paramètres sur le taux de conversion

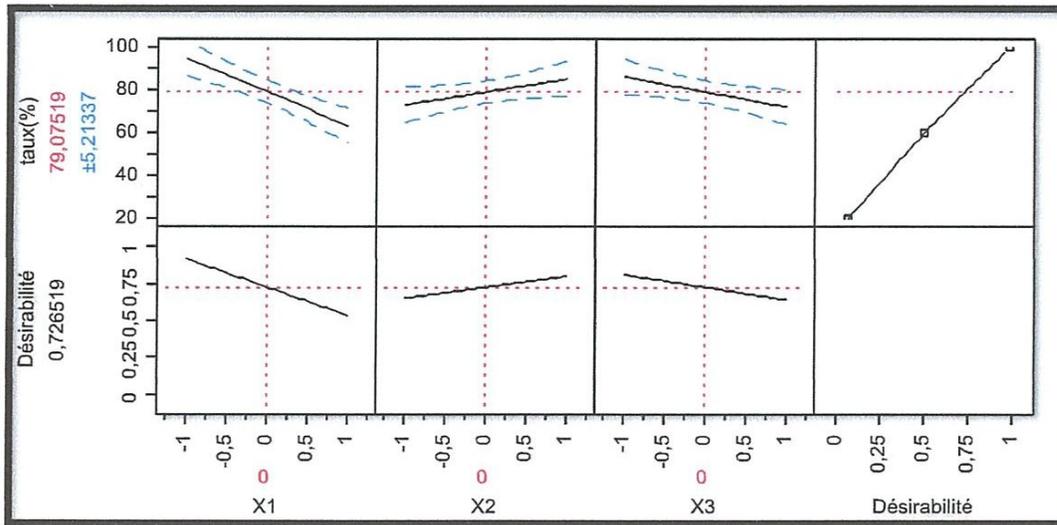


Figure 18 : Effets des paramètres

Les coefficients a_i mesurent l'effet individuel (l'effet direct) de chaque paramètre qui est mis en jeu lors de la réaction de synthèse d'ammoniac. Les coefficients a_1 , a_3 influent défavorablement sur la réponse. Ainsi l'augmentation des deux paramètres X_1 (température) et X_3 (H_2/N_2) agissent de manière significative et défavorable sur le taux de conversion. Par contre le coefficient a_2 quant à lui, il a une influence positive sur le taux de conversion. De même le paramètre X_2 (pression) agit de manière favorable sur le taux de conversion de la réaction comme le montre la figure (18).

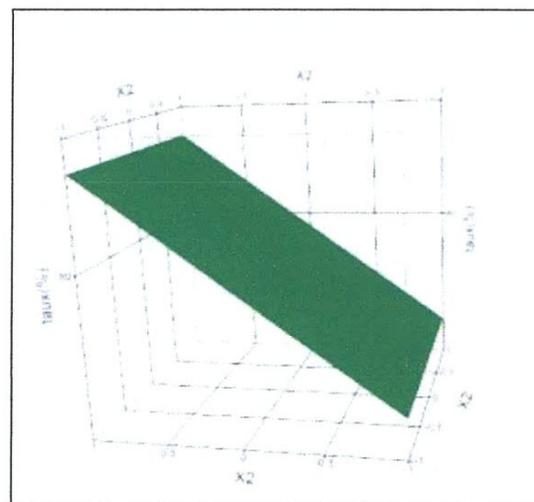
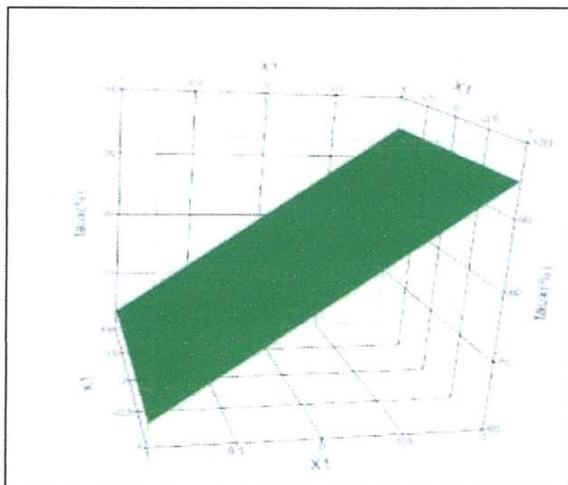


Figure 19 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_1 et de X_2

Chapitre IV : Modélisation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac par plan d'expérience

Les paramètres X_1 et X_2 représentent respectivement la température et la pression, on constate lorsque X_1 est au minimum (-1), le taux de conversion est maximal et il diminue lorsque X_1 est au maximum (+1). Donc, le taux de conversion en ammoniac diminue avec l'augmentation du paramètre température. Pour la variable X_2 , le taux de conversion est maximal quand X_2 est au maximum (+1). L'augmentation de la pression contribue donc à l'augmentation du taux de conversion.

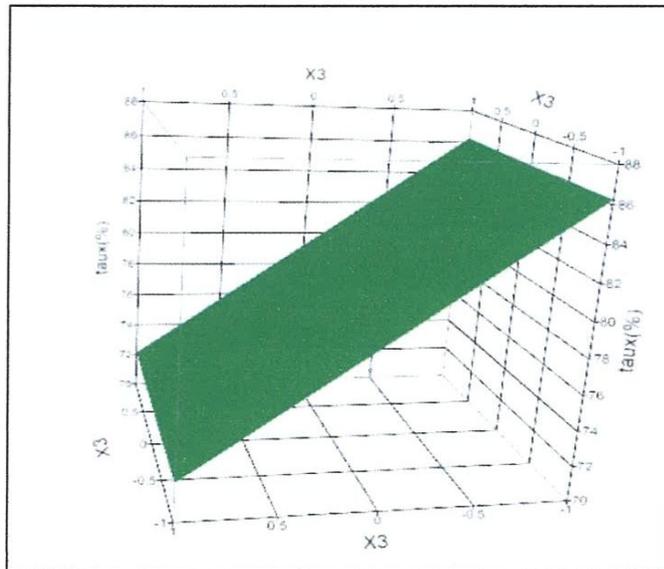


Figure 20 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_3

L'étude de la surface des réponses du taux de conversion en fonction de X_3 montre des maximums quand X_3 est au minimum (-1). Donc l'augmentation du rapport H_2/N_2 agit de manière défavorable sur le taux de conversion.

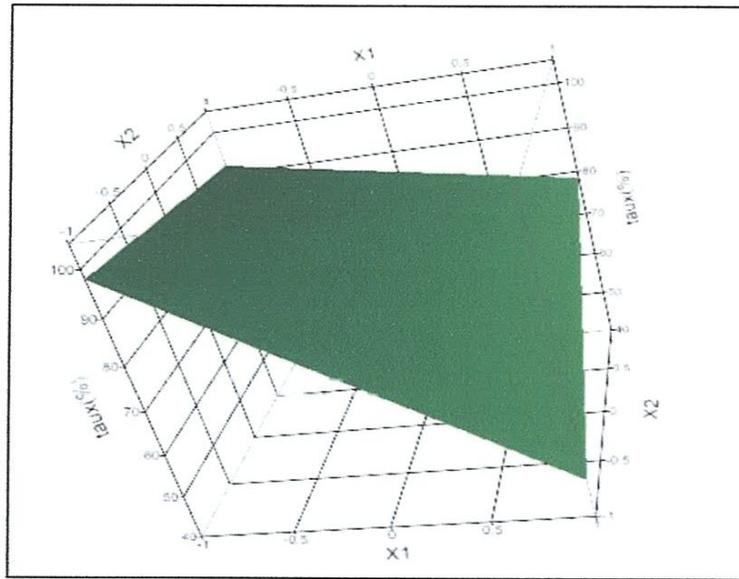


Figure 23 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_1 _ X_2

L'analyse de la surface de réponse du taux de conversion en fonction de l'interaction X_1 _ X_2 que la température a beaucoup plus d'effet sur la réponse que la pression. Ainsi pour :

- $X_1 = -1$ et $X_2 = -1$, soient 439°C et 120 bars on a un taux d'environ 98%
- $X_1 = -1$ et $X_2 = 1$ soient 439°C et 144 bars on a un taux d'environ 90%.
- $X_1 = 1$ et $X_2 = -1$ soient 550°C et 120 bars on a un taux d'environ 50%.
- $X_1 = 1$ et $X_2 = 1$ soient 550°C et 144 bars 80% du taux de conversion en NH_3

D'après les résultats de la surface des réponses il est évident que la température influe beaucoup plus que la pression sur la réponse. Mais l'interaction température-pression est d'autant plus importante que la réponse est meilleure.

