

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés  
Chimiques et Pharmaceutiques



**Mémoire de fin d'études**  
**En vue de l'obtention du diplôme :**

**Master 2**

Présenté par

**MADENE Mohamed**

**RERRIBALLAH Zakarya**

Filière : Génie des procédés

Option : Technologie de la pétrochimie

---

## **Vérification des performances du réacteur de synthèse d'ammoniac par simulation**

---

Devant le jury :

Mr.KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Président
Mr. SAOUD	Abdessalem	Prof	UMBB	Examineur
Mme.BENMABROKA	Hafsa	MCB	UMBB	Examineur
Mme. BENHATHAT	Amal	MCA	UMBB	Encadrant

Année Universitaire : 2022/2023



# Remerciements

---

**En tout premier lieu Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme le présent travail, ainsi que l'audace pour surmonter toutes les difficultés.**

**On remercie vivement notre encadreur, Madame A.BENHATHAT pour son encadrement, sa disponibilité, les discussions constructives et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.**

**Que les membres de jury trouvent, ici, l'expression de mes sincères remerciements pour l'honneur qu'ils me font en prenant le temps de lire et d'évaluer ce travail.**

**Un grand hommage au Mr M. NABIEV, notre cher ancien professeur, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.**

**Nos vifs remerciements s'adressent à nos enseignants du département génie des procédés chimiques et pharmaceutiques de la Faculté Des Hydrocarbures et de la Chimie pour leur soutien, et pour la qualité de formation qu'ils nous ont offert durant toutes ces années d'études.**

**J'exprime mes plus sincères remerciements à tout le personnel du complexe FERTIAL**

**Enfin, nous remercions infiniment toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail. Que vous trouverez tous ici le témoignage de notre profonde gratitude pour le temps, la sympathie, la gentillesse et l'aide que vous nous avez apportés.**



# Dédicaces

---

“

**A nos parents qui ont veillé à nos études et à notre bien-être, nous ne trouverons jamais assez de mots pour leur exprimer amour et nos remerciements.**

**A nos très chers frères et sœurs.**

**A nos familles RERRIBALLAH et MADENE. A nos amies**

**A tous ceux qui nous sont très chers et qui ont su nous épauler lorsque nous avons besoin d'eux.**

”

## ملخص :

في هذا العمل، قمنا بمحاكاة المفاعل الحفاز لوحدة التركيب باستخدام البيانات المتاحة للتحقق من دقة المحاكاة. سيسمح لنا ذلك بدراسة معايير تشغيل المفاعلات التي لم يتم توفيرها بالتفصيل من قبل الشركة المصنعة والتي تزيد من معدل التحويل. وبالتالي، يمكننا التنبؤ بسلوك العملية في حالة اختلاف هذه المعلمات، باستخدام محاكي "Aspen Hysys".

## Résumé :

Dans ce travail, nous avons simulé le réacteur catalytique de l'unité de synthèse en utilisant les données disponibles, afin de vérifier la précision de la simulation. Cela nous permettra d'étudier les paramètres opératoires des réacteurs qui n'ont pas été fournis en détail par le constructeur, et qui augmentent le taux de conversion. Ainsi, nous pourrions prévoir le comportement du procédé en cas de variation de ces paramètres, en utilisant le simulateur Aspen Hysys.

## Abstract :

In this work, we simulated the catalytic reactor of the synthesis unit using available data, in order to verify the accuracy of the simulation. This will allow us to study the operating parameters of the reactors that were not provided in detail by the manufacturer, and which increase the conversion rate. Thus, we will be able to predict the behavior of the process in the event of variations in these parameters, using the Aspen Hysys simulator.

Liste des abréviations	
List des figures	
List des tableaux	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Présentation générale du complexe FERTIAL</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Présentation du complexe .....	3
I.2.1. Historique .....	3
I.2.2. Situation géographique du complexe .....	4
I.2.3. Organisation du complexe d'ammoniac de FERTIAL .....	5
I.3. Les différentes composantes du complexe .....	6
I.3.1. Les unités de production .....	7
I.3.1.1. Unité de l'eau .....	7
I.3.1.2. Unité de pomperie .....	7
I.3.1.3. Unité d'ammoniac .....	7
I.3.1.4. Unité d'acide nitrique .....	8
I.3.1.5. Unité du nitrate d'ammonium .....	8
I.3.1.6. Laboratoire .....	8
I.3.2. Les utilités .....	9
I.3.3. Section distillation .....	9
I.3.4. Section déminéralisation .....	9
I.3.5. Dégazage .....	9
I.3.6. Section chaudière .....	9
I.3.7. Section air comprimé .....	10
I.3.8. Section gaz inerte .....	10
I.3.9. Section électricité .....	10
I.4. Procédé de production de l'ammoniac .....	10
I.4.1. Désulfuration du gaz naturel .....	11
I.4.2. Reforming du gaz naturel .....	12
I.4.2.1. Reforming primaire .....	12
I.4.2.2. Reforming secondaire .....	13
I.4.3. Conversion du monoxyde de carbone .....	14
I.4.3.1. Convertisseur à haute température (HTS) .....	15
I.4.3.2. Convertisseur à basse température (LTS) .....	15

I.4.4.	La décarbonatation du gaz reformé .....	15
I.4.5.	La méthanisations .....	16
I.4.6.	Synthèse d'ammoniac .....	17
I.4.7.	Réfrigération .....	18
I.4.8.	Stockage et distribution du produit .....	18
I.5.	Distribution du produit .....	19
I.5.1.	Ammoniac à température ambiante .....	19
I.5.2.	Ammoniac réfrigéré .....	19
I.5.3.	Spécifications du produit .....	19

## **Chapitre II : Généralité sur l'ammoniac**

II.1.	Introduction .....	20
II.2.	Définition et structure d'ammoniac .....	20
II.3.	Caractéristiques de l'ammoniac .....	20
II.4.	Propriétés chimiques et physique .....	20
II.5.	Le processus de Haber .....	22
II.6.	Le processus de synthèse de l'ammoniac .....	23
II.7.	Les facteurs qui affectent la réaction de synthèse de l'ammoniac.....	23
II.7.1.	La réaction optimale de synthèse de l'ammoniac .....	23
II.7.2.	Pression .....	23
II.7.3.	Température .....	24
II.7.4.	Débit du gaz d'alimentation du convertisseur (vitesse de l'espace du lit catalytique) .....	24
II.7.5.	Teneur en inertes du gaz d'entrée du convertisseur (CH <sub>4</sub> + Ar) .....	24
II.7.6.	Teneur en ammoniac du gaz d'entrée du convertisseur .....	25
II.8.	Bases thermodynamiques .....	25
II.8.1.	Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac .....	26
II.9.	Cinétique de la réaction chimique .....	26
II.9.1.	Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhev modifiée) .....	27
II.10.	Production mondial .....	28
II.11.	Utilisation .....	28
II.12.	Impact environnemental .....	30
II.12.1.	L'émissions par CO <sub>2</sub> .....	30
II.13.	Ammoniac renouvelable .....	31
II.14.	Les futurs marchés pour l'ammoniac décarboné .....	31

II.14.1.	L'ammoniac en tant que porteur d'hydrogène .....	31
II.14.2.	L'ammoniac en tant que combustible stationnaire .....	31
II.14.3.	L'ammoniac en tant que combustible maritime pour le transport international ..	32
II.14.4.	L'ammoniac renouvelable par rapport à d'autres porteurs d'énergie .....	32
II.14.5.	La chaîne d'approvisionnement en ammoniac .....	32
II.15.	Conclusion .....	32

### **Chapitre III : généralité sur le réacteur**

III.1.	Introduction .....	34
III.2.	Réacteurs catalytique .....	34
III.2.1.	Types de réacteurs catalytiques .....	34
III.2.1.1.	Réacteur à lit fixe .....	34
III.2.1.2.	Réacteur à lit fluidisé .....	34
III.2.1.3.	Réacteur à lit en mouvement .....	34
III.2.2.	Avantages des réacteurs catalytiques .....	35
III.3.	Description général d'ancien réacteur .....	35
III.4.	Description du processus .....	36
III.4.1.	Flux de gaz de procédé du convertisseur de synthèse d'ammoniac (105D) .....	38
III.4.2.	Principale différence entre le convertisseur original et le convertisseur rénové..	41
III.4.3.	Aspects de conception du convertisseur .....	41
III.5.	Catalyseur .....	41
III.5.1.	Critères de sélection du catalyseur .....	42
III.5.2.	Les composés toxiques pour le catalyseur .....	42
III.5.3.	Précautions pour la manipulation du catalyseur .....	42
III.5.4.	Catalyseur de convertisseur d'ammoniac .....	43
III.5.4.1.	Caractéristiques des catalyseurs .....	43
III.5.4.2.	Détails du catalyseur .....	44
III.5.5.	Faits saillants de la réduction du catalyseur de synthèse d'ammoniac .....	45
III.6.	Lits de catalyseur axial-radial .....	46
III.6.1.	Le lit axial-radial .....	46
III.6.2.	Les avantages de la technologie axiale-radiale des lits de catalyseurs .....	47
III.6.3.	Les lits axial-radial dans le convertisseur de synthèse d'ammoniac .....	47
III.7.	Généralité sur les échangeurs .....	48
III.7.1.	Quelques Type des échangeurs de chaleur .....	49
III.7.2.	Classement technologique .....	53

III.7.3.	Classement suivant le mode de transfert de chaleur .....	53
III.7.4.	Classement fonctionnel .....	53
III.8.	Aspect sécurité .....	53

## **Chapitre IV : calcule par simulation**

IV.1.	Introduction .....	55
IV.2.	Généralité sur la simulation .....	55
IV.2.1.	Définition de la simulation .....	55
IV.2.2.	Objectif de simulation .....	55
IV.2.3.	Principe de fonctionnement de simulateur .....	56
IV.2.4.	Modes de fonctionnement des simulateurs .....	57
IV.2.4.1.	Statiques (ou stationnaire).....	57
IV.2.4.2.	Dynamiques .....	57
IV.2.5.	Le logiciel Aspen HYSYS .....	57
IV.2.5.1.	Présentation du logiciel Aspen HYSYS .....	57
IV.2.5.2.	Avantages de l'utilisation de l'Aspen HYSYS .....	57
IV.2.5.3.	Modèles thermodynamiques .....	58
IV.2.5.4.	Utilisation du simulateur .....	60
IV.2.5.5.	Concepts de base du simulateur Aspen HYSYS .....	60
IV.3.	Calcule par simulation .....	61
IV.3.1.	Les étapes de simulation .....	61
IV.3.1.1.	Démarrage de HYSYS .....	61
IV.3.1.2.	L'introduction de la composition .....	62
IV.3.1.3.	Le choix de modèle thermodynamique .....	63
IV.3.1.4.	L'introduction de la réaction .....	64
IV.3.2.	Schéma de l'unité .....	65
IV.3.2.1.	Les équipements utilisés .....	66
IV.3.3.	Cas design .....	68
IV.3.3.1.	Discussion des résultats de la simulation design .....	69
IV.3.4.	Cas actuel .....	70
IV.3.4.1.	Discussion des résultats de la simulation actuelle .....	72
IV.3.5.	Cas d'optimisation .....	72
IV.3.5.1.	Discussion des résultats de la simulation.....	73
IV.3.6.	Interprétation .....	74
IV.3.6.1.	Profil de pression .....	74

IV.3.6.2.	Profil de Composition d'hydrogène H <sub>2</sub> :	75
IV.3.6.3.	Profil de Composition de nitrogène N <sub>2</sub>	76
IV.3.6.4.	Profil de Composition d'ammoniac NH <sub>3</sub>	76
IV.3.7.	Etude l'influence des paramètres opératoires du réacteur catalytique	77
IV.3.7.1.	Généralités sur l'équilibre chimique	77
IV.3.7.2.	Influence de la température sur la composition en NH <sub>3</sub> à l'équilibre	78
IV.3.7.3.	Influence de la pression sur la composition en NH <sub>3</sub> à l'équilibre	80
IV.4.	Conclusion	81
<b>Conclusion générale</b>		
	Conclusion et Perspectives	83
Références		
Annexe		

## **Liste des abréviations :**

**103J : compresseur .**

**1122- C1 : échangeur de chaleur .**

**122-C : échangeur de chaleur ., : échangeur de chaleur .**

**CPG : chromatographe à phase gazeuse.**

**GN : gaz naturel, : gaz naturel**

**GTA :Le grand turbo alternateur**

**HCFC : hydrochlorofluorocarbons.**

**HTS :a haute température .**

**LTS : a basse température.**

**MDEA :méthyldiéthanolamine .**

**MTPD : métrique tonne per day .**

**MW : méga watt .**

**ODP<sup>1</sup> : ozon depleting potential .**

**PABA :p-aminobenzoïque.**

**PETN :nitrate de pentaérythritol .**

**PFD : process flow diagram.**

**ppm : partie par million.**

**PR : peng robinson.**

**T/J : tonne par jour .**

**TNT : 2,4,6-trinitrotoluène.**

## List des figures :

### Chapitre I :

Figure. I. 1: Localisation du complexe .....	5
Figure. I. 2 : L'usine FERTIAL Arzew.....	6
Figure. I. 3 : Schéma de principe unité NH <sub>3</sub> -2. ....	11
Figure. I. 4 : Reforming primaire. ....	13
Figure. I. 5: Reforming secondaire .....	14
Figure. I. 6: Conversion du monoxyde de carbone(HTS et LTS) .....	15
Figure. I. 7: La décarbonatation du gaz reformé . ....	16
Figure. I. 8: La méthanisations.....	17
Figure. I. 9: Synthèse d'ammoniac .....	18

### Chapitre II :

Figure. II. 1: Structure d'ammoniac .....	20
Figure. II. 2: Production mondial .....	28

### Chapitre III:

Figure. III. 1: Convertisseur d'ammoniac 105-D .....	36
Figure. III. 2: Réacteur 105d (pfd). ....	38
Figure. III. 3: Schéma du convertisseur .....	40
Figure. III. 4: Principal convertisseur de synthèse d'ammoniac composants .....	40
Figure. III. 5: Catalyseur oxyde de fer .....	44
Figure. III. 6: Axial-Radial Réacteur Design.....	47
Figure. III. 7: Convertisseur 3 lits .....	48
Figure. III. 8: Échangeur à faisceau et à calandre .....	49
Figure. III. 9: Échangeur a une (1) passe coté calandre .....	49
Figure. III. 10: Échangeur à deux (2) passes coté calandre.....	49
Figure. III. 11: Échangeur à tête flottante .....	50
Figure. III. 12: Échangeur à tube en 'U' .....	51
Figure. III. 13: Échangeurs de chaleur à double tube .....	51
Figure. III. 14: Échangeurs à plaques .....	52

### Chapitre IV :

Figure. IV. 1: Démarrage de Aspen HYSYS .....	62
Figure. IV. 2: Introduction des composants .....	63
Figure. IV. 3: Choix d'un modèle thermodynamique .....	64

<b>Figure. IV. 4: L'introduction de la réaction</b> .....	65
<b>Figure. IV. 5: Simulation de la zone d'étude</b> .....	66
<b>Figure. IV. 6: Le réacteur PFR</b> .....	66
<b>Figure. IV. 7: Échangeur de chaleur</b> .....	67
<b>Figure. IV. 8: Mixer</b> .....	67
<b>Figure. IV. 9: Tee</b> .....	67
<b>Figure. IV. 10: Profil de pression</b> .....	74
<b>Figure. IV. 11: Composition d'hydrogène en fonction de volume du reacteur</b> .....	75
<b>Figure. IV. 12: Composition de nitrogène en fonction de volume du réacteur .</b> .....	76
<b>Figure. IV. 13: Composition d'ammoniac en fonction de volume du reacteur</b> .....	76
<b>Figure. IV. 14: Influence de la température sur la composition en NH<sub>3</sub> à l'équilibre</b> ....	78
<b>Figure. IV. 15: Influence de la pression sur la composition en NH<sub>3</sub> à l'équilibre</b> .....	80

## **List des tableaux :**

### **Chapitre II :**

<b>Tableaux .II. 1: Propriété physique .....</b>	<b>21</b>
<b>Tableaux. II. 2: Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur .....</b>	<b>25</b>
<b>Tableaux. II. 3: Utilisations de l'ammoniac .....</b>	<b>29</b>

### **Chapitre III :**

<b>Tableaux. III. 1: Les compositions de l'entrée et la sortie du 105D . .....</b>	<b>37</b>
<b>Tableaux. III. 2: Dimensionnement du convertisseur 105-D . .....</b>	<b>38</b>
<b>Tableaux. III. 3: La différence principale entre le convertisseur d'origine et remanié... ..</b>	<b>41</b>

### **Chapitre IV :**

<b>Tableaux. IV. 1: Les données d'entrée et de sortie de chaque lit.....</b>	<b>68</b>
<b>Tableaux. IV. 2: Résultats de la simulation du design a la sortie du réacteur 105D. ....</b>	<b>69</b>
<b>Tableaux. IV. 3: Les données d'entrée et de sortie de chaque lit .....</b>	<b>70</b>
<b>Tableaux. IV. 4: Résultats de la simulation réelle à la sortie du réacteur 105D .....</b>	<b>71</b>
<b>Tableaux. IV. 5: Résultats de la simulation .....</b>	<b>72</b>
<b>Tableaux. IV. 6: Les compositions a la sortis du convertisseur dans chaque cas.....</b>	<b>74</b>

# **Introduction générale**

### Introduction général :

Fritz Haber a déposé en 1908, en Allemagne, un brevet pour la synthèse de l'ammoniac qui lui a valu un prix Nobel de chimie en 1918. Il s'agissait d'une invention véritablement révolutionnaire, puisque Haber avait découvert le moyen de produire synthétiquement de l'ammoniac, une forme de l'azote très utile ayant une réactivité chimique élevée. Les terres naturellement riches en azote sont excellentes pour l'agriculture, car elles sont particulièrement fertiles. Leur azote étant toutefois prélevé par les cultures, leur rendement baisse avec chaque récolte. Il faut donc remplacer cet azote afin de rendre à la terre sa fertilité et obtenir un rendement régulier, année après année. Bien que l'azote constitue 78% de notre atmosphère, il ne se présente pas sous une forme chimique ou biologique permettant de l'utiliser tel quel. La découverte de Fritz Haber a permis d'obtenir en abondance et à bon compte de l'azote que l'on pouvait utiliser facilement comme engrais.

Grâce à la synthèse de l'ammoniac, le rendement des cultures a connu une croissance exponentielle qui se poursuivra encore pendant de nombreuses années.

Cette ressource naturelle constitue le point de départ d'une industrie très importante compte tenu de son vaste champ d'application. Ce mérite revient à la chimie de synthèse qui a beaucoup évolué dans ce domaine. Entre autres, l'ammoniac constituant la matière première de la plupart des engrais azotés, il sert aussi à fabriquer l'acide nitrique....ect.

La synthèse d'ammoniac utilise un réacteur catalytique hétérogène à lit fixe comme on les rencontre dans la plupart des procédés industriels complexes. Par l'intérêt qu'on donne à l'ammoniac, on peut dire que le réacteur catalytique de synthèse est le cœur de tout le procédé. Or, des petites améliorations réalisées concernant le taux de conversion dans la technique de l'ammoniac ont des conséquences économiques très importantes.

Notre objectif principal est de simuler le réacteur catalytique de l'unité de synthèse en utilisant les données disponibles et vérifier l'exactitude de la simulation afin d'étudier les paramètres opératoires des réacteurs qui n'ont pas été fournis de manière précise par le constructeur et qui augmentent le taux de conversion, afin de prévoir le comportement du procédé lors d'une éventuelle variation de ces paramètres, en utilisant le simulateur Aspen Hysys.

## **Introduction générale**

---

Donnons quelques exemples de questions auxquelles ce travail tente d'apporter des réponses :

- Comment optimiser les performances du réacteur de synthèse d'ammoniac en utilisant des simulations du réacteur (105D) ?
- Quelle sera l'influence de la température et de la pression sur le taux de conversion ?
- De quelle façon peuvent-ils être modifiés afin d'améliorer le taux de conversion ?

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre sous le titre « Présentation générale du complexe FERTIAL ».

Le deuxième chapitre intitulé « Généralité sur l'ammoniac » .

Le troisième chapitre intitulé « Réacteur catalytique de l'unité de synthèse d'ammoniac » .

Le quatrième chapitre « Calcule par simulation ».

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

**Chapitre I :**  
**Présentation générale**  
**du complexe**  
**FERTIAL**

## **I.1. Introduction :**

Le présent travail consiste d'une part, présenter le secteur d'affectation dans l'usine de FERTIAL avec sa situation géographique, suivant le procédé Kellogg dans chacune des sections de production : démontrer les objectifs et les conditions opératoires pour la réalisation de chaque opération.

## **I.2. Présentation du complexe :**

### **I.2.1. Historique :**

La réalisation du complexe industriel d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ ) et de l'urée a été confiée le 28 juillet 1966 par « SONATRACH » au groupe français «TECHNIP-ENIA» auquel la firme «CHIMICO» avait fourni les procédés. La mise en route des unités de production du complexe a eu lieu en mars 1969. Compte tenu des besoins sans cesse croissants en matière d'engrais à l'échellenationale, il était devenu nécessaire d'augmenter la production de l'ammoniac.

C'est ainsi que d'autres unités ont étaient mises en service. L'entreprise française « CREUSOT LOIRE ENTREPRISE » s'est vue confier la réalisation d'une unité d'ammoniaque selon le procédé «KELLOGG».

La société Autrichienne «VOEEST –ALPINE» a réalisé quant à elle :

- Deux unités de fabrication d'acide nitrique de 400 tonnes/jour chacune.
- Deux unités de fabrication de nitrate d'ammonium de 500 tonnes/jour chacune.
- Deux centrales de traitement d'eau de mer pour la production d'eau déminéralisée et de vapeur d'eau.

En 1984 la restructuration de l'entreprise nationale « SONATRACH » a donné naissance à 13 entreprises dont l'entreprise nationale des engrais et des produits phytosanitaires appelée communément «ASMIDAL». Cette entreprise disposait de deux complexes d'engrais situés à Annaba et Arzew et d'unités de fabrication de produits phytosanitaires réparties à travers l'Algérie. Au début de l'année 2005. «ALZOFERT» et «FERTIAL», deux sociétés publiques productrices d'engrais et filiales de «ASMIDAL» ont été fusionnées pour donner naissance à la société FERTIAL SPA. Au plus tard, le 4 août de la même année, la société a été privatisée pour le compte du groupe Espagnol VILLAR MIR<sup>1</sup> par sa filiale FERTIBERIA<sup>2</sup>.

Aujourd'hui, la prise de participation majoritaire dans Fertial par les Espagnols qui se sont engagés à investir plus de 720 millions d'euros en plus de la prise en charge d'une dette de 154 millions d'euros, les résultats sont déjà palpables sur le terrain, selon les représentants de Fertial rencontrés à l'occasion des Salons professionnels. Depuis sa prise de participation majoritaire dans Fertial, le groupe Villar Mir a fortement contribué au développement du marché national des fertilisants à travers la commercialisation des produits de Fertial (ammoniac, acide nitrique, nitrate d'ammonium), et ce, en appliquant une politique des prix des engrais attractives et compétitives.

Parmi les engagements des responsables du groupe espagnol, on note également la rénovation du potentiel de production existant pour un montant de 168 millions de dollars, la construction d'une nouvelle unité de production d'ammoniac de 3300 tonnes métriques/jour pour un montant de 460 millions de dollars. Les capacités de production pour les engrais complexes s'élèvent actuellement à 550000 TM/ans et à 825000 TM/ans pour les engrais azotés ; concernant l'ammoniac, elles sont de l'ordre de 990000 tonnes métriques/ans.

L'entreprise exporte l'ammoniac vers l'Espagne, la France, l'Italie, la Grèce, la Belgique, Cuba, la Grande-Bretagne, le Maroc et la Turquie et de manière générale, Fertial accorde aujourd'hui une grande importance au développement de l'agriculture en Algérie. [1]

### **I.2.2. Situation géographique du complexe :**

Usine FERTIAL est situé au bord de la mer, sur la plateforme industrielle d'Arzew à 40Km à l'ouest d'Oran, 3Km à l'est d'Arzew et 4Km à l'ouest de Bethioua. **(Voir figure. I. 1)**

Il occupe une superficie de 110 hectares répartis comme suit :

- 90 hectares correspondant aux installations construites entre 1970 et 1973.
- 20 hectares correspondant aux installations construites en 1984. Ces installations se situent à proximité port d'Arzew permettant ainsi les enlèvements, par bateau, des produits finis. [1]

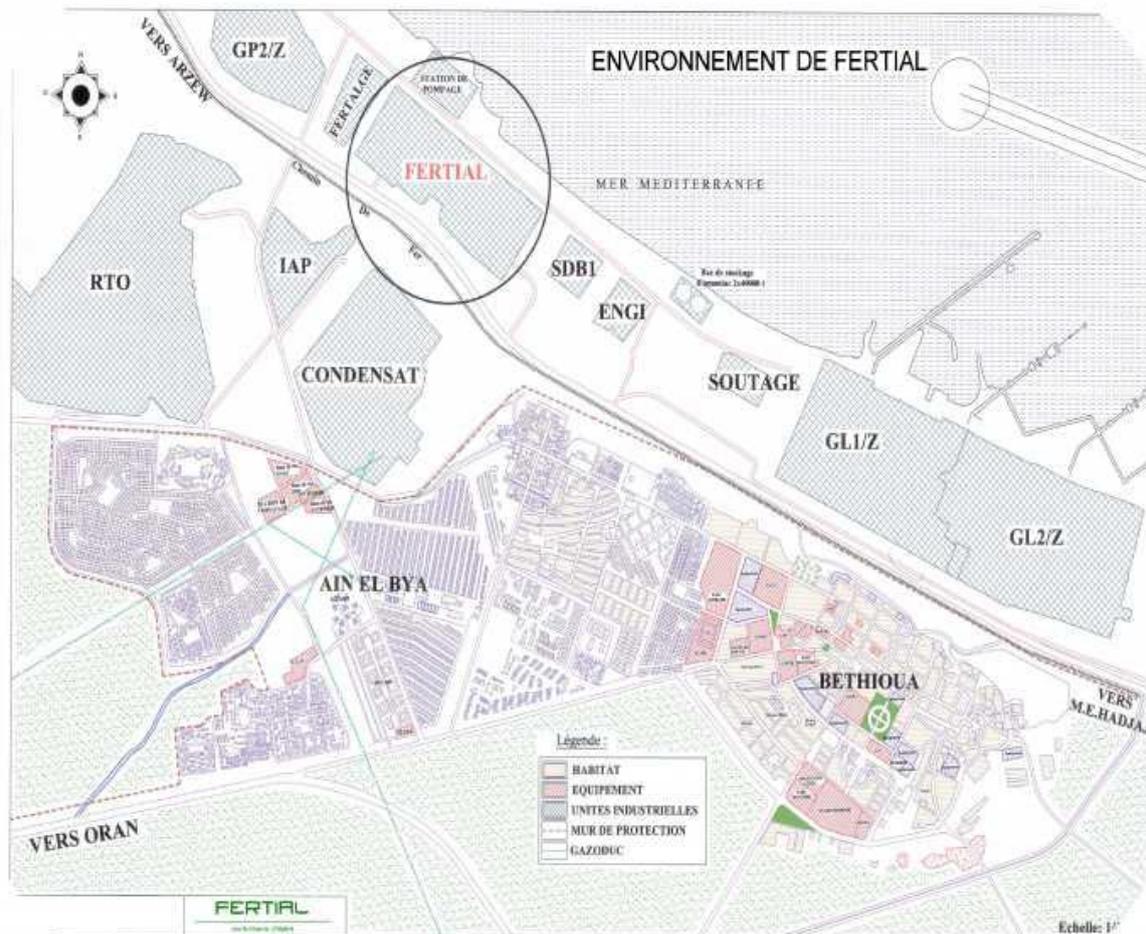


Figure. I. 1: Localisation du complexe.

