



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

The Date

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

1 ج.م.ك.ع.ت//2023

رقم

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Industrie Pétrochimique

Option : Génie Pétrochimique

Thème

**Etude de modélisation et de simulation sur les réacteurs
catalytiques 208R001 et 208R002 de l'unité de synthèse**

Présenté par:

AOUED Abdeldjalil et ABBES Hicham

Soutenu le 25/06/2023 devant le jury composé de :

Président :	M ^{me} CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	M ^{me} BENOTMANE Saadia	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M ^{me} BENTATA Rachida	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

i.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience nécessaire à mener ce travail à son terme.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon encadrant **M^{lle}. BENTATA Rachida**, pour l'aide compétente qu'il m'a apporté, pour sa patience et son encouragement.

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.

J'exprime mes plus sincères remerciements à tout le personnel du complexe **SORFERT**, ainsi que ceux du département DRH. Plus précisément, je tiens à remercier :

M. BENBERGHOUT Mokhtar, pour avoir su créer une atmosphère très favorable durant ce stage ; pour ces remarques très pointues et de m'avoir accordé un avis intéressant.

“

Je dédie ce modeste travail :

En premier lieu à ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien-être à mes parents qui se sont sacrifiés pour me prendre en charge tout au long de ma vie et qui sont l'origine de ma réussite que Dieu les garde et les protège.

Tous mes formateurs et toute l'équipe pédagogique et administrative de faculté Abdelhamid Ibn Badis pour l'aide qu'ils ont toujours portés aux étudiants.

Toute personne qui de près ou de loin a participé à ma formation.

”

RESUMER EN FRNACAIS

Le présent mémoire se penche sur l'étude de modélisation et de simulation des réacteurs catalytiques 208R001 et 208R002, qui sont au cœur de l'unité de synthèse d'ammoniac. L'ammoniac joue un rôle crucial dans l'industrie chimique, étant l'une des matières premières essentielles pour la production d'engrais et de nombreux autres produits chimiques. Par conséquent, la compréhension et l'optimisation des réacteurs catalytiques impliqués dans la synthèse de l'ammoniac revêtent une grande importance économique et environnementale.

Ce mémoire commence par une revue approfondie de la littérature sur les réacteurs catalytiques, la synthèse de l'ammoniac et les avancées récentes dans le domaine de la modélisation et de la simulation. Ensuite, il se concentre sur la caractérisation détaillée des réacteurs 208R001 et 208R002, en incluant des données sur les catalyseurs utilisés, les conditions opératoires et les performances historiques de ces réacteurs.

La modélisation des réacteurs est abordée en utilisant des approches mathématiques avancées, notamment les équations de réaction chimique, les équations de transfert de chaleur et de masse, ainsi que les paramètres cinétiques spécifiques aux catalyseurs. Des simulations informatiques sont ensuite réalisées pour reproduire le comportement des réacteurs dans diverses conditions opératoires, ce qui permet d'identifier les zones de performance optimale, les goulots d'étranglement potentiels et les améliorations possibles.

Les résultats des simulations sont analysés en détail, mettant en évidence les paramètres clés qui influencent l'efficacité des réacteurs. Les recommandations d'optimisation sont formulées pour améliorer la production d'ammoniac tout en minimisant les pertes énergétiques et environnementales.

En fin de compte, ce mémoire apporte une contribution significative à la compréhension et à l'optimisation des réacteurs catalytiques 208R001 et 208R002 de l'unité de synthèse d'ammoniac. Il offre des perspectives prometteuses pour l'industrie chimique, en contribuant à une production plus efficace et plus respectueuse de l'environnement de l'ammoniac, une ressource essentielle pour l'agriculture et l'industrie chimique mondiale.

Thesis Abstract

This thesis focuses on the modeling and simulation study of catalytic reactors 208R001 and 208R002, which are at the heart of the ammonia synthesis unit. Ammonia plays a crucial role in the chemical industry, being one of the essential raw materials for the production of fertilizers and many other chemicals. Therefore, understanding and optimizing the catalytic reactors involved in ammonia synthesis is of great economic and environmental importance.

This thesis begins with an extensive review of the literature on catalytic reactors, ammonia synthesis, and recent advances in modeling and simulation. It then focuses on the detailed characterization of reactors 208R001 and 208R002, including information about the catalysts used, operating conditions, and historical performance of these reactors.

Modeling of the reactors is approached using advanced mathematical techniques, including chemical reaction equations, heat and mass transfer equations, and catalyst-specific kinetic parameters. Computer simulations are then conducted to replicate the behavior of the reactors under various operating conditions, identifying areas of optimal performance, potential bottlenecks, and possible improvements.

The simulation results are analyzed in detail, highlighting key parameters that influence reactor efficiency. Optimization recommendations are made to enhance ammonia production while minimizing energy and environmental losses.

Ultimately, this thesis makes a significant contribution to the understanding and optimization of catalytic reactors 208R001 and 208R002 in the ammonia synthesis unit. It offers promising insights for the chemical industry, contributing to more efficient and environmentally friendly ammonia production, a vital resource for global agriculture and the chemical industry.

ملخص الرسالة

تركز هذه الرسالة على دراسة التصميم والمحاكاة لمفاعلات التحفيز R001 208 و R002208، والتي تشكل جوهر وحدة توليف الأمونيا. الأمونيا تلعب دورًا حاسمًا في صناعة الكيماويات، حيث تعد واحدة من المواد الخام الأساسية لإنتاج الأسمدة والعديد من المنتجات الكيماوية الأخرى. لذلك، فإن فهم وتحسين مفاعلات التحفيز المشاركة في توليف الأمونيا له أهمية اقتصادية وبيئية كبيرة. تبدأ هذه الرسالة بمراجعة معمقة للأدبيات حول مفاعلات التحفيز، وتوليف الأمونيا، والتطورات الأخيرة في مجال التصميم والمحاكاة. ثم تركز على توصيف مفصل لمفاعلات R001 208 و R002208، بما في ذلك معلومات حول العوامل المحفزة المستخدمة، وظروف التشغيل، والأداء التاريخي لهذه المفاعلات. يتم التقدم بالتمذجة للمفاعلات باستخدام تقنيات رياضية متقدمة، بما في ذلك معادلات التفاعل الكيميائي، ومعادلات نقل الحرارة والكتلة، ومعلومات السرعة الحركية الخاصة بالمحفزات. ثم يتم إجراء محاكاة حاسوبية لتكرار سلوك المفاعلات تحت مختلف ظروف التشغيل، مما يساعد على تحديد مناطق الأداء الأمثل، والعقبات المحتملة، والتحسينات الممكنة. يتم تحليل نتائج المحاكاة بتفصيل، مما يسلط الضوء على المعلومات الرئيسية التي تؤثر في كفاءة المفاعل. يتم تقديم توصيات للتحسين من إنتاج الأمونيا مع الحد الأدنى من الخسائر الطاقية والبيئية. في النهاية، تقدم هذه الرسالة إسهامًا كبيرًا في فهم وتحسين مفاعلات التحفيز R001 208 و R002 208 في وحدة توليف الأمونيا. إنها تقدم رؤى واعدة لصناعة الكيماويات، وتساهم في تحسين إنتاج الأمونيا بشكل أكثر كفاءة وصديق للبيئة، وهو مورد حيوي للزراعة العالمية وصناعة الكيماويات.

Tableau I-1 : Composition du gaz naturel.....	6
Tableau II-1 : Production annuelle d'ammoniac.....	17
Tableau II-3 : Composition typique en % massique du catalyseur de synthèse de l' NH_3	21
Tableau II-4 : Propriétés des catalyseurs utilisées dans les réacteurs de l'unité de synthèse de l'ammoniac.....	21
Tableau III-1 : Performances des réacteurs catalytiques.....	29
Tableau III-2 : Fractions molaires des composants de mélange exprimées en termes de conversion d'azote.....	32
Tableau III-3 : Spécifications du courant entrant dans le 1 ^{er} réacteur catalytique.....	34
Tableau III-4 : Résultat de calcul à la sortie du premier réacteur catalytique.....	34
Tableau III-5 : Résultat de calcul à la sortie du deuxième réacteur catalytique.....	35
Tableau III-6 : Résultat de calcul à la sortie troisième réacteur catalytique.....	36
Tableau III-7 : Comparaison des données d'usine avec les résultats du modèle à la sortie du troisième réacteur catalytique.....	36
Tableau IV-2 : Données de la simulation design.....	47
Tableau IV-3 : Résultats de la simulation design à la sortie du 1 ^{er} convertisseur.....	48
Tableau IV-4 : Résultats de la simulation design à la sortie du 2 ^{ème} convertisseur (3 ^{ième} lit catalytique).....	48
Tableau IV-5 : Données de la simulation actuelle.....	50
Tableau IV-6 : Résultats de la simulation réelle à la sortie du 1 ^{er} convertisseur (2 ^{ième} lit catalytique).....	51
Tableau IV-7 : Résultats de la simulation réelle à la sortie du 2 ^{ième} convertisseur (3 ^{ième} lit catalytique).....	51
Tableau IV-8 : Définition des constantes d'équilibre.....	59

Figure I-1 : Situation géographique du complexe Sorfert.....	5
Figure I-2 : Procédé de synthèse d'ammoniac basé sur le principe Uhde	11
Figure I-3 : Schéma représentant la zone d'étude	13
Figure I-4 : Schéma des convertisseurs d'ammoniac.....	14
Figure II-1 : Structure de l'ammoniac.....	16
Figure III-1 : Bilan matière sur une tranche d'épaisseur « dz » du lit catalytique	29
Figure III-2 : Variation de la conversion d'azote en fonction du volume du premier réacteur catalytique	37
Figure III-3 : Profil de vitesse de la réaction	38
Figure IV-1 : Simulation de la zone d'étude	46
Figure IV-2 : Profil de pression le long du réacteur.....	54
Figure IV-3 : Profil de concentration de l'azote le long du réacteur	55
Figure IV-4 : Profil de concentration d'hydrogène le long du réacteur	55
Figure IV-5 : Profil de concentration de l'ammoniac le long du réacteur.....	56
Figure IV-6 : Profil de concentration des inertes le long du premier lit catalytique	57
Figure IV-7 : Influence de la température sur la composition en NH_3 à l'équilibre.....	60
Figure IV-8 : Influence de la pression sur la composition molaire en NH_3 à l'équilibre	62

Uhde : Société d'ingénierie, en Allemagne, qui a réalisé une grande partie des unités modernes existant dans le monde.