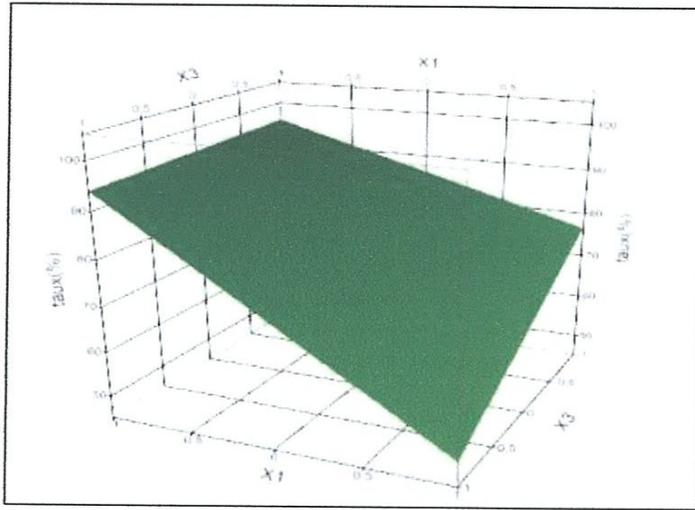


Figure 24 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_1 - X_3

De la même manière que la précédente pour :

- $X_1 = -1$ et $X_3 = -1$ c'est-à-dire à 439°C et pour $H_2/N_2 = 2$, on obtient un taux de conversion de 96%
- $X_1 = -1$ et $X_3 = 1$ soient 439°C et $H_2/N_2 = 3,05$ on a un taux de 93%
- $X_1 = 1$ et $X_3 = -1$ ce qui correspond à 550°C et $H_2/N_2 = 2$ on obtient un de conversion d'environ 77%.
- $X_1 = 1$ et $X_3 = 1$ soient 550°C et $H_2/N_2 = 3,05$ on a un taux de conversion de seulement 45%.

Donc pour ce qui est l'interaction température- H_2/N_2 , elle autant moins importante que le taux de conversion en NH_3 est meilleur. Encore c'est la température possède beaucoup plus d'influence sur la réponse que le rapport H_2/N_2 .

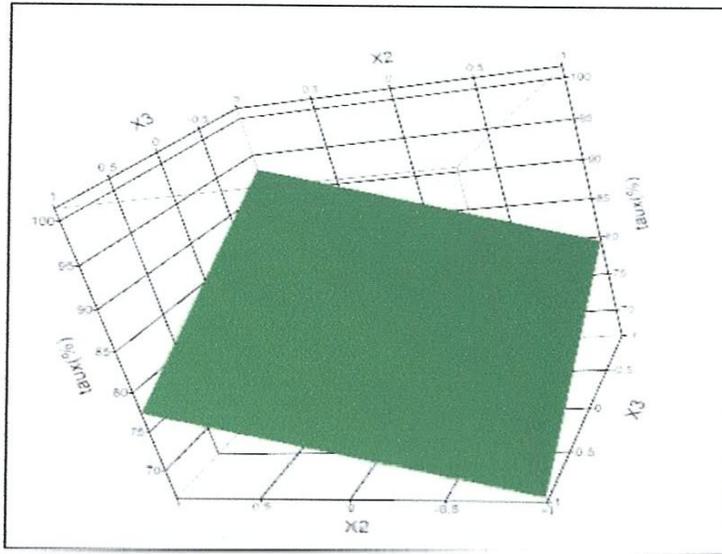


Figure 25 : Surface des réponses pour le taux de conversion en ammoniac en fonction de X_2 - X_3

Pour :

- $X_2 = -1$ et $X_3 = -1$, soient 120 bars et $H_2/N_2 = 2$ on a un taux d'environ 78%
- $X_2 = 1$ et $X_3 = 1$ soient 144 bars et $H_2/N_2 = 3,05$ on a un taux d'environ 77%

L'analyse de la surface de réponse en fonction de l'interaction pression- H_2/N_2 nous montre que quel que soit la valeur de cette interaction, la variation du taux de conversion est minimale c'est d'ailleurs la raison pour laquelle elle a été considérée comme négligeable.

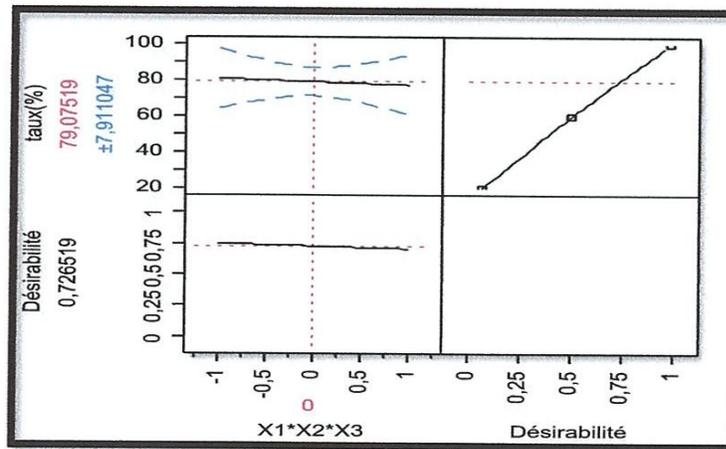


Figure 26 : effet de l'interaction ternaire entre les paramètres

Pour ce qui est du coefficient a_{123} il représente l'effet de l'interaction ternaire des paramètres $X_1X_2X_3$ (température-pression- H_2/N_2) possède une influence négligeable sur la réponse à savoir le taux de conversion.

Conclusion

Le modèle représentant le taux de conversion d'ammoniac en fonction des paramètres opératoires est une équation mathématique représentée par les effets individuels et quadratiques de chaque paramètre, ainsi que les interactions binaires et ternaire entre ces paramètres.