### I.2.3. Organisation du complexe d'ammoniac de FERTIAL :

Le complexe a une organisation faite de façon à avoir une coordination complète entre les différentes structures de l'usine afin de permettre une exploitation optimale de ses ressources disponibles. (Figure. I. 2). [2]

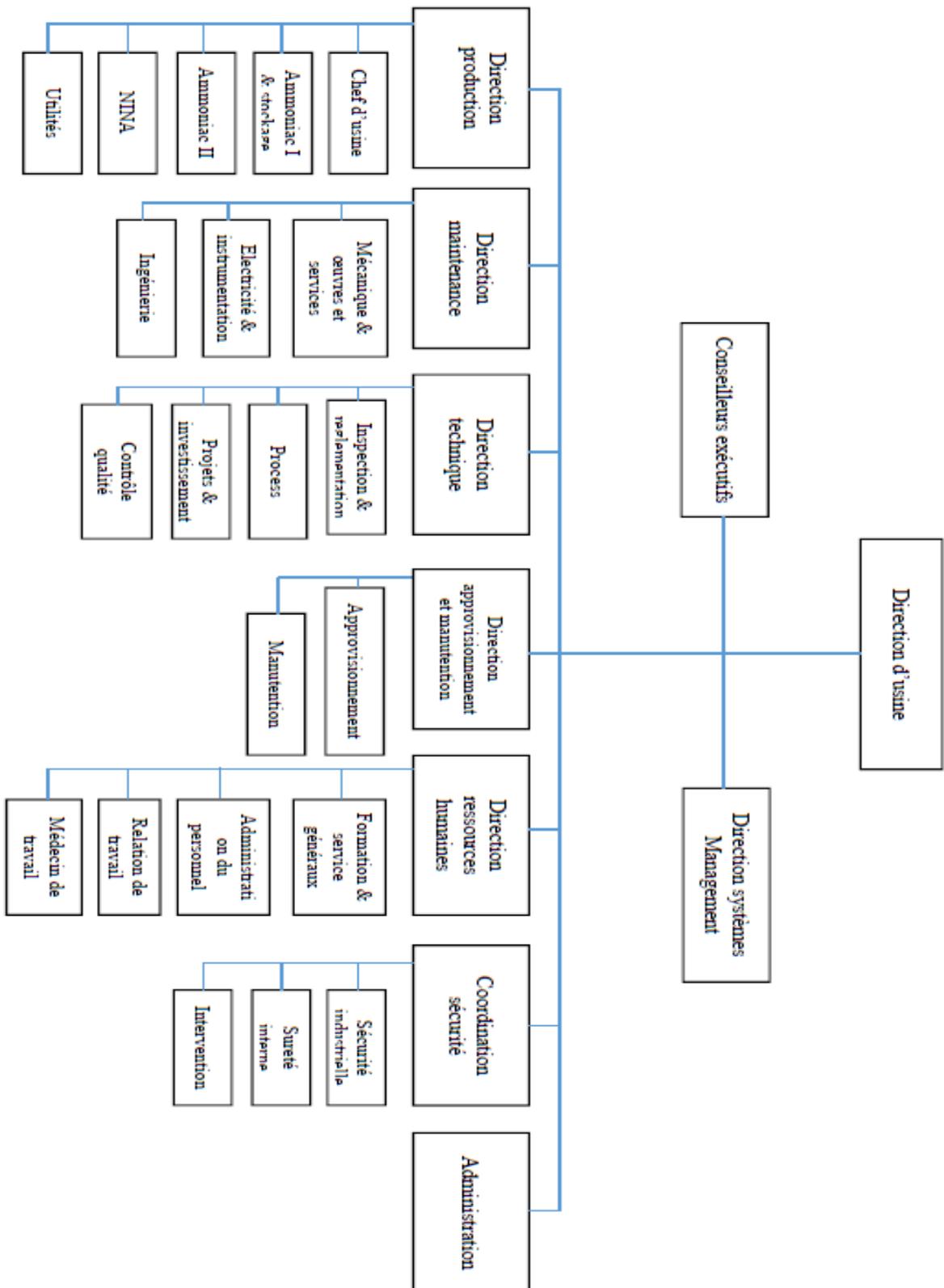


Figure. I. 2: L'usine FERTIAL Arzew.

### **I.3. Les différentes composantes du complexe : [3]**

Le complexe FERTIAL dispose de plusieurs unités de production.

#### **I.3.1. Les unités de production :**

##### **I.3.1.1. Unité de l'eau :**

L'eau est un agent très important au complexe FERTIAL. Elle peut être utilisée comme agent chimique pour la fabrication des acides de l'engrais, solvant des différentes matières, agent de refroidissement et agent de chauffe. Le complexe est installé au bord de la mer afin d'utiliser cette eau après traitement. Les impuretés et les sels dissous provoquent le bouchage des appareils. Les gaz provoquent la corrosion. Ces matières colloïdales empêchent l'électrolyse. Pour éviter ces problèmes, l'eau doit subir un traitement préalable qui consiste en : la distillation, la déminéralisation, le dégazage et la production de la vapeur et de l'énergie électrique.

##### **I.3.1.2. Unité de pomperie :**

Elle se situe au bord de la mer. Elle permet d'expédition de l'eau de mer vers les unités de production pour le refroidissement et vers la section de production d'eau distillée. Elle comprend un bassin, des canalisations et des pompes. Il y a injection de chlore qui se fait en trois niveaux : au niveau de la canalisation, à l'entrée du bassin et au sein du bassin. Cette injection consiste à éliminer les algues et les microorganismes.

Cette eau subit également une filtration en trois niveaux :

- Entrée du bassin : décantation.
- Au niveau du bassin : élimination des grandes particules.
- Dans les tamiseurs rotatifs : (élimination des moules), l'eau filtrée passe dans un bassin d'aspiration où elle subit une chloration puis est refoulée vers les unités à l'aide de six pompes.

##### **I.3.1.3. Unité d'ammoniac :**

FERTIAL produit 1000 T/J d'ammoniac liquide en utilisant les matières premières suivantes: le gaz naturel (GN), la vapeur d'eau et l'air.

FERTIAL dispose de deux unités :

- Unité à procédé « CHIMICO » NH<sub>3</sub> I.
- Unité à procédé « KELLOGG » NH<sub>3</sub> II.

**I.3.1.4. Unité d'acide nitrique :**

FERTIAL possède une importante unité de production d'acide nitrique avec une capacité de production annuelle de 240000 tonnes. L'acide nitrique est produit à partir de l'air atmosphérique et l'ammoniac en présence d'un catalyseur qui est le platine rhodien.

Cette opération s'effectue par 4 étapes :

- Compression de l'air atmosphérique.
- Evaporation.
- Absorption du dioxyde d'azote.
- Combustion des gaz d'échappement.

**I.3.1.5. Unité du nitrate d'ammonium :**

Le nitrate d'ammonium est produit sous forme de granulé à 34.5% d'azote à usage hospitalier et pour la fabrication des explosifs, avec une capacité de production annuelle de 250000 tonnes. La vapeur d'ammoniac surchauffée et l'acide nitrique en solution aqueuse réagissent dans le neutraliseur pour donner du nitrate d'ammonium selon la réaction :



La chaleur de réaction provoque l'évaporation d'une quantité d'eau pour atteindre une concentration de nitrate de 87%. Les dernières traces d'eau sont éliminées dans les hydrateurs. Le nitrate concentré s'écoule dans le réservoir de tête d'où il est envoyé vers le pulvérisateur de granulation. Les gouttes se solidifient en tombant à travers la tour et se transforment en granulés. Ces derniers sont recueillis, en bas de la tour, et transportés par un convoyeur au refroidisseur. Les granulés sont ensuite enrobés et envoyés à l'ensachage.

**I.3.1.6. Laboratoire :**

Ce laboratoire permet de contrôler la conformité des différents produits semis finis et produits finis par rapport aux normes exigées par l'entreprise. Il permet également de vérifier la composition du gaz dans différents points du processus afin de détecter toute anomalie liée aux procédés de séparations et de purifications.

Les analyses du gaz de procédé sont effectuées à l'aide d'un chromatographe à phase gazeuse (CPG) afin de déterminer sa composition. Les résultats sont transmis directement par mail à la

salle de contrôle pour apporter les corrections nécessaires.

### **I.3.2. Les utilités :**

Les utilités ont pour rôle de fournir aux unités de production les fluides nécessaires à leur fonctionnement qui sont :

- Eau de mer : obtenue à la section pomperie eau de mer.
- Eau distillée : obtenue à la section dessalement eau de mer.
- Eau déminéralisée : obtenue à la section déminéralisation.
- Eau de chaudière : obtenue à la section dégazage thermique.
- Vapeur : obtenue à la section chaudière.
- Energie électrique : obtenue à la section turbo alternateur.
- Air pneumatique : obtenue à la section air comprimé.

### **I.3.3. Section distillation :**

Elle se compose de quatre blocs de distillation. L'eau de mer venant de la section pomperie pénètre dans les blocs où se passe une distillation sous vide dont le but est de permettre à l'eau d'atteindre un point d'ébullition inférieure à 100°C, et d'éviter la précipitation des sulfates (120°C).

### **I.3.4. Section déminéralisation :**

L'eau distillée contient toujours des traces de matières minérales et organiques qu'on doit éliminer dans cette section afin d'obtenir une eau d'une grande pureté.

Ceci s'effectue à l'aide de trois ballons à résines dont le rôle est de retenir toutes les impuretés contenues dans l'eau.

### **I.3.5. Dégazage :**

L'eau débarrassée de ses sels, elle contient des gaz dissout tel que O<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub>. L'élimination de l'O<sub>2</sub> s'applique essentiellement aux eaux distillées à l'alimentation des chaudières pour éviter la corrosion. On porte à ébullition généralement par injection de vapeur le dégazage peut se faire sous vide, à la pression atmosphérique ou sous pression.

### **I.3.6. Section chaudière :**

Les chaudières au nombre de quatre sont en mesure d'assurer une production 40T/h de vapeur

à une pression de 40bars. Cette vapeur est nécessaire à la mise en marche des turbines entraînant les machines tournantes et processus.

### **I.3.7. Section air comprimé :**

L'air comprimé aux fonctionnements des différents appareils pneumatique est produit par trois compresseurs volumétriques.

Cet air est ensuite déshydraté, déshuilé puis envoyé vers les unités.

### **I.3.8. Section gaz inerte :**

Le gaz est obtenu par décarbonatation et dessiccation des fumées obtenues par combustion du gaz naturel. Ce gaz inerte est nécessaire au soufflage des conduites. Il est employé pour éviter l'oxydation du catalyseur et des appareils à l'arrêt.

### **I.3.9. Section électricité :**

Le grand turbo alternateur GTA de 15 MW produit l'énergie électrique nécessaire aux besoins de sécurité lors des coupures de courant venant du réseau SONELGAZ.

## **I.4. Procédé de production de l'ammoniac : [4]**

La production de l'ammoniac se fait essentiellement par synthèse directe à partir de dihydrogène et diazote, elle s'accomplit à haute pression selon la méthode de reforming KELLOGG au niveau de la plateforme II et dans l'ordre suivant :

1. Désulfuration du gaz naturel.
2. Reforming primaire, reforming secondaire.
3. Conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.
4. Décarbonatation.
5. Synthèse et réfrigération.
6. Stockage.

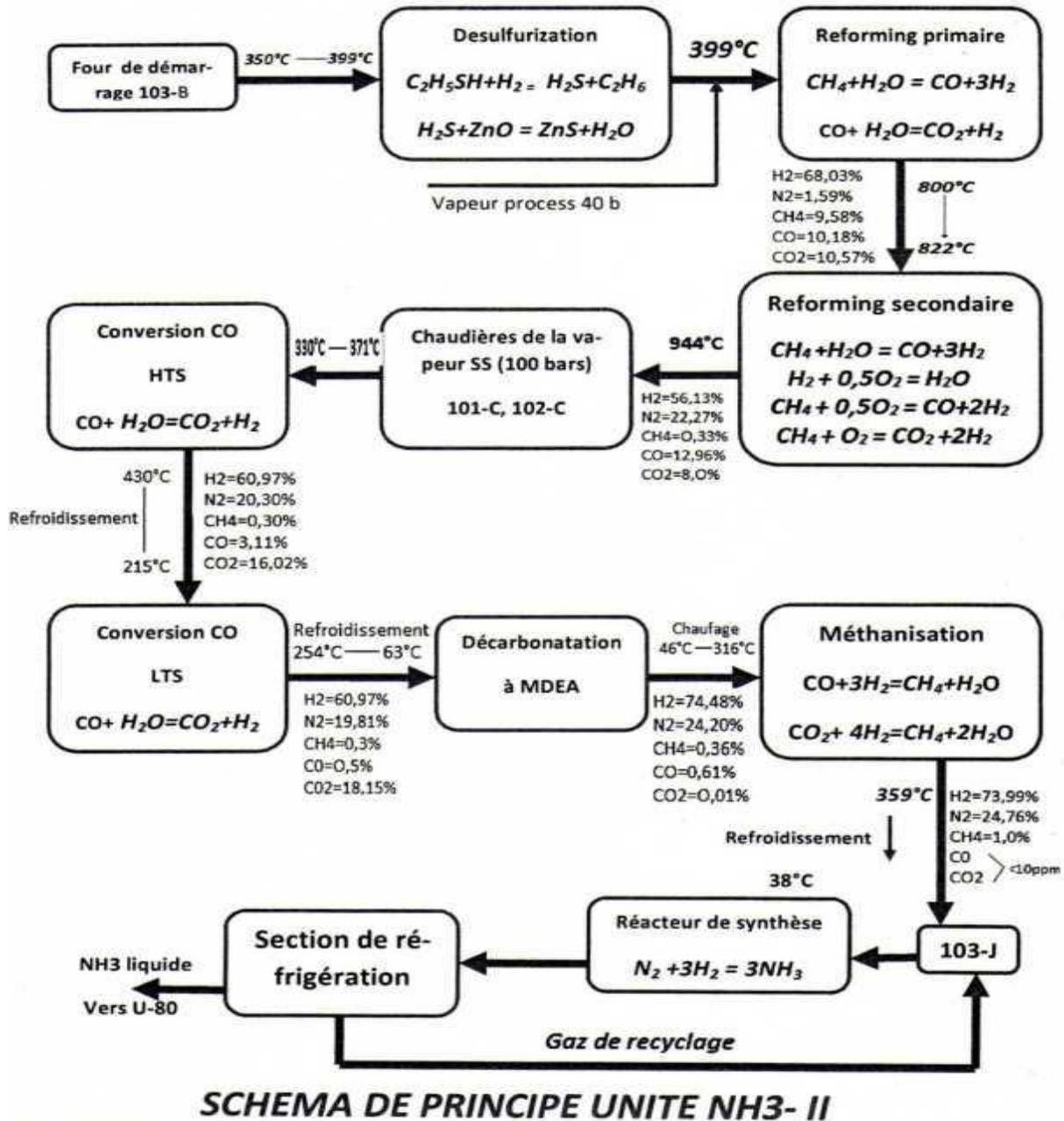


Figure. I. 3 : Schéma de principe unité NH3-2.

**I.4.1. Désulfuration du gaz naturel :**

Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac peut contenir des composés de soufre est qui agissent comme polluant pour le nickel et le cuivre (métaux lesquels se basent les catalyseurs). La désulfuration sert à éliminer ce poison pour les catalyseurs en utilisant l'hydrogène qui va se combiner avec le gaz naturel qui est comprimé à une pression de 40 bars

et chauffé à une température de 400°C selon deux parties :

- Le soufre organique est converti en H<sub>2</sub>S sur un lit catalytique de cobalt à la partie supérieure selon la réaction suivante :



- Le sulfure d'hydrogène est absorbé sur un lit catalytique d'oxyde de zinc dans la partie inférieure du réacteur de désulfuration :



## **I.4.2. Reforming du gaz naturel :**

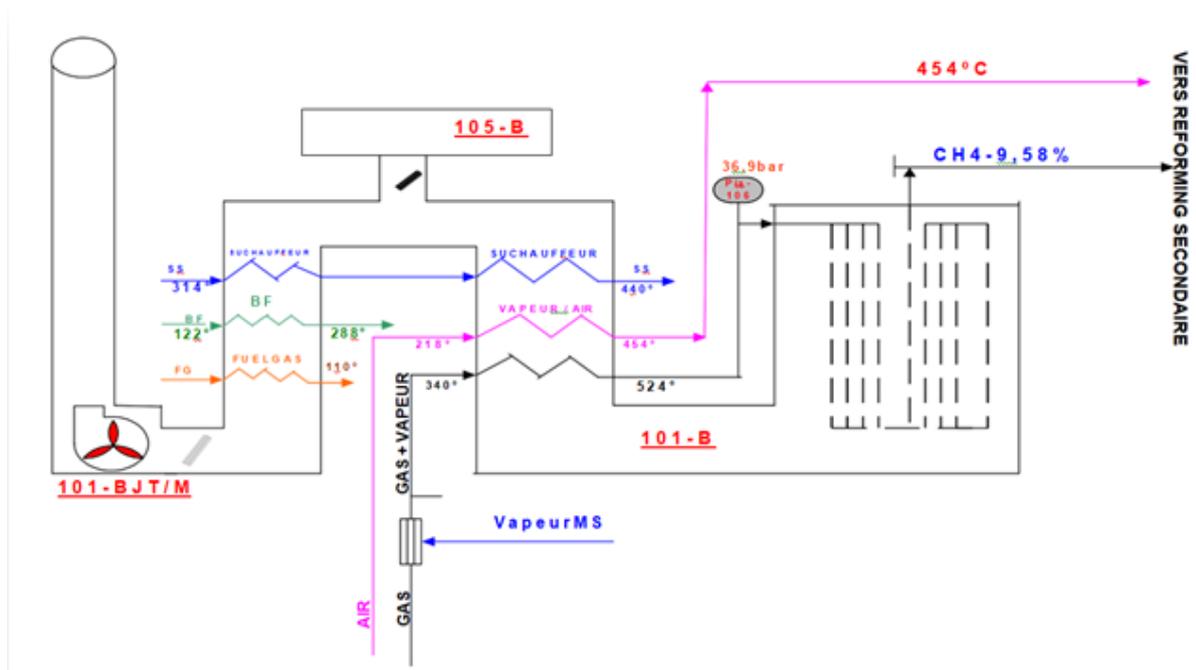
### **I.4.2.1. Reforming primaire:**

Le mélange vapeur d'eau + gaz naturel (gaz désulfuré qui contient moins de 0,25 ppm de soufre) est préchauffé dans la section de conversion du four de reforming où il passe par les 378 tubes remplis de catalyseur à base de Nickel et sort à une température de 820°C et à une pression de 32 bars selon la réaction suivante :



Le gaz reformé présente une teneur en hydrogène de 68,03% et 9,58% de méthane sur la base d'un gaz sec, le reste étant constitué de la vapeur d'eau, de CO, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> :

Il ya 378 tubes verticaux dans ce four, disposés en 9 rangées de 42 tubes chacune.



**Figure. I. 4 : Reforming primaire.**

Le four est chauffé par 10 rangées de 20 brûleurs à gaz fixés au toit et qui chauffent vers le bas. Les gaz reformés venant de chaque faisceau de tubes catalytiques passent dans une colonne montante, hors de la section rayonnement du four de reforming jusqu'à un collecteur externe refroidi à l'eau à partir duquel les gaz sont transférés pour la suite du processus. Les gaz de carneau sortent par le plancher de la section de rayonnement du four, passent par des tunnels en briques, et circulent vers la section convection. Ces tunnels sont en « U » renversé, placés à l'arrière du four, et en deux sections.

A ce point, des gaz, de la vapeur et de l'eau de chaudière sont chauffés alors que les gaz de carneau sont refroidis, 18 brûleurs de surchauffeur sont prévus dans la section convection pour renforcer la régulation de la température de vapeur surchauffée.

Les gaz de carneau de la chaudière auxiliaire passent également par cette section. Dix brûleurs tunnels horizontaux sont également prévus dans les tunnels à gaz de carneau, dans le plancher du foyer de la section rayonnement pour augmenter la température des gaz de carneau qui entrent dans la section convection.

Les gaz de carneau passent en totalité par un ventilateur aspirant et une cheminée en acier.

#### **I.4.2.2. Reforming secondaire :**

Le reforming secondaire est un récipient à revêtement réfractaire rempli de catalyseur

métallique à base du nickel. La réaction qui se produit dans le reforming primaire est contrôlée pour obtenir une teneur entre 9 % et 10 % de méthane dans le gaz reformé. L'air comprimé dans le compresseur d'air et la vapeur déjà préchauffée dans la zone de convection du reforming primaire sont introduits dans le gaz de process et le mélange est brûlé dans l'injecteur du brûleur.

Le reforming secondaire aura lieu dans le réacteur 103-D. Il réduit la teneur en méthane à 0,33% suivant les réactions ci-dessous :

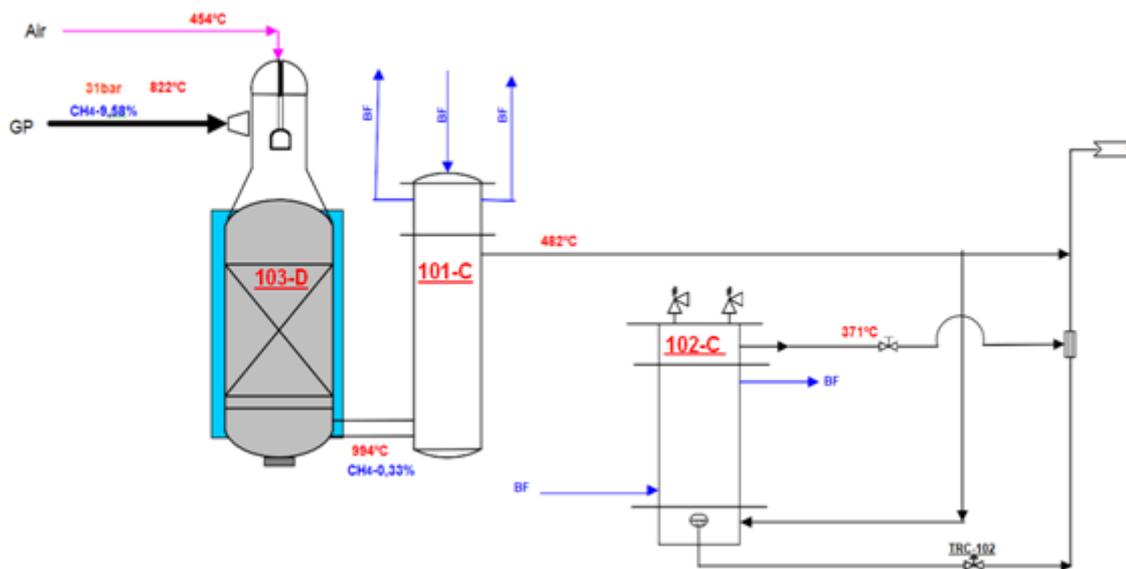


Figure. I. 5 : Reforming secondaire.

#### I.4.3. Conversion du monoxyde de carbone :

Cette phase permet la conversion de la plus grande quantité de l'oxyde de carbone de teneur 13% contenu dans le gaz en dioxyde de carbone de teneur 8%, cette réaction est exothermique c'est pourquoi la température du gaz à la sortie est supérieure que celle de l'entrée. Pour des raisons d'équilibre chimique, la réaction de conversion est effectuée en deux étapes :

### I.4.3.1. Convertisseur à haute température (HTS) :

Le gaz quittant le reforming secondaire à une température de 994°C entre après refroidissement à 371°C dans un convertisseur (HTS) à 371°C, où se déroule la 1<sup>ère</sup> étape de conversion du CO qui sera réduite à 3,1% selon cette réaction :



### I.4.3.2. Convertisseur à basse température (LTS) :

Le gaz sortant du HTS et ensuite refroidi par échange de chaleur avant l'entrée dans le convertisseur de shift basse température. Le gaz refroidi (213°C) descend et passe à travers un lit de catalyseur à l'oxyde de zinc qui forme une protection contre l'empoisonnement par le soufre du deuxième lit formé de catalyseur de shift à basse température au cuivre. A ce stade, la teneur du gaz en oxyde de carbone (CO) est réduite à 0,5 %.