SORFERT : SONATRACH ORASCOM FERTILISANT

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium ou alumine

CaO : Oxyde de calcium

Fe₃O₄ : Magnétite

Fe₂O₃ : Oxyde ferrique (hématite)

FeO : L'oxyde ferreux

K₂O : Oxyde de potassium

SiO₂ : Dioxyde de silicium ou silice

MgO : Oxyde de Magnésium

PFR : Plug Flow Reactor (réacteur à écoulement piston)

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
I DESCRIPTION DU PROCEDE DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC	4
I.1 Présentation du complexe « Sorfert ».....	4
I.1.1 Introduction.....	4
I.1.2 Objectifs et installations du complexe.....	4
I.2 Procédé de synthèse d'ammoniac.....	6
I.2.1 Principe de production Sorfert	6
I.3 Présentation de la zone d'étude (unité de synthèse d'ammoniac 208).....	12
I.4 Présentation des convertisseurs d'ammoniac.....	13
I.4.1 Réacteurs catalytiques à lit fixe adiabatique.....	13
I.5 Conclusion	14
II GENERALITES SUR L'AMMONIAC ET SA REACTION DE SYNTHESE	16
II.1 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac	16
II.1.1 Définitions	16
II.1.2 Caractéristique de l'ammoniac	16

II.1.3	Principales applications	17
II.1.4	La production annuelle d'ammoniac	17
II.2	Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse.....	18
II.2.1	Bases thermodynamiques	18
II.2.2	Cinétique de la réaction de synthèse	19
II.2.3	Caractéristiques des catalyseurs à base de fer.....	20
II.3	Les paramètres de marche du réacteur	23
II.3.1	Température	23
II.3.2	Pression	23
II.3.3	Rapport H_2 / N_2	24
II.3.4	Teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse	24
II.3.5	Teneur en inertes dans le gaz de synthèse	24
II.3.6	Débit d'alimentation du gaz de synthèse.....	24
II.4	Conclusion.....	25
 III MODELISATION DU MECANISME DE LA REACTION CATALYTIQUE DE		
SYNTHESE.....		27
III.1	Introduction	27
III.2	Classification des modèles du réacteur à lit fixe.....	27
III.3	Critères de choix du modèle.....	27
III.4	Développement des équations du modèle	28
III.4.1	Hypothèses du modèle	28
III.5	Performances des réacteurs catalytiques	28
III.6	L'équation de conservation de masse	29

III.6.1	Bilan matière	29
III.7	Processus de résolution	33
III.8	Conclusion.....	39
IV	SIMULATION DES REACTEURS CATALYTIQUES DE L'UNITE DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC	41
IV.1	Introduction	41
IV.2	Généralités sur la simulation	41
IV.2.1	Objectifs du logiciel de simulation	41
IV.2.2	Principe d'utilisation d'Aspen Hysys	42
IV.3	Modèles thermodynamiques.....	42
IV.3.1	Choix du modèle thermodynamique	43
IV.4	Simulation de l'unité de synthèse d'ammoniac	45
IV.4.1	Schéma de l'unité	45
IV.4.2	Cas design	47
IV.4.3	Discussion des résultats de la simulation design	49
IV.5	Simulation du réacteur catalytique en utilisant les paramètres d'une journée de marche type.....	50
IV.5.1	Discussion des résultats de la simulation actuelle	52
IV.6	Etude l'influence des paramètres opératoires du réacteur catalytique	58
IV.6.1	introduction	58
IV.6.2	Généralités sur l'équilibre chimique	58
IV.6.3	Influence des paramètres physiques sur la composition en NH ₃ à l'équilibre.....	60
IV.6.4	Influence des paramètres chimiques sur la composition en NH ₃ à l'équilibre	64

IV.6.5 Conclusion	65
CONCLUSION GENERALE.....	69
Perspectives.....	71
Références	72
Annexes	75

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, nous avons assisté en Algérie à un développement important et rapide de l'industrie pétrochimique engrais, ceci vient du fait que le gaz naturel, relativement abondant dans notre pays, outre son utilisation comme combustible, peut aussi conduire à la fabrication de produits synthétiques à très haute valeur ajoutée [1].

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 puisqu'on est en mesure de produire industriellement, entre autres, l'ammoniac constituant la matière première de la plupart des engrais azotés, il sert aussi à fabriquer l'acide nitrique [1].

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 technologie de l'ammoniac ont des conséquences économiques très importantes [2].

La disponibilité croissante des micro-ordinateurs puissants ainsi que les logiciels de simulation et de conception des procédés ont relancé les possibilités d'élaborer des modèles mathématiques plus rigoureux et fiables. Ces derniers peuvent simuler toutes les variables de marche et suivre le processus de conversion au sein même du convertisseur industriel [2].

Notre objectif majeur à travers ce présent travail consiste donc à établir un modèle mathématique en se basant sur les équations de conservation de masse et l'équation cinétique de Temkin-Pyzhew. Ce modèle est résolu en utilisant le logiciel Polymath, qui permet de déterminer le taux de conversion à la sortie de chaque réacteur catalytique.

Ensuite, nous avons simulé les réacteurs catalytiques de l'unité de synthèse à partir des paramètres opératoires des réacteurs susceptibles d'influencer 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.

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

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

- Quelle sera l'influence de la température et de la pression sur le taux de conversion ?
- Peut-on prévoir ce qui se passe lors du fonctionnement ?
- Quelles données cinétiques et thermodynamiques doit-on acquérir ?

Pour ce faire, nous avons commencé par présenter le complexe d'ammoniac et d'urée d'Arzew « Sorfert ». Puis, nous avons fait une synthèse des différents procédés de fabrication d'ammoniac, en mettant le point sur les concepts théoriques des mécanismes des réactions catalytiques de synthèse de l'ammoniac.

Ensuite, nous avons modélisé puis simulé le mécanisme de la réaction catalytique d'ammoniac, et discuté les principaux résultats de cette simulation.

Enfin, le mémoire s'achève par une conclusion générale qui résume notre contribution et énumère les perspectives de notre travail.

CHAPITRE



**DESCRIPTION DU PROCEDE
DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC**

I DESCRIPTION DU PROCEDE DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC

I.1 Présentation du complexe « Sorfert »

I.1.1 Introduction

Sorfert est l'un des plus importants producteurs intégrés d'engrais azotés en Afrique du Nord, avec une capacité de production de 1,26 million de tonnes métriques de granules d'urée et 1,6 million de tonnes métriques d'ammoniac anhydre par année [3].

Le complexe comprend deux trains de production d'ammoniac identiques et un train de production d'urée. Il se situe de façon stratégique dans la zone industrielle d'Arzew, à 35 km à l'est d'Oran, à proximité de trois ports algériens [3].

I.1.2 Objectifs et installations du complexe

Sorfert a trois objectifs essentiels [3] :

- Valoriser les hydrocarbures par un traitement local ;
- Dégager un surplus pour l'exportation des engrais et de l'ammoniac ;
- Satisfaire la demande nationale en matière d'engrais azoté.

Ce complexe dispose de plusieurs unités pour pouvoir réaliser ces objectifs :

- Deux unités de production d'ammoniac de capacité de 2 200 tonnes/jour chacune ;
- Une unité de production de 3 450 tonnes/jour d'urée en granulés ;
- Une usine de dessalement d'eau de mer ;
- Des installations électriques ;
- Un stockage d'urée ;
- Deux réservoirs de stockages d'ammoniac d'une capacité de 30 000 tonnes à proximité du port ;
- Un réservoir d'eau.



Figure I-1 : Situation géographique du complexe Sorfert [3]

I.2 Procédé de synthèse d'ammoniac

I.2.1 Principe de production Sorfert

Le procédé est calculé pour la production de 2200 tonnes par jour d'ammoniaque liquide, en partant des matières premières préliminaires qui comprennent le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air. Ceci s'accomplit par la méthode de reforming « Uhde » à haute pression. [4]

I.2.1.1 Matières premières

a. Le gaz naturel

Environ 90 % de la production d'ammoniac est actuellement obtenue à partir de gaz naturel, cela essentiellement pour des raisons économiques : coût de matière première, coûts d'investissement et d'exploitation. [4]

Tableau I-1 : Composition du gaz naturel [1]

Composant	% mol
CH ₄	83.38
C ₂ H ₆	7.68
C ₃ H ₈	1.99
n- C ₄ H ₁₀	0.45
i- C ₄ H ₁₀	0.30
n- C ₅ H ₁₂	0.10
i- C ₅ H ₁₂	0.09
n-C ₆ H ₁₄	0.04
CO ₂	0.22
He	0.18

b. L'eau

L'eau utilisée sous deux formes physiques :

- Liquide : utilisée dans le système de refroidissement des équipements de l'unité ;
- Vapeur : utilisée pour les différentes réactions chimiques, et comme source d'énergie pour les turbocompresseurs. La majeure partie de la vapeur d'eau est produite sur place par les chaudières de récupération et les trois chaudières auxiliaires [4].

c. L'air

L'air est un élément vital sur la planète [4]. L'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac provient de l'air par procédé qui vise à éliminer l'oxygène en le brûlant par un hydrocarbure puis éliminant les produits de combustion [2].