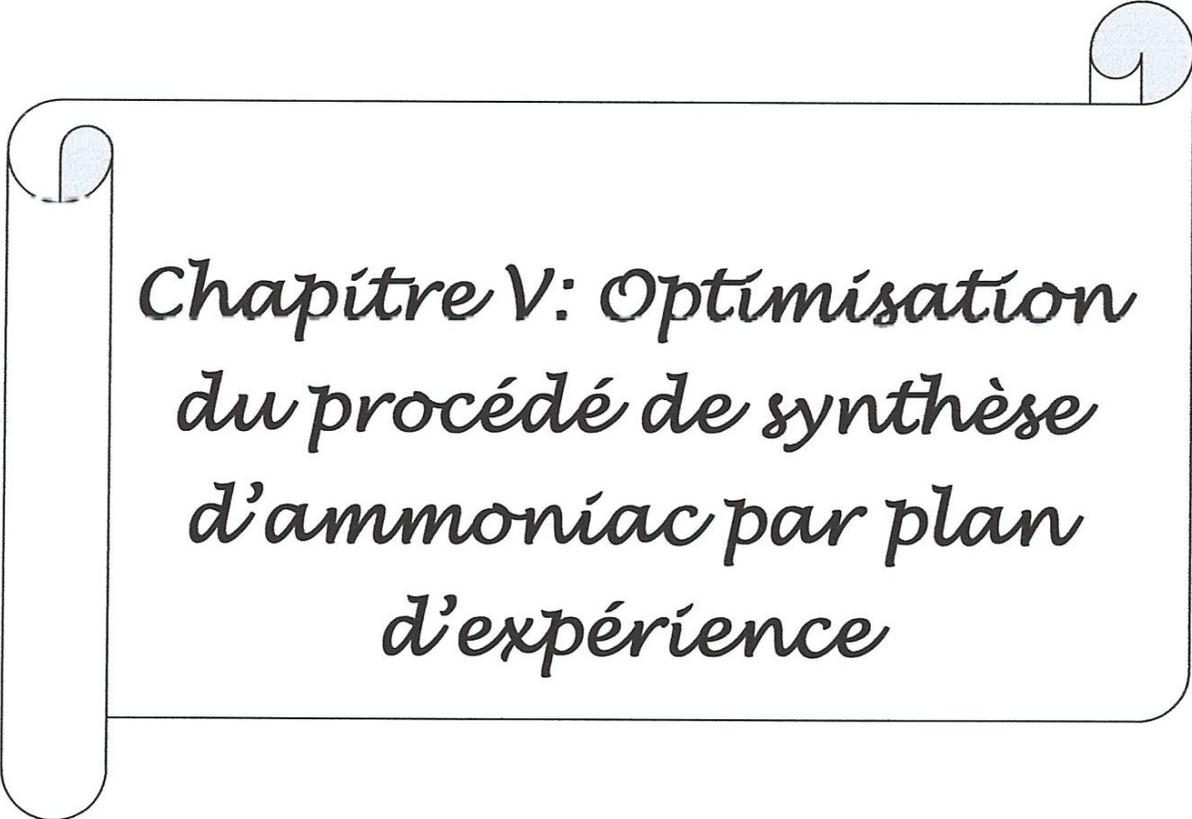
Les valeurs générées par le logiciel JMP 8.0.2 (SAS Institute Inc. 2009) sont identiques à celles qu'on a calculer manuellement.

Ces valeurs corroborent la loi de Lechatelier selon laquelle tout système soumis à des perturbations agit de manière à minimiser ou annuler ces perturbations.

D'après la thermodynamique : la réaction de synthèse d'ammoniac est un processus exothermique, initialement on part de 4 molécules de gaz pour obtenir 2 molécules. Donc selon Lechatelier l'augmentation de la température ne ferait qu'apporter de la chaleur à un système qui n'en n'a plus besoin, alors le système agit de manière contrariante la vitesse de la réaction devient plus rapide et atteint très l'équilibre, à partir d'une certaine température (à environ 650°C), l'ammoniac formé commence à se décomposer. Selon la même loi on doit comprimer les réactifs de départ pour avoir une meilleure réaction. Ce qui fait que l'augmentation de la pression favorise le processus de synthèse d'ammoniac.

Pour ce qui est du rapport H_2/N_2 , l'azote est le réactif limitant la réaction (le réactif en défaut) donc pour avoir autant d'ammoniac on a intérêt à introduire l'azote en excès. Hors ici on constate une augmentation du rapport H_2/N_2 ce qui signifie que la quantité en azote dimunie et cela influe de manière défavorable sur le taux de conversion de la réaction.

Une dernière question reste suspendue : pour quelles valeurs de ces paramètres peut-on obtenir un optimum du taux de conversion ? La réponse à cette question sera le chapitre final de notre travail.



*Chapitre V: Optimisation
du procédé de synthèse
d'ammoniac par plan
d'expérience*

Chapitre V : Optimisation du procédé de synthèse d'ammoniac

Pour rechercher l'optimum de notre modèle (l'équation du second degré), on utilisera les deux méthodes : la méthode analytique et la méthode graphique. Les principaux facteurs et le sens de variation de chacun d'eux sont autant d'informations clés à tenir en compte.

I. Méthode analytique

Le principe de l'optimisation analytique se repose sur la fixation d'un paramètre à des valeurs de son domaine à savoir (-1, 0, +1). En se référant au graphe (figure 13 : taux de conversion augmente en fonction de la pression), on constate que le meilleur taux de conversion s'obtient pour une valeur $X_2 = 0$ (soit $P = 140$ bars). Le modèle raffiné est :

$$Y = 79,56 - 15,795 X_1 + 6,027 X_2 - 7,055 X_3 + 9,089 X_1 X_2 - 6,125 X_1 X_3 - 6,472 X_1^2 + 8,139 X_2^2 - 2,362 X_3^2$$

Pour $X_2 = 0$ le modèle raffiné devient

$$Y(X_2 = 0) = Y_{\text{opt}} = 79,56 - 15,795 X_1 - 7,055 X_3 - 6,125 X_1 X_3 - 6,472 X_1^2 - 2,362 X_3^2$$

(Eq. 16)

$$\frac{dY}{dX_1} = -15,795 - 6,125 X_3 - 12,944 X_1$$

$$\frac{dY}{dX_3} = -7,055 - 6,125 X_1 - 4,724 X_3$$

L'optimisation analytique de la fonction-réponse du taux de conversion nécessite une annulation des dérivées premières partielles par rapport aux variables X_1 et X_3 du modèle polynomial correspondant, qui donne un système de deux équations :

$$\begin{cases} -15,795 - 6,125 X_3 - 12,944 X_1 = 0 \\ -7,055 - 6,125 X_1 - 4,724 X_3 = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 17})$$

La résolution de ce système d'équation donne : $\begin{cases} X_1 = -1,3 \\ X_3 = 0,2 \end{cases}$

Donc ces valeurs nous montrent que l'optimum pour le taux de conversion (à une pression de 140 bars) est obtenu à des températures inférieures à 439°C et à des rapports $H_2/N_2 > 2,5$. On obtient un $Y_{\text{opt}} = 89,24$ % soit une teneur en ammoniac de 10,71 % ce qui est de loin la valeur optimale pour l'industrie (12%). Donc il convient de procéder de la même manière pour l'autre valeur de X_2 à savoir 1 (soit une $P = 144$ bars). L'opération à basse pression n'est pas souhaitable. Les basses pressions sont utilisées uniquement lors du démarrage du réacteur on ne peut donc pas obtenir un taux de conversion optimal à basse pression.

Chapitre V : Optimisation du procédé de synthèse par plan d'expérience

$$\text{Pour } X_2 = +1 : Y = 93,72 - 6,706 X_1 - 7,055 X_3 - 6,125 X_1 X_3 - 6,472 X_1^2 - 2,362 X_3^2$$

(Eq. 18)

Le résultat de la résolution des équations : $X_1 = 0,48$ et $X_3 = -2,1$ soit une valeur de température ($T > 500^\circ\text{C}$) et un rapport $\text{H}_2/\text{N}_2 \ll 2$. En pratique le cas est loin d'être réalisable

- Les températures suffisamment hautes ($T > 500^\circ\text{C}$) ne sont pas la solution puisque que la réaction est exothermique.
- Le rapport $\text{H}_2/\text{N}_2 \ll 2$ veut dire qu'il faut diminuer la quantité d'hydrogène à tel point qu'il ne restera que de l'azote (une alimentation en gaz de synthèse uniquement en azote) hors l'hydrogène est un élément clé dans la synthèse

Dans ce cas seul l'effet de l'interaction Température - H_2/N_2 sur la réponse peut nous apporter la solution. Cet effet influe de manière défavorable sur la réponse ce qui veut dire qu'une augmentation simultanée des deux paramètres diminue de manière significative le taux de conversion en ammoniac. Comme on ne peut pas travailler uniquement avec de l'azote, il convient donc : d'augmenter la quantité d'hydrogène dans le gaz ce qui augmenterait le rapport H_2/N_2 tout en diminuant la température. Cette action permet alors de trouver des taux de conversion optimale très proches du design. Ainsi en augmentant le rapport $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1$ ($X_3 = -2,1$) jusqu'à une valeur de 2 soit ($X_3 = -1$) et en diminuant la variable (X_1 de 0,48 à $X_1 = -0,1$ ce qui correspond à une diminution de la température de 525°C jusqu'à environ $493,9^\circ\text{C}$, on peut alors atteindre un taux de conversion de 98,4 % soit une teneur en ammoniac de 11,8% ce qui est très proche du design (12%). Cette manœuvre est tout à fait réalisable en pratique, mais plusieurs conditions peuvent faire alors surface (comme le refroidissement très contrôlé des lits catalytiques, une bonne réfrigération des vapeurs d' NH_3 et une purge très contrôlée et permanente des gaz inertes).