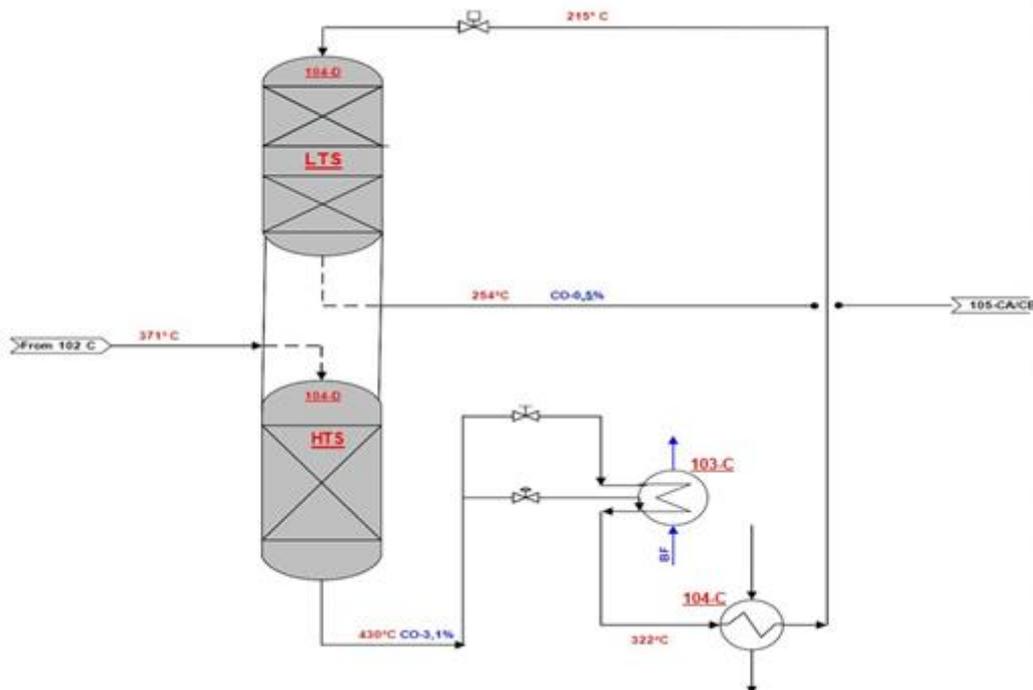


Figure. I. 6: Conversion du monoxyde de carbone(HTS et LTS).

### I.4.4. La décarbonatation du gaz reformé :

Le gaz processé qui sort de la conversion passe vers la section de décarbonatation dans une colonne d'absorption 101E, où il est nécessaire d'éliminer le CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse appelée l'aMDEA « solution riche en CO<sub>2</sub> », en réduisant sa teneur à des valeurs inférieures à

500 ppm tandis que la vapeur d'eau est éliminée par condensation et séparation. Une partie du CO<sub>2</sub> éliminée du gaz est récupérée pour l'exporter à des unités avoisinantes pour la production du méthanol.

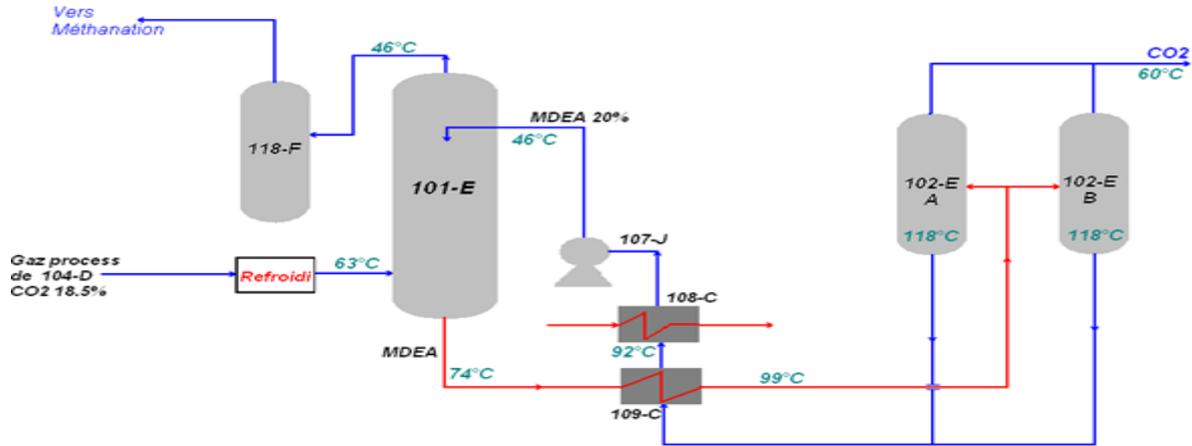
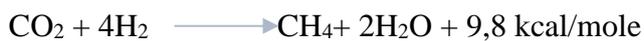
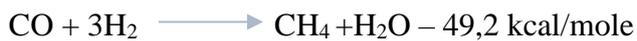


Figure. I. 7: La décarbonation du gaz reformé.

#### I.4.5. La méthanisations :

La teneur en (CO+CO<sub>2</sub>) dans le gaz obtenu après la conversion à basse température et l'élimination de CO<sub>2</sub> ne satisfait pas les exigences techniques requises pour le catalyseur de synthèse d'ammoniac. À la sortie de la station d'élimination de CO<sub>2</sub>, le gaz contient moins de 500 ppm de CO<sub>2</sub> et pas plus de 0.7 % de CO, lesquels sont éliminés au moyen d'hydrogénation en méthane. Les réactions sont exothermiques et développés comme suite :



Le catalyseur est composé d'oxyde de nickel. La température de service de ce réacteur est de (260 - 360° C).

Le gaz de processus de la section d'élimination de CO<sub>2</sub> a une température de 70-80° C, et comme l'hydrogénation et la conversion en méthane du CO et du CO<sub>2</sub> contenu dans le gaz, s'effectue seulement à des températures supérieures à 260°C dans le réacteur de méthanisation, le gaz passe par l'échangeur 136-C (inter étage 103J) puis par le 104-C, le contrôle de la température à environ (260 à 360°c) à l'entrée du méthanateur se fait par la TRCa-104, le gaz de procédé entre par le haut du méthanateur et traverse le lit catalytique à base de nickel où tous oxydes carboniques se transforme en méthane et eau.

Le gaz qui sort du méthaniseur est alors progressivement refroidi par l'eau d'alimentation de chaudière dans 114-C, par l'eau déminéralisée dans 115-C et enfin par l'eau de refroidissement de

2003F dans 142-C, pour entrer dans le ballon séparateur 104F à l'aspiration du compresseur de synthèse, à environ une température de (35°C, 50°C). La teneur en (CO+CO<sub>2</sub>) dans le gaz de sortie du méthaniseur est analysée par le laboratoire, étant les valeurs normales inférieure à 15 ppm.

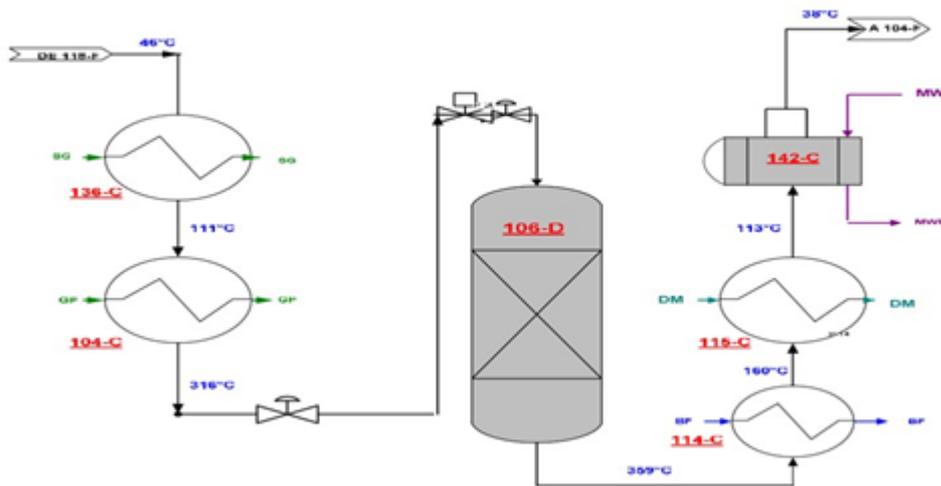


Figure. I. 8: La méthanisations.

#### I.4.6.Synthèse d'ammoniac :

Le mélange constitué de l'hydrogène et de l'azote qui se combine à haute pression est envoyé à la synthèse qui se fait sur quatre lits de catalyseurs avec refroidissement intermédiaire. Les effluents sont refroidis puis condensés dans un condenseur à eau pour produire de l'ammoniac suivant cette réaction :



Le catalyseur utilisé dans la synthèse est à base de fer (Fe).

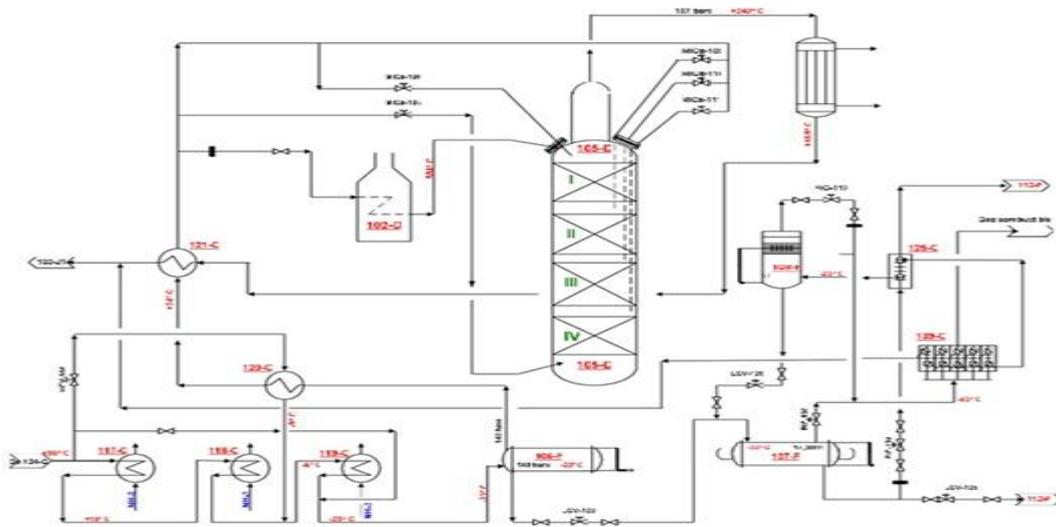


Figure. I. 9: Synthèse d'ammoniac.

#### I.4.7. Réfrigération :

L'ammoniac est refroidi et liquéfié par compresseur et échange de chaleur avec de l'eau de mer. Une partie est envoyée vers le stockage et l'autre vers les installations de fabrication d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium.

L'ammoniac ainsi produit venant de la section de réfrigération est détendue. Les gaz inertes sont éliminés puis envoyés au four du reforming où ils sont utilisés comme combustible.

L'ammoniac est extrait par détentes successives dans les ballons flash et l'ammoniac récupéré est dirigé vers le back de stockage.

#### I.4.8. Stockage et distribution du produit :

Le produit est transféré au réservoir de stockage à  $-33^{\circ}\text{C}$  par des pompes d'ammoniac et refoulé dans un réservoir de stockage 2101-F dans une aire à murde rétention en terre, à l'écart de l'unité. Ce réservoir de 40 mètres de diamètre et 23,50 mètres de hauteur est à une seule paroi et à toit bombé, sa contenance est de 20000 tonnes.

Il est garni extérieurement d'une isolation thermique et un serpentin de chauffage pour le maintien de la température de fondation à  $+40^{\circ}\text{C}$ . Deux compresseurs inters cons à entrainement par moteur sont prévus, chacun est capable de la production nominale de l'unité à 100%. Chaque compresseur est l'uni d'une régulation automatique du régime pour une plage de 10 à 100% de production. Ce régulateur est actionné par signal du transmetteur de pression du réservoir de 50 à 20 mm de colonne d'eau.

**I.5. Distribution du produit :****I.5.1. Ammoniac à température ambiante :**

L'ammoniac liquéfié sortant des pompes de l'unité peut être réchauffée à 10°C et fournie directement à cette température aux unités consommatrices ou à des réservoirs sphéroïdes existants.

**I.5.2. Ammoniac réfrigéré :**

L'ammoniac réfrigéré à -33°C, prise par les pompes de l'unité est mise en stock dans le réservoir frigorifique (2101-F). À partir de ce réservoir, l'ammoniac peut être transféré aux réservoirs de stockage situé au port d'Arzew ou à d'autre unité consommatrices par les pompes de transfert d'ammoniac. Au besoin, l'ammoniac peut être renvoyée du réservoir de stockage du port d'Arzew au réservoir 2101-F par une pompe installée dans le port.

**I.5.3. Spécifications du produit :**

Le produit obtenu a les spécifications suivantes :

- $\text{NH}_3 = 99,5\%$  minimum.
- $\text{H}_2\text{O} = 0,5 \%$  minimum.
- Huile = 10 ppm maximum.

**Chapitre II :**  
**Généralité sur**  
**l'ammoniac**

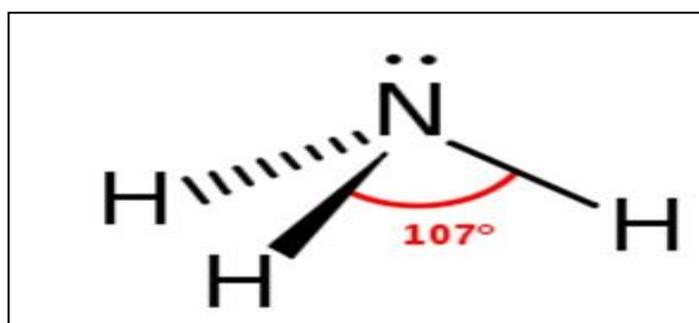
## II.1. Introduction :

Nous allons profiter de ce chapitre pour mener une étude complète sur l'ammoniac, en commençant par la forme moléculaire de l'ammoniac et en détaillant ses propriétés chimiques et physiques, ainsi que les conditions de sa synthèse, ainsi que l'importance du produit sur le marché mondial, en plus de l'impact environnemental et du traitement des rendements négatifs grâce à un changement de méthode de production pour garantir un avenir vert, sain et une meilleure exploitation.

## II.2. Définition et structure d'ammoniac :

L'ammoniac est un composé chimique, de formule  $\text{NH}_3$  (l'hydrogène provient du gaz naturel et l'azote provient de l'air). Il est une molécule pyramidale à base trigonale : l'atome d'azote (N) est au sommet et les trois atomes d'hydrogène (H) occupent les trois coins (sommets) de la base triangulaire équilatérale, **Figure. II. 1.** [5]

L'azote et les trois atomes d'hydrogène réagissent sur le catalyseur de fer à une température élevée de 400 à 500°C (à l'origine jusqu'à 600°C) et à des pressions supérieures à 100 bars, avec recyclage de de la partie non convertie du gaz de synthèse et séparation de l'ammoniac. [6]



**Figure. II. 1: Structure d'ammoniac.**

## II.3. Caractéristiques de l'ammoniac :

Dans des conditions normales de température et de pression (25°C et 101.3 Kpa (1 atm)), l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Il est incolore, plus léger que l'air (densité de 0.77 g/l contre 1.29 g/l pour l'air) et toxique avec une forte odeur piquante. Il se liquéfie facilement. Dans sa forme pure, ce composé chimique est connu sous le nom d'ammoniac anhydre.

## II.4. Propriétés chimiques et physique : [7]

### Propriétés chimiques :

A la température ordinaire, le gaz ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450-500°C ; en présence de certains métaux comme

le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès la température de 300°C et elle est presque complète vers 500-600°C.

Le gaz ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau .



**Tableaux .II. 1: Propriété physique.**

<b>Masse molaire</b>	<b>17.0312 g/mol</b>
<b>Géométrie de la molécule</b>	<b>Distance interatomique : N-H : 101.5 pm  Angle HNH : 106.6°</b>
<b>Volume moléculaire à 0 °C, 101.3 kpa</b>	<b>22.08 l/mol</b>
<b>Constante des gaz K</b>	<b>0.48818 kpa m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> k<sup>-1</sup></b>
<b>Densité du liquide à 0 °C, 101.3 kpa</b>	<b>0.6386 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Densité du gaz à 0 °C, 101.3 kpa</b>	<b>0.7714 g/l</b>
<b>Pression critique</b>	<b>11.28 mpa</b>
<b>Température critique</b>	<b>132.4 °C</b>
<b>Densité critique</b>	<b>0.235 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Volume critique</b>	<b>4.225 cm<sup>3</sup>/g</b>
<b>Compressibilité critique</b>	<b>0.242</b>
<b>Conductivité thermique critique</b>	<b>0.522 kj k<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup></b>
<b>Viscosité critique</b>	<b>23.90 x 10<sup>-1</sup> mpa. S</b>

<b>Point de fusion (point triple)</b>	<b>-77.71 °C</b>
<b>Chaleur de fusion (à 101,3 kpa)</b>	<b>332.3 kJ/kg</b>
<b>Pression de vapeur (point triple)</b>	<b>6.077 kpa</b>
<b>Point d'ébullition (à 101,3 kpa)</b>	<b>-33.43 °C</b>
<b>Chaleur de vaporisation (à 101,3 kpa)</b>	<b>1370 kJ/kg</b>
<b>Enthalpie standard de formation à 25 °C</b>	<b>-16.22 kJ/mol</b>
<b>Entropie standard à 25 °C, 101.3 kpa</b>	<b>192.731 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></b>
<b>Enthalpie libre de formation Gaz à 25 °C, 101.3 kpa</b>	<b>-16.391 kJ/mol</b>
<b>Pouvoir calorifique brut, PCS</b>	<b>2.543 KJ/g</b>
<b>Conductivité électrique à -35 °C, très pure</b>	<b>1x 10<sup>-11</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup></b>

### II.5. Le processus de Haber : [8]

Le mélange purifié d'hydrogène et d'azote est comprimé à une pression de 150 à 350 bars, mélangé avec du recyclage et alimenté dans un réacteur tubulaire ou multi-lit. La réaction se déroule à une température de 450 à 600°C sur un catalyseur (fer). Il s'agit d'une réaction exothermique. L'ammoniac est condensé par réfrigération et les gaz non réagis sont comprimés et recyclés. Dans ce processus, une conversion de 8 à 30 % est obtenue, qui est éliminée par condensation.



Conditions : 150-350 bars      450-600°C

Catalyseur : Fer (Fe).

## II.6. Le processus de synthèse de l'ammoniac : [9]

Le processus de synthèse de l'ammoniac a lieu dans le convertisseur de synthèse :

- La réaction est réversible et seule une partie de l'hydrogène et de l'azote est convertie en ammoniac. Lors que le gaz traverse le lit catalytique. Haute pression et basse Température favorisent une concentration élevée d'ammoniac à l'équilibre. Étant donné que le taux de réaction est fortement augmenté par une température élevée, le choix de la température, doit être basé sur un compromis entre la conversion d'équilibre théâtrale et l'approche de l'équilibre.
- La réaction étant exothermique, une augmentation de la température abaisse le % d'équilibre de l'ammoniac et accélère en même temps la réaction. Si la réaction est proche de l'équilibre, une augmentation de la température entraînera une diminution de la conversion et vice versa.
- La synthèse de l'ammoniac implique une diminution du volume, l'augmentation de la pression favorise l'équilibre de la réaction. Dans le même temps, la vitesse de réaction est également accélérée par l'augmentation de pression. Une pression plus élevée favorise donc la conversion.

## II.7. Les facteurs qui affectent la réaction de synthèse de l'ammoniac : [9]

### II.7.1. La réaction optimale de synthèse de l'ammoniac :

Les conditions optimales de la réaction de synthèse de l'ammoniac sont un compromis entre le rendement en ammoniac par passage, la vitesse de réaction et la consommation d'énergie.

### II.7.2. Pression :

L'augmentation de la pression déplace l'équilibre de la réaction vers la droite, ce qui augmente le rendement en ammoniac par passage.

Une diminution de la pression déplace l'équilibre de la réaction vers la gauche ce qui diminue le rendement en ammoniac par passage.

L'augmentation de la pression a l'inconvénient d'augmenter la puissance requise pour le compresseur de gaz de synthèse.

**II.7.3. Température :**

L'augmentation de la température déplace l'équilibre de la réaction vers la gauche, ce qui réduit le rendement en ammoniac par passage.

Une température plus élevée réduit également la durée de vie du catalyseur (frittage du catalyseur).

La diminution de la température déplace l'équilibre de la réaction vers la droite ce qui augmente le rendement en ammoniac par passage.

Une température trop basse réduit la vitesse de réaction.

En raison de ces effets concurrents de la température sur la réaction de synthèse de l'ammoniac, le convertisseur d'ammoniac est conçu pour avoir plusieurs lits de lits catalytiques multiples avec refroidissement entre chaque lit catalytique.

**II.7.4. Débit du gaz d'alimentation du convertisseur (vitesse de l'espace du lit catalytique) :**

L'augmentation du débit du gaz d'alimentation du convertisseur diminue le temps de séjour du gaz de traitement dans chaque lit catalytique, ce qui réduit le rendement en ammoniac par passage.

Cependant, l'augmentation du débit du gaz d'alimentation sur une période de temps fixe se traduit par une augmentation du nombre de passages du gaz de traitement dans le convertisseur, ce qui compense l'effet d'un temps de séjour plus court et se traduit donc par une augmentation globale de la production d'ammoniac.

**II.7.5. Teneur en inertes du gaz d'entrée du convertisseur ( $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ ) :**

Une concentration élevée d'inertes réduit la pression partielle de  $\text{H}_2$  &  $\text{N}_2$  dans le gaz d'alimentation du convertisseur, déplaçant ainsi l'équilibre de la réaction vers la gauche, ce qui réduit le rendement en ammoniac par passage.

Concentration élevée d'inertes, ce qui a pour effet de provoquer une augmentation de la pression boucle de synthèse.

L'augmentation de la pression de la boucle de synthèse causée par une concentration élevée d'inertes entraîne de la demande de puissance du compresseur de gaz de synthèse.

La teneur en inertes du gaz d'alimentation du convertisseur est ajustée En purgeant une partie du gaz recerclant dans la boucle de synthèse.

### II.7.6. Teneur en ammoniac du gaz d'entrée du convertisseur :

Une concentration élevée d'ammoniac réduit la pression partielle de  $H_2$  et de  $N_2$  dans le gaz d'alimentation du convertisseur. Ce qui modifie l'équilibre de la réaction vers la gauche, ce qui réduit le rendement en ammoniac par passage.

### II.8. Bases thermodynamiques : [10]

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 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 (**Tableaux.II.2**). Ces calculs sont effectués par des programmes d'ordinateur, faisant souvent partie de simulateurs de schémas plus généraux.

**Tableaux.II.2: Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur.**

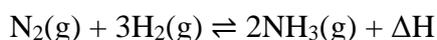
Eléments Chimique	Composition (en % molaire)
Hydrogène	65 à 70
Azote	21 à 25
Ammoniac	2 à 5
Argon	1 à 3
Méthane	5 à 10
Total	100,0

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 de notre travail.

### II.8.1. Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac :

La réaction de synthèse d'ammoniac, également connue sous le nom de réaction de Haber-Bosch, est une réaction exothermique qui produit de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène. Les propriétés thermodynamiques de cette réaction sont importantes pour comprendre les conditions optimales pour la production d'ammoniac.

La réaction de synthèse d'ammoniac est représentée par l'équation chimique suivante :



où  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie de la réaction.

Les propriétés thermodynamiques de cette réaction peuvent être décrites par les constantes d'équilibre  $K_p$  et  $K_c$ , ainsi que par la variation d'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et la variation d'entropie standard  $\Delta S^\circ$ .

La constante d'équilibre  $K_p$  est définie comme le rapport des pressions partielles des produits sur les pressions partielles des réactifs, à l'équilibre. La constante d'équilibre  $K_c$  est définie de manière similaire, mais en utilisant les concentrations molaires des espèces chimiques plutôt que les pressions partielles.

Pour la réaction de synthèse d'ammoniac, les constantes d'équilibre sont les suivantes :

$$K_p = (\text{P}_{\text{NH}_3})^2 / (\text{P}_{\text{N}_2})(\text{P}_{\text{H}_2})^3$$

$$K_c = ([\text{NH}_3])^2 / [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$$

La variation d'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  pour cette réaction est  $-92,4 \text{ kJ/mol}$ , ce qui indique que la réaction est exothermique. La variation d'entropie standard  $\Delta S^\circ$  est de  $192,45 \text{ J/(mol.K)}$ , ce qui indique que la réaction augmente le désordre du système.

### II.9. Cinétique de la réaction chimique : [10]

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.

**II.9.1. Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhew 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. En supposant que :

$$\frac{Y_2^{3(m-1)}}{Y_1^{2(m-1)}} = 1$$

On a :

$$R_R = K \left(\frac{P}{P_0}\right)^{M-1} \left(\frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}}\right) \left[K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 X_3 - \frac{X_1^2}{X_2^3}\right]$$

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

$$K = k_0 e^{(-E/RT)}$$

$$K = 17895 e^{(-20900/RT)} \text{ (en Kmol.m}^{-3}\text{.s}^{-1}\text{)}.$$

$K_0$  : le facteur de fréquence.

$E$  : l'énergie d'activation en présence de catalyseur à base de Fer ( $Fe_2O_4$ ) ; qui varie avec la température.

$R_r$  : vitesse de réaction (en  $Kmol.m^{-3}.s^{-1}$ ).

$M = 0,5$  : exposant constant.

$P_0$  : pression de référence : 0,1013 mpa.

$P$  : pression totale (en mpa).

$X_1$  : fraction molaire en  $NH_3$ .

$X_2$  : fraction molaire en  $H_2$ .