1.2.1.2 Process de fabrication d'ammoniac**a. Phase 1 : Reformage [5]**

Le reformage primaire et le reformage secondaire. Entre les deux, se trouvent des échangeurs de récupération de chaleur qui permettent de préchauffer certains flux du procédé.

Le reformage à la vapeur d'hydrocarbures est principalement basé sur les réactions :



Pour favoriser le reformage, il faut surtout travailler à haute température et à basse pression. Le reformage se fera donc dans un four chauffé par un combustible (souvent le gaz naturel aussi). La température de travail est de l'ordre de 850°C, la quantité de vapeur est souvent excédentaire pour éviter le dépôt de coke.

Le gaz naturel pour la synthèse, nécessairement épuré des composés soufrés, ainsi que la vapeur d'eau qui sont préchauffés par les fumées du reformage primaire, avant d'être mélangés

pour entrer dans les tubes du four du reformage primaire. La conversion de méthane atteint les 85-90% de sorte que les gaz sortant du réacteur contiennent encore environ une dizaine de pourcents de méthane. La température de sortie est de l'ordre de 850°C.

Le gaz est ensuite dirigé vers le reformage secondaire et mélangé avec de l'air dont le débit est réglé pour obtenir un rapport $N_2/H_2 = 1/3$. La combustion plus rapide d'une partie de l'hydrogène va accroître la température et pousser la consommation du méthane restant, pour ainsi favoriser le reformage. A la sortie, la température atteint les 1000 °C et les gaz contiennent moins de 0.5% de méthane.

b. Phase 2 : Conversion du monoxyde de carbone [5]

La conversion du CO est basée essentiellement sur la réaction dite du gaz à l'eau :



Cette réaction est favorisée par une diminution de la température, la pression n'ayant pas d'influence sur la conversion à l'équilibre. Le gaz est donc refroidi par passage dans une chaudière jusqu'à une température de 400°C avant d'entrer dans le convertisseur de CO.

Ces gaz contiennent d'ailleurs jusqu'à plus d'une dizaine de pourcents de CO. Pour des raisons économiques, le convertisseur est constitué de deux parties l'une travaillant à haute température (400°C) et l'autre à faible température (200°C). A la sortie du deuxième réacteur, le gaz ne contient plus que quelques dixièmes de pourcents de CO, la quantité de CO_2 ayant par contre augmenté.

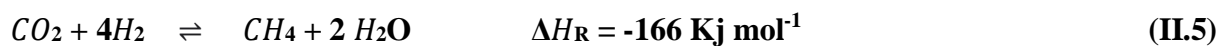
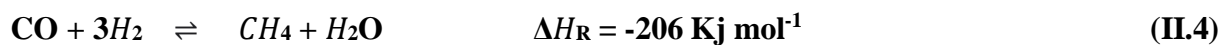
c. Phase 3 : Décarbonatation [4]

La décarbonatation fait partie de la phase de purification finale visant à éliminer pratiquement tout le CO et le CO_2 du mélange avant la synthèse pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs par la suite.

Le CO_2 et la vapeur d'eau sont éliminés du gaz process dans la décarbonatation, le CO_2 par absorption avec le solvant de MDEA (Méthyl di éthanol amine), 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_2 éliminé du gaz est envoyée pour la production d'urée.

d. Phase 4 : Méthanation [5]

La méthanation est la dernière étape de purification avant la compression et la synthèse. Le peu de CO et de CO_2 restant (0.5% maximum au total) sont retransformés en méthane qui se comporte comme un inerte dans la boucle de synthèse. Le principe est inverse à celui du reformage, il est basé sur les réactions :



Ce sont des réactions exothermiques. C'est seulement lorsque les teneurs en CO et CO_2 sont faibles, que l'équilibre est totalement déplacé vers la droite, surtout que l'hydrogène est lui, en grande quantité.

e. Phase 5 : Compression et synthèse [5]

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la constitution de l'ammoniac. Pour rappel, elle est basée sur la réaction unique :



Cette réaction est favorisée par les basses températures et les pressions élevées. Elle est unique car il a fallu éliminer toutes les substances qui auraient pu conduire à des réactions secondaires (CO_2). Il reste quelques inertes comme le méthane, l'argon, qui ne gênent pas trop s'ils restent en faibles quantités. Comme il a été dit, l'avantage de la haute pression sera aussi

d'ordre cinétique (vitesse plus élevée) ainsi que matériel (réduction du volume). La boucle de synthèse travaille à des pressions variant de 200 à 300 bars. D'autres avantages de la haute pression sont : d'améliorer les échanges de chaleur, de contribuer à réduire le volume du réacteur, de relever les températures de condensation.

La compression doit faire passer le mélange gazeux de 25 à 250-300 bars, elle sera réalisée dans 3 étages au moins. Entre les compresseurs, le gaz est refroidi dans des échangeurs afin de diminuer le travail de compression et afin d'éviter de monter trop haut en température, ce qui n'est jamais bon pour les machines. La température ne sera pas trop haute pour pouvoir atteindre des conversions satisfaisantes.

Dans ces conditions et en proportions stœchiométriques, une conversion en ammoniac d'environ 17% est atteinte.

f. Phase 6 : Réfrigération [1]

Le système de réfrigération fait partie du procédé de la synthèse d'ammoniac et assurera les trois objectifs :

- Provision de la réfrigération requise pour le refroidissement dans les unités d'ammoniac et de l'urée ;
- Refroidir l'ammoniac liquide aux conditions de stockage de -33°C ;
- Séparation du gaz inerte dissous dans l'ammoniac liquide.

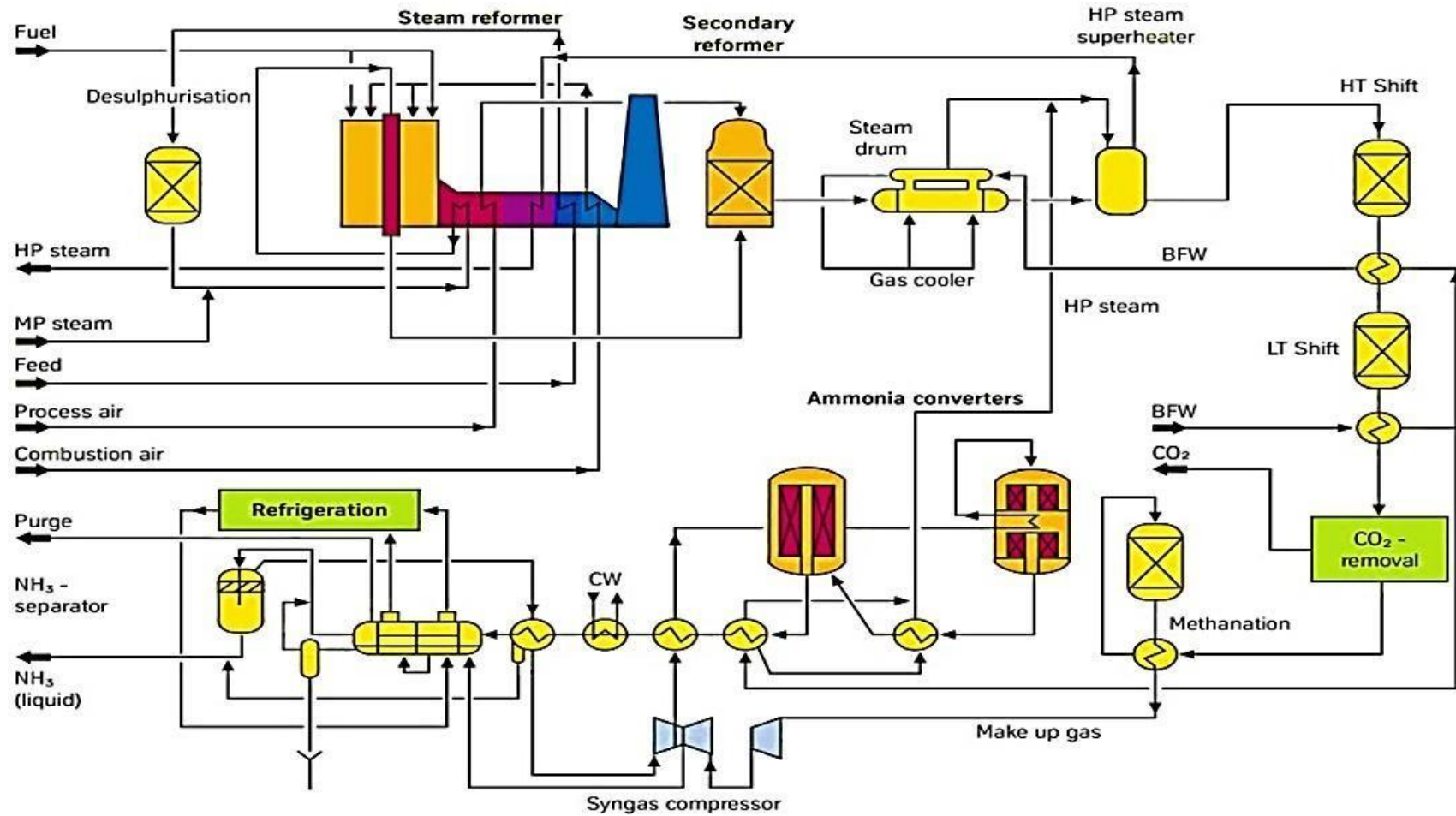


Figure I-2 : Procédé de synthèse d'ammoniac basé sur le principe Urdel [6]

I.3 Présentation de la zone d'étude (unité de synthèse d'ammoniac 208) [7]

Le cycle de synthèse de l'ammoniac est conçu pour une pression de fonctionnement de 210 bars. Le gaz recyclé provenant de l'étage de circulation du compresseur de gaz de synthèse 207K001 est préchauffé à 300°C dans l'échangeur de chaleur gaz/gaz 208E 003 à contre-courant du gaz chaud provenant de l'échangeur de récupération de chaleur II 208E 002, avant d'entrer dans le convertisseur d'ammoniac I 208R001.