Donc il s'agit de trouver un bon compromis entre les différents paramètres opératoires pour obtenir un rendement optimal en permanence ce qui nécessite la connaissance préalable des interactions qui existent entre ces paramètres. Ainsi on peut diminuer le coût des investissements c'est la raison pour laquelle on a souligné au départ que le réacteur de synthèse d'ammoniac est le cœur de tout le procédé de synthèse d'ammoniac.

II. Méthode graphique

Dans le chapitre précédent nous avons vu que seul le paramètre X_2 présente un effet favorable pour la synthèse de l'ammoniac, pour cela il convient de trouver l'optimum pour les autres paramètres qui influent de manière défavorable sur la réaction. Donc il faut choisir une valeur de la pression pour laquelle on a une forte probabilité de trouver un optimum pour le

taux de conversion, et de déterminer la valeur des autres paramètres pour cet optimum. Pour cela on a vu par la méthode analytique qu'on peut obtenir un taux de conversion de l'ordre de 98,4 % soit une teneur en ammoniac de 11,8 %, ce cas est très proche du design (12 % en NH_3) et est obtenu à une pression de 144 bars donc pour la méthode graphique, nous choisirons la valeur de la pression à 144 bars soit pour $X_2 = +1$.

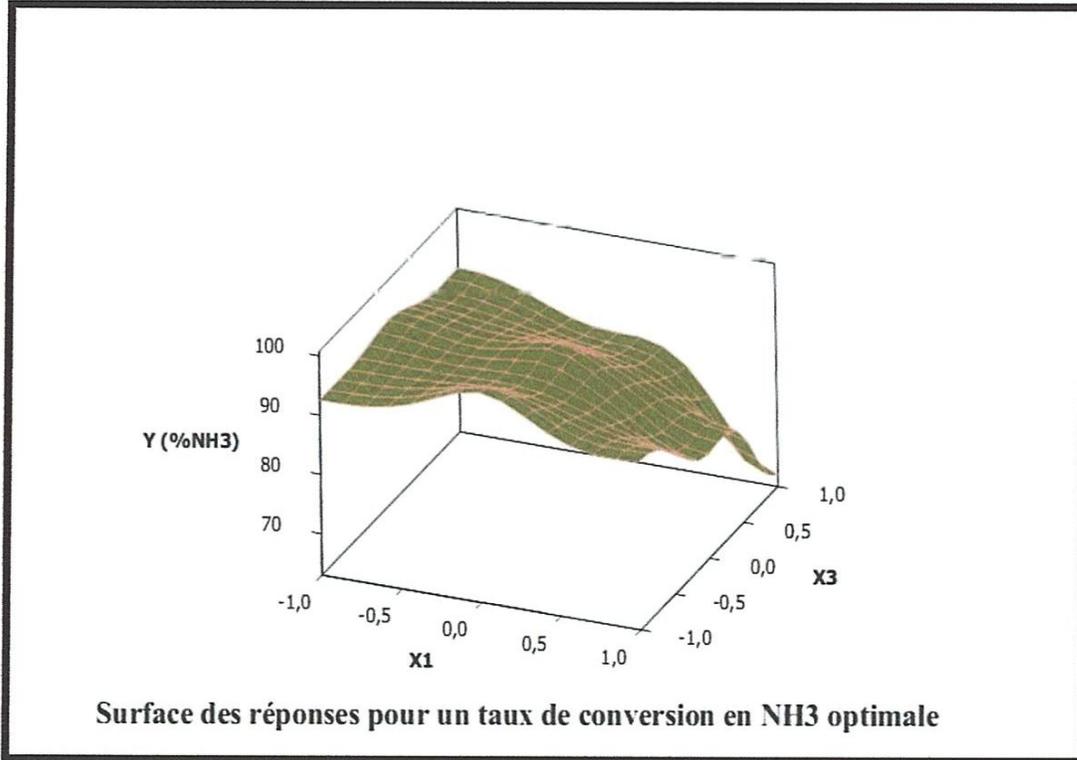


Figure 27 : Surface des réponses pour un taux de conversion optimale en ammoniac

La représentation graphique de la fonction de taux de conversion optimal tracée par le logiciel Mini tab (fig.26) montre un optimum ($Y_{\text{opt}} = 98,41$ % soit une teneur en ammoniac de 11,8%) pour des valeurs de $X_1 = 0$ ($T = 500^\circ\text{C}$) et $X_3 = -1$ ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 2$).

III. Récapitulatif sur l'optimisation du taux de conversion et % NH_3

Tableau 16 : Récapitulatif de sur l'optimisation du taux de conversion en ammoniac

Optimum	Design		Méthode plan d'expérience	
	Niveau	Valeur	Niveau	Valeur
Température	-	490° C	0	500 °C
Pression	-	144 bars	1	144 bars
H ₂ /N ₂	-	3,05	-1	2
Y opt	100 %		98,41 %	
% NH ₃	12 %		11,8 %	

L'optimisation de la fonction-réponse (taux de conversion en ammoniac) nous permet d'obtenir des valeurs très proches du design. Ainsi on peut atteindre jusqu'à une conversion d'environ 11,8% en ammoniac à la sortie du convertisseur (le design étant 12%). Mais ces résultats ne sont qu'expérimentaux, pour arriver à les avoir en pratique à l'échelle industriel, plusieurs paramètres doivent être pris en considération comme exemple on peut citer :

- Le taux d'inertes : bien que la teneur soit inférieure à la norme (comme on l'a vue précédemment), une teneur aussi faible que possible jouera un grand rôle dans l'obtention de l'optimum que nous avons proposé
- L'arrosage des lits catalytiques par le gaz frais des trempes doit être méticuleusement contrôlé afin d'avoir la température indiquée soit 500°C (température du réacteur et non celle d'un lit catalytique) ce qui nécessiterait des températures de lits catalytiques bien inférieures.
- Le catalyseur utilisé est sans doute l'un des éléments le plus important, au cours du stage pratique effectué à l'entreprise nous nous rendons compte que le catalyseur utilisé est de l'oxyde ferreux (FeO), c'est un bon catalyseur mais il est moins performant que le plus actif de tous les catalyseurs actuellement utilisés : la magnétite (Fe₂O₃).

IV. La conversion optimale en ammoniac en fonction de la température

La température est le facteur le plus influant pour la fonction réponse : le taux de conversion. Dans cette partie nous exposons la variation de la conversion en ammoniac à la

sortie du convertisseur en fonction de la variation de la température à l'aide de notre modèle mathématique optimisé.