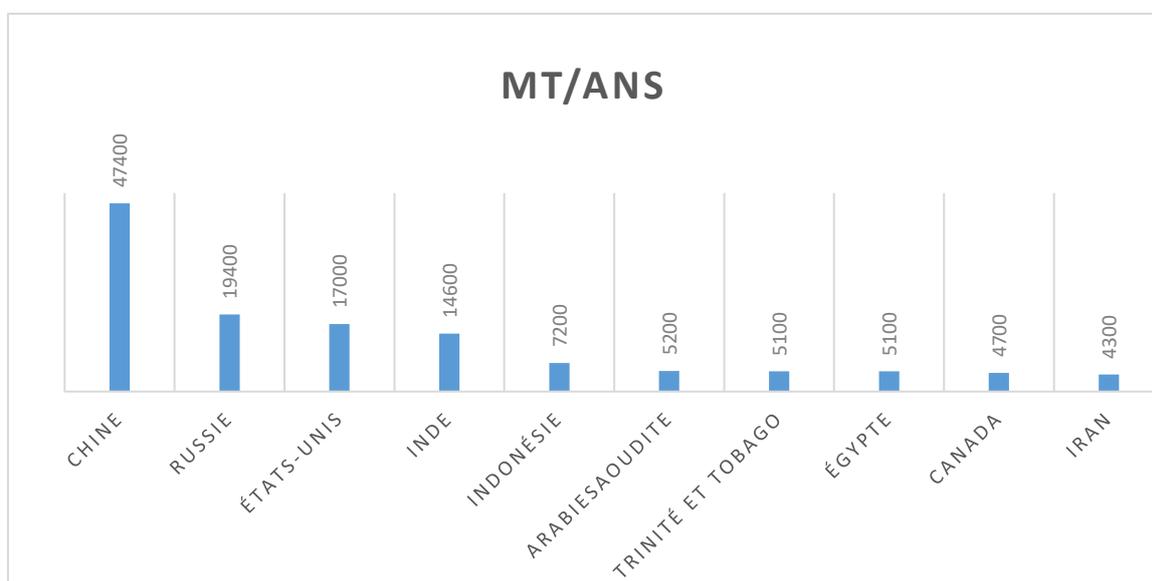
$X_3$  : fraction molaire en  $N_2$ .

## II.10. Production mondiale :

En 2021, la production de l'union européenne est de 13714 millions tonne de  $\text{NH}_3$ . Et les capacités mondiales de production sont de 236,4 millions de tonne/ans d'ammoniac avec 467 usines.

La Chine, en 2012, compte 394 usines de production d'ammoniac.

Aux États-Unis, en 2021, 16 sociétés exploitent 35 usines de production situées pour 60 % des capacités de production, sur un total de 17874 millions de tonne/ans, en Louisiane, Oklahoma et Texas. Les principaux producteurs sont : CF Industries Holdings avec 39,8 % des capacités de production, Nutrien avec 13,8 % des capacités de production, Koch Nitrogen avec 10,3 % des capacités de production. [11]



**Figure. II. 2: Production mondiale.**

## II.11. Utilisation : [12]

L'ammoniac est également l'un des produits chimiques industriels les plus couramment produits et est utilisé dans un ensemble diversifié de secteurs industriels (**Tableaux.II.3**). Environ 80 % de la production mondiale d'ammoniac est consommée par l'industrie des engrais : plus précisément, 48 % de l'ammoniac produit est utilisé dans la production d'urée (l'engrais azoté le plus couramment utilisé et la matière première de base pour les produits industriels tels que les plastiques, les résines et les adhésifs), 11 % sont utilisés pour la production de nitrate d'ammonium, 20 % pour la production d'autres engrais comme le sulfate

d'ammonium, phosphate d'ammonium, le phosphate diammonique et le phosphate monoammonique, et 3 % sont directement utilisés comme engrais. (Potashcorp, 2013).

**Tableaux. II. 3: Utilisations de l'ammoniac.**

L'industrie	Utilisation
<b>Engrais</b>	Production de : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Urée, <math>(\text{NH}_2)_2\text{CO}</math>.</li> <li>➤ Nitrate d'ammonium, <math>\text{NH}_2\text{NO}_3</math>.</li> <li>➤ Autres engrais ; sulfate d'ammonium, phosphate d'ammonium, phosphate diammonique, phosphate monoammonique.</li> <li>➤ Application directe.</li> </ul>
<b>Produits chimiques</b>	Synthèse de : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ L'acide nitrique, <math>\text{HNO}_3</math>, qui est utilisé dans la fabrication d'explosifs tels que le TNT (2,4,6-trinitrotoluène), la nitroglycérine qui est également utilisée comme vasodilatateur (substance qui dilate les vaisseaux sanguins) et comme agent de conservation et le PETN (nitrate de pentaérythritol).</li> <li>➤ Carbonate d'hydrogène de sodium (bicarbonate de sodium), <math>\text{NaHCO}_3</math></li> <li>➤ Carbonate de sodium, <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>.</li> <li>➤ Cyanure d'hydrogène (acide cyanhydrique), <math>\text{HCN}</math>.</li> <li>➤ Hydrazine, <math>\text{N}_2\text{H}_4</math> (utilisée dans les systèmes de propulsion des fusées).</li> </ul>
<b>Explosifs</b>	Nitrate d'ammonium, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
<b>Fibres et plastiques</b>	Nylon, $-\text{[(CH}_2)_4\text{-CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-CO]-}$ , et autres polyamides.
<b>Réfrigération</b>	Utilisée pour fabriquer de la glace, installations frigorifiques à grande échelle, unités de climatisation dans les bâtiments et les usines.
<b>Produits</b>	Utilisés dans la fabrication de médicaments tels que les sulfamides qui inhibent la croissance et la multiplication des bactéries qui ont

<b>pharmaceutiques</b>	besoin de l'acide p-amino benzoïque (PABA) pour la biosynthèse acides foliques, des antipaludéens et des vitamine comme les vitamines B nicotinamide (niacine amide) et thiamine.
<b>Pâte et papier</b>	L'hydrogène sulfite d'ammonium, $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ , permet d'utiliser certains bois durs.
<b>Mines et Métallurgie</b>	Utilisé dans la nitruration (recuit brillant) de l'acier, utilisé dans l'extraction du zinc et du nickel.
<b>Nettoyage</b>	L'ammoniac en solution est utilisé comme agent de nettoyage, par exemple dans "ammoniac trouble".

## II.12. Impact environnemental :

Les quantités d'ammoniac rejetées dans l'atmosphère en font l'un des principaux responsables de l'acidification de l'eau et des sols, ainsi qu'un facteur favorisant les pluies acides. En France et en Europe, le secteur de l'agriculture est à l'origine de 95% des émissions d'ammoniac. 80% des émissions proviennent de la volatilisation des déjections animales : Les 20 % restant sont principalement liés à la production des engrais azotés et à leur épandage, difficile à adapter aux aléas climatiques. Il s'agit du principal responsable de l'eutrophisation des milieux aquatiques. L'ammoniac est un fluide frigorigène sans effet sur le réchauffement climatique, contrairement aux fluides frigorigènes type HFC couramment utilisés dans les climatiseurs et pompes à chaleur. De même, avec un ODP<sup>1</sup> de zéro, l'ammoniac est un fluide frigorigène sans effet sur la couche d'ozone, contrairement aux fluides frigorigènes type HCFC dont le plus connu est le R22 encore courant dans les systèmes de climatisations anciens.

### II.12.1. L'émissions par CO<sub>2</sub> :

La production d'ammoniac est un processus très intensif en énergie qui consomme environ 1,8% de la production mondiale d'énergie chaque année (la réforme du méthane à la vapeur représente plus de 80 % de l'énergie requise) et produit en conséquence environ 500 millions de tonnes de dioxyde de carbone (environ 1,8 % des émissions mondiales de dioxyde de carbone). La synthèse d'ammoniac est de loin le processus industriel le plus émetteur de dioxyde de carbone en France. Avec la production de ciment, d'acier et d'éthylène, c'est l'un des quatre grands processus industriels pour lesquels un plan de décarbonation doit être

élaboré et mis en œuvre pour atteindre l'objectif de zéro émission nette de carbone d'ici 2050. [13]

### **II.13. Ammoniac renouvelable :**

L'ammoniac renouvelable est produit à partir d'hydrogène renouvelable, qui est lui-même produit par électrolyse de l'eau à l'aide d'électricité renouvelable. Cet hydrogène est converti en ammoniac à l'aide d'azote séparé de l'air.

- L'ammoniac renouvelable est produit à une échelle commerciale depuis 1921. Cependant, moins de 0,02 Mt d'ammoniac renouvelable ont été produits en 2021.
- La production industrielle se dirige vers l'ammoniac renouvelable. La capacité de fabrication annuelle des usines d'ammoniac renouvelable annoncées est de 15 Mt d'ici 2030 (environ 8 % du marché actuel de l'ammoniac sur 54 projets, notamment en Australie, en Mauritanie et à Oman). Un pipeline de 71 Mt existe jusqu'en 2040, mais les décisions d'investissement sont encore en suspens pour la plupart des projets.
- Environ 80 Mt de la capacité de production d'ammoniac existante représentent une opportunité précoce de décarbonatation. [14]

### **II.14. Les futurs marchés pour l'ammoniac décarboné :**

#### **II.14.1. L'ammoniac en tant que porteur d'hydrogène :**

L'ammoniac a été identifié comme un potentiel porteur d'hydrogène, ce qui signifie qu'il peut stocker et transporter de l'hydrogène de manière sûre et efficace. Lorsqu'il est utilisé comme porteur d'hydrogène, l'ammoniac peut être utilisé pour produire de l'électricité, de la chaleur ou des produits chimiques par le biais de piles à combustible ou de processus de combustion. Cela fait de l'ammoniac une option attrayante pour les industries qui nécessitent de grandes quantités d'hydrogène, telles que les secteurs chimique et des transports.

#### **II.14.2. L'ammoniac en tant que combustible stationnaire :**

L'ammoniac peut également être utilisé comme combustible stationnaire pour la production d'électricité, le chauffage et la climatisation. Dans ce contexte, l'ammoniac peut être utilisé dans des processus de combustion ou comme combustible pour les piles à combustible afin de produire de l'électricité et de la chaleur. L'ammoniac a une densité énergétique élevée et est facilement disponible, ce qui en fait une option prometteuse pour la production décentralisée d'énergie et les endroits éloignés.

### **II.14.3. L'ammoniac en tant que combustible maritime pour le transport international :**

L'ammoniac est envisagé comme un combustible alternatif potentiel pour le transport maritime international en raison de ses faibles émissions de carbone et de son potentiel à soutenir les efforts de décarbonations de l'industrie. Cependant, plusieurs défis et considérations doivent être pris en compte en ce qui concerne l'utilisation de l'ammoniac comme combustible maritime, notamment la sécurité, l'infrastructure et les impacts environnementaux.

### **II.14.4. L'ammoniac renouvelable par rapport à d'autres porteurs d'énergie :**

L'ammoniac renouvelable, qui est produit à partir de sources d'énergie renouvelable telles que l'énergie éolienne et solaire, a le potentiel de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre par rapport à l'ammoniac conventionnel produit à partir de combustibles fossiles. Comparé à d'autres porteurs d'énergie tels que l'hydrogène ou l'électrification, l'ammoniac présente des avantages en termes de densité énergétique, de stockage et de transport. Cependant, l'option la plus appropriée dépend de l'application spécifique et de la disponibilité des sources d'énergie renouvelable.

### **II.14.5. La chaîne d'approvisionnement en ammoniac :**

La chaîne d'approvisionnement en ammoniac implique la production, le transport, le stockage et la distribution de l'ammoniac du point de production au point d'utilisation. Cela implique un réseau complexe d'infrastructures et d'équipements, y compris des usines de production d'ammoniac, des pipelines, des réservoirs de stockage et des terminaux. Le développement d'une chaîne d'approvisionnement en ammoniac durable et efficace est essentiel pour soutenir la croissance de l'économie de l'ammoniac.

### **II.15. Conclusion :**

En somme, l'ammoniac est un produit important à l'échelle mondiale, fabriqué en grandes quantités pour être utilisé dans de nombreux secteurs et applications. Cependant, il est nécessaire de traiter ce composé avec prudence en raison de son impact négatif sur l'environnement et la santé publique. En améliorant les méthodes de production et en améliorant le traitement des déchets, l'industrie peut réaliser une croissance durable et contribuer à la protection de l'environnement et de la santé publique des communautés. Par conséquent, travailler sur le développement de méthodes de production sûres et respectueuses de

l'environnement pour l'ammoniac est une tâche urgente qui doit être une priorité pour les industries produisant ce composé .

**Chapitre III :**  
**généralité sur le**  
**réacteur**

### **III.1. Introduction :**

Dans ce chapitre, nous aborderons en détail les types de réacteurs catalytiques, des catalyseurs, des lits de catalyseur, du contrôle de la température (des échangeurs de chaleur), des aspects de sécurité et d'autres sujets importants liés aux réacteurs catalytiques.

### **III.2. Réacteurs catalytique : [15]**

Les réacteurs catalytiques sont des dispositifs utilisés pour faciliter et accélérer les réactions chimiques grâce à la présence d'un catalyseur. Les catalyseurs sont des substances qui augmentent la vitesse d'une réaction chimique sans être consommées ou modifiées de manière permanente au cours de la réaction. Ces réacteurs sont largement utilisés dans l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique pour la production de produits chimiques, carburants et matériaux.

#### **III.2.1. Types de réacteurs catalytiques :**

Il existe plusieurs types de réacteurs catalytiques, dont les principaux sont :

##### **III.2.1.1. Réacteur à lit fixe :**

Dans un réacteur à lit fixe, le catalyseur est placé dans un lit stationnaire et le mélange réactionnel est fait circuler à travers le lit. Les réacteurs à lit fixe sont souvent utilisés pour les réactions à haute température et à haute pression, où la résistance mécanique du lit est essentielle.

##### **III.2.1.2. Réacteur à lit fluidisé :**

Dans un réacteur à lit fluidisé, les particules de catalyseur sont maintenues en suspension dans un flux de gaz ou de liquide, ce qui permet une meilleure dispersion des réactifs et une meilleure régulation de la température. Les réacteurs à lit fluidisé sont souvent utilisés pour les réactions exothermiques, où une régulation précise de la température est nécessaire pour éviter la formation de points chauds.

##### **III.2.1.3. Réacteur à lit en mouvement :**

Dans un réacteur à lit en mouvement, les particules de catalyseur sont lentement déplacées à travers le réacteur, ce qui permet de régénérer et de remplacer les particules de catalyseur usées. Ce type de réacteur est particulièrement adapté aux réactions où le catalyseur s'épuise rapidement ou se dégrade au fil du temps.

### III.2.2. Avantages des réacteurs catalytiques :

Les réacteurs catalytiques présentent plusieurs avantages par rapport aux réacteurs non catalytiques. Parmi eux :

- Vitesse de réaction accrue : Les catalyseurs permettent d'augmenter la vitesse des réactions chimiques, ce qui permet d'obtenir des rendements plus élevés en moins de temps.
- Conditions de réaction plus douces : Les catalyseurs permettent souvent de réaliser des réactions à des températures et des pressions plus basses que celles requises pour les réactions non catalytiques, ce qui réduit les coûts énergétiques et les problèmes liés à la sécurité et à la corrosion.
- Sélectivité améliorée: Les catalyseurs peuvent être conçus pour favoriser des réactions spécifiques, ce qui permet d'obtenir des produits plus purs avec moins de sous-produits indésirables.
- Réutilisation et régénération du catalyseur: Dans de nombreux cas, les catalyseurs peuvent être régénérés et réutilisés, ce qui réduit les coûts de production et les problèmes environnementaux associés à l'élimination des catalyseurs usagés.

### III.3. Description général d'ancien réacteur : [16]

Le réacteur de synthèse comprend une enveloppe sous pression qui contient une partie catalyseur et un échangeur. La partie catalyseur est de forme cylindrique et se situe à l'intérieur de l'enveloppe, laissant ainsi un espace annulaire entre les deux. La partie catalyseur comprend quatre lits, chacun des quels repose sur un support-écran. De façon à maintenir tout le catalyseur a une température optimale pour obtenir un rendement maximal, l'injection de charge froide est prévue dans les espaces entre les lits de catalyseur. Le lit supérieur contient le volume le plus faible de catalyseur de façon à limiter la montée de température avant le premier point d'injection de gaz de trempe. Etant donné que le gradient température est moins accentué dans les lits successifs, la taille des lits est graduée, le lit le plus profond se trouvant au bas. Au-dessus du lit supérieur est prévu un échangeur dans lequel la charge du réacteur est réchauffée avec l'effluent du dernier lit de catalyseur. Pour permettre le contrôle de la température du lit supérieur, une partie de la charge peut y être introduite, sans réchauffage, au moyen d'une tuyauterie de contournement prévue à l'échangeur.

Le point normal d'entrée de la charge se situe au bas du réacteur. Le gaz s'écoule verticalement entre l'enveloppe sous pression et la paroi de la partie catalyseur. Il sert de moyen de

refroidissement pour l'enveloppe et reçoit ainsi un certain réchauffage avant d'entrer dans l'échangeur au sommet du réacteur.

Dans l'échangeur, le gaz est réchauffé avec l'effluent en circulant de haut en bas autour des tubes de l'échangeur. Pour la régulation de la température, une partie de la charge froide peut être introduite directement dans le réacteur en contournant l'échangeur.

Elle est ensuite mélangée à la charge réchauffée avant de traverser de haut en bas le premier lit de catalyseur où une montée rapide de la température se produit, due à la réaction de synthèse. A la sortie du premier lit, le gaz passe par l'écran de support dans l'espace qui sépare le premier du deuxième lit. A cet endroit la température ainsi que la teneur en ammoniac sont réduites par injection d'une partie de la charge froide. De même façon, le gaz passe ensuite par les autres lits de catalyseur à des températures optimales conduisant à un rendement maximal. En présence du catalyseur de fer, une partie de l'hydrogène et de l'azote réagissent à une pression de 138 à 145 bars. Pour donner une teneur d'environ 128 à la sortie du dernier lit. L'effluent à haute température traverse verticalement le réacteur par un tuyau interne pour passer dans l'échangeur où il sert à réchauffer la charge du réacteur. L'effluent passe ensuite dans un réchauffeur d'eau d'alimentation de chaudière avant d'être utilisé pour réchauffer la charge du réacteur.

#### III.4. Description du processus : [9]

Le réacteur de synthèse (convertisseur d'ammoniac 105-D) est schématisé sur (**Figure. III. 1**)



**Figure. III. 1: Convertisseur d'ammoniac 105-D.**

- Le convertisseur de synthèse se compose d'une enveloppe haute pression contenant une section de catalyseur et un échangeur de chaleur. La section catalyseur est une coquille cylindrique qui s'insère à l'intérieur d'une coquille sous pression et s'appelle le panier. Le

panier contient trois lits catalyseurs (le lit 3 est divisé en deux lits séparés 3A et 3 B), supportés par le support de matrice existant. Le lit supérieur est le plus petit avec chaque lit subséquent contenant un plus grand volume de catalyseur pour limiter la réaction exothermique, qui est la plus forte dans les lits supérieurs. Le panier du catalyseur laisse un espace annulaire entre le panier et la coquille de pression.

- Un nouveau panier a été installé dans le 105-D dans le cadre de la réorganisation. Les compositions de gaz désigne sur base sèche pour le 105-D sont les suivantes (1000 MTPD, EOR) :

**Tableaux. III. 1: Les compositions de l'entrée et la sortie du 105D.**

Composition	Entrée	Sortie
N <sub>2</sub>	21.24	17.87
H <sub>2</sub>	63.81	53.71
CH <sub>4</sub>	9.22	10.3
Ar	3.21	3.58
NH <sub>3</sub>	2.52	14.53

- Le gaz de synthèse entre et sort du nouveau convertisseur d'ammoniac lit1 105-D à 412°C (E.O.R) et sort du 105-D à 318 °C (E.O.R) et s'écoule vers le convertisseur NH<sub>3</sub> effluent/générateur de vapeur,123-C.

- La température de conception de l'enveloppe du convertisseur existant est de 205°C, avec une température maximale recommandée de l'enveloppe métallique de 170°C. Dans la refonte, la coque existante est utilisée et le panier est remplacé par une nouvelle configuration de 3 lits catalyseurs et 2 lits interchangeables, 3 lit est divisé en deux lits séparés 3A & 3B. Le débit dans tous les lits est axial et radial.

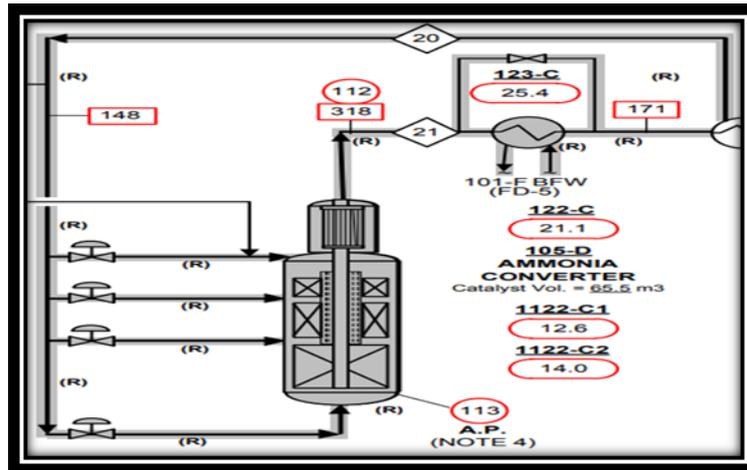


Figure. III. 2: Réacteur 105D.

Tableaux. III. 2: Dimensionnement du convertisseur 105-D.

Diamètre intérieur	3.2 m
Hauteur	25.646 m
Température	538 °C
Pression	144 bar
Type du catalyseur	Oxyde de fer magnétite

#### III.4.1. Flux de gaz de procédé du convertisseur de synthèse d'ammoniac (105D) :

L'alimentation du convertisseur ( $P=108,6$  bar,  $T=148$  °C, pour 1000 MTPD-EOR) est divisée en quatre flux lorsqu'il entre 105-D :

- Le premier flux pénètre dans l'échangeur d'alimentation et d'effluent du convertisseur d'ammoniac 122-C à 150,5°C. Le flux est chauffé jusqu'à 401,3°C à la sortie de 122-C. Ce flux rejoint ensuite le flux d'effluents 1122- C1 et pénètre dans le lit 1 à 412°C. MICA-107 est utilisé pour contrôler le débit de ce flux à 122-C. Il est également utilisé pour contrôler la température d'entrée du lit 1. Le MICA-107 a un disque coupé pour permettre un débit de 50000 kg/h à une pression différentielle de 0,5 kg/cm<sup>2</sup>. L'écoulement dans le MICA-107 devrait garantir que les températures du métal de l'enveloppe demeurent conformes à la conception en tout temps et ne dépassent pas 170°C . MICA-107 tombe en panne en cas de panne d'air de l'instrument ou de perte de signal. La vanne est fournie avec un cric manuel pour le fonctionnement manuel.

- Le second flux est un coup à froid pour le lit 1 et est utilisé pour contrôler la température d'entrée du lit 1. MICA-108 contrôle le flux de quench . MICA-108 tombe en panne en cas de panne d'air de l'instrument ou de perte de signal. La vanne est fournie avec un cric manuel pour le fonctionnement manuel.
- Le troisième flux entre dans le lit 2 interchanger 1122-C1. Avant d'entrer dans 1122-C1, 1122-C2 flux d'effluents rejoint ce flux. MICA-109 contrôle le débit à 1122-C1 et est utilisé pour contrôler la température d'entrée du lit 2. MICA-109 tombe en panne en cas de panne d'air de l'instrument ou de perte de signal. La vanne est équipée d'un cric manuel pour le fonctionnement manuel.
- Le quatrième flux entre dans le lit 3A/3B interchanger 1122-C2. À la sortie du flux 1122- C2, il rejoint le flux d'entrée 1122-C1.MICA-110 et MICA-111 contrôlent ensemble le débit à 1122-C1 et sont utilisés pour contrôler la température du lit 3. Pendant le fonctionnement, le MICA-110 et le MICA-111 doivent fonctionner ensemble dans une mesure égale. Ceci est important pour assurer une distribution uniforme du gaz par 1122-C2 et limiter la chute de pression du circuit. Les vannes MICA-110 et MICA-111 tombent en panne en cas de panne d'air aux instruments ou de perte de signal. Chaque vanne est munie d'un cric manuel.
- Après avoir quitté le lit 3B , le flux pénètre dans un tuyau de support situé au centre qui dirige le gaz vers le haut par le convertisseur vers le côté tube de l'échangeur d'alimentation d'effluent/convertisseur 122-C. Après l'échange de chaleur avec le gaz d'alimentation du convertisseur, le gaz de sortie du convertisseur entre dans l'effluent du convertisseur d'ammoniac/échangeur BFW, 123-C.