Le convertisseur d'ammoniac I 208R001 est un convertisseur à deux lits avec un échangeur de chaleur disposé en aval du premier lit catalytique. Le convertisseur comprend une enveloppe résistant à la pression et un insert destiné à recevoir les lits catalytiques. Le gaz recyclé entre dans le convertisseur au sommet et traverse l'échangeur de chaleur disposé entre les lits catalytiques, coté tube. Il est alors chauffé à 380°C à contre-courant du gaz chaud ayant réagi. Le gaz traverse le premier lit catalytique suivant un écoulement radial de l'extérieur vers l'intérieur.

Dans l'échangeur de chaleur, la température du gaz de synthèse partiellement converti provenant du premier lit catalytique est réduite de 505 à 425°C, c'est-à-dire à la température d'admission du deuxième lit catalytique. Après avoir traversé le deuxième lit catalytique suivant un écoulement radial, le gaz quitte le convertisseur d'ammoniac I 208R001 via un tube central à une température de 486°C. Le gaz de synthèse partiellement converti est refroidi dans l'échangeur de récupération de chaleur I 208E001, la chaleur récupérée servant à produire une vapeur HP saturée à 129 bars.

A une température de 412°C, le gaz entre ensuite dans le troisième lit catalytique installé dans le convertisseur d'ammoniac II 208R002. Dans ce convertisseur, le gaz traverse également le lit suivant un écoulement radial, de l'extérieur vers l'intérieur. Il quitte le convertisseur à une température de 456°C et avec une teneur en NH₃ de 20.46% mol.

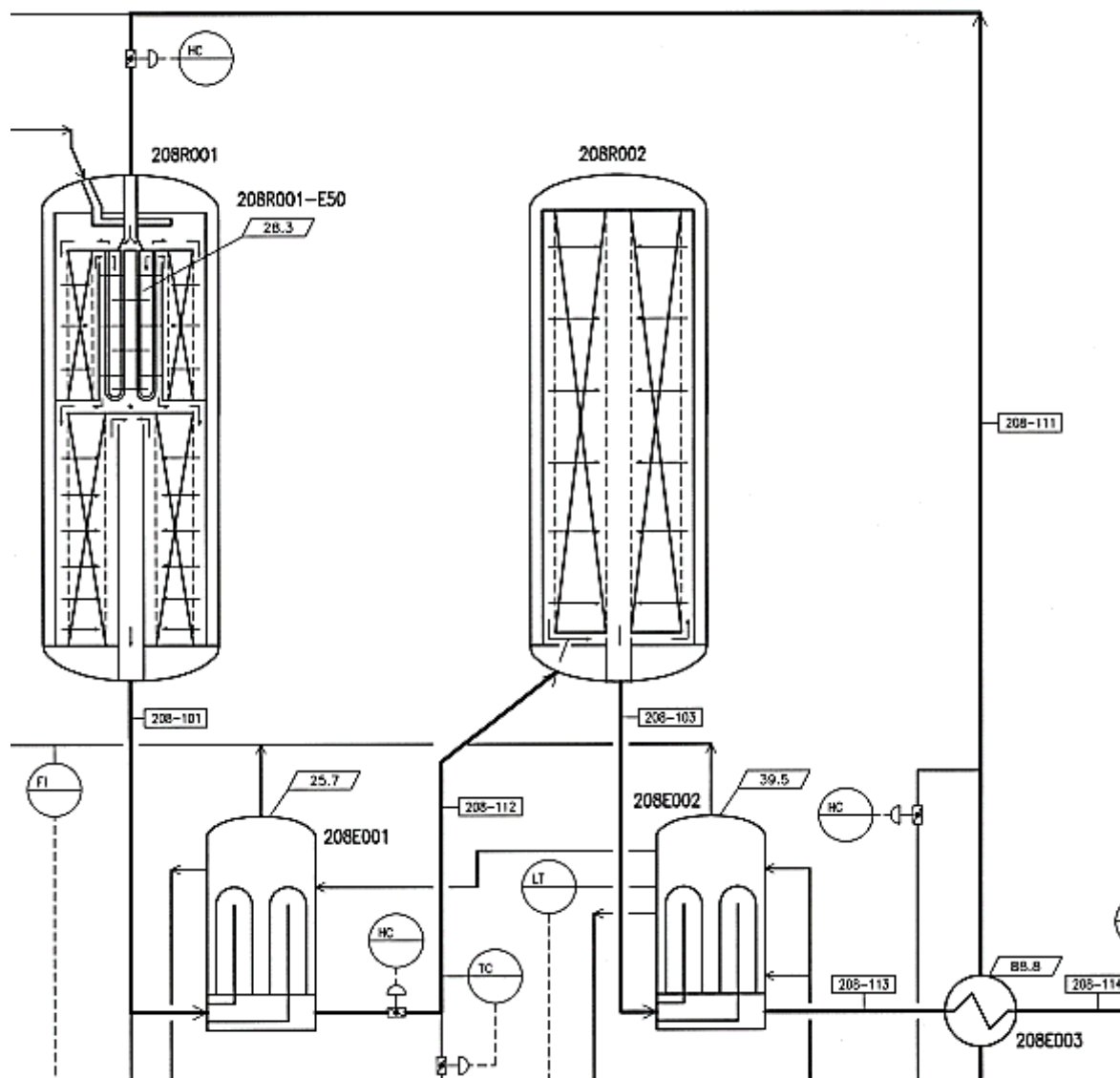


Figure I-3 : Schéma représentant la zone d'étude [7]

I.4 Présentation des convertisseurs d'ammoniac

I.4.1 Réacteurs catalytiques à lit fixe adiabatique

Le lit fixe est constitué d'un empilement compact et immobile de grains de catalyseur à l'intérieur d'une enceinte verticale [8].

À l'intérieur d'un lit catalytique adiabatique, la température évolue en même temps que l'avancement de la réaction. Pour maintenir la température du catalyseur dans des limites fixées par la cinétique et/ou la thermodynamique, on est amené à fractionner le lit catalytique en

plusieurs portions, avec un réajustement de la température du fluide entre les sections catalytiques, par un échangeur intégral [8].

Ces réacteurs sont construits en acier spécial au chrome et molybdène pour résister aux hautes pressions et à la corrosion à haute température par l'hydrogène selon la réaction suivante : C de l'acier + H₂ → CH₄ [9].

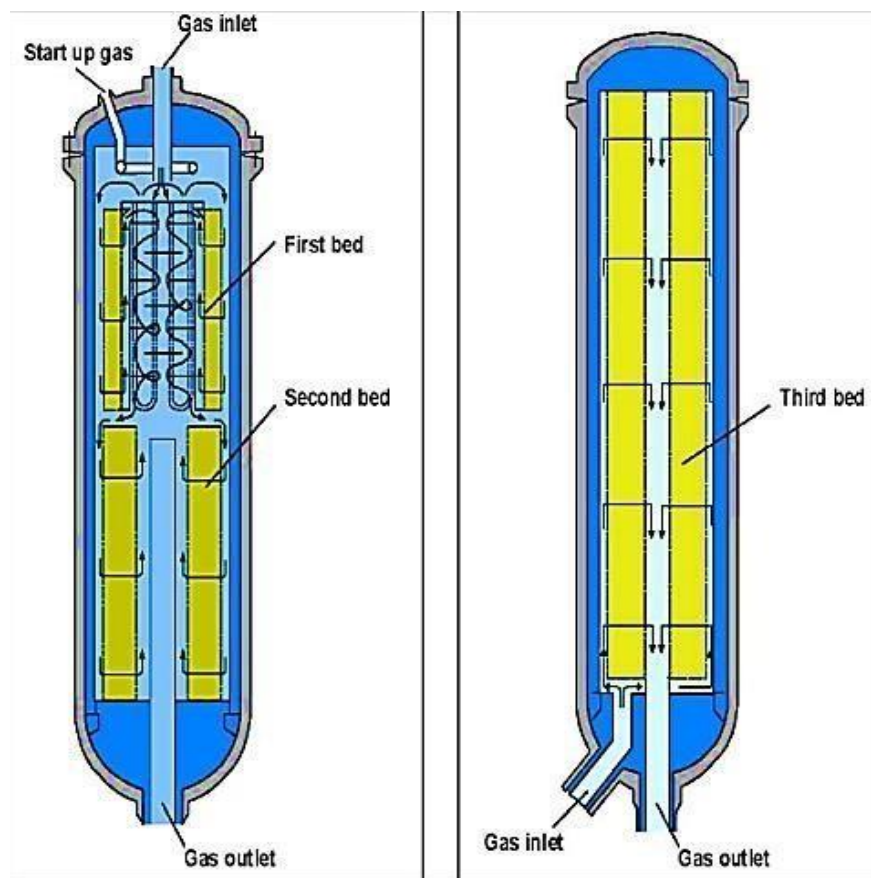
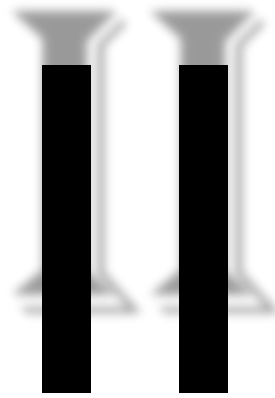


Figure I-4 : Schéma des convertisseurs d'ammoniac [10]

I.5 Conclusion

Le complexe Sorfert est conçu pour fabriquer l'ammoniac et l'urée avec une production quotidienne d'urée 3450 tonnes et 4400 tonnes d'ammoniac. Les procédés utilisés dans ce complexe sont efficaces et les qualités des produits obtenus sont conformes aux normes internationales.