IV-1. Pour une pression de 140 bars

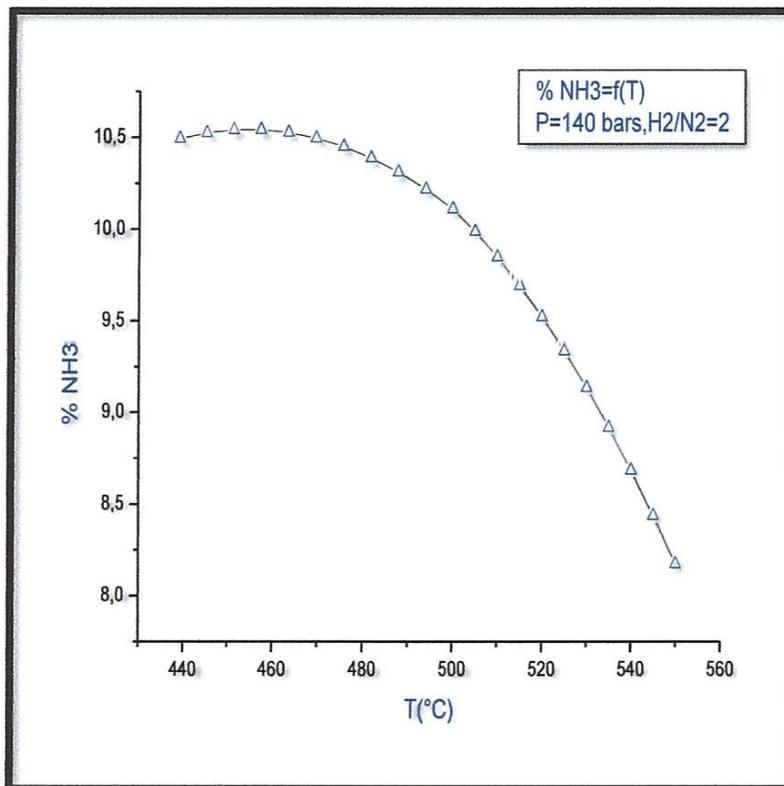


Figure 28 : %NH₃ en fonction de la température (P = 140 bars et H₂/N₂ = 2)

Avec un rapport H₂/N₂ = 2 (soit une grande quantité de diazote), le %NH₃ est d'environ 10,5% pour une température de 439°C. Comparé aux résultats que l'on peut atteindre en longueur de la journée à l'unité de production, cette valeur n'a rien de spécial (puisque qu'on peut atteindre souvent 11% ou voir plus sans aucune explication)

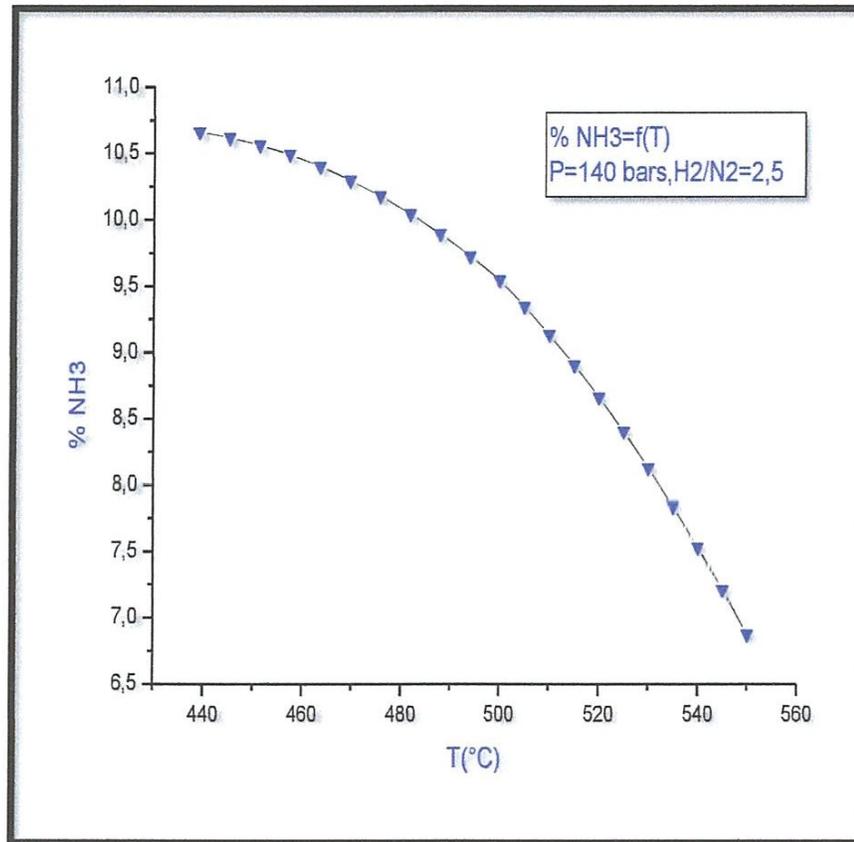


Figure 29 : %NH₃ en en fonction de la température (P = 140 bars et H₂/N₂ = 2,5)

De façon similaire à la première, pour H₂/N₂ = 2,5, le % NH₃ est toujours le même que ceux ce qu'on peut avoir même quand on n'est pas dans les conditions optimales. Et ceci n'est pas près de s'améliorer pour le rapport H₂/N₂ = 3,05 représenté par le graphe ci-dessous (voir figure 30)

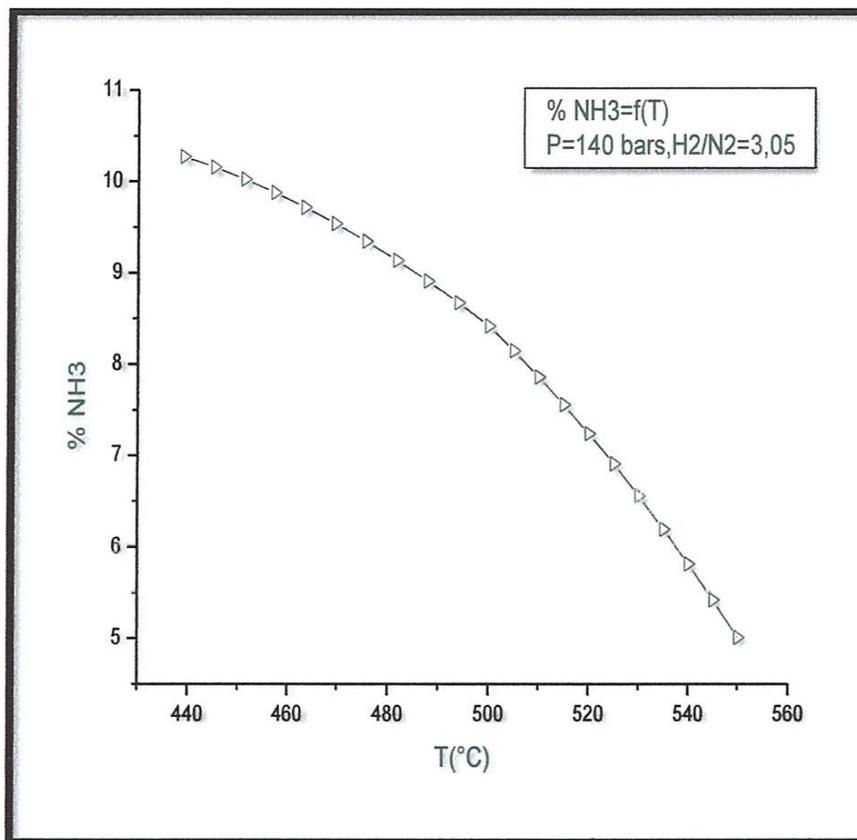


Figure 30 : %NH₃ en fonction de la température (P = 140 bars et H₂/N₂ = 3,05)

Donc pour une pression de 140 bars, les optimums obtenus ne dépassent pas ce qu'on a l'habitude d'obtenir à l'unité de l'ammoniac FERTIAL-Annaba. Mais l'information la plus importante est qu'avec un tel modèle on peut obtenir des % NH₃ acceptables même à très hautes températures (à environ 550°C, pour un rapport H₂/N₂ = 3,05 on a 5% en ammoniac à la sortie du convertisseur), et cette valeur augmente avec la diminution du rapport H₂/N₂. Ainsi à 550°C, pour H₂/N₂ = 2,5 on a 6,5% et pour H₂/N₂ = 2 on a jusqu'à 8,2% en ammoniac. Ces valeurs nous informent que même si on ne peut avoir un maximum pour une telle pression avec notre modèle, on peut cependant éviter les valeurs minimales pour la teneur en ammoniac à la sortie. Ce qui n'était pas le cas auparavant à titre d'exemple selon la nouvelle évaluation effectuée récemment sur le réacteur par une société étrangère Katalco (voir annexe 2) à une température de 550°C la teneur en ammoniac n'est qu'environ 2% pour un rapport H₂/N₂ = 3,05 et une pression de 140 bars (au lieu de 5% pour notre cas et ceci dans les mêmes conditions opératoires de température, de pression et de rapport H₂/N₂). Cette différence semble minime mais à l'échelle de l'industrie on estime un gain de plusieurs milliers de dollars/jours.