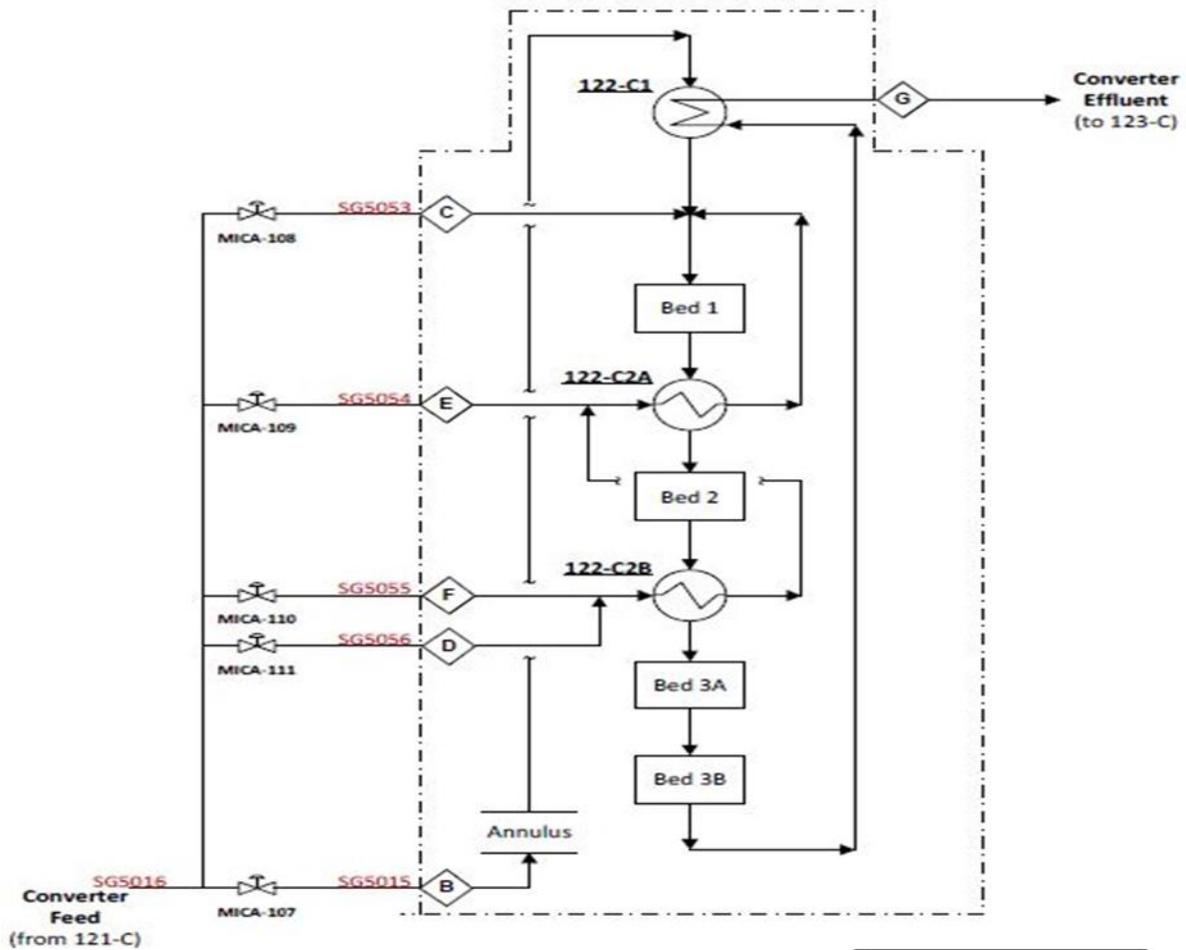


Figure. III. 3: Schéma du convertisseur.

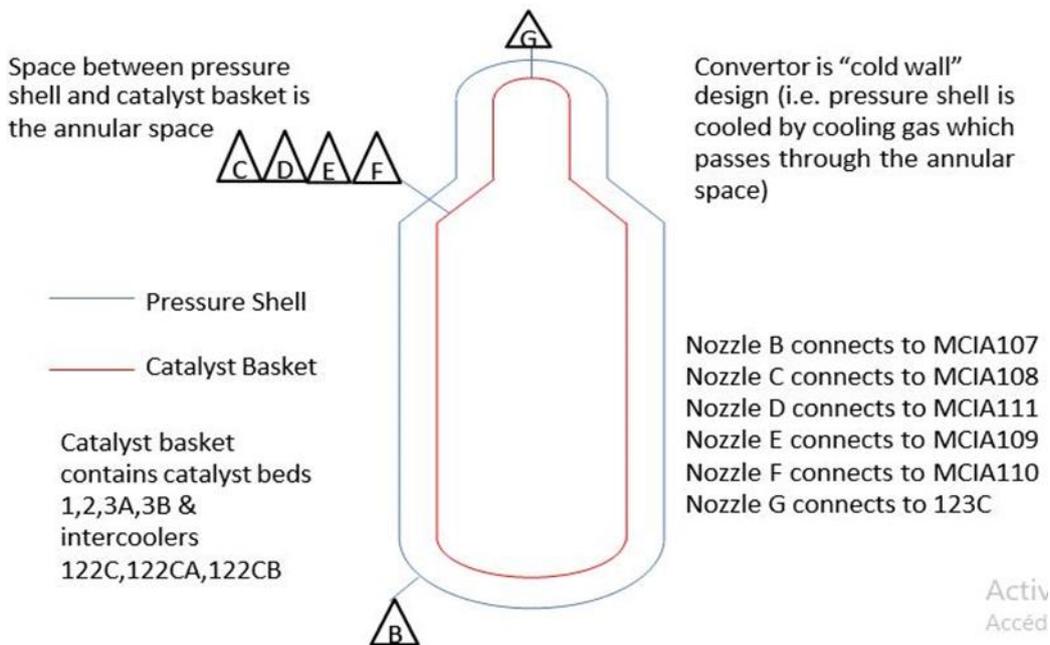


Figure. III. 4: Principal convertisseur de synthèse d'ammoniac composants.

### III.4.2. Principale différence entre le convertisseur original et le convertisseur rénové :

Tableaux.III. 3: La différence principale entre le convertisseur d'origine et remanié.

Paramètre	Original	Réorganiser
Méthode de contrôle de la température du lit de catalyseur	Trempe directe avec gaz deprocédé	Échange de chaleur dans les refroidisseurs intermédiaires
Distribution globale du fluxde gaz de procédé	Tous les gaz de procédé n'entrent pas en contact avec Tout le catalyseur	Tout le gaz de procédé entre en contact avec tout le catalyseur
Flux de gaz à travers des lits de catalyseurs individuels	Axial	Axial + radial
Production d'ammoniac	Référence	Augmentation au-dessus de la ligne de base

### III.4.3. Aspects de conception du convertisseur :

La conception actuelle du schéma d'écoulement est actuellement convertie en schéma d'écoulement radial axial pour une meilleure efficacité de conversion. L'écoulement radial axial du lit est de l'extérieur vers l'intérieur dans la plupart des lits. L'écran métallique de profil soutient le catalyseur, tandis que les distributeurs intégrés assurent une bonne distribution à travers le lit du catalyseur. Le gaz de sortie du lit est recueilli et livré à la buse de sortie du capot supérieur par un tuyau interne avec des soufflets d'expansion. La distribution uniforme du lit de catalyseur de gaz synthétique est assurée par des distributeurs spécialement conçus. Utilisation de la métallurgie standard pour prévenir les attaques d'hydrogène et les problèmes de nitruration. Utilisation d'un catalyseur de synthèse d'ammoniac à haute activité. Les lits de catalyseur ont une configuration axiale-radiale qui améliore l'utilisation du catalyseur dans la zone franc-bord par rapport aux conceptions radiales classiques.

### III.5. Catalyseur : [17]

Un catalyseur est une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée ni modifiée de manière significative au cours de la réaction. Les catalyseurs

abaissent l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction se produise, ce qui accélère la réaction. Par exemple :

- Le fer est utilisé comme catalyseur dans le procédé Haber-Bosch pour la production d'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène.
- Le platine est un catalyseur hétérogène utilisé dans les pots catalytiques des voitures pour réduire les émissions polluantes (oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures, réduction des oxydes d'azote).

### III.5.1. Critères de sélection du catalyseur :

- Haute stabilité thermique.
- Haute résistance mécanique, Amendes minimales et donc faible perte de tamisage.
- Résistance aux empoisonnements temporaires et permanents.
- Capable de fonctionner à des taux d'exploitation élevés.

### III.5.2. Les composés toxiques pour le catalyseur :

Les composés des éléments suivants agissent comme des poisons pour le catalyseur du convertisseur :

- Soufre.
- Arsenic [Un empoisonnement permanent peut se produire en raison de la pénétration de lubrification du compresseur ou de l'huile d'étanchéité dans la boucle de synthèse].
- Chlorures.
- Composés de l'oxygène (tels que  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ) --- [empoisonnement temporaire, la présence d'oxydes de carbone dans le gaz d'appoint est le résultat d'un méthanateur fonctionnant mal].

### III.5.3. Précautions pour la manipulation du catalyseur :

- La Chaleur : Le catalyseur réduit ne doit pas être exposé à la lumière du soleil ou conservé à proximité de matériaux combustibles.
- L'Humidité : Doit être exempt d'humidité.
- Poisons : ne doit pas être exposé à l'atmosphère de S, halogènes.
- PPE : Utilisez des gants, des chaussures et des lunettes en caoutchouc.
- Le feu : Empêcher l'exposition à une atmosphère à risque et garder les équipements de lutte contre l'incendie à proximité.
- Déversement : Utiliser un adsorbant sec ou laver à l'eau.

### III.5.4. Catalyseur de convertisseur d'ammoniac : [9]

Le catalyseur de synthèse fourni par JM est un catalyseur à base de magnétite multiprotéine et est chargé dans le convertisseur d'ammoniac à l'état pré-réduit et oxydé.

#### III.5.4.1. Caractéristiques des catalyseurs : [10]

- **Catalyseurs à base de fer :**

L'élément actif de tous les catalyseurs utilisés industriellement est la forme cristalline  $\alpha$  du fer, obtenue par réduction de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2$  modifient la structure du catalyseur. Ainsi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui compense partiellement la perte d'activité.
- Les oxydes basiques  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  favorisent l'activité du catalyseur, mais le rendent plus fragile au vieillissement. Par ailleurs, ces additifs rendent le catalyseur sensible aux poisons tels que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ .

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 le remplissage du réacteur. Dans l'intérêt de conduire la synthèse à

pression relativement basse (8 à 10 mpa) et ainsi d'économiser l'énergie de compression, il est intéressant de travailler à température relativement basse pour trouver des conditions d'équilibre favorables à la formation d'ammoniac. Il faut donc disposer de catalyseurs de forte activité. Ces catalyseurs, développés récemment, contiennent de l'oxyde de cobalt comme promoteur.

Des économies d'énergie importantes sont également réalisées avec ce catalyseur, car la haute activité permet de fonctionner à une température et une pression en boucle réduite. L'utilisation de KATALKO JM 35-8 (pré-réduit) réduit considérablement le temps nécessaire à l'activation du catalyseur, réduisant ainsi le temps d'arrêt de la centrale. De plus, l'activation de KATALKO 35-8 ne génère que de petites quantités d'eau et minimise les problèmes d'élimination des alcools . [9]



**Figure. III. 5: Catalyseur oxyde de fer.**

#### **III.5.4.2. Détails du catalyseur: [9]**

Densité apparent: KATALCOJM 35-8 GRADE A / C - 2200 kg / m<sup>3</sup>, KATALCOJM 35- 4 GRADE A - 2800 kg / m<sup>3</sup> KATALCOJM 74-1 GRADE A - 2750 kg / m<sup>3</sup>

- **Taille des granules de catalyseur:**

1,5 - 3 mm

3, 0 - 6 mm

6 - 10 mm

**• LES DISPOSITIONS DE CHARGEMENT DU CATALYSEUR :****Premier Lit**

0,41 m<sup>3</sup> KATALCO 35-8E (PR)

6,39 m<sup>3</sup> KATALCO 35-8A (PR)

1,70m<sup>3</sup> KATALCO 35-4C (OX)

**Deuxième Lit**

0,42 m<sup>3</sup> KATALCO 35-4E (OX)

11,73 m<sup>3</sup> KATALCO 35-4A (OX)

**Lit 3A**

0,41 m<sup>3</sup> KATALCO 35-4E (OX)

17,25 m<sup>3</sup> KATALCO 74-1A (OX)

**Lit 3B**

0,47 m<sup>3</sup> KATALCO 35-4E (OX)

29.29m<sup>3</sup> KATALCO 74-1A (OX)

**III.5.5. Faits saillants de la réduction du catalyseur de synthèse d'ammoniac :****[18]**

- Réaction chimique de réduction du catalyseur:

- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \longrightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$  - Chaleur (endothermique).
- Magnétite convertie en fer libre.

-Lors de la réduction du catalyseur, l'oxygène qui se dégage du catalyseur forme de l'eau:

- La réduction de 1 tonne de catalyseur pré-réduit entraîne la formation de 30 kg d'eau.
- La réduction de 1 tonne de catalyseur entièrement oxydé entraîne la formation de 240 kg d'eau.
- Quantité totale d'eau formée lors de la réduction du convertisseur 40,7 tonnes.
- Lit de distribution d'eau 1 = lit de 1,5 tonne, 2 = lit de 8,1 tonne, 3 = 31,1 tonne.

Pour empêcher la ré-oxydation du catalyseur, les lits de catalyseur du convertisseur sont réduits en séquence en commençant par le lit de catalyseur.

-La réduction du catalyseur dans chaque lit est contrôlée en mesurant la teneur en eau du gaz de processus sortant du convertisseur et en ajustant le taux d'augmentation de la température d'entrée du lit de catalyseur pour maintenir pendant:

- Teneur en eau de catalyseur pré-réduite <1000ppmv.
- Teneur en eau de catalyseur entièrement oxydé <3000ppmv.
- Mesurer la teneur en eau toutes les heures à l'aide d'un analyseur portable fourni par le fournisseur de catalyseur.
- Le catalyseur pré-réduit réduit le temps de réduction du catalyseur.

### **III.6. Lits de catalyseur axial-radial : [19]**

#### **III.6.1. Le lit axial-radial :**

Toutes ces innovations peuvent servir à réorganiser les usines existantes afin d'accroître l'efficacité et la capacité, ainsi qu'à concevoir de nouvelles usines d'ammoniac de meilleure qualité.

Le lit catalytique axial-radial est la fondation de la plupart des technologies utilisées par la plupart des unités ammoniacales dans les réacteurs catalytiques. Cette technologie a été développée pour les convertisseurs d'ammoniac, puis appliquée au méthanol, au décalage, au formaldéhyde et aux pré-reformeurs qui sont flexibles, économiques et efficaces. Dans un lit de catalyseur axial-radial, la distribution de gaz est telle que la plupart (environ 90 %) du gaz passe à travers le lit de catalyseur dans une direction radiale, entraînant une chute de pression beaucoup plus faible par rapport au débit axial. L'équilibre descend à travers une couche supérieure de catalyseur dans une direction axiale, éliminant ainsi la nécessité d'un couvercle supérieur des lits de catalyseur, mécaniquement le lit est très simple, étant uniquement constitué par les deux parois verticales perforées et par un lit fermé en bas. Il n'y a pas de capot supérieur. Cette dernière caractéristique est un facteur essentiel pour une construction simple et facile de n'importe quel type de convertisseur intérieur. Les matériaux utilisés pour sa construction varient selon l'application et peuvent être de l'acier au carbone, de l'acier inoxydable et de l'Inconel, ce dernier étant utilisé uniquement pour le treillis métallique.

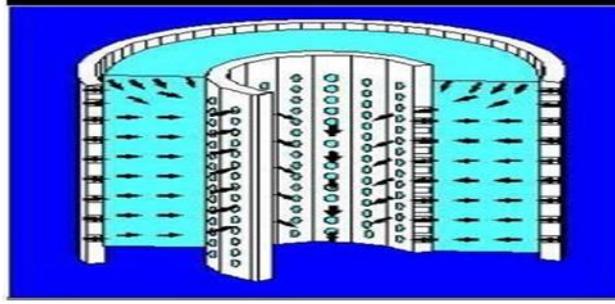


Figure. III.6: Axial-Radial Réacteur Design.

### III.6.2. Les avantages de la technologie axiale-radiale des lits de catalyseurs :

Les avantages de l'utilisation de cette technologie pour les réacteurs de pré-reformage sont:

- la faible chute de pression réalisable.
- l'utilisation de catalyseur de petite taille.
- la température de fonctionnement plus basse de la paroi de la cuve lorsque la réaction est exothermique.

### III.6.3. Les lits axial-radial dans le convertisseur de synthèse d'ammoniac :

Le convertisseur d'ammoniac est le premier élément à être remanié grâce à son coût relativement faible et son rendement très élevé. Lors de la conception d'une nouvelle usine est également l'un des aspects les plus critiques à prendre en compte, en fait, un convertisseur à haute efficacité signifie des coûts d'investissement en usine et une consommation d'énergie inférieurs tout au long de la vie de l'usine. Quelques unités sont très actives dans ce domaine et ont introduit des innovations fondamentales dans la conception et la refonte des convertisseurs, telles que la modification "in situ" des convertisseurs en forme de bouteille comme ceux de Kellogg, et la configuration à trois lits avec refroidissement intermédiaire utilisée par des unités depuis plus de dix ans maintenant. Les ingrédients les plus importants de ce succès sont les lits axiaux radiaux, et la configuration à trois lits adoptée à la fois pour la rénovation de tous types de convertisseurs et pour les nouveaux réacteurs. Ces deux éléments donnent la plus grande utilisation du volume de catalyseur disponible, grâce à la configuration axiale radiale, et la configuration de cartouche la plus efficace thermodynamiquement, celle de l'échangeur à trois lits, avec un refroidissement réalisé au moyen d'un échangeur de chaleur entre le 1er et le 2ème lit et entre 2ème et 3ème lit.

Les convertisseurs sont également conçus pour avoir un contrôle indépendant complet de la température d'entrée de chaque lit de catalyseur, ce qui permet de faire fonctionner le convertisseur toujours dans les conditions optimales les plus sûres, pour toute situation de fonctionnement pouvant survenir dans la vie de l'usine, même si elle est très différente de la conception d'origine, car cela peut se produire en raison d'un changement dans la composition de la matière première, la capacité de l'usine, les conditions ambiantes, etc.

La conception particulière de ces convertisseurs permet également de récupérer la chaleur de réaction au niveau de température le plus élevé, générant de la vapeur à haute pression.

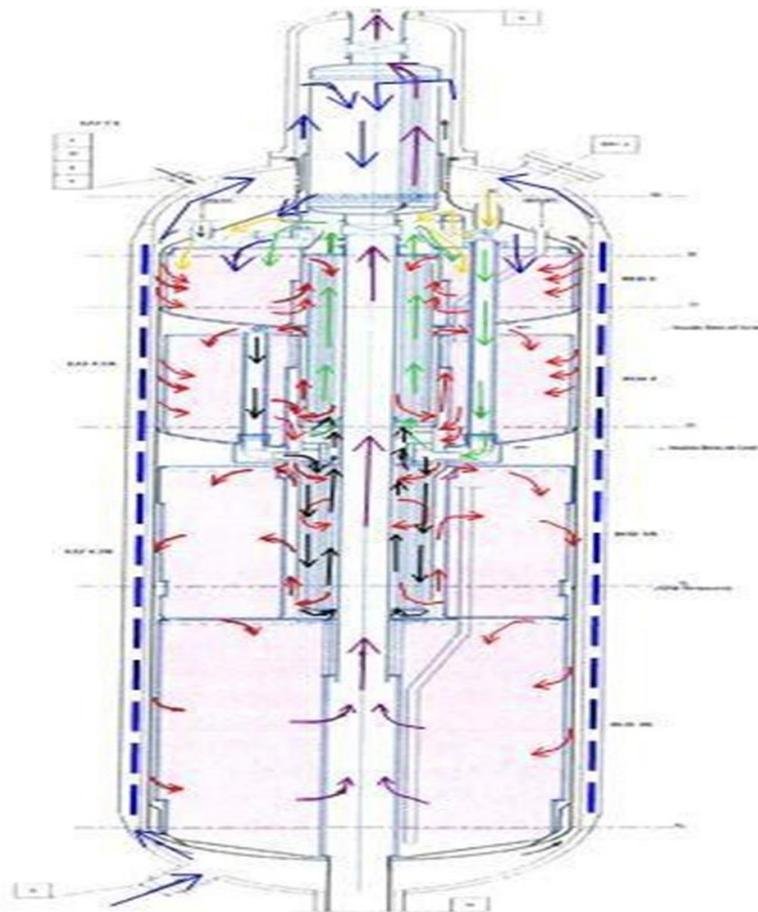


Figure. III. 7: Convertisseur 3 lits.

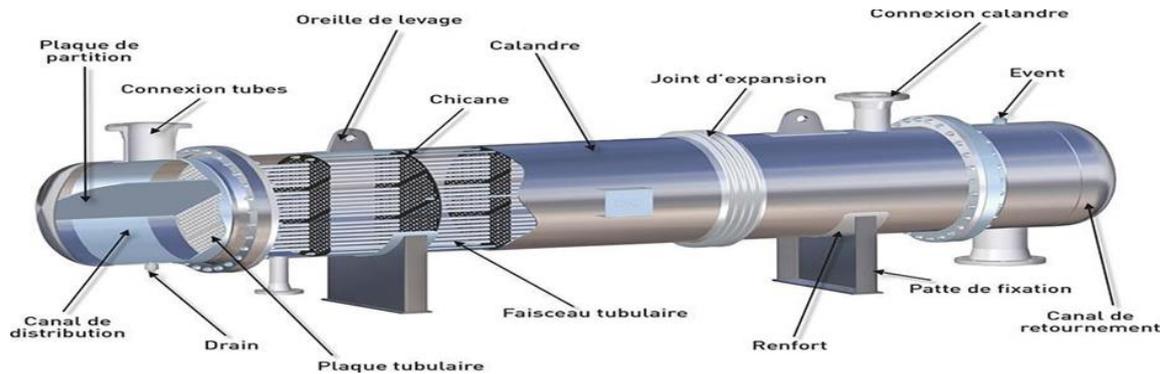
### III.7. Généralité sur les échangeurs : [20]

Les procédés utilisés dans l'industrie demandent souvent que les fluides traités soient réchauffés ou refroidis avec ou sans changement de phases au cours des diverses opérations auxquelles ils sont soumis. La chaleur mise en œuvre représente une importante dépense d'énergie dont il est nécessaire de récupérer la plus grande quantité possible. De ce fait les échangeurs de chaleur constituent des appareillages importants.

Un échangeur de chaleur est un appareil qui permet d'assurer un transfert de chaleur d'un fluide chaud à un fluide froid sans contact direct entre les deux fluides. Le même fluide peut conserver son état physique (liquide ou gazeux) ou se présenter successivement sous les deux phases : c'est le cas des condenseurs, évaporateurs, rebouilleurs ou des tours de refroidissement.

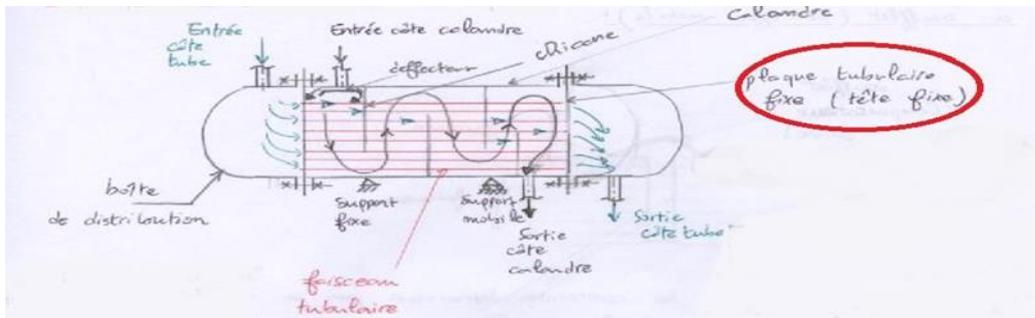
**III.7.1. Quelques Type des échangeurs de chaleur :**

**a. A faisceau et à calandre :**

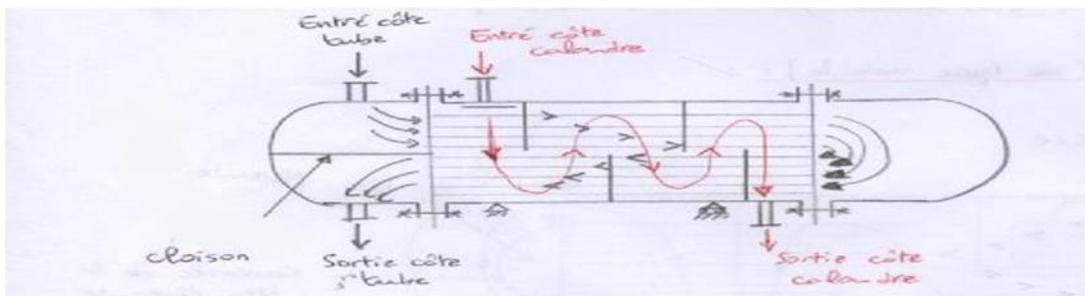


**Figure. III.8: Échangeur à faisceau et à calandre.**

**• A plaque tubulaire fixe :**



**Figure. III.9: Échangeur a une (1) passe coté calandre.**



**Figure. III.10: Échangeur à deux (2) passes coté calandre.**

Dans ces échangeurs de chaleur, les éléments sont rigidement connectés entre eux. Si les différences de température  $\Delta t$  de ces éléments dépasse  $50^{\circ}\text{C}$ , les contraintes thermiques peuvent

avoir lieu, elles s'ajoutent aux contraintes de pression et la contrainte sommaire risque de dépasser la contrainte admissible, c'est pourquoi ils ne sont pas utilisés pour  $\Delta t > 50^\circ\text{C}$

**Avantage :** - facilité de conception.

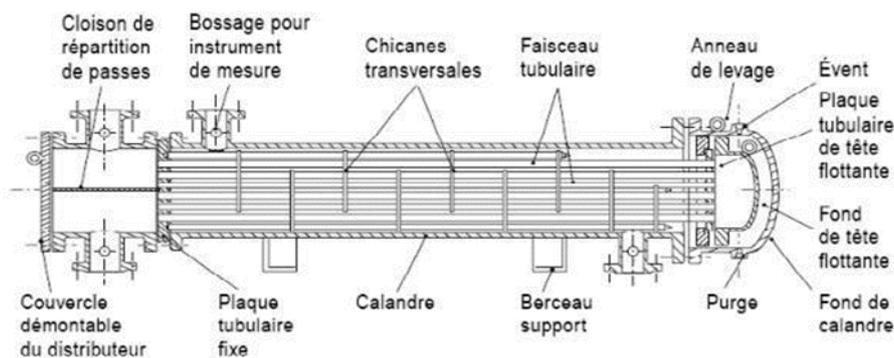
**Inconvénient :** - limité par  $\Delta t \leq 50^\circ\text{C}$ .