CHAPITRE



**GENERALITES SUR L'AMMONIAC
ET SA REACTION DE SYNTHESE**

II GÉNÉRALITÉS SUR L'AMMONIAC ET SA RÉACTION DE SYNTHÈSE

II.1 Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac

II.1.1 Définitions [4]

L'ammoniac est un composé chimique, de formule NH_3 . Celui-ci est produit à partir d'azote de l'air atmosphérique et l'hydrogène provenant principalement du gaz naturel.

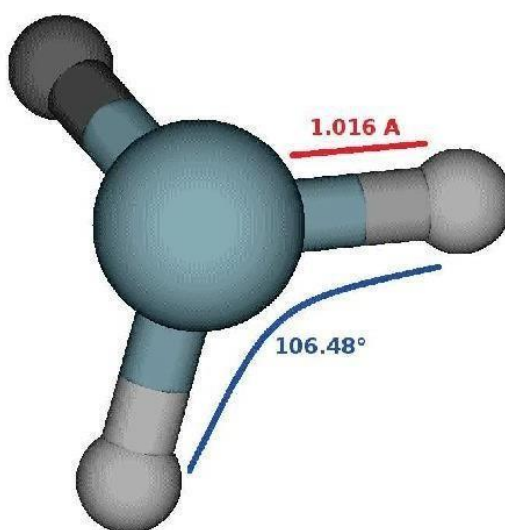


Figure II-1 : Structure de l'ammoniac [16]

La molécule d'ammoniac NH_3 a la forme d'une pyramide assez aplatie dont l'atome d'azote occupe le sommet et les trois atomes d'hydrogène forment la base, en forme de triangle équilatéral. La hauteur de la pyramide (distance de l'azote au plan des hydrogènes) vaut $\alpha = 37.7$ pm ; Les liaisons NH ont une longueur $d = 101.2$ pm. Chaque liaison NH fait un angle $\beta = 106.8^\circ$ avec ses voisines et l'angle $\alpha = 68^\circ$ avec la normale au plan des hydrogènes.

II.1.2 Caractéristique de l'ammoniac [4]

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.1.3 Principales applications [4]

- **Industrie chimique**

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

- **Laboratoire et analyses**

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

- **Environnement**

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

II.1.4 La production annuelle d'ammoniac [4]

En raison de ses nombreuses applications, l'ammoniac est l'un des produits chimiques inorganiques le plus hautement produit. La production actuelle est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II-1 : Production annuelle d'ammoniac [4]

Monde	140 millions de tonnes
L'Europe	16 millions de tonnes
Amérique du Nord	15 millions de tonnes
Nous	8 millions de tonnes
Asie	74 millions de tonnes
Russie	12.5 millions de tonnes
Moyen-Orient	13 millions de tonnes

II.2 Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse

II.2.1 Bases thermodynamiques [2]

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. Ces calculs sont effectués par des programmes d'ordinateur, faisant souvent partie de simulateurs de schémas plus généraux.

II.2.1.1 Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac [2]



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

Enthalpie de réaction : $\Delta H_r = 53 \text{ à } 53,2 \text{ kJ/mol}$ entre 8 et 10 MPa
 $= 54 \text{ à } 54,3 \text{ kJ/mol}$ entre 18 et 20 MPa

II.2.2 Cinétique de la réaction de synthèse [4]

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

Les nombreuses études menées sur le mécanisme moléculaire de la réaction catalytique ont permis de le clarifier et de le quantifier. Il s'agit en effet d'une adsorption chimique de l'azote sur les sites actifs, qui permet d'initier une réaction en chaîne aboutissant à la formation de l'ammoniac.

Malgré la difficulté d'identifier avec certitude le mécanisme moléculaire sur des surfaces catalytiques hétérogènes comme celle du catalyseur au fer avec addition d'autres oxydes, on constate que l'équation de Temkin-Pyzhew est parfaitement utilisable en pratique.

II.2.2.1 Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhew)

L'équation de vitesse de réaction est écrite par rapport à l'ammoniac comme suit :

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

Où :

r_{NH_3} : vitesse de la réaction ($\text{Kmol.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) ;

k : la constante de vitesse pour la réaction inverse ($\text{Kmol.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) ;

K_a : la constante d'équilibre ;

a_i : l'activité du composant i ;

α : une constante qui prend une valeur 0,5 ;

T : température en ($^{\circ}\text{K}$) ;

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

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

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Avec :

k_0 : le facteur de fréquence égal à : $2.5714 * 10^{15}$ ($\text{Kmol.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$),

E : l'énergie d'activation en présence de catalyseur à base de Fer (Fe_2O_4) ; qui varie avec la température, sa valeur moyenne est : 198300 J/mol

$$k = 2.5714 * 10^{15} * e^{\left(\frac{-198300}{R^*}\right)} \quad (\text{Eq.II.3})$$

Les équations de la vitesse de réaction pour les corps réactionnels ont été déterminées en utilisant la stœchiométrie de la réaction $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ pour lier les vitesses individuelles de chaque élément comme suit :

$$-r_{\text{N}} = -\frac{1}{3} \bar{r}_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \bar{r}_{\text{NH}_3} \quad (\text{Eq.II.4})$$

II.2.3 Caractéristiques des catalyseurs à base de fer

Le catalyseur utilisé dans les réacteurs catalytiques de synthèse est une magnétite (oxyde naturel de fer) en granules modifié par des proportions d'oxydes de potassium, de calcium et d'alumine, il est chargé dans le convertisseur d'ammoniac sous forme soit pré-réduite ou oxydée [9].

a. Composition du catalyseur de synthèse de l'ammoniac

Tableau II-2 : Composition typique en % massique du catalyseur de synthèse de l' NH_3 [4]

Composition	% massique
FeO	31 à 38
Fe ₂ O ₃	52 à 72
Al ₂ O ₃	1.5 à 3.7
MgO	0.2 à 3.5
SiO ₂	0.3 à 1.1
K ₂ O	0.5 à 1.5

b. Propriétés

Tableau II-3 : Propriétés des catalyseurs utilisées dans les réacteurs de l'unité de synthèse de l'ammoniac [7]

Catalyseur	Type	Durée de vie
208R001 (1 ^{er} lit)	Pré-réduit	10 ans
208R001 (2 ^{ème} lit)	oxydée	10 ans
208 R002 (3 ^{ème} lit)	oxydée	10 ans

Le 1^{er} lit est chargé en catalyseur pré-réduit, tandis que les 2^{ème} et 3^{ème} lits sont chargés en catalyseurs non réduit (oxydée).

c. Avantages du catalyseur à base de Fer [9]

- Durée de vie extrêmement longue ;
- Haute activité catalytique ;
- Faible sensibilité aux poisons ;
- Haute résistance thermique ;

d. Réduction du catalyseur [9]

Le catalyseur doit être activé avant la mise en production de l'ammoniac. L'activation nécessite la réduction de l'oxyde de fer, pratiquement jusqu'au fer pure. La réduction a lieu au cours d'une période pendant laquelle l'hydrogène passe sur le catalyseur oxydé à des pressions et températures progressives. L'hydrogène se combine avec l'oxygène à partir de l'oxyde de fer et forme de l'eau, l'eau est extraite le plus tôt possible avant que le gaz soit recyclé sur le catalyseur car l'eau est le poison le plus important du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

La réduction commence à environ 340°C et la température maximale est de 450°C et elle est décrite par la réaction suivante :



La réduction du catalyseur augmente la surface active de 0.02 m² g⁻¹ produisant des sites actifs ce qui veut dire un meilleur fonctionnement.

L'activation du catalyseur pré-réduit produit moins d'eau et prend moins de temps par rapport au catalyseur oxydé.

e. Dégradation du catalyseur [9]

La dégradation du catalyseur se remarquera d'abord par son rendement réduit à des températures plus basses, des pressions plus élevées et des débits de gaz plus élevés. Cette dernière provient soit d'empoisonnement soit par variation des températures.

• Empoisonnement [9]

Les poisons les plus importants du catalyseur d'ammoniac de synthèse sont les composés à base d'oxygène tel que l'oxyde de carbone qui ne se classent pas parmi la catégorie des poisons temporaires ni permanents car lorsque ce poison se trouve par faibles quantités dans le gaz de synthèse, des parties actives du catalyseur se combinent avec l'oxygène ce qui réduit

l'activité catalytique. Lorsque le composé d'oxygène est éliminé du gaz de synthèse le catalyseur est là encore, réduit mais tous les points concentrés régénérés ne reprennent pas leur état initial. Les composés d'oxygène qui empoisonnent le catalyseur sont : La vapeur d'eau, l'oxyde de carbone.