IV-2. Pour une pression de 144 bars

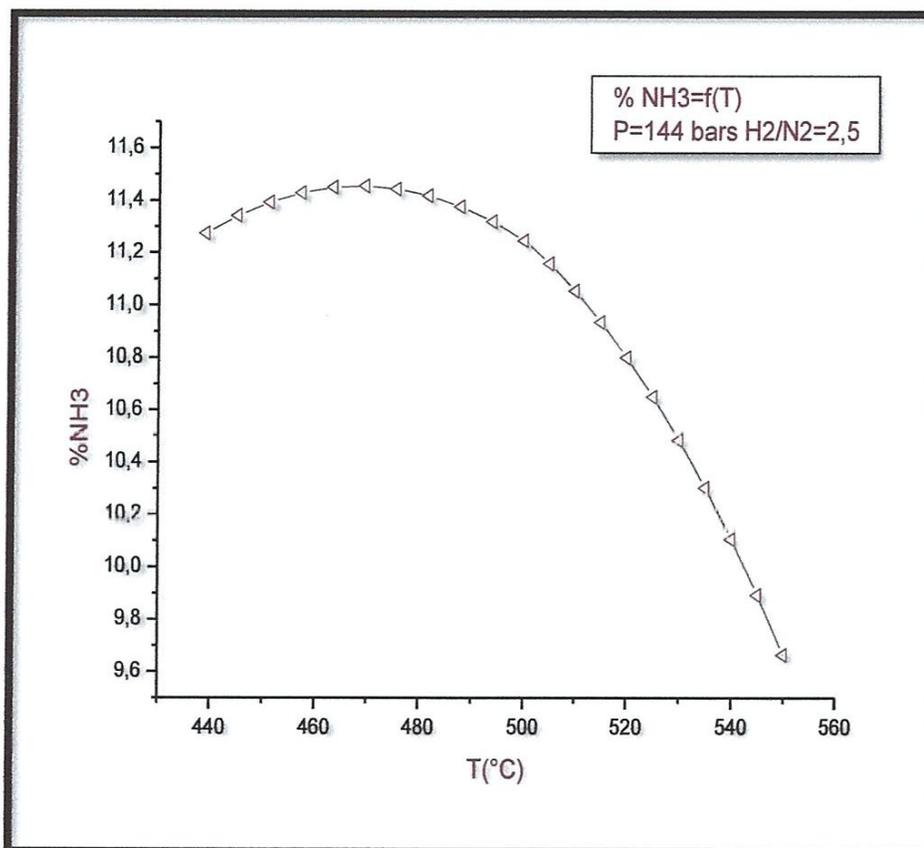


Figure 31 : %NH₃ en en fonction de la température (P = 144 bars et H₂/N₂ = 2,5)

Pour une pression de 144 bars et un rapport H₂/N₂ = 2,5 les optimums de la teneur en ammoniac sont obtenus pour des températures allant de 440°C jusqu'à 500°C. Dans cet intervalle de température, le réacteur donne une meilleure conversion en NH₃. Donc jusque-là, on peut dire que nos valeurs ne font que confirmer les théories ou hypothèses qu'on a vues au départ.

Ainsi à de très hautes températures (environ 560°C), notre modèle montre qu'on peut obtenir une conversion de l'ordre de 9,4% en ammoniac. Donc l'optimum pour notre modèle est obtenu pour des intervalles de température et de rapport H₂/N₂ respectifs (440-500) °C et (2,5-3). Donc il est clair qu'on ne peut pas s'attendre à un optimum élevé avec un rapport H₂/N₂ = 3,05 comme on peut constater sur le graphe ci-dessous (figure 32).

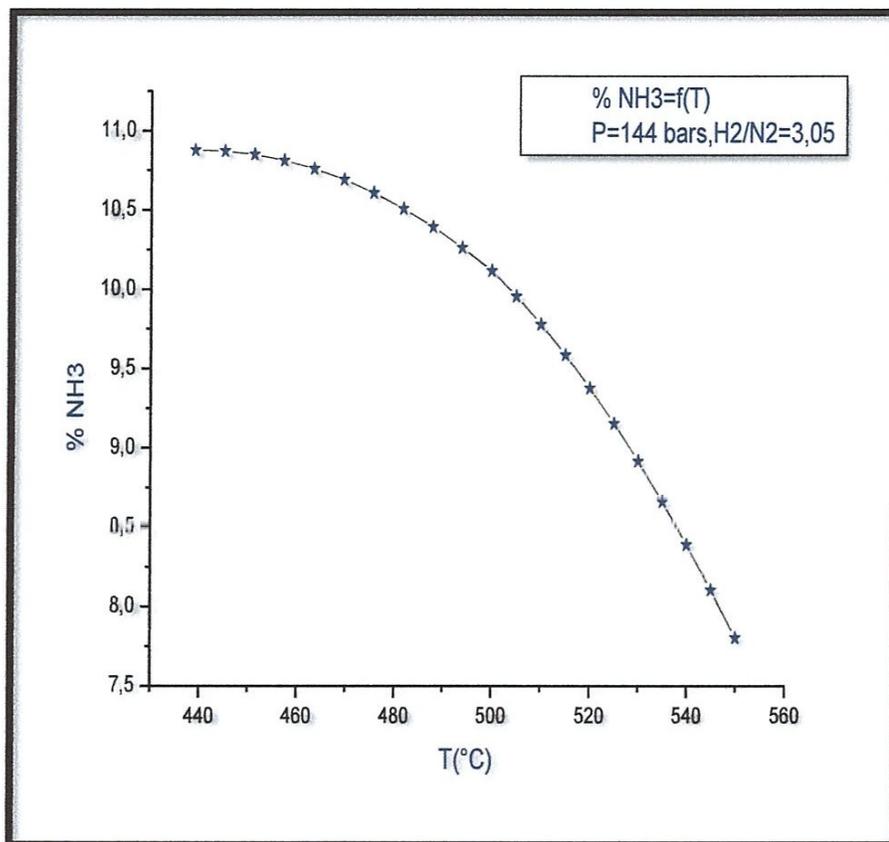


Figure 32 : %NH₃ en en fonction de la température (P = 144 bars et H₂/N₂ = 3,05)

Les valeurs de la pression atteignent rarement les 144 bars, craignant une probable perte de l'activité catalytique. Mais notre modèle montre que les valeurs optimales pour la teneur en ammoniac à la sortie du convertisseur ne peuvent être obtenues qu'à cette pression. Donc il s'impose alors la nécessité de connaître les interactions entre les différents paramètres de marche du réacteur, ainsi on peut atteindre la pression de 144 bars tout en réglant les autres paramètres.

IV-3. Récapitulatif des valeurs % NH₃ opt =f(T)

Tableau 17 : récapitulatif des valeurs % NH₃ opt =f(T)

	H ₂ /N ₂	T (°C)	P = 140 bars	P = 144 bars
% NH ₃	2,5	439	10,75	11,3
		550	6,75	9,6
	3,05	439	10,5	10,8
		550	5	7,75

Chapitre V : Optimisation du procédé de synthèse par plan d'expérience

Les valeurs optimales pour notre modèle mathématique sont donc obtenues pour des pressions opératoires supérieures à 140 bars. Le rapport H_2/N_2 doit être aussi inférieur à 3, l'opération nécessite donc une quantité importante de diazote. Nous savons à présent pourquoi l'étude théorique de la réaction de synthèse d'ammoniac (dans les proportions stœchiométriques $H_2/N_2 = 3/1$) atteint très vite l'état d'équilibre. A partir d'un certain avancement, la réaction est limitée à cause d'un manque de diazote ce qui donne des rendements faibles de l'opération. Donc la synthèse de l'ammoniac nécessite un excès de diazote pour obtenir de meilleurs rendements. On ne peut obtenir d'ammoniac à la sortie du convertisseur qu'on a de diazote à l'entrée. A présent nous sommes à mesure de remettre en cause l'idée selon laquelle : << l'opération avec un excès de dihydrogène permet de corriger les erreurs au cours de l'opération de synthèse >>. Au contraire cette action réduit significativement le taux de conversion de la réaction ce qui se traduit par une diminution de la teneur en ammoniac à la sortie du convertisseur (comme on a vu avec les valeurs de coefficients $a_3 = -7,055$ $a_{13} = -6,125$ et $a_{33} = -2,362$). Pour la température de réacteur, elle doit être comprise entre (440-500) °C ce qui nécessite un contrôle plus rigoureux de la température des lits catalytiques (qui doivent être strictement inférieures à 490°C) à cause de l'exothermicité de la réaction.