- Entretien (nettoyage mécanique) difficile côté calandre car due à l'impossibilité de démontage et d'où la nécessité d'y faire passer le produit le plus pur, clair, moins encrassant.

- **A soufflet (de type mobile):**

Le soufflet sert à compenser les contraintes thermiques par sa dilatation libre, ce type d'échangeur possède les mêmes avantages et inconvénients que l'échangeur à plaque tubulaire fixe ; sauf que  $\Delta t$  est un peu plus importante. L'épaisseur de soufflet doit être la plus mince possible est satisfaire une condition de résistance à la pression.

- **Flottante (de type mobile) :**



**Figure. III.11: Échangeur à tête flottante.**

**Avantage :**

- Pas de limite point de vue  $\Delta t$  (par de contrainte thermique).

- Entretien facile, car l'extraction du faisceau est simple et elle se fait en démontant le couvercle de la boîte de distribution.

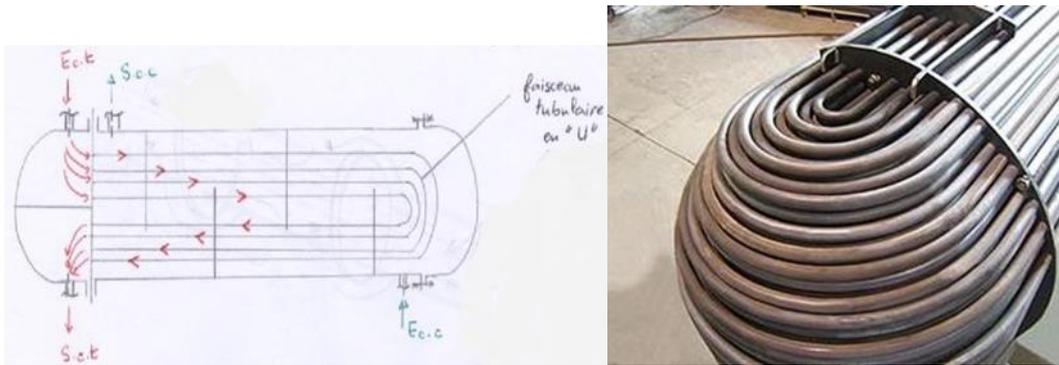
**Inconvénients :**

- Etanchéité difficile à assurer côté tête flottante d'où risque de mélange des produits.

- Prix de revient élevé.

- Conception difficile.

- **Echangeur à tube en 'U' (de type mobile) :**

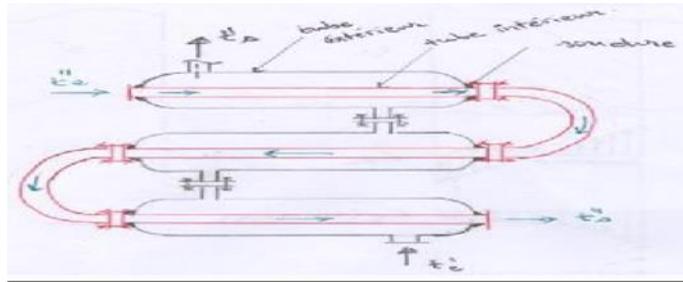


**Figure. III.12: Échangeur à tube en 'U'.**

- Cette disposition des tubes (en 'U') permet leur libre dilatation (réduction des contraintes thermiques).

-Le nettoyage des surfaces intérieures au niveau des coudes est difficile à assurer en outre la surface d'échange est limitée par le nombre de tube maximale qu'on peut installer.

- b. Echangeurs de chaleur à double tube (de type rigide) :**



**Figure. III. 13: Échangeurs de chaleur à double tube.**

**Avantage :**

- Simplicité de construction.
- Grande vitesse pour un faible débit coté tube intérieur (utilisation des fluides visqueux).

**Inconvénients :**

- $\Delta t < 50^\circ\text{C}$ , si non on risque d'avoir des contraintes thermiques.
- Indémontables à cause de la soudure, impossibilité de nettoyage mécanique coté tube extérieur, d'où la nécessité d'y faire passer un produit pure.
- Encombrement assez important.

-Prix de revient élevée.

### c. Echangeurs à plaques :

Les échangeurs à plaques sont composés de plusieurs plaques. Elles sont conçues en aluminium, en acier inoxydable ou en matériaux synthétiques. Les plaques sont généralement de formes nervurées ou cannelées (chevrons). Elles sont assemblées par soudage, brasure ou elles peuvent être également comprimées les unes aux autres dans un bâti avec des joints. Les plaques sont en général assez fines (entre 0,1mm et 0,8mm) et très peu espacées (entre 5 et 10 mm).

Entre chaque plaque, des canaux permettent la circulation parallèle de deux fluides, l'un chaud qui est refroidi et l'autre froid qui est réchauffé. Ainsi, dans un échangeur à plaques un fluide circule dans les conduits pairs, pendant que l'autre circule dans les conduits impairs. Le transfert d'énergie calorifique se fait sur toute la surface des plaques (zone de transfert thermique).

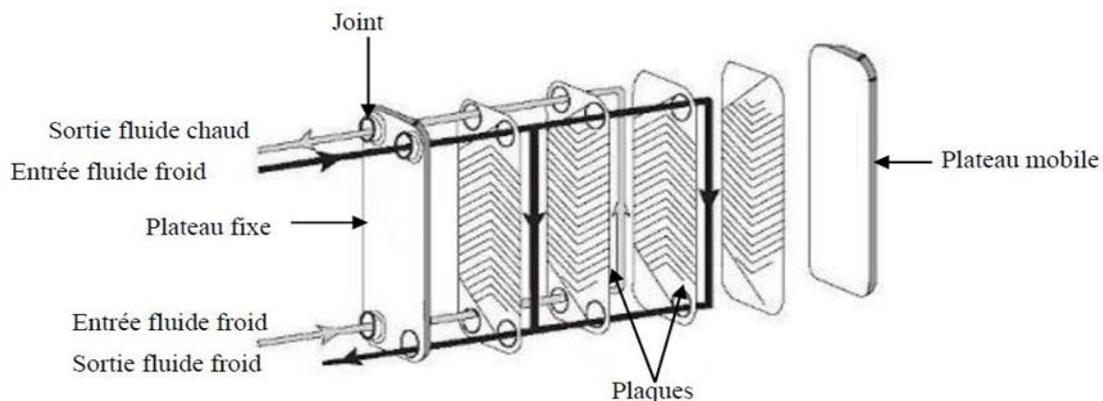
- **Echangeurs à plaques soudées ou brasées :**

Ils sont utilisés en récupération de chaleur, dans les domaines de la chimie, de la pétrochimie, de l'agro-alimentaire.

- **Echangeurs à plaques et joints :**

La surface d'échange est composée de plaques métalliques, équipées de joints, serrées les unes contre les autres à l'aide de tirants entre deux flasques, l'un fixe, l'autre mobile. On trouve dans ce genre d'échangeurs avec circulation des fluides est latérale et avec circulation des fluides est diagonale. Classification des échangeurs.

Il existe plusieurs critères de classement des différents types d'échangeurs. On cite les plus importants.



**Figure. III.14: Échangeurs à plaques.**

**III.7.2. Classement technologique :**

Les principaux types d'échangeurs rencontrés sont les suivants :

- à tubes : monotubes, coaxiaux ou multitubulaires.
- à plaques : à surface primaire ou à surface secondaire.
- autres types : contact direct, à caloducs ou à lit fluidisé.

**III.7.3. Classement suivant le mode de transfert de chaleur :**

Les trois modes de transfert de chaleur (conduction, convection, rayonnement) sont couplés dans la plupart des applications (chambre de combustion, récupération sur les fumées, etc.). Il y a souvent un mode de transfert prédominant. Pour tout échangeur avec transfert de chaleur à travers une paroi, la conduction intervient.

**III.7.4. Classement fonctionnel :**

Les échangeurs et réfrigérants : dont lesquelles ne se produit aucun changement de phases.

Les condenseurs : permettre le refroidissement et la condensation des produits de tête de colonne à l'aide d'un produit froid (air : eau) ou produit frigorigène (fréon, azote).

Les rebouilleurs : ils assurent une vaporisation partielle des produits du fond de colonne à l'aide d'un produit chaud (résidu de fond de colonne, vapeur d'eau,.)

**III.8. Aspect sécurité : [9]**

Le convertisseur doit être arrêté immédiatement dans toutes les circonstances précisées dans un manuel d'exploitation et d'entretien en toute sécurité conformément à la procédure établie, y compris les conditions suivantes :

- Pression ou température dépassant les valeurs établies dans sa spécification de performance.
- Les fissures, les renflements, l'amincissement important des parois de la cuve ou de ses pièces sous pression; les sections non bombées, les fissures ou le suintement des joints soudés; les fuites dans les joints de bride; les ruptures (déformations) des joints de bride .
- Toutes les attaches à bride en panne ou manquantes.
- Dans toutes les autres circonstances pouvant mener à une urgence.

Il est interdit de dépasser les paramètres spécifiés dans la fiche de caractéristiques pendant le fonctionnement du convertisseur.

# **Chapitre IV : calculé par simulation**

### **IV.1.Introduction :**

Les ingénieurs de procédés chimiques s'occupent de deux types de tâches : conception d'un nouveau procédé et simulation d'un processus existant. Ces tâches peuvent être simples ou très complexes. Pour résoudre quelques problèmes simples, calculer à la main peut être utilisé. L'avantage du calcul manuel est une connaissance plus approfondie du problème. Cependant, dans un problème, la solution de plusieurs milliers d'équations est souvent nécessaire. Par conséquent, le calcul manuel de ces problèmes en temps réel est pratiquement impossible et le processus des simulateurs sont un outil irremplaçable. À la fois la conception et les tâches de simulation nécessitent des approches spécifiques. Un produit chimique la conception de processus commence par une exigence pour un produit et passe par différentes étapes de conception. Une simulation la tâche commencer par une exigence de modification de processus ou l'optimisation et se poursuit par une analyse de l'existant état de l'art. [21]

Dans ce dernier chapitre, on va tout d'abord voir l'exactitude de notre simulation, en simulant le cas design et comparant les résultats obtenus avec celles du designer afin d'étudier le cas actuel. Généralement ce travail est fait pour améliorer le taux de conversion.

### **IV.2.Généralité sur la simulation :**

#### **IV.2.1. Définition de la simulation :**

La simulation est définie comme la représentation d'un phénomène physique au moyen de modèles mathématiques simples qui en décrivent le comportement. Autrement dit, la simulation permet de représenter par des modèles mathématiques les différents phénomènes de transfert de masse, d'énergie et de quantité de mouvement qui se produisent dans les différentes opérations unitaires. Elle est un outil utilisé dans les différents domaines de l'ingénierie et de la recherche. Elle permet d'analyser le comportement d'un système avant de l'implanter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et conditions opératoires. [22]

#### **IV.2.2. Objectif de simulation :**

L'objectif de simulation est :

- Calculer les caractéristiques physiques et chimiques comme la température et la pression.
- Présenter les éléments nécessaires pour dimensionnement.
- Déterminer le prix après les démarches aux projets (tel que : colonne distillation).
- Améliorer les conditions (le point optimal du fonctionnement).

- La motivation de la simulation de procédé et l'utilisation de simulateur.

Acquérir à se servir d'un logiciel de simulateur d'un procédé professionnel. [23]

### IV.2.3. Principe de fonctionnement de simulateur :

Les simulateurs de procédés utilisés classiquement dans l'industrie. Ils sont principalement utilisés pour la conception de nouveaux procédés (dimensionnement d'appareil, analyse de fonctionnement pour différentes conditions opératoires, optimisation), pour l'optimisation de procédé existant et l'évaluation de changements effectués sur les conditions opératoires. Avant même de parler de modèles d'opération de transformation de la matière, il faut des modèles pour prédire les propriétés physiques de la matière. C'est pour quoi ces simulateurs disposent tous d'une base de données thermodynamique contenant des propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous condition normal, paramètre des lois de tension de vapeur, ...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges.

Tous simulateurs industriels de procédés chimiques sont organisés au tour de modules suivants:

- Une base de données de corps pur est un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés de mélanges appelé aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de d'écrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour Process Flow Diagram).
- Les modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthode numérique de résolution des équations des modèles.
- Avec ce type de logiciel, les ingénieurs peuvent à partir de la donnée des corps purs présents dans le procédé et du schéma de procédé, développer un modèle du processus reposant sur la mise en commun des équations décrivant les différentes opérations unitaires.
- Les réactions chimiques, les propriétés des substances et du mélanges, qui puisse aussi communiquer avec d'autres applications comme Excel, Visual Basic et Matlab, etc. [24]

**IV.2.4. Modes de fonctionnement des simulateurs : [6]**

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur :

**IV.2.4.1. Statiques (ou stationnaire) :**

Les simulateurs statiques résolvent les équations statiques qui transforment l'opération en opération d'état l'équilibre .

ASPEN PLUS (Aspen Technologies), Design II de (winsim), Aspen HYSYS, PRO/II (Simulation Sciences), PROSIM.

**IV.2.4.2. Dynamiques :**

Permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles.

Aspen HYSYS, ASPEN DYNAMICS (Aspen Technologies), Design II de (winsim), DYMSYM (Simulation Sciences Inc).

**IV.2.5. Le logiciel Aspen HYSYS :****IV.2.5.1. Présentation du logiciel Aspen HYSYS : [6]**

Aspen HYSYS est un logiciel permettant de simuler et de concevoir des unités de traitement. Il a été élaboré par la société canadienne Hyprotech, fondée par des chercheurs de l'Université de Calgary, HYSYS V1.1, publié en 1996. En mai 2002, Aspen Tech a fait l'acquisition et la modification d'Hyprotech, y compris HYSYS.

Le logiciel Aspen HYSYS est un outil de dimensionnement utilisé par l'industrie du pétrole et du gaz pour maximiser la rentabilité des nouveaux procédés et améliorer les opérations des procédés existants.

**IV.2.5.2. Avantages de l'utilisation de l'Aspen HYSYS : [6]**

Le logiciel Aspen HYSYS est utilisé pour s'assurer que les conceptions optimales sont identifiées. Les ingénieurs engagés dans l'engineering de design utilisent le logiciel.

Aspen HYSYS pour faire des calculs rapides de différents designs en utilisant des modèles efficaces et des techniques optimales.

La simulation par logiciel Aspen HYSYS réduit les coûts de l'engineering par :

- Calculs rapides de diverses conceptions à l'aide de modèles efficaces et de méthodologies de meilleures pratiques pour s'assurer que l'équipement et les processus sont correctement spécifiés afin d'obtenir les spécifications de produit et les rendements de production souhaités .
- Création de modèles qui peuvent être appliqués tout le temps pendant la durée de fonctionnement de l'unité, depuis la conception jusqu'aux détails : estimation, formation et optimisation.

Le logiciel HYSYS améliore la rentabilité de l'unité parce que :

Les changements du design sont évalués rapidement, rendus effectifs d'une manière optimale.

#### **IV.2.5.3. Modèles thermodynamiques : [25]**

Un modèle thermodynamique est un ensemble d'équations qui décrivent le comportement d'un système ou d'un sous-système (opération unitaire, ballon, échangeur de chaleur, compresseur,).

Les équations sont des relations de conservation :

De masse, d'énergie et de la quantité de mouvement.

##### **A. Modèles basés sur les équations d'état :**

Les modèles thermodynamiques basés sur les équations d'état sont utilisés pour le calcul des systèmes d'hydrocarbures. Ils peuvent être utilisés pour calculer des propriétés thermodynamiques telles que la constante d'équilibre  $K$ , l'entropie, l'enthalpie et la densité .

##### **• Les équations d'état les plus utilisées sont :**

- Soave-Redlich-Kwong (SRK).
- SRK– Kabadi –Donner (SRKKD).
- SRK- Huron Vidal (SRKH).
- SRK- Panagiotopoulos- Reid (SRKP).
- SRK- Modified Panayiotopoulos -Reid (SRKM).
- SRK- SIMSCI (SRKS).
- SRK- Hexamèr (HEXAMER).
- Peng - Robinson (PR).

- PR- Hur on -Vidal (PRH).
- PR Panagiotopoulos Reid (PRP).
- PR- Modified Panagiotopoulos – Reid (PRM).

### **B. Choix du modèle thermodynamique :**

Pour l'étude des propriétés (thermodynamiques, volumiques, l'état physique, etc.) Des gaz réels ou des mélanges plus complexes, des hydrocarbures en général (du GN et du GPL en particulier), il existe des équations d'état (modèle thermodynamique) qui relient les paramètres d'équilibre du système.

On sait que le modèle des gaz idéaux est caractérisé par la loi :  $PV = NRT$ . Cette dernière n'est pas valable pour les gaz réels. Pour contourner cette difficulté on utilise le plus souvent un diagramme thermodynamique, un tableau de propriétés thermodynamiques, ou un ensemble d'équations d'état couvrant les diverses zones de pression et température nécessaires. De nombreuses équations d'état ont été proposées et continuent d'être mises au point.

Parmi ces équations il y a lieu de citer : l'équation de Peng Robinson, de Lee Kesler Plocker, Soave Redlich Kwong (SRK), etc.

La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, le choix d'un modèle thermodynamique est délicat car il doit aboutir à une méthode relativement validée dans les conditions du procédé (conditions opératoires, nature des fluides étudiés...). Pour réaliser la simulation de la section de synthèse d'ammoniac du complexe FERTIAL, nous allons choisir le modèle thermodynamique Peng Robinson.

- **Peng-Robinson (PR) :**

L'équation de Peng-Robinson (généralement appelée PR) est idéale pour le calcul des équilibres liquide-vapeur (VLE) ainsi que le calcul des densités de liquide pour les systèmes d'hydrocarbures. Plusieurs améliorations au modèle original PR ont été faites pour étendre son domaine d'application et améliorer ses prévisions pour certains systèmes non idéaux.

Toute fois, dans les situations où les systèmes fortement non-idéaux sont rencontrés, l'utilisation de modèles de coefficients d'activité est recommandée. Le modèle PR résout rigoureusement tout système à deux ou à trois phases avec un degré élevé d'efficacité et de fiabilité. Ce modèle est applicable sur une large gamme de conditions :

- Plage de température  $> - 271$  °C
- Plage de pression  $< 100.000$  kpa

Pour les applications pétrole, gaz et raffinage, l'équation d'état PR est généralement recommandée.

#### IV.2.5.4. Utilisation du simulateur : [6]

Aspen HYSYS a été conçu afin de permettre le traitement d'une vaste gamme de problèmes allant de la séparation simple jusqu'à la distillation et la transformation chimique. Ce qui nous simplifie de plus en plus la tâche et réduit les coûts de l'engineering par :

- Etablir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- Dimensionner les équipements de ce procédé.
- Ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation ou des conditions de fonctionnement de certains équipements.
- Déterminer les performances des équipements.

#### IV.2.5.5. Concepts de base du simulateur Aspen HYSYS : [26]

Aspen HYSYS est un logiciel de simulation interactif intégrant la gestion d'événements («Event-driven») : c'est-à-dire qu'à tout moment, un accès instantané à l'information est possible, de même que toute nouvelle information est traitée sur demande et que les calculs qui en découlent s'effectuent de manière automatique. Non seulement toute nouvelle information est traitée dès son arrivée mais elle est propagée tout au long du Flowsheet.

Dans ce qui suit, on définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur Aspen HYSYS.

- Flowsheet : c'est un ensemble d'objets « flowsheetelements » (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique « fluidpackage ».
- Fluid Package : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leur affecte les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs.

Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.

- Process Flow Diagram : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- Workbook : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- Desktop : c'est l'espace principal de Aspen HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- Propertyview : il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant)
- Simulation Case (fichier de simulation) : c'est l'ensemble de fluidpackage, Flowsheets et Flowsheet Elements qui constituent le modèle .

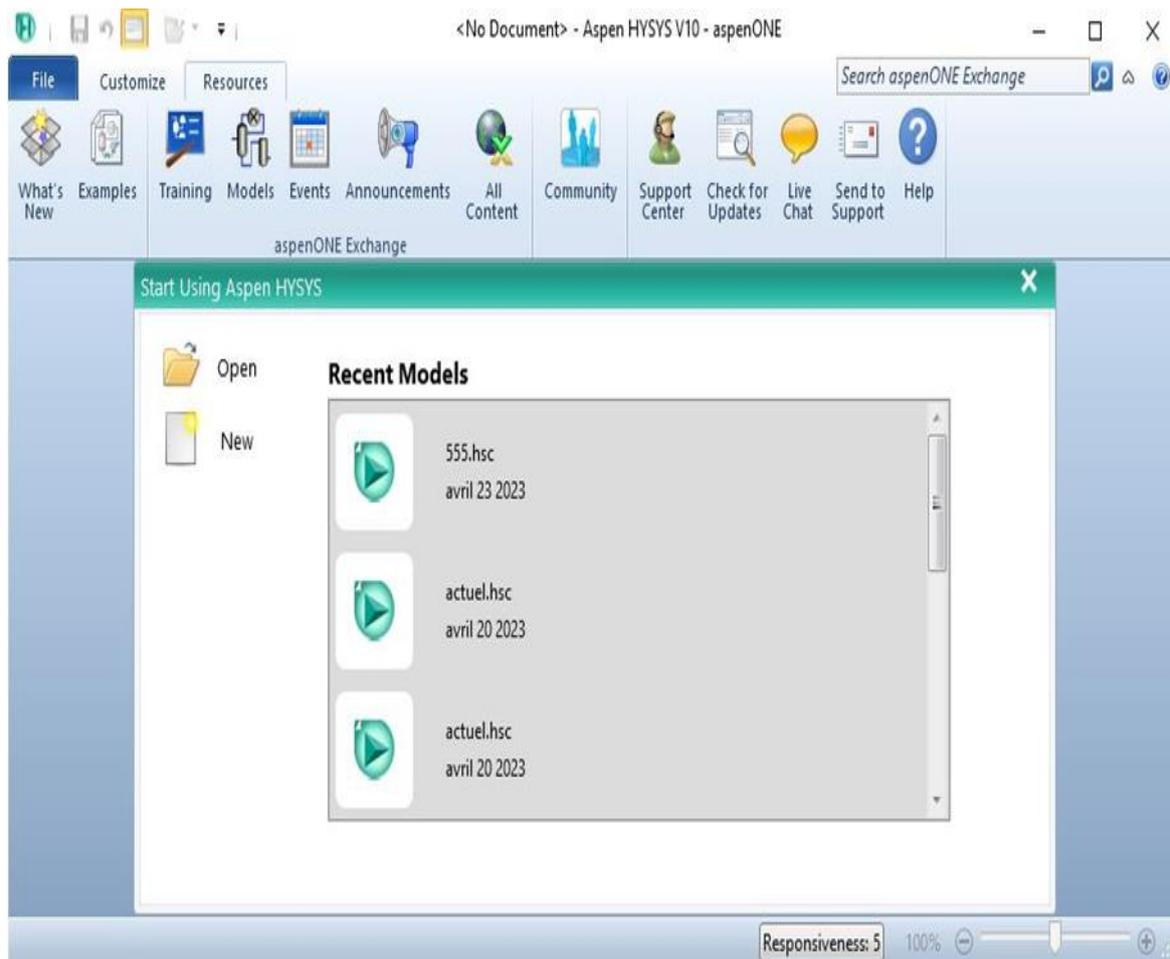
### **IV.3. Calcule par simulation :**

#### **IV.3.1. Les étapes de simulation :**

Pour réaliser la simulation de la synthèse d'ammoniac par logiciel Aspen HYSYS, les étapes suivantes doivent être suivies :

##### **IV.3.1.1. Démarrage de HYSYS :**

Le processus d'installation crée le raccourci suivant dans la **Figure.IV.1** vers Aspen HYSYS :



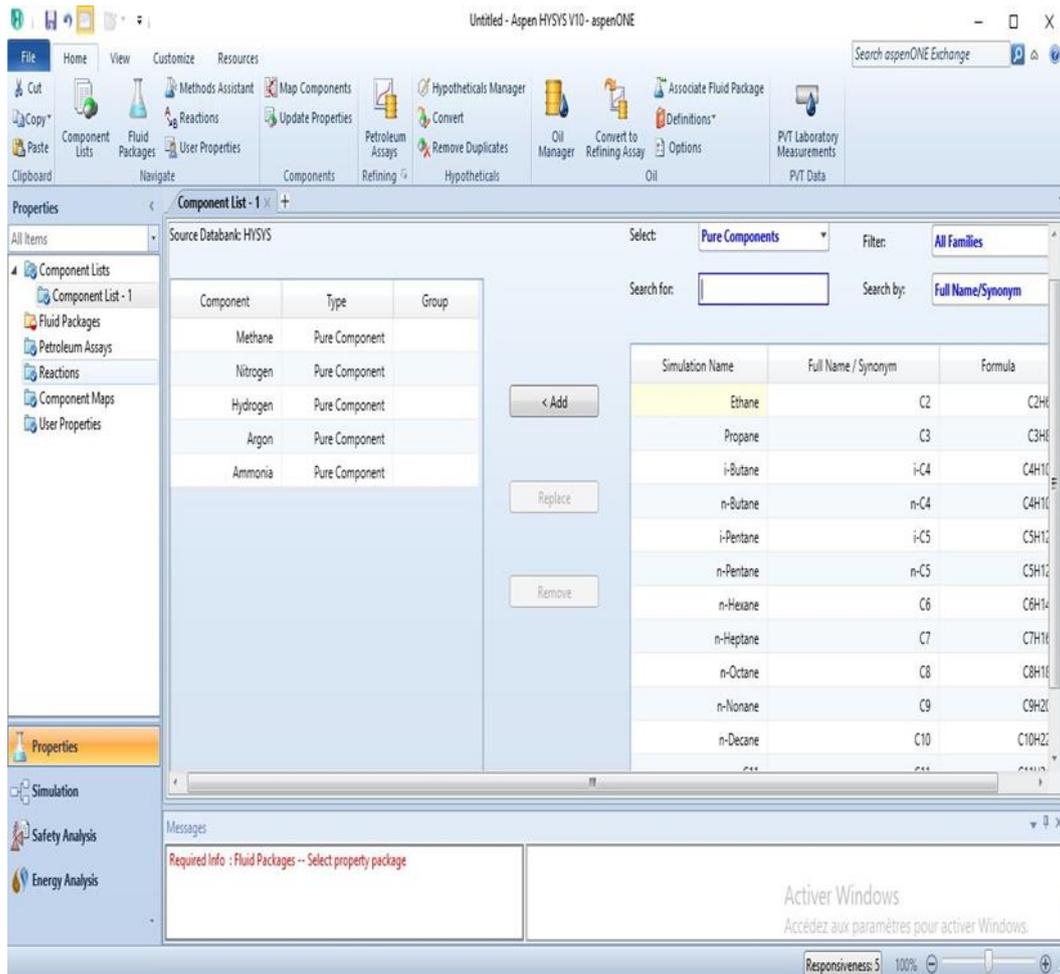
**Figure. IV. 1: Démarrage de Aspen HYSYS.**

#### **IV.3.1.2. L'introduction de la composition :**

Avant de commencer la simulation de n'importe quel procédé il est nécessaire d'introduire la liste des composés, en poursuivant ces étapes:

Properties → Component lists → Aspen Hysys ; cela fait apparaitre un tableau dans lequel apparaissent une grande variété de composés chimiques → Ecrire le nom du composé dans Search for → Une fois le composé trouvé cliquer sur Add. Le résultat est présenté par la **Figure.IV.2.**

On a introduit les éléments suivants : Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>.