- **Variation des températures [9]**

Le catalyseur de synthèse est de bonne résistance mécanique, mais une mauvaise utilisation pourrait provoquer de très rapides variations de température ce qui casserait le catalyseur.

II.3 Les paramètres de marche du réacteur [2]

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

II.3.1 Température [2]

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

- Dans les conditions éloignées de l'équilibre, la hausse de température favorise la réaction de synthèse d'ammoniac en réduisant l'équilibre et par conséquent la conversion est élevée ;
- A l'équilibre, la réaction est exothermique et la hausse de température réduit le taux de conversion.

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

II.3.2 Pression [2]

Etant donné que la réaction de synthèse d'ammoniac entraîne une réaction en volume (décroissance dans le nombre de molécules), le pourcentage d'équilibre de l'ammoniac

augmentera avec la pression. En même temps, la réaction est accélérée par une augmentation de pression. Donc la conversion s'améliorera avec une pression plus élevée.

II.3.3 Rapport H_2 / N_2 [2]

Le gaz de synthèse frais (recyclage non compris) doit avoir un rapport H_2 / N_2 égal à 3/1 (stœchiométrie de la réaction l'exige). Toutefois, il faut admettre que le rapport H_2 / N_2 dans le convertisseur d'ammoniac peut être autre que (3/1). Le pourcentage maximum de conversion s'obtient par un rapport H_2 / N_2 de (2,5/1) dans le convertisseur. Le rapport dans le gaz d'alimentation frais peut être légèrement modifié du rapport de (3/1) pour obtenir un rapport H_2 / N_2 optimum dans l'alimentation combinée au convertisseur.

II.3.4 Teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse [2]

La teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse provient en général du gaz de recyclage. Une concentration élevée en ammoniac confirme même la réversibilité de la réaction, ce qui réduit le rendement en ammoniac par passage. Elle est d'environ 2% en mole dans le gaz de synthèse.

II.3.5 Teneur en inertes dans le gaz de synthèse [2]

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

II.3.6 Débit d'alimentation du gaz de synthèse [2]

Le débit de gaz de synthèse est le paramètre le plus important de tous. L'augmentation du débit de gaz d'alimentation du convertisseur diminue le temps de séjour du gaz de traitement dans chaque lit de catalyseur, réduisant ainsi le rendement en ammoniac par passage.

Cependant, l'augmentation du débit de gaz d'alimentation sur une période de temps fixe entraîne une augmentation du nombre de passages du gaz de traitement à travers le convertisseur, ce qui surpasse l'effet d'un temps de séjour plus court et entraîne ainsi une augmentation globale de la production d'ammoniac. Et aura également effets sur les paramètres suivants :

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

II.4 Conclusion [2]

La synthèse d'ammoniac est donc un processus industriel très complexe faisant appel à une technologie de pointe et un savoir-faire immense. D'après les considérations thermodynamiques et l'étude de la cinétique de la réaction, les valeurs optimales du procédé ne s'obtiennent qu'après d'importants jeux de paramètres opératoires.

La vitesse de la réaction décrite par Temkin dépende à la fois de la température, de la pression, de la teneur en ammoniac dans le gaz de synthèse. L'opération dans son ensemble étant un processus exothermique, la température du catalyseur doit aussi faire l'objet d'un control permanent pour maintenir un taux de conversion optimal.

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

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

CHAPITRE



**MODELISATION DU MECANISME
DE LA REACTION CATALYTIQUE DE
SYNTHESE**

III MODELISATION DU MECANISME DE LA REACTION CATALYTIQUE DE SYNTHESE

III.1 Introduction [11]

Nous présentons dans ce chapitre une modélisation d'un réacteur à lit fixe adiabatique à partir des corrélations établies pour les transformations chimiques et les modèles cinétiques.

Tout d'abord, le système de modélisation de réacteur est présenté avec le détail des équations basées sur l'écriture en régime permanent des bilans de matière au sein du milieu réactionnel. Ensuite, le modèle est confronté à l'étude de l'usine afin de vérifier sa validité.

La modélisation d'un système se fait selon l'ordre suivant :

1. Formulation d'hypothèse de travail ;
2. Observation du système et recueil de données qualitatives et quantitatives ;
3. Mise au point d'un modèle formel.

III.2 Classification des modèles du réacteur à lit fixe [13]

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

III.3 Critères de choix du modèle [13]

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

1. La nature du système réactionnel ;
2. La thermicité des réactions chimiques ;
3. La simplicité.

III.4 Développement des équations du modèle

III.4.1 Hypothèses du modèle [2]

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

- Le convertisseur fonctionne en régime permanent et l'écoulement à travers celui-ci est supposé être un écoulement piston qui signifie que la concentration varie sur la longueur (lit) du réacteur ;
- Une dimension de coordonnées cartésiennes a été considérée le long du lit catalytique ;
- Le lit est adiabatique et fonctionnant à l'état d'équilibre ;
- La densité du gaz est constante et les effets de la résistance à la pénétration dans le catalyseur, le gradient de température et la concentration de catalyseur à l'intérieur ont été incorporés dans l'équation de vitesse par un coefficient d'efficacité.

A ce stade, la catégorie du modèle est déterminée, pour le réacteur de synthèse, il sera donc parmi les modèles pseudo-homogènes à une dimension développée pour expliquer le comportement du système d'une manière simple. En appliquant les principes de conservation de masse sur une section élémentaire (section différentielle) du convertisseur.

III.5 Performances des réacteurs catalytiques [12]

les performances du convertisseur d'ammoniac du complexe Sorfert sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Performances des réacteurs catalytiques [12]

Numéro de lit catalytique	Unité	1 ^{er} lit	2 ^{ème} lit	3 ^{ème} lit
Diamètre interne/externe	mm	1391/2726	873/2726	820/2580
Volume de catalyseur actif	m ³	19.4	23.7	38.5
Poids du catalyseur	Kg	49820	77400	122400

III.6 L'équation de conservation de masse

Il est très important d'établir le bilan de matière des réacteurs, parce qu'il relie la composition du mélange réactionnel, les flux de matière entrant et sortant du réacteur, et les débits de transformation chimique dont le réacteur est le siège [8].

III.6.1 Bilan matière

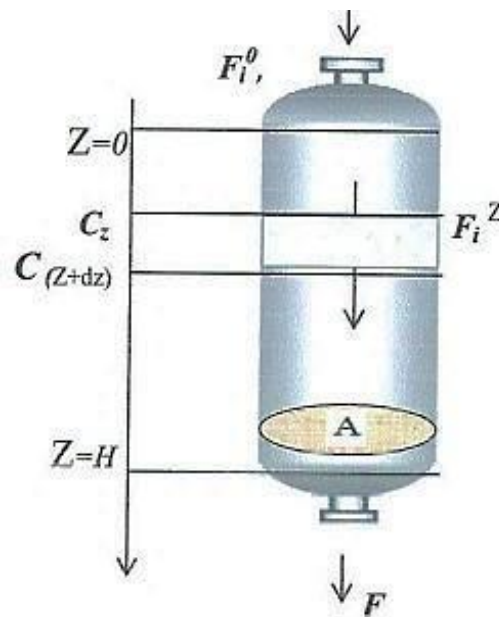


Figure III-1 : Bilan matière sur une tranche d'épaisseur « dz » du lit catalytique [4]

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

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

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

$$A u C_{N_2}(z) - A u C_{N_2}(z+\Delta z) + A (r_{N_2}) \Delta z = 0 \quad (\text{Eq.III.1})$$

Avec :

A : la section de passage de gaz de synthèse (m^2)

u : la vitesse d'écoulement de gaz de synthèse (m/s)

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

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

z : hauteur du lit catalytique (m)

r_{N_2} : la vitesse de réaction par rapport à l'azote

Divisant l'équation par A dz, en faisant tendre $\Delta z \rightarrow 0$ on obtient :

$$u \frac{dC_{N_2}}{dz} + (-r_{N_2}) = 0 \quad (\text{Eq.III.2})$$

Cette équation peut être réécrite comme au-dessous, en introduisant le bilan molaire de l'azote dans la charge à une hauteur z du lit catalytique ($F_{N_2} = C_{N_2} * Q = C_{N_2} * A * u$) montré par z :

$$\frac{dF_{N_2}}{dz} + (-r_{N_2}) A = 0 \quad (\text{Eq.III.3})$$

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

$$\frac{dX}{dV} = - \frac{* r_{N_2}}{F_{N_2,0}} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Avec :

$$X = \frac{F_{N_2,0} - F_{N_2}^Z}{F_{N_2,0}} = \frac{dF_{N_2}}{F_{N_2,0}} \quad (\text{Eq.III.5})$$

L'équation (Eq.III.4) peut être exprimée en termes de la vitesse de réaction par rapport à l'ammoniac en utilisant la relation dans l'équation (Eq.II.4) pour donner :

$$\frac{dX}{dV} = \frac{A * r_{NH_3}}{2 F_{N_2,0}} \quad (\text{Eq.III.6})$$

III.6.1.1 Méthodes et matériels

1. L'activité

L'activité d'un constituant i dans un mélange est défini comme :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{Eq.III.7})$$

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

$$a_i = \frac{f_i}{1} = y_i^Z \phi_i P \quad (\text{Eq.III.8})$$

Avec :