V. Etude comparative

Tableau 18 : Etude comparative avec les données actuelles de l'unité d'ammoniac

$T = 478^\circ C$, $P = 144 \text{ bars}$ et $H_2/N_2 = 2,78$ (les valeurs optimales)					
	Données actuelles de l'unité d'ammoniac FERTIAL-Annaba			Valeurs prévus par le modèle	Design
%NH ₃	Min.	Moy.	Max.	11,35	12
		10,85	11,01		
Tonnes/jours	906	917	927,5	945,8	1000

La comparaison entre les valeurs prévues suite à l'optimisation de notre modèle et les données actuelles de l'unité nous montre des différences significatives. La conversion moyenne journalière en ammoniac à la sortie du convertisseur est estimée à 11% selon les valeurs que nous avons relevées ce qui correspond à une production d'environ 917 à tonnes d'ammoniac liquide par jour. Par contre notre modèle prévoit une conversion de 11,35% ce qui correspond à une production journalière de 945,8 tonnes de NH₃ liquide. Ainsi on estime un gain journalier d'environ à 28 tonnes. Pour 2142 euros la tonne, ce gain correspond à 60000 euros

Chapitre V : Optimisation du procédé de synthèse par plan d'expérience

ce qui pourrait considérablement réduire les dépenses liées à l'approvisionnement de l'unité en matières premières et en énergie tout augmentant le revenu.

VI. Importance de la modélisation par plan d'expérience

Afin d'illustrer l'importance de la modélisation par les plans d'expériences, une comparaison entre les résultats obtenus par notre modèle et celle d'un autre modèle établi en 2010 par un étudiant à l'université d'Annaba [14] par l'utilisation du logiciel de simulation Matlab (tableau 19)

Tableau 19 : comparaison des modèles

Modèle mathématique		T = 480°C, P = 144 bars, H ₂ /N ₂ =3,05
% NH ₃	Matlab (2010 Annaba)	10,1
	Plan d'expérience (2015Guelma)	10,3

Dans les mêmes conditions opératoires (les conditions non optimales), le modèle établie par plan d'expérience prévoit une augmentation de 0,2% de conversion à la sortie du convertisseur. Cette différence qui correspond à une augmentation de la production de l'unité en tonnage à 16,6 tonnes par jour. Ainsi la modélisation par plan expérimental est plus efficace.

Conclusion

Suite à l'optimisation de notre modèle, nous constatons qu'on peut obtenir un taux de conversion important (98,4% soit une conversion en NH₃ de 11,8%) des valeurs très proches de celle du design (100% pour le taux de conversion, soit une conversion en NH₃ de 12%), avec des conditions opératoires de température et de pression supportables par le catalyseur. L'étude nous a montré aussi que ces optimums peuvent être obtenus tout en économisant de gaz naturel et de la vapeur d'eau utilisée comme il est indiqué dans ce chapitre. On a montré aussi l'importance de la connaissance de l'effet d'un paramètre et de l'interaction entre plusieurs paramètres sur la fonction-réponse (taux de conversion en NH₃). Enfin il nous renseigne également que ces optimums sont loin d'être acquis. Certaines de ses valeurs comme par exemple le rapport H₂/N₂=2 nécessite une préparation beaucoup plus poussée du gaz de synthèse ce qui n'est pas à la portée de toutes les entreprises. Mais heureusement la connaissance de l'effet des interactions entre les différents paramètres permet de palier à ce problème. Hormis ce paramètre, ils existent d'autres qui peuvent aussi agir défavorablement (mais de manière indirecte) à l'obtention de ces optimums tant souhaités. On peut citer comme exemple : les incontournables échangeurs 117-CA et 117-CB fonctionnant à

Chapitre V : Optimisation du procédé de synthèse par plan d'expérience

l'eau de mer et servant à refroidir les vapeurs d'ammoniac du ballon séparateur 112-F. Donc contre toute attente une augmentation de la température de l'eau de mer (comme il arrive le plus souvent pendant l'été) ne peut être maîtrisée depuis la salle de contrôle. Donc en sachant tous ces différents paramètres directs ou indirects, la manière dont ils peuvent agir sur notre objectif (à savoir la conversion ou taux de conversion en ammoniac), nous nous limitons à dire qu'il est possible en pratique d'atteindre une conversion beaucoup plus meilleure en ammoniac (que ce qu'on obtient actuellement) à l'unité d'ammoniac FERTIAL-Annaba

Conclusion générale

faut faire recours à un compromis entre les différents paramètres opératoires pour avoir ces meilleurs rendements tout en conservant l'activité catalytique. Seule la connaissance des différentes interactions entre ces paramètres peut nous offrir cette possibilité.

Une évaluation technico-économique effectuée, suite à l'optimisation du procédé prévoit un gain qui chiffre à 60000 euros/ jours en moyenne.

A présent, nous sommes à mesure d'expliquer le fonctionnement du convertisseur de synthèse d'ammoniac, l'influence des paramètres (agissant de manière directe sur la conversion en ammoniac). Mais il reste d'important travail à réaliser pour s'assurer avec certitude l'obtention des rendements beaucoup plus meilleurs.

Recommandations

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

- Bien vraie que leur teneur soit inférieure à 13,6% (soit le design), un control beaucoup plus poussé sur la teneur des inertes doit être effectué. Et pour cela il convient d'analyser les opérations précédentes notamment celle du méthanateur, de la décarbonatation ainsi que celle de la section de conversion de shift qui peut être à l'origine des inertes présents dans le convertisseur.
- Une diminution du débit si possible du débit de gaz naturel ce qui pourrait être à l'origine d'une augmentation du taux de conversion comme on l'a vu tout au long de ce travail.
- Un débit contrôlé du gaz frais venant des trempes qui peuvent aussi diminuer la conversion surtout lorsque qu'il est en excès d'hydrogène (rapport $H_2/N_2 > 3$).
- La réfrigération des vapeurs d'ammoniac doit aussi faire l'objet d'une étude à part entière.
- La température étant le facteur le plus influant, une étude de modélisation permettant de représenter la distribution de ce facteur le long des lits catalytiques serait préférable pour mieux cerner ce problème vu que l'activité du catalyseur diminue en fonction du temps.

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

Bibliographie

- [1] : Plan et qualité de l'unité d'ammoniac FERTIAL- ANNABA.
- [2] : The design of ammonia converters (la conception des réacteurs d'ammoniac) Nitrogen (GB). 140 Nov-Dec 1982 p. 30-7.
- [3] : Programme Syngas 1962 département de Procédés Technique
- [4] : BOUDART M. Kinetic of chemical process (cinétique des procédés chimiques) 1968 Prentice Hall.
- [5]: TEMKIN (M.I) MOROZOV (N.M) et SHAPATINE (E.N) Kinetic and catalysis (USA) 4 1963 p. 565
- [6]: SLACK (AV) et RUSSEL JAMES (G): Ammonia (Ammoniac) Part III ch.7 1977M. Dekker Inc.
- [7]: DYSON (DC) et SIMON (J.M). A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst (une expression cinétique avec correction de diffusion pour la synthèse d'ammoniac sur catalyseur industriel). Ind. And Engng Chem. Fundamentals (USA) 7 num. 4 1968 p. 605-10
- [8] : CREUSOT LOIRE ENTREPRISES et KELLOG France pour SONATRACH Algérie, Ammoniac-Annaba . Manuel opératoire de la synthèse d'ammoniac.
- [9] : Arnaud Savary, Lionel Gendre, Bruno Soulier : les plans d'expériences, ressource publiée le 21-12-2009 par Lionel Gendre
- [10] : Goupy. J (1999) : La méthode des plans d'expériences .Dunod Paris
- [12]: Azzouz .A (2001): Concepte de modelare si elemente de strategie in design -ul industrial.Tipogr chisinau : Tehnica-Info.
- [13] Assaad .E, Azzouz .A, Nistor .D, Ursu .A.V, Sajin.T, Miron D.N, Monette F, Niquette P et Hausler R (2007) : Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosan –montmorillonite system, Applied Clay Science, vol 37.
- [14] : ZEGHYOUD Hichem: Mémoire de Master, Modélisation et Simulation du réacteur de synthèse d'ammoniac FERTIAL-Annaba avec Matlab et étude de l'influence du rapport P_{H_2}/P_{N_2} sur le rendement de la synthèse, ANNABA 2010.