**Figure. IV. 2: Introduction des composants.**

#### IV.3.1.3. Le choix de modèle thermodynamique :

Aller dans Properties → Fluid Package → Une liste de modèles est affichée (Property Package Selection) → Sélectionner le modèle adéquat (pour ce procédé on utilisera le modèle de Peng-Robinson), comme il est illustré dans la **Figure.IV.3**.

On a choisi le modelé thermodynamique Peng-Robinson, car ce procédé s'agit d'une application industrielle liée à la pétrochimie, il permet de résoudre avec exactitude tous les systèmes constitués d'une seule phase, les systèmes bi-phasiques ou même tri-phasiques, avec un haut degré d'efficacité et de précision.

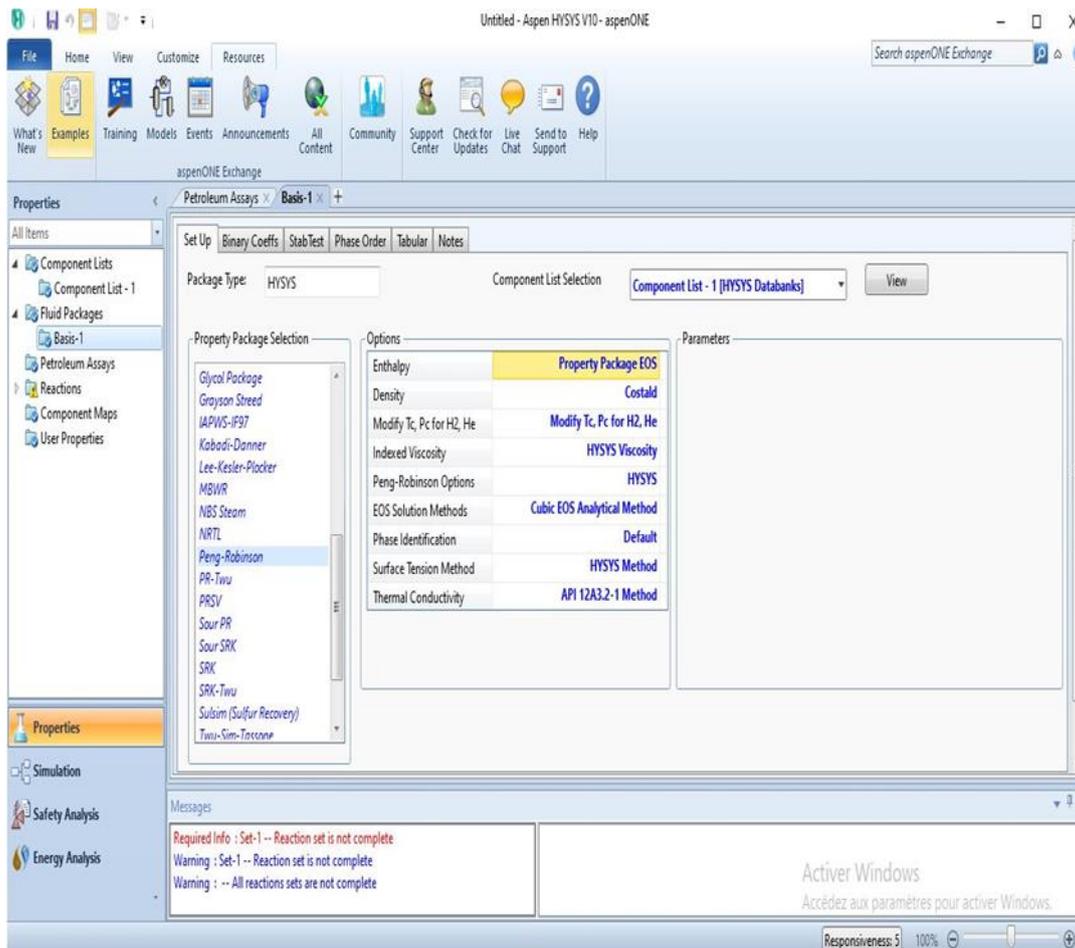


Figure. IV. 3: Choix d'un modèle thermodynamique.

#### IV.3.1.4. L'introduction de la réaction :

La Figure.IV.4 représente l'introduction de la principale équation exothermique de la synthèse de l'ammoniac :



Kinetic Reaction: Rxn-2

Stoichiometry and Rate Info

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff	Fwd Order	Rev Order
Hydrogen	2,016	-3,000	3,00	0,00
Nitrogen	28,013	-1,000	1,00	0,00
Ammonia	17,030	2,000	0,00	2,00
**Add Comp**				

Basis

Basis	Partial Pres
Base Component	Nitrogen
Rxn Phase	VapourPhase
Min. Temperature	-273,1 C
Max Temperature	3000 C

Basis Units: atm

Rate Units: kgmole/m<sup>3</sup>-s

Forward Reaction

A	17895
E	20900
b	<empty>

Reverse Reaction

A'	2,5714e+016
E'	47000
b'	<empty>

Equation Help

$$r = k \cdot f(\text{Basis}) - k' \cdot f'(\text{Basis})$$

$$k = A \cdot \exp\{-E / RT\} \cdot T^b$$

$$k' = A' \cdot \exp\{-E' / RT\} \cdot T^{b'}$$

T in Kelvin

Balance Error: 0,00000

Reaction Heat (25 C): -2,2e+04 kcal/kgmole

Balance

Ready

Figure. IV.4: L'introduction de la réaction.

### IV.3.2. Schéma de l'unité :

On rappelle que les trois réacteurs de synthèse de l'ammoniac nécessitent l'ajout et la définition des réactions qui doivent avoir lieu. Dont le modèle cinétique qui a été utilisé est celui développé par Aspen Hysys pour la synthèse de l'ammoniac.

Le schéma de l'unité de synthèse d'ammoniac est donné comme suit :

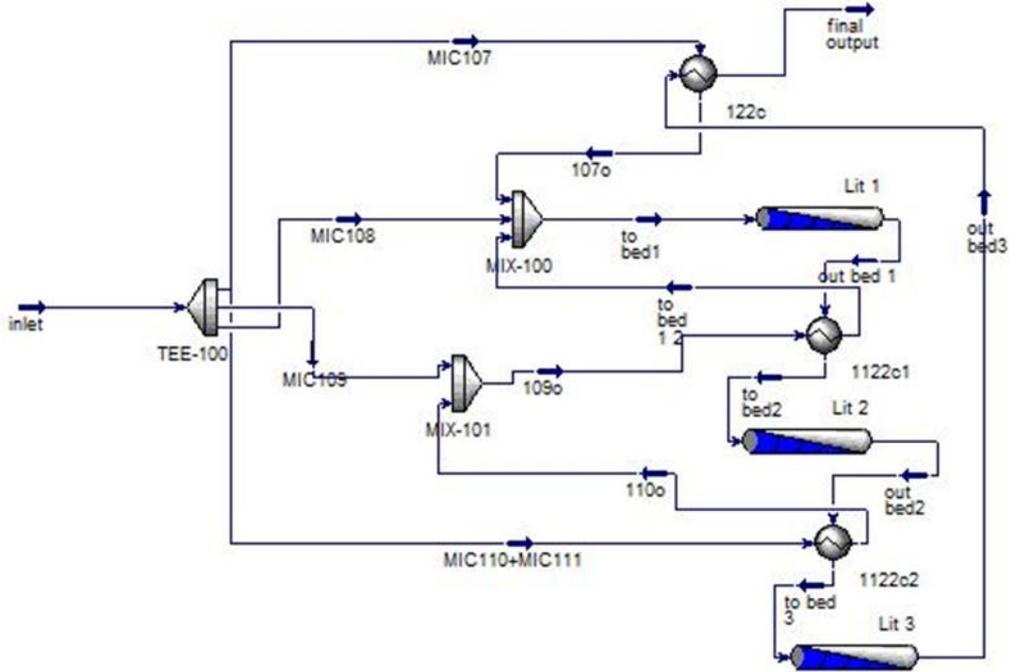


Figure. IV.5: Simulation de la zone d'étude.

#### IV.3.2.1. Les équipements utilisés :

On utilise dans cette simulation plusieurs équipements qui sont :

- **Le réacteur :**

On a utilisé un réacteur du type « Plug Flow Reactor » qui est représenté dans la **Figure.IV.6** il est composé d'un tube cylindrique, parfois d'un banc de tubes, et généralement utilisé pour effectuer des réactions en phase gazeuse, ou le fluide est mélangé dans le sens radial.

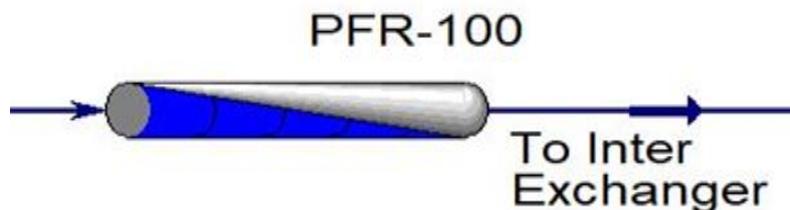


Figure. IV. 6: Le réacteur PFR .

- **L'échangeur de chaleur :**

L'échangeur de chaleur exprimé dans la **Figure.IV.7** ci-dessous, est un instrument clé du thermicien ou de l'énergéticien, permet de transférer la chaleur d'un fluide à un autre.

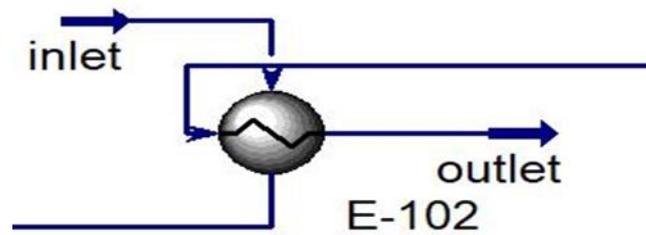


Figure. IV.7: Echangeur de chaleur.

- **Mixer :**

Le bloc Mixer combine un nombre arbitraire de flux d'entrée et produit un seul flux (Figure.IV.8) par simple bilan matière. Si l'option sans bilan thermique est choisie, aucune autre entrée n'est requise .

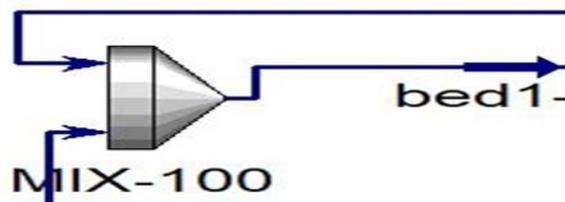


Figure. IV.8: Mixer.

- **Tee :**

Le Tee exposé dans la Figure.IV.9 est conçu pour diviser un flux unique, ou un mélange de flux dont l'état est connu, c'est-à-dire le débit, la température de composition et la pression.

Un nombre arbitraire de flux de produits ayant des états identiques.

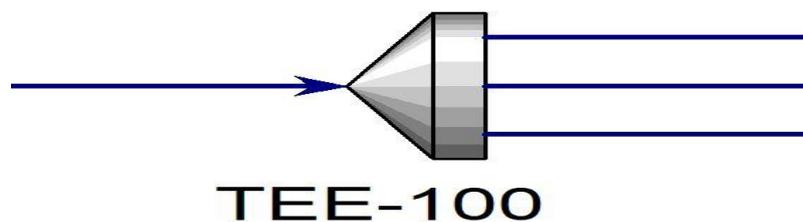


Figure. IV.9: tee.

## IV.3.3. Cas design :

Tableaux. IV. 1: Les données d'entrée et de sortie de chaque lit.

Lit catalytique 1				Pression	Température
		Entrée	Sortie		
<b>Composition</b> <b>Molaire%</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	21.24	19.58	108.6	412
	<b>H<sub>2</sub></b>	63.81	58.84		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	2.52	8.43		
	<b>CH<sub>4</sub></b>	9.22	9.75		
	<b>Ar</b>	3.21	3.39		
Lit catalytique 2				Pression	Température
		Entrée	Sortie		
<b>Composition</b> <b>Molaire%</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	19.58	18.74	423	423
	<b>H<sub>2</sub></b>	58.84	56.33		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	8.43	11.42		
	<b>CH<sub>4</sub></b>	9.75	10.00		
	<b>Ar</b>	3.39	3.49		
Lit catalytique 3				Pression	Température
		Entrée	Sortie		
<b>Composition</b> <b>Molaire%</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	18.74	17.87	387	387
	<b>H<sub>2</sub></b>	56.33	53.71		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	11.42	14.53		

	<b>CH<sub>4</sub></b>	10.00	10.30		
	<b>Ar</b>	3.49	3.58		

Les résultats de simulation de la synthèse de l'ammoniac sont résumés dans les tableaux suivants :

**Tableaux. IV. 2: Résultats de la simulation du design à la sortie du réacteur 105D.**

Spécifications		Résultats de la simulation	Valeurs design	Déviations
Température (°C)		318	318	0
Pression (bars)		102.9	102.9	0
Composition en % molaire	N <sub>2</sub>	0.1776	0.1787	0.006
	H <sub>2</sub>	0.5336	0.5371	0.006
	NH <sub>3</sub>	0.1491	0.1453	0.02
	CH <sub>4</sub>	0.1035	0.1030	0.005
	Ar	0.0363	0.0358	0.01

#### IV.3.3.1. Discussion des résultats de la simulation design :

Tableaux.IV.2 ci-dessous représente les paramètres de sortie calculés par le constructeur et ceux obtenus par HYSYS dans le dernier lit catalytique suivant le modèle thermodynamique. On remarque que les concentrations N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> diminuent suite à leurs conversions en NH<sub>3</sub>.

Le rapport H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> introduit dans le convertisseur est de l'ordre de 3, ce dernier est l'un des paramètres les plus influents sur la composition en ammoniac. D'après les déviations calculées entre les résultats de simulation et les données de design, on peut constater que le schéma du procédé proposé est assez représentatif du procédé réel, sachant que dans le procédé simulé plusieurs facteurs n'ont pas été considérés tel que la technique interne des réacteurs.

A partir de là, on peut considérer que les résultats de simulation sont acceptables parce que la composition à la sortie du convertisseur est du même ordre de grandeur que celle donnée par le constructeur. Les déviations entre les spécifications des courants obtenues par simulation et les valeurs de design sont calculées par la formule suivante :

$$\text{Déviation} = \frac{\text{Valeur design} - \text{valeur simulée}}{\text{valeur de design}}$$

#### IV.3.4. Cas actuel :

Nous avons procédé à un test avec les paramètres d'une marche type correspondant au 5 Mars 2023 (période de stage). La simulation du cas actuel a été réalisée pour le même schéma de réacteur d'ammoniac (**Figure.IV.5**).

**Tableaux. IV. 3: Les données d'entrée et de sortie de chaque lit.**

Lit catalytique 1				Pression	Température
		Entrée	Sortie	118.6	404.8
Composition %	N <sub>2</sub>	22.1	20.29		
	H <sub>2</sub>	64.22	58.65		
	NH <sub>3</sub>	2.35	9		
	CH <sub>4</sub>	7.66	8.16		
	Ar	3.67	3.91		
Lit catalytique 2				Pression	Température
		Entrée	Sortie		455.2
Composition %	N <sub>2</sub>	20.29	19.77		
	H <sub>2</sub>	58.65	57.04		
	NH <sub>3</sub>	9	10.91		
	CH <sub>4</sub>	8.16	8.30		

	<b>Ar</b>	3.91	3.98		
<b>Lit catalytique 3</b>				<b>Pression</b>	<b>Température</b>
		<b>Entrée</b>	<b>Sortie</b>		402
<b>Composition %</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	19.77	18.79		
	<b>H<sub>2</sub></b>	57.04	54.06		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	10.91	14.48		
	<b>CH<sub>4</sub></b>	8.30	8.57		
	<b>Ar</b>	3.98	4.10		

Les résultats de simulation du cas actuel sont apportés dans les tableaux suivants :

**Tableaux. IV. 4: Résultats de la simulation réelle à la sortie du réacteur 105D.**

<b>Spécifications</b>		<b>Résultats de la simulation</b>	<b>Valeurs Actuel</b>	<b>Déviations</b>
<b>Température (°C)</b>		312.7	312.7	0
<b>Pression (bars)</b>		114.4	114.4	0
<b>Composition en % molaire</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	0.1879	0.1863	0.008
	<b>H<sub>2</sub></b>	0.5406	0.5453	0.008
	<b>NH<sub>3</sub></b>	0.1448	0.1435	0.009
	<b>CH<sub>4</sub></b>	0.0857	0.0854	0.003
	<b>Ar</b>	0.041	0.0395	0.038

#### IV.3.4.1. Discussion des résultats de la simulation actuelle :

Dans le convertisseur, l'ammoniac est formé à une concentration molaire de 14.48 %. Cette fraction molaire de  $\text{NH}_3$  formée est technologiquement acceptable puisqu'elle est très proche de la valeur actuel 14.35 % imposées par l'industriel.

Le rapport  $\text{H}_2/\text{N}_2$  introduit dans le convertisseur est de l'ordre de 2,9.

Les inertes dans le gaz de synthèse sont : le méthane, l'argon. Une concentration élevée d'inertes réduits la pression partielle de  $\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  dans le gaz d'alimentation du convertisseur, ce qui réduit le rendement en ammoniac .

L'accumulation des gaz inertes dans le circuit de synthèse d'ammoniac, aurait pour résultats une conversion plus faible et une capacité de production réduite, pour cela une purge continue de gaz est maintenue en boucle de synthèse afin d'ajuster la teneur d'inerte.

En général, la comparaison entre les valeurs simulées et les normes, confirme que le modèle de la simulation est fiable pour représenter l'unité de synthèse de l'ammoniac.

#### IV.3.5. Cas d'optimisation :

**Tableaux. IV.5: Résultats de la simulation.**

Lit catalytique 1				Pression	Température
		<b>Entrée</b>	<b>Sortie</b>	122	400
<b>Composition %</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	21.24	19.33		
	<b>H<sub>2</sub></b>	63.81	58.09		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	2.52	9.33		
	<b>CH<sub>4</sub></b>	9.22	9.83		
	<b>Ar</b>	3.21	3.42		
Lit catalytique 2				Pression	Température
		<b>Entrée</b>	<b>Sortie</b>		423
	<b>N<sub>2</sub></b>	19.33	18.45		

<b>Composition</b> %	<b>H<sub>2</sub></b>	58.09	55.44		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	9.33	12.48		
	<b>CH<sub>4</sub></b>	9.83	10.12		
	<b>Ar</b>	3.42	3.52		
<b>Lit catalytique 3</b>			<b>Pression</b>	<b>Température</b>	
		<b>Entrée</b>	<b>Sortie</b>		387
<b>Composition</b> %	<b>N<sub>2</sub></b>	18.45	17.41		
	<b>H<sub>2</sub></b>	55.44	52.33		
	<b>NH<sub>3</sub></b>	12.48	16.18		
	<b>CH<sub>4</sub></b>	10.12	10.45		
	<b>Ar</b>	3.52	3.64		

#### IV.3.5.1. Discussion des résultats de la simulation :

D'après les résultats de la simulation, on remarque que le taux de conversion est élevé, atteignant 16,18 % par rapport aux cas désigné et actuel. Cette amélioration est due aux modifications que nous avons apportées à la température et à la pression.

Nous avons augmenté la pression de fonctionnement actuelle de l'unité qui est de 118 bar jusqu'à ce quelle soit conforme a la méthode Haber-Bosch, cela nécessite une pression plus élevée de 122 bar. Il faut savoir que l'augmentation de la pression entraîne une accélération de la vitesse de réaction et une diminution de la vitesse d'écoulement (selon le principe de Bernoulli), ce qui permet une conversion plus efficace.

De même, la diminution de la température d'entrée (400°C) a également un impact sur le taux de conversion. Afin d'éviter la réaction inverse et l'état d'équilibre, contribuant ainsi à l'amélioration du taux de conversion.

Tableaux. IV.6: Les compositions a la sortie du convertisseur dans chaque cas.

Composition %	Cas désigné	Cas actuel	Cas d'optimisation
<b>N<sub>2</sub></b>	17.87	18.63	17.41
<b>H<sub>2</sub></b>	53.71	54.53	52.33
<b>CH<sub>4</sub></b>	10.30	8.54	10.45
<b>Ar</b>	3.58	3.95	3.64
<b>NH<sub>3</sub></b>	14.53	14.35	16.18

### IV.3.6. Interprétation :

Puisque les mêmes phénomènes se font dans les trois réacteurs, on présente les résultats de la simulation sous forme de graphiques dans un seul réacteur comme le montrent les figures suivantes :

#### IV.3.6.1. Profil de pression :

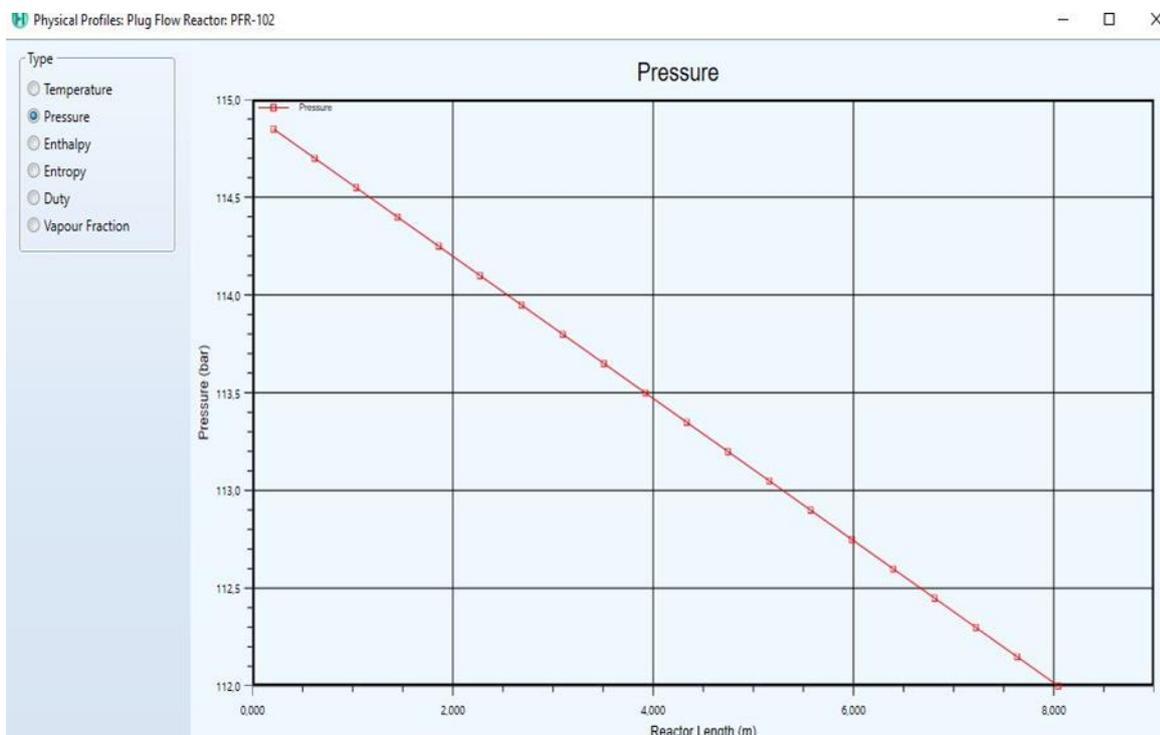
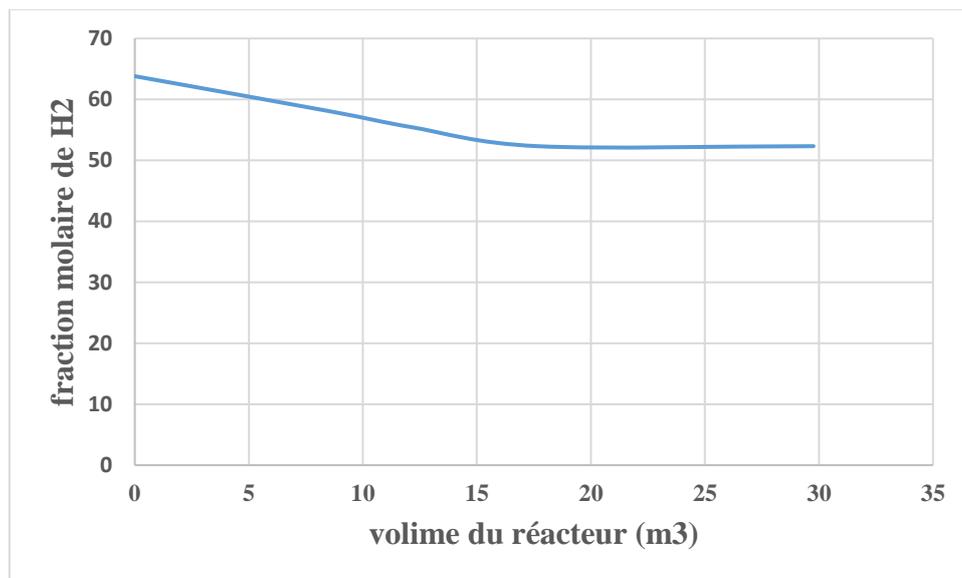


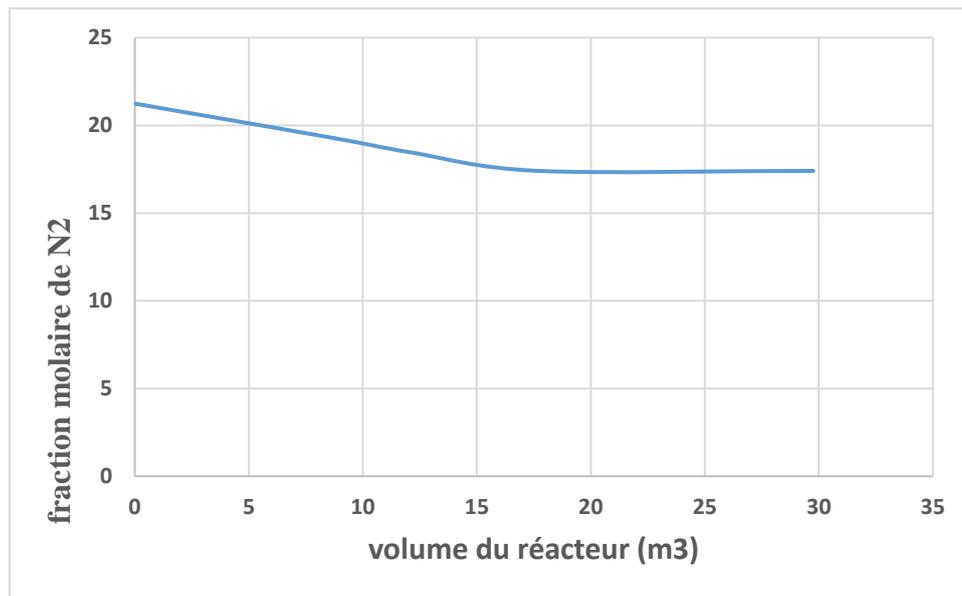
Figure. IV. 10: Profil de pression.