ϕ_i : Le coefficient d'activité

P : La pression totale

y_i^Z : Fraction molaire du constituant i dans le mélange réactionnel à la hauteur Z du lit catalytique

2. Détermination des fractions molaires des différents constituants

On a :

$$F_{j,s} = F_{j,0} + \frac{v_j}{v_{N_2}} F_{N_2,0} X \quad (\text{Eq.III.9})$$

Avec :

$F_{j,s}$: débit molaire du constituant j à la sortie du lit catalytique

$F_{j,0}$: débit molaire du constituant j initial

v_j : coefficient stœchiométrique du constituant j

v_{N_2} : coefficient stœchiométrique du réactif clé (l'azote)

X : taux de conversion de l'azote

Les fractions molaires de chaque constituant (y_i^Z) exprimées en termes de conversion d'azote (X) réactif limitant ont été développées comme suit :

Tableau III-2 : Fractions molaires des composants de mélange exprimées en termes de conversion d'azote

Composant	Quantité initiale	Quantité finale	Fraction molaire
N ₂	$F_{N_2,0}$	$F_{N_2,0} (1 - X_{N_2})$	$\frac{F_{N_2,0} (1 - X_{N_2})}{F_0 - 2X_{N_2} F_{N_2,0}}$
H ₂	$F_{H_2,0}$	$F_{H_2,0} - 3X_{N_2} F_{N_2,0}$	$\frac{F_{H_2,0} - 3X_{N_2} F_{N_2,0}}{F_0 - 2X_{N_2} F_{N_2,0}}$
NH ₃	$F_{NH_3,0}$	$F_{NH_3,0} + 2X_{N_2} F_{N_2,0}$	$\frac{F_{NH_3,0} + 2X_{N_2} F_{N_2,0}}{F_0 - 2X_{N_2} F_{N_2,0}}$
Inertes	$F_{inertes,0}$	$F_{inertes,0}$	$\frac{F_{inertes,0}}{F_0 - 2X_{N_2} F_{N_2,0}}$
Total	F_0	$F_0 - 2X_{N_2} F_{N_2,0}$	1

III.6.1.2 Détermination des paramètres

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

a) Coefficient de fugacité d'un composant

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

$$\Phi_{H_2} = \exp \left[\frac{P e^{(-3.8402 T^{0.125} + 0.541)} - P^2 e^{(-0.1263 T^{0.5} - 15.98)}}{300 (e^{(-0.011907 * T - 5.941)}) \left(e^{\left(\frac{P}{300}\right)} - 1 \right)} \right] \quad (\text{Eq.III.10})$$

$$\Phi_{N_2} = 0.93431737 + 0.2028538 * 10^{-3}T + 0.295896 * 10^{-3}P - 0.270727 * 10^{-6}T^2 + 0.4775207 * 10^{-6}P^2 \quad (\text{Eq.III.11})$$

$$\Phi_{NH_3} = 0.1438996 + 0.2028538 * 10^{-2}T - 0.4487672 * 10^{-3}P - 0.1142945 * 10^{-5} T^2 + 0.2761216 * 10^{-6}P^2 \quad (\text{Eq.III.12})$$

III.7 Processus de résolution

L'équation (III.6) établie par le bilan matière, nous permet de déterminer le taux de conversion en réactif limitant (Azote) à la sortie de chaque lit catalytique. Cette équation est sous la forme d'un système différentiel du premier ordre, qui peut être résolu en utilisant le logiciel Polymath.

III.7.1.1 Présentation du logiciel Polymath

Polymath est un logiciel de calcul éprouvé qui a été créé spécifiquement pour un usage éducatif et professionnel. Les différents programmes de Polymath permettent à l'utilisateur d'appliquer des techniques efficaces d'analyse numérique lorsqu'un problème interactif surgit. Le logiciel Polymath traite les équations différentielles ordinaires (ODE), il est doté aussi d'un solveur d'équation non linéaire [14].

III.7.1.2 Détermination des propriétés de l'alimentation et des conditions opératoires

Dans le tableau suivant, on résume les spécifications du courant entrant dans le premier réacteur catalytique.

Tableau III-3 : Spécifications du courant entrant dans le 1^{er} réacteur catalytique

Spécifications		1 ^{er} réacteur catalytique
Température (°K)		653
Pression (bar)		205.7
Débit molaire (Kmol/h)		36620
Composition en % molaire	N ₂	24.37
	H ₂	62.99
	NH ₃	3.44

III.7.1.3 Résolution de l'équation différentielle

La résolution de l'équation (Eq.III.6) sur Polymath donne les résultats à la sortie du premier réacteur catalytique suivants :

Tableau III-4 : Résultat de calcul à la sortie du premier réacteur catalytique

Paramètres	Résultat du logiciel
Taux de conversion X	0.18195
y _{H2}	0.54523
y _{N2}	0.21876
y _{NH3}	0.13506

Pour déterminer le débit d'azote à la sortie du premier réacteur, on utilise l'équation (Eq.III.5)

$$F_{N_2}^Z = F_{N_2,0} (1 - X_{N_2}) \quad (\text{Eq.III.13})$$

Par remplacement, on trouve :

$$F_{N_2}^Z = 7300.5187 \text{ Kmol/h}$$

Les résultats à la sortie du premier réacteur sont utilisés comme alimentation du deuxième réacteur catalytique qui fonctionne à pression de 204.1 bars et température de 449.1 °C, l'introduction de l'ensemble de ces données dans le logiciel à donner les résultats suivants :

Tableau III-5 : Résultat de calcul à la sortie du deuxième réacteur catalytique

Paramètres	Résultat du logiciel
Taux de conversion X	0.0671
y _{H2}	0.5163
y _{N2}	0.2102
y _{NH3}	0.1694

Pour déterminer le débit d'azote à la sortie du deuxième réacteur, on utilise l'équation (Eq.IV.9)

$$F_{N_2}^Z = F_{N_2,0} (1 - X_{N_2}) \quad (\text{Eq.III.13})$$

Par remplacement, on trouve :

$$F_{N_2}^Z = 6810.6539 \text{ Kmol/h}$$

De la même manière, les résultats à la sortie du deuxième réacteur sont utilisés comme alimentation du troisième réacteur catalytique qui fonctionne à pression de 202 bars et température de 412 °C, l'introduction de l'ensemble de ces données dans le logiciel à donner les résultats suivants :

Tableau III-6 : Résultat de calcul à la sortie troisième réacteur catalytique

Paramètres	Résultat du logiciel
Taux de conversion X	0.08309
y _{H2}	0.48069
y _{N2}	0.1997
y _{NH3}	0.2117

III.7.1.4 Validation du modèle

La comparaison des prédictions à la sortie du troisième réacteur catalytique d'ammoniac (fraction de sortie d'azote, d'hydrogène, d'ammoniac et le taux de conversion en azote) avec les sorties d'installation industrielle sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-7 : Comparaison des données d'usine avec les résultats du modèle à la sortie du troisième réacteur catalytique

Paramètres	Données de l'installation	Résultats du modèle	Ecart relatif en %
X _{N2}	0.0839	0.08309	0.009
y _{H2}	0.4793	0.48069	0.002
y _{N2}	0.1993	0.1997	0.002
y _{NH3}	0.2134	0.2117	0.007

Le tableau (Tableau III.7) montre que l'écart maximum entre les prédictions du modèle et les sorties d'installation industrielle est de 0.9 %. Par conséquent, les modèles développés coïncident avec le convertisseur industriel avec précision.

La prédiction du taux de conversion en azote par le modèle est très proche de la valeur de l'installation industrielle, avec un écart de 0.7 %, en utilisant les données industrielles réelles.

A partir de là, on peut considérer que les résultats de la modélisation sont acceptables parce que la composition à la sortie du dernier réacteur catalytique est du même ordre de grandeur que celle donnée par le design.

III.7.1.5 Résultats et discussion

le Polymath permet de présenter les résultats sous formes de graphes comme suit :

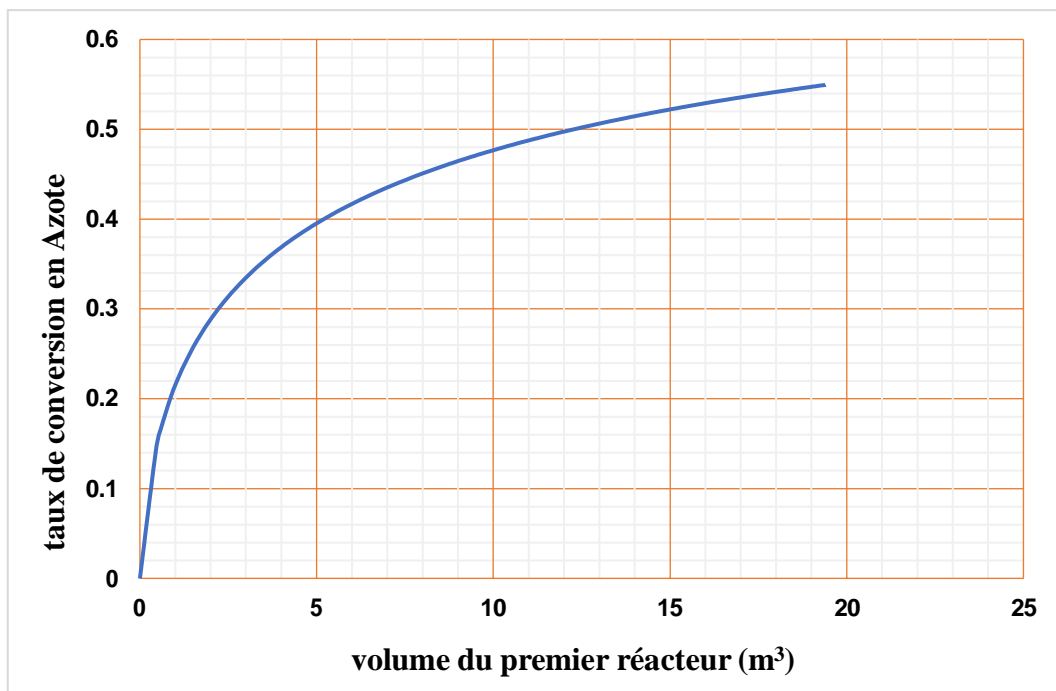


Figure III-2 : Variation de la conversion d'azote en fonction du volume du premier réacteur catalytique