Annexe 1 : Matrice des résultats

N° expérience	X ₁ : T (°C)	X ₂ : P (bars)	X ₃ : H ₂ /N ₂	Y: Taux de conversion en NH ₃ (%)
1	-1	-1	-1	94,17
2	-1	-1	0	92,58
3	-1	-1	1	92,5
4	-1	0	-1	93,33
5	-1	0	0	92,17
6	-1	0	1	97
7	-1	1	-1	92
8	-1	1	0	90,17
9	0	1	1	90,5
10	0	-1	-1	90,17
11	0	-1	0	84,67
12	0	-1	1	80,25
13	0	0	-1	89,58
14	0	0	0	88,17
15	0	0	1	50
16	0	1	-1	91,75
17	0	1	0	89,17
18	0	1	1	86,75
19	1	-1	-1	50,42
20	1	-1	0	49,17
21	1	-1	1	47,92

Annexe 1 : Matrice des résultats

22	1	0	-1	75
23	1	0	0	56,42
24	1	0	1	21,17
25	1	1	-1	91,67
26	1	1	0	83,33
27	1	1	1	75

1. Nouvelle évaluation (effectuée par la société Katalco sur l'unité de l'ammoniac FERTIAL-Annaba)

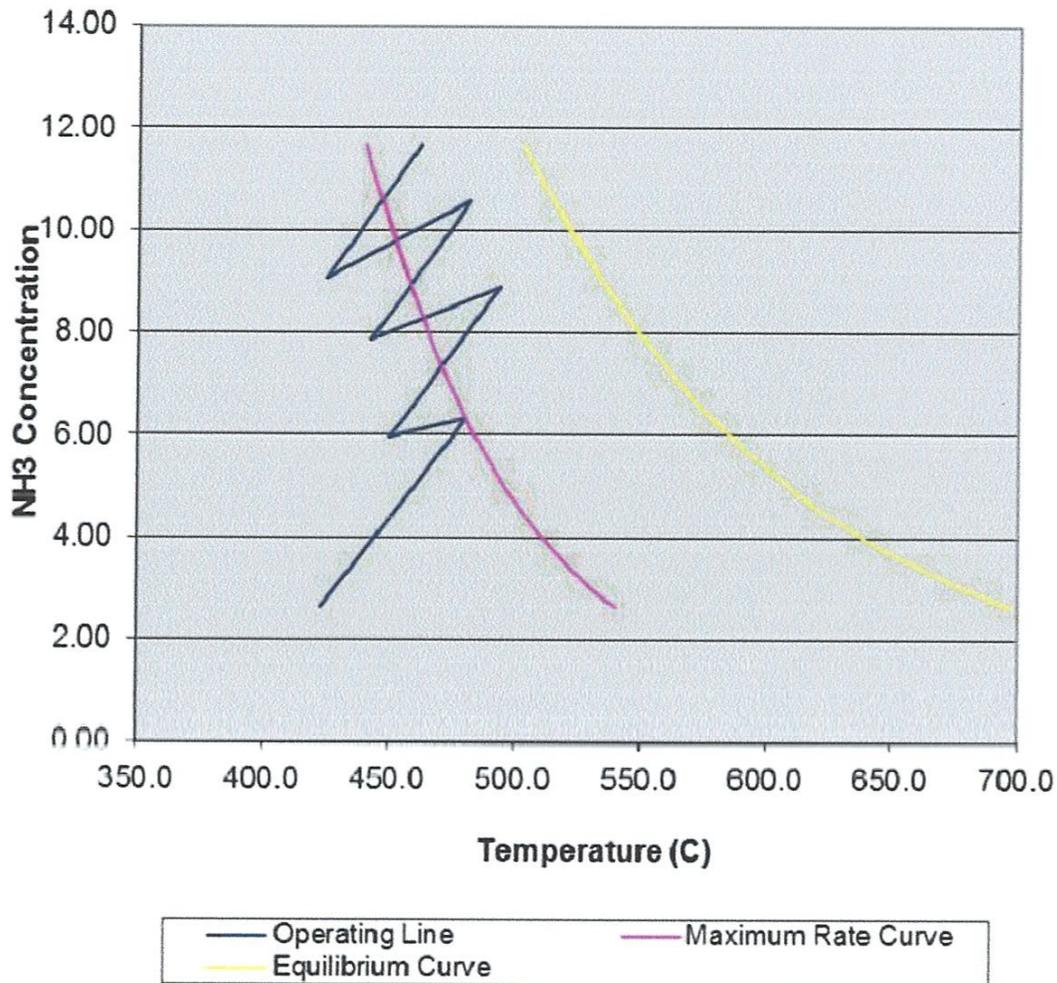


Figure annexe : courbe opératoire de l'ammoniac FERTIAL-Annaba

2. L'équation de Soave-Redlich

$$P = \left(\frac{RT}{v - b} \right) - \frac{a(T)}{v(v + b)}$$

Résumé

Résumé

La synthèse de l'ammoniac est l'un des procédés catalytiques les plus importants, au même titre que celle de l'acide sulfurique. Son coût de production dépend essentiellement du prix du gaz naturel (matière première et de l'énergie), la consommation totale étant comprise entre 30 et 40 GJ par tonne d'ammoniac produit.

Le calcul et l'optimisation du réacteur d'ammoniac revêt une importance de premier ordre dans l'étude d'ensemble d'une telle unité de production. Des développements récents dans le domaine des catalyseurs et de la technologie ont été menés à bien sous l'impulsion du prix croissant de l'énergie.

Mots clés :

Ammoniac - matières première – synthèse - procédé catalytique – catalyseurs - optimisation du réacteur

Abstract

The synthesis of ammonia is one of the most important catalytic processes as well as that of sulfuric acid. His cost of production depends mainly on the price of natural gas (the raw material and energy), total consumption is between 30 and 40 GJ per ton of ammonia produced.

The calculation and optimization of the ammonia reactor is of first-rate importance in the comprehensive review of such a unit of production. Recent developments in the field of catalysts and technology have been carried out under the impetus of increasing energy prices.

Keywords:

Ammonia - raw material – synthesis - catalytic process - catalysts - optimization of reactor.

بلخص

تخليق الأمونيا هي واحدة من العمليات الحفزية أهم وكذلك من حمض الكبريتيك. له تكلفة الإنتاج تعتمد بشكل رئيسي على طن من الأمونيا المنتجة في GJ سعر الغاز الطبيعي (المواد الخام والطاقة) وإجمالي الاستهلاك ما بين 30 و 40 حساب وتعظيم الاستفادة من مفاعل الأمونيا ذو أهمية من الدرجة الأولى في استعراض شامل لهذه الوحدة من الإنتاج. وقد أجريت التطورات الأخيرة في مجال المواد الحفازة والتكنولوجيا في ظل زخم ارتفاع أسعار الطاقة.

الكلمات المفتاحية

الأمونيا - المواد الخام - تركيب - عملية الحفازة - المحفزات - الوضع الأمثل للمفاع