**Figure.IV.10**, nous montrent que le profil de pression suit une allure décroissante sur toute la hauteur des lits catalytiques, ceci est expliqué par la perte de charge ainsi que la réaction est accompagnée par une diminution de nombre de moles. On remarque qu'il y a une perte de pression légère à travers les lits catalytiques, grâce à la technique développée des lits catalytiques axiaux radiaux utilisés dans cette usine.

#### IV.3.6.2. Profil de Composition d'hydrogène H<sub>2</sub> :

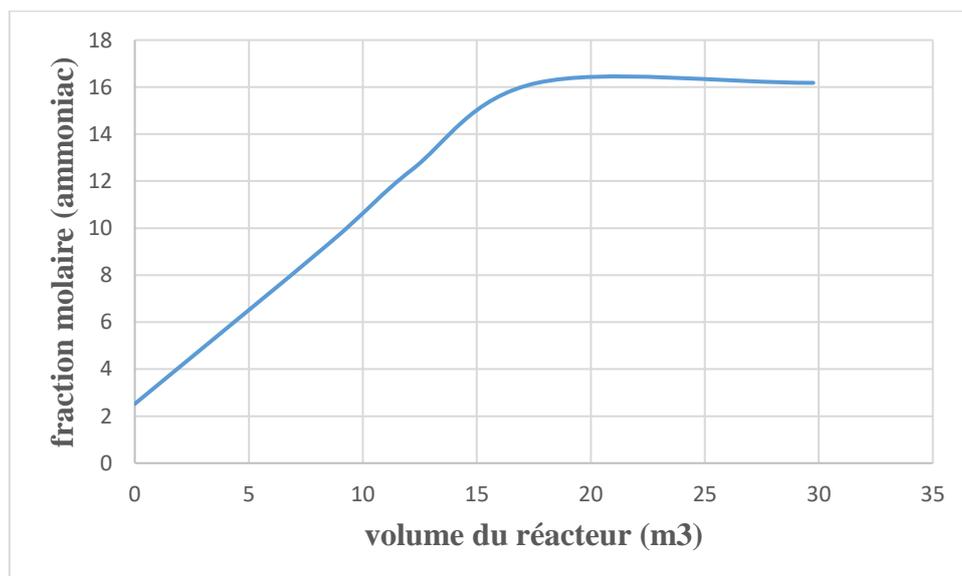


**Figure. IV. 11: Composition d'hydrogène en fonction de volume du réacteur.**

**IV.3.6.3. Profil de Composition de nitrogène  $N_2$  :**

**Figure. IV. 12: Composition de nitrogène en fonction de volume du réacteur .**

En se référant aux figures de (**Figure.IV.11**) à (**Figure.IV.12**), qui présentent l'évolution de la composition des réactifs le long des trois lits catalytiques en fonction de volume du réacteur, il y a lieu de constater une décroissance progressive à mesure qu'ils sont convertis en produisant l'ammoniac, en présence du catalyseur.

**IV.3.6.4. Profil de Composition d'ammoniac  $NH_3$  :**

**Figure. IV. 13: Composition d'ammoniac en fonction de volume du réacteur .**

La plus grande quantité d'ammoniac est produite le long du premier lit catalytique, ceci est expliqué par le profil décroissant de la vitesse de réaction sur le long du réacteur.

#### IV.3.7. Etude l'influence des paramètres opératoires du réacteur catalytique :

En étudiant l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température) sur un système initialement en équilibre chimique, il est possible de résoudre le problème de l'optimisation des conditions de fonctionnement de la synthèse de l'ammoniac.

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 optimales.

##### IV.3.7.1. Généralités sur l'équilibre chimique :

Un système à l'équilibre fait intervenir deux réactions opposées mais qui se font à vitesse égale, prenant l'équilibre de la réaction de synthèse d'ammoniac comme suit :



Pour symboliser un système à l'équilibre, on fait appel à deux facteurs :

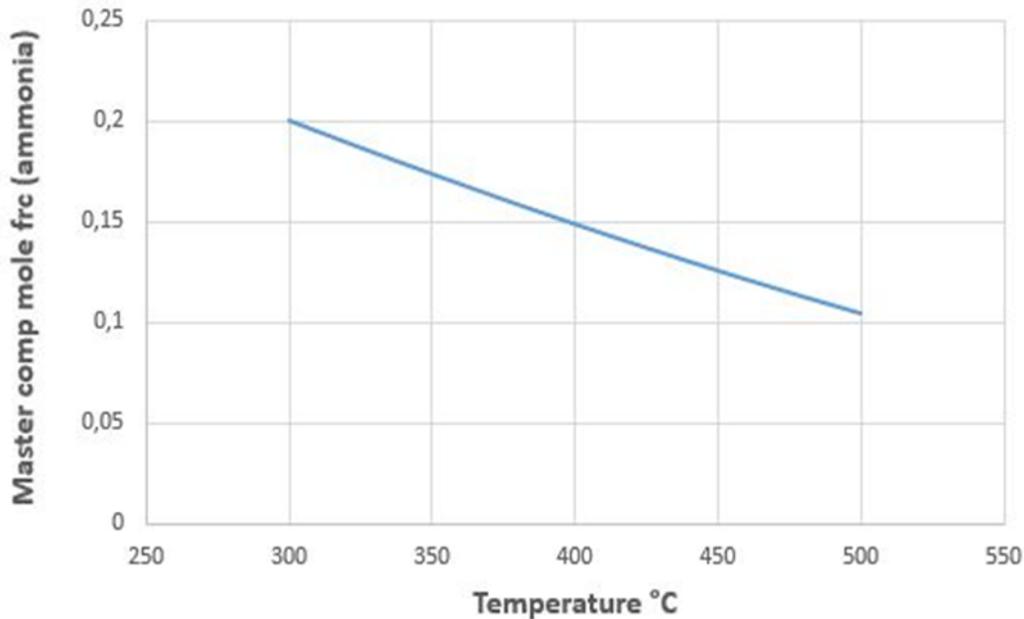
- Quotient réactionnel  $Q_r$  .
- La constante d'équilibre  $K^\circ$ .

##### Sachant que :

- Si  $Q_r$  devient supérieur à  $K^\circ$  → la réaction se produit dans le sens indirect pour revenir à l'équilibre.
- Si  $Q_r$  devient inférieur à  $K^\circ$  → la réaction se produit dans le sens direct pour revenir à l'équilibre.
- Si  $Q_r$  égale à  $K^\circ$  → l'équilibre est atteint.

- Un système qui a atteint l'équilibre veut à tout prix se maintenir dans cet état d'équilibre, dans ces conditions, tout changement appliqué à ce système fera réagir celui-ci au retour à l'équilibre.

### IV.3.7.2. Influence de la température sur la composition en NH<sub>3</sub> à l'équilibre :



**Figure. IV. 14: Influence de la température sur la composition en NH<sub>3</sub> à l'équilibre.**

Cette courbe donnée par analyse de sensibilité sur le simulateur montre la variation de la composition en ammoniac à l'équilibre en fonction de la température . Il s'agit d'une réaction exothermique donc sur la gamme de températures étudiée à savoir de 300°C jusqu'à 500°C, l'augmentation de la température se traduit par une diminution du taux de conversion, ceci s'explique du fait que l'équilibre se déplace dans le sens indirect (sens endothermique).

#### **Pour justifier ce résultat :**

Loi de modération de VAN'T HOFF :

L'augmentation de la température conduit à faire évoluer l'équilibre chimique dans le sens endothermique. En quelque sorte, le système réagit à l'augmentation de température en absorbant un transfert thermique.

L'équation de VAN'T HOFF peut être exprimée comme suit :

$$\frac{d\ln k_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^{\theta}}{RT^2} \quad (I)$$

Avec :

T : la température.

K : la constante d'équilibre.

$\Delta_r H^\circ$  : l'enthalpie standard de réaction, ou chaleur de réaction à pression constante, à T

R : la constante des gaz parfaits.

D'après la relation (I), la réaction de synthèse d'ammoniac est exothermique dont  $\Delta_r h^\circ = -92.22$  KJ/mole.

$$\Delta_r h^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad (d \ln K_0(T))/dt < 0$$

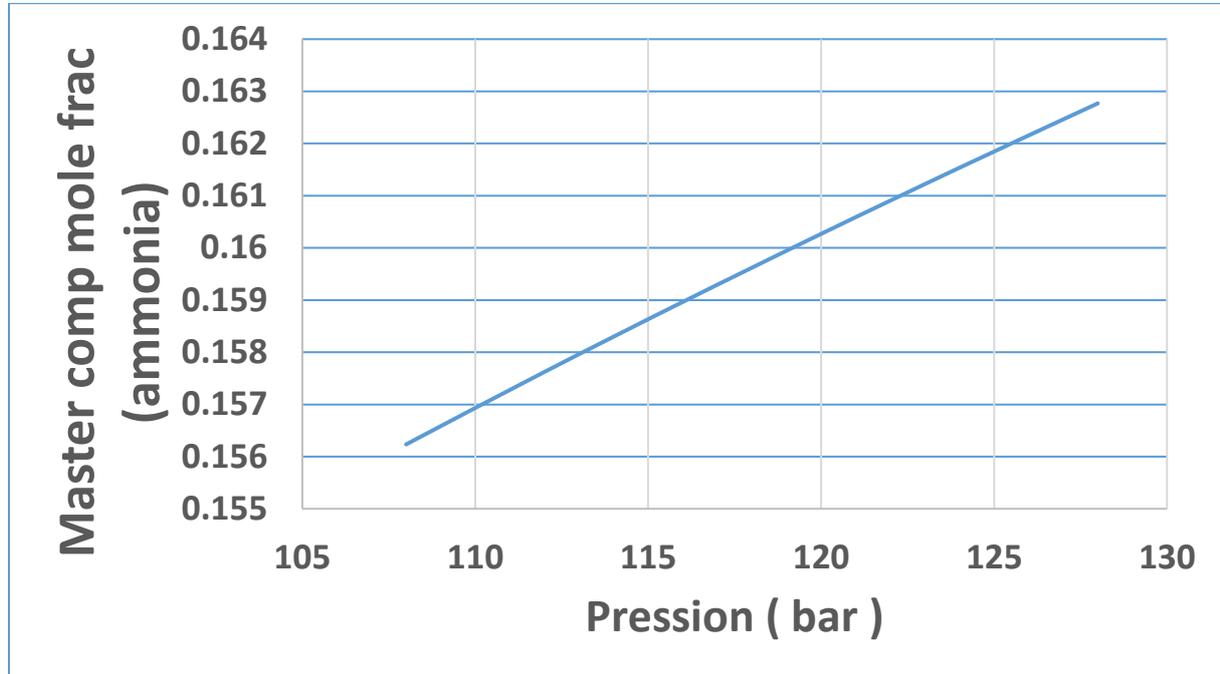
Donc,  $K_0(T)$  est une fonction décroissante avec l'augmentation de la température, donc l'équilibre se déplace dans le sens indirect de la réaction ce qui est défavorable thermodynamiquement.

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

En pratique, une plage de température de 400 à 500 °C constitue donc un compromis pour atteindre un taux de conversion acceptable de l'ammoniac dans un délai acceptable.

### IV.3.7.3. Influence de la pression sur la composition en NH<sub>3</sub> à l'équilibre :

La courbe donnée par analyse de sensibilité sur le simulateur montre la variation de la composition en ammoniac à l'équilibre en fonction de la pression .



**Figure. IV. 15: Influence de la pression sur la composition en NH<sub>3</sub> à l'équilibre.**

Graphiquement, lorsque la pression du fonctionnement augmente, cela a une tendance d'augmenter la fraction molaire en NH<sub>3</sub> à la sortie du réacteur.

#### Pour justifier ce résultat :

Loi de modération de le Chatelier :

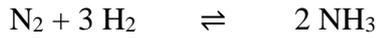
L'augmentation de la pression conduit à faire évoluer l'équilibre chimique dans le sens d'une diminution du nombre de molécules de gaz. En sorte que, le système réagit à l'augmentation de la pression en diminuant la quantité de gaz.

Pour étudier l'influence de la pression sur la composition molaire en NH<sub>3</sub> à l'équilibre, on utilise l'équation du quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{(x_{\text{N}_2})(x_{\text{H}_2})^3} * \frac{P_0}{P_T}$$

Mathématiquement, si on augmente la pression totale du système, le quotient réactionnel diminue, d'où l'équilibre se déplace dans le sens direct de la réaction de synthèse d'ammoniac, ce qui est favorable thermodynamiquement.

Lors l'augmentation de la pression d'un système initialement à l'équilibre, ce dernier va contrer le changement imposé, en déplaçant vers le sens où il y'a le moins nombre de moles du gaz.



Ce qui explique, le déplacement de l'équilibre chimique vers le sens direct de production d'ammoniac.

Selon le principe de la Chatelier, si la pression du convertisseur augmente, le système ajuste pour réduire l'effet de cette augmentation, qui est, afin de réduire la pression en ayant moins de molécules de gaz. Ainsi, l'équilibre se déplace vers la droite résultant de la conversion plus élevée de l'ammoniac. Un taux de conversion élevé en ammoniac signifie une augmentation de la réaction exothermique conduisant à la libération de plus de chaleur et résultant en une augmentation des températures de sortie. De même, une diminution de la pression entraîne l'équilibre pour décaler vers la gauche entraînant une conversion plus faible des réactifs et des taux de conversion plus faibles d'ammoniac ; soit une diminution de la réaction exothermique entraînant une diminution de la température de sortie.

#### IV.4. Conclusion :

Après avoir étudié les deux cas (actuel et design), on confirme que le modèle de la simulation est fiable pour représenter l'unité de synthèse de l'ammoniac.

On remarque que le taux de conversion (cas simulé) est élevé, atteignant 16,18 % par rapport aux cas désigne et actuel. Cette amélioration est due aux modifications que nous avons apportées à la température et à la pression.

L'augmentation de la température se traduit par une diminution du taux de conversion, ceci s'explique du fait que l'équilibre se déplace dans le sens indirect (sens endothermique). L'augmentation de la pression du convertisseur déplace l'équilibre vers la droite résultant une conversion plus élevée de l'ammoniac.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale et perspectives :**

---

### **Conclusion générale :**

La synthèse d'ammoniac constitue un domaine de recherche très vaste, et revêt une importance économique considérable. A cet égard, la compréhension du procédé de synthèse de l'ammoniac nécessite l'utilisation de la simulation afin d'étudier le convertisseur de synthèse de l'ammoniac, qui est véritablement le cœur de procédé.

La réaction de synthèse directe entre l'azote et l'hydrogène pour obtenir de l'ammoniac est une réaction exothermique réversible qui doit se dérouler à l'équilibre afin d'obtenir un taux de conversion optimal. Le taux de conversion dépend d'une série de facteurs technologique telle que : la température, la pression, l'activité du catalyseur et autres; par exemple, l'augmentation excessive de la température entraîne la décomposition de l'ammoniac, de sorte que le taux de conversion diminue.

Le contrôle du fonctionnement de synthèse d'ammoniac nécessite un modèle précis, dans notre cas on a simulé avec le modèle thermodynamique Peng Robinson le mélange gazeux " CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Ar, " à des pressions qui varient entre (102-118) bar et des températures qui varient entre (400-500)°C.

Nous avons comparé les résultats entre la simulation et les données (actuel et design) de conception fournies par le producteur d'ammoniac, afin de pouvoir calculer l'erreur, résultats obtenus pour tous les pourcentages molaires des composées sont inférieurs à 0,01 , ce qui signifie que le modèle thermodynamique est proche de l'état de conception, cette étude a permis de confirmer que la simulation a une importance majeure dans l'analyse et la compréhension du système réactionnel industriel.

D'après l'optimisation, Le taux de conversion est élevé, atteignant 16,18 % par rapport aux cas désigne et actuel. Cette amélioration est due aux modifications que nous avons apportées à la température et à la pression.

### **Perspectives :**

Ce travail nous a permis de connaître l'influence des principaux facteurs qui agissent de manière directe et significative sur le taux de conversion de la réaction de synthèse d'ammoniac. D'où on peut conclure qu'en perspective, il faut :

## **Conclusion générale et perspectives :**

---

Augmenter la pression opératoire pour se rapprocher des conditions stœchiométriques, ce qui amélioré le taux de conversion .

Il convient de créer un sous-programme utilisateur représentant les modèles réels des équipements intensifiés du procédé de synthèse d'ammoniac, en utilisant un langage de programmation compatible avec Aspen Hysys. La réalisation de ce modèle permettra d'obtenir une vision plus précise et réaliste du fonctionnement du procédé installé au niveau du complexe Fertial.

## Références

- [1] F. L. F. D'Algérie, fiches des spécifications des produits finis.
- [2] A. OUADAH et H. ZERIGUI, L'optimisation et l'augmentation de rendement d'un réacteur de synthèse d'ammoniac au complexe FERTIAL d'Arzew par le changement de sa conception interne, 2020.
- [3] Fertial arzew, les Manuels opératoire volume1...5 , formation IFP.
- [4] Fertial-usine d'arzew direction de RH, formation et services généraux.
- [5] A. V, Toute la chimie pour bien commencer sa licence. De Boeck Supérieur,, 2018.
- [6] A. I. ARABI et Z. BENYAMINA , Etude de performance de la boucle de production de l'ammoniac, 2022.
- [7] R. B et S. D, « MASTER EN INDUSTRIES PETROCHIMIQUES ».
- [8] P. Alwyn, ammonia production process, 1988.
- [9] KBR, Fertial Supplemental Training Slides, 2019.
- [10] C. G. P. M, Modélisation et simulation par action anticipée rétroaction, 2019.
- [11] «l'élémentarium,» 2020. [En ligne]. Available: <http://www.lelementarium.fr/product/ammoniac/>.
- [12] E. C et s. L, for study on composition and drivers of energy prices and costs in energy intensive industries : the case of the chemical industry - ammonia, brussels, 2014.
- [13] P. Briefing, ammonia : zero-carbon fertiliser , fuel and energy storage, 2020.
- [14] IRENA, innovation outlook renewable ammonia, 2022.
- [15] W. John et sons, Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition., (1999).
- [16] Sonatrach algérie, kellogg. Job No.5142 description de la régulation du procédé, annaba, 1976.

- [17] Mortier, Országh et Vanparijs, Catalysis in Application. Royal Society of Chemistry., (2017).
- [18] FERTIAL Supplemental Training Slides FERTIAL Ammonia Synthesis Converter Operator Training (held at ARZEW plant site), 2019.
- [19] Casale advanced technologies for ammonia plants Anvil/paper/conf/amm/NPC/advanced ammonia technologies, Tehran2002/ Lugano, May 2002.
- [20] Y.HARKET, Equipements des unités pétrochimique . Chapitre: appareils d'échange.
- [21] L. Baron, « l'informatique et ses usagers dans l'éducation », phd Thesis, Université René Descartes-Paris, 1994.
- [22] A. Gouri, « Thème: simulation d'un train de traitement de gaz à l'aide des outils HYSYS et PRO II »..
- [23] R. Gicquel, Systèmes énergétiques, vol. 1. Presses des MINES, 2009.
- [24] A.Djebbari, «Simulation d'une unité de production de méthanol à l'aide de l'aspen plus-Hysys », Master's Thesis..
- [25] B. BOUCHRA, Etude de modélisation et de simulation sur les réacteurs catalytiques 208R001 et 208R002 de l'unité de synthèse de l'ammoniac au niveau du complexe Sorfert. Mémoire de Master. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.
- [26] A. O. Molina, « Méthodologie pour le placement des capteurs à base de méthodes de classification en vue du diagnostic », phd Thesis, INSA de Toulouse, 2005.

## Annexe :

Material Stream: From Inter Excha

Worksheet Attachments Dynamics

Worksheet	Mole Fractions	Vapour Phase
Conditions	Methane	0,0922
Properties	Argon	0,0321
Composition	Hydrogen	0,6381
Oil & Gas Feed	Nitrogen	0,2124
Petroleum Assay	Ammonia	0,0252
K Value		
User Variables		
Notes		
Cost Parameters		
Normalized Yields		

Total 1,00000

Edit... View Properties... Basis...

OK

Delete Define from Stream... View Assay

## Annexe : Les compositions d'entré

Plug Flow Reactor: PFR-100 - Set-1

Design Reactions Rating Worksheet Performance Dynamics

Worksheet	Name	bed1+	To Inter Exchang
Conditions	Vapour	1,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	400,0	501,4
Composition	Pressure [bar]	122,0	121,0
PF Specs	Molar Flow [kgmole/h]	2,397e+004	2,248e+004
	Mass Flow [kg/h]	2,499e+005	2,499e+005
	Std Ideal Liq Vol Flow [m3/h]	775,8	726,5
	Molar Enthalpy [kcal/kgmole]	852,0	908,6
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	128,6	138,6
	Heat Flow [kcal/h]	2,042e+007	2,042e+007

Delete OK Ignored

## Annexe : Les paramètres d'entrés





Stream Number	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Service	5th Gas Compressor Feed NOTE 1	Recycle Gas from 123-C	5th Gas Compressor 49 Stage Discharge	Vapour from Amino Separator 108-F	Compressor Feed	Compressor Discharge	Purge Gas from Separator 124-F	Liquid Amino from 108-F	Liquid Amino from 108-F	Liquid Amino from 107-F
Phase	VAPOUR	VAPOUR	VAPOUR	VAPOUR	VAPOUR	VAPOUR	VAPOUR	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Compositions										
H2	71.89	54.01	58.06	61.85	61.86	64.01	61.30	0.24	0.26	0.51
N2	24.57	17.97	18.20	21.28	21.28	17.67	25.29	0.10	0.11	0.21
CH4	1.00	10.32	8.42	9.20	9.20	10.28	11.68	0.14	0.12	0.03
AR + NH3	0.24	3.89	2.94	3.23	3.23	3.83	4.04	0.03	0.02	0.02
H2O	0.00	14.11	11.25	2.40	2.40	14.11	2.83	89.49	88.48	89.80
CO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
CO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
O2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C2H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C2H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C2H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C3H8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C3H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C3H4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C4H6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C4H2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
C5+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
Dry Water Flow	6376.4 [lb/hr]	21018.4	20271.5	22968.7	22926.7	21029.0	422.1	58.6	2422.8	2449.8
By Mass Flow	46790 [kg/hr]	244190	236748	246880	246880	246880	4704	906	46865	47112
Water Flow	0.0 [lb/hr]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total Water Flow	5274.4 [lb/hr]	21018.4	20271.5	22968.7	22926.7	21029.0	422.1	58.6	2422.8	2449.8
Total Meth Flow	48750 [lb/hr]	246180	239145	248250	248250	248250	4704	906	46865	47112
Total Nitrogen Flow	5475 [lb/hr]	5111	4845	4410	7515	6742	94	2	64	62
Total Hydrogen Flow	52482 [lb/hr]	471106	481084	502224	502224	481234	9924	-	-	-
Operating Temperature	[°C]	38	44	66	-23	148	318	-23	-23	-24
Operating Pressure	[Bar(a)]	24.7	109.5	110.9	118.3	117.6	111.9	118.1	118.3	118.0
Refract Fraction	[-]	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99
Average MW	[-]	8.22	11.62	11.02	12.42	10.42	11.02	12.89	12.01	12.03
Density	[kg/m <sup>3</sup> ]	8.52	47.22	45.11	56.99	33.26	28.65	607.28	622.23	608.52
Vapor Viscosity	[cP]	0.225	0.018	0.017	0.014	0.019	0.023	-	-	-
Liquid Viscosity	[cP]	-	-	-	-	-	-	0.290	0.292	0.224