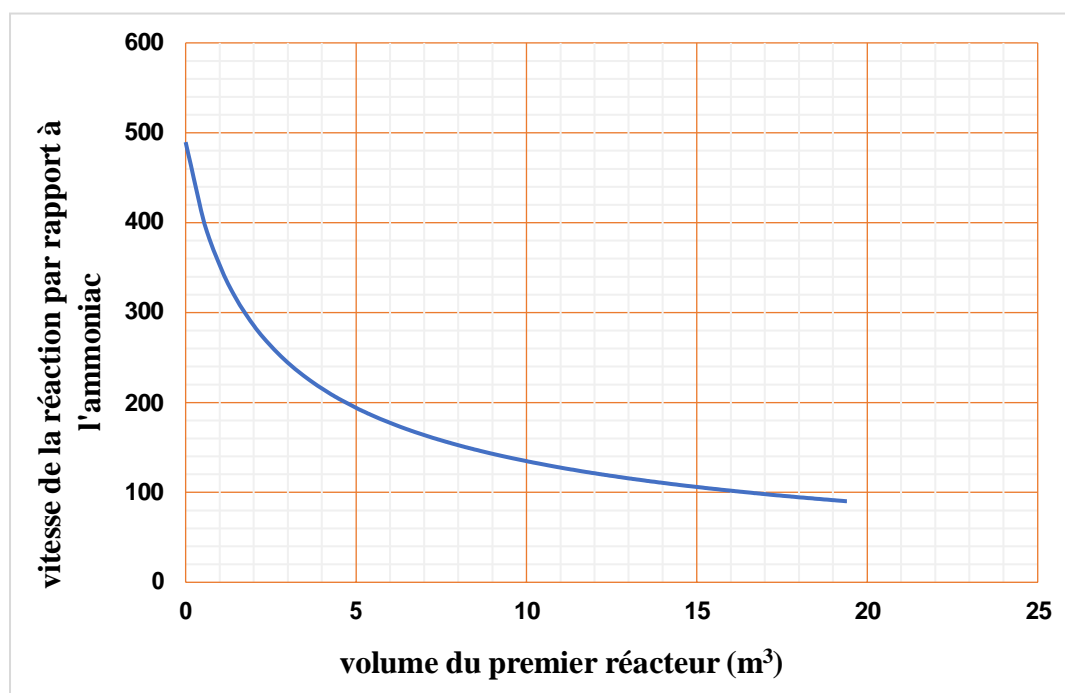


Figure III-3 : Profil de vitesse de la réaction

III.7.1.6 Discussion des résultats

Les résultats expérimentaux présentés dans le graphe (Figure III.2), présentent la distribution de la conversion d'azote en fonction du volume du réacteur.

On constate une allure croissante, veut dire que la réaction est favorisée thermodynamiquement dans le sens de formation d'ammoniac.

D'après le tableau de résultat (Tableau III.4), on remarque que la grande quantité d'ammoniac est celle produite dans le premier réacteur, cela peut être expliqué en exploitant le profil de vitesse de la réaction (Figure III.3), d'où la vitesse de la réaction présente un maximum dans les premiers m³, et chute brusquement suite à une augmentation de la température de réaction, du fait que la réaction est exothermique.

La nature exothermique de la réaction de synthèse d'ammoniac nécessite de diviser le volume du réacteur en plusieurs lits catalytiques, et de refroidir le milieu réactionnel par un échangeur intégré, cela permet d'augmenter la vitesse de la réaction à nouveau.

En raison de ces effets concurrents de la température sur la réaction de synthèse de l'ammoniac, le convertisseur d'ammoniac du complexe Sorfert est conçu pour avoir plusieurs lits catalytiques avec refroidissement entre chaque lit par un échangeur intégré.

III.8 Conclusion

Un modèle unidimensionnel pseudo homogène et à l'état stationnaire, basé sur les bilans de matière, est utilisé pour l'étude du comportement des convertisseurs d'ammoniac (trois réacteurs catalytiques) où se déroule une réaction exothermique et réversible. Le modèle proposé est résolu en utilisant le logiciel Polymath, permettant de mieux comprendre la cinétique de la réaction de synthèse de l'ammoniac, et d'obtenir les profils de conversion et de vitesse de réaction.

Nous avons bâti un modèle en nous appuyant sur la vitesse de réaction élaborée par Temkin-Pyzhew et les équations de conservation de masse, ces modèles présentent des résultats très proches par rapport aux valeurs réelles de l'usine. De fait, l'étude de modélisation des réacteurs catalytiques 208R001 et 208R002 est fiable.

CHAPITRE

IV

SIMULATION DES REACTEURS

CATALYTIQUES DE

L'UNITE DE SYNTHESE D'AMMONIAC

IV SIMULATION DES REACTEURS CATALYTIQUES DE L'UNITE DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC

IV.1 Introduction

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. [1] Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé [4].

IV.2 Généralités sur la simulation [1]

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour des modules suivants :

- Une base de données de corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques ;
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (Process Flow Diagramme) ;
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leurs fonctionnements : réacteur chimique, échangeur de chaleur... ;
- Un ensemble de méthodes numériques de résolutions des équations des modèles.

IV.2.1 Objectifs du logiciel de simulation [1]

De manière générale, les objectifs d'un programme de simulation de procédés sont les suivants :

- Résoudre les équations de bilan matière et énergétique pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé ;

- Calculer les caractéristiques (débits, compositions, température, pression, propriétés physiques) des courants en tout point de l'installation ;
- Effectuer un dimensionnement des principaux équipements ;
- Être informé sur l'influence d'un paramètre donné et sur le bon déroulement d'un procédé ou une partie de celui, ci ;
- Optimiser les conditions de fonctionnement du procédé par rapport à divers critères (cout, fabrication, environnement...).

IV.2.2 Principe d'utilisation d'Aspen Hysys [1]

Pour que le logiciel puisse résoudre le schéma de procédé et/ou même dimensionner quelques équipements de ce procédé, l'utilisateur doit préalablement :

- Spécifier les constituants du gaz ou du mélange ;
- Sélectionner les constituants du gaz ou du mélange ;
- Sélectionner un modèle thermodynamique ;
- Spécifier les courants et les unités ;
- Interpréter les résultats.

IV.3 Modèles thermodynamiques [1]

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 ;
- De quantité de mouvement.

IV.3.1 Choix du modèle thermodynamique [3]

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 Solfert, nous allons choisir entre les deux modèles thermodynamiques Peng Robinson et SRK, car les valeurs des paramètres étudiés de pression et de température appartiennent à l'intervalle recommandé pour l'application de ces deux modèles.

IV.3.1.1 Peng-Robinson (PR) [3]

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.

Toutefois, 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.3.1.2 Soave-Redlich-Kwong (SRK) [3]

Dans de nombreux cas, le modèle Soave-Redlich-Kwong (généralement appelée SRK) fournit des résultats comparables à ceux de Peng-Robinson, mais son champ d'application est beaucoup plus limité :

- Température > -143 °C
- Plage de pression < 35.000 kPa

L'équation d'état SRK ne doit pas être utilisée en cas de produits chimiques non-idéaux tels que les alcools, les acides ou d'autres composants, tandis que ce modèle gère les systèmes avec des composants polaires comme l'ammoniac. Ces produits chimiques sont mieux traités par les modèles de coefficients d'activité (fortement non idéal) ou l'équation d'état PRSV (modérément non idéal).

Les améliorations exclusives à l'ensemble du modèle SRK permettent à cette équation d'état de représenter correctement des conditions de vide et les composants lourds (un problème avec les méthodes traditionnelles des équations d'état), ainsi que gérer les fractions légères et les systèmes à haute pression.

IV.3.1.3 Modèle thermodynamique approprié [3]

La réussite de la simulation dépend du choix du modèle thermodynamique, parce que ce dernier est établi pour une classe de fluide et un domaine de conditions de pression et de température recommandé. Le SRK gère les systèmes avec des composants polaires comme l'ammoniac, tandis que le PR est destiné aux applications dans le traitement des hydrocarbures.

Par conséquent, le modèle SRK doit être sélectionné comme modèle thermodynamique pour la simulation de la section de synthèse d'ammoniac.

IV.4 Simulation de l'unité de synthèse d'ammoniac

La simulation de l'unité de synthèse de l'ammoniac a été réalisée dans Aspen hysys. Dans le schéma de procédé, chaque équipement a été simulé en le remplaçant par des modules standards qui accomplissent les mêmes fonctions que l'équipement réel.

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 (**Eq.III.1**).

IV.4.1 Schéma de l'unité

le schéma de l'unité simulé comporte principalement trois réacteurs stœchiométriques et piston adiabatiques destinés pour la production de l'ammoniac. Le courant 207-103 est celui sortant du 3^{ième} étage du compresseur de synthèse.

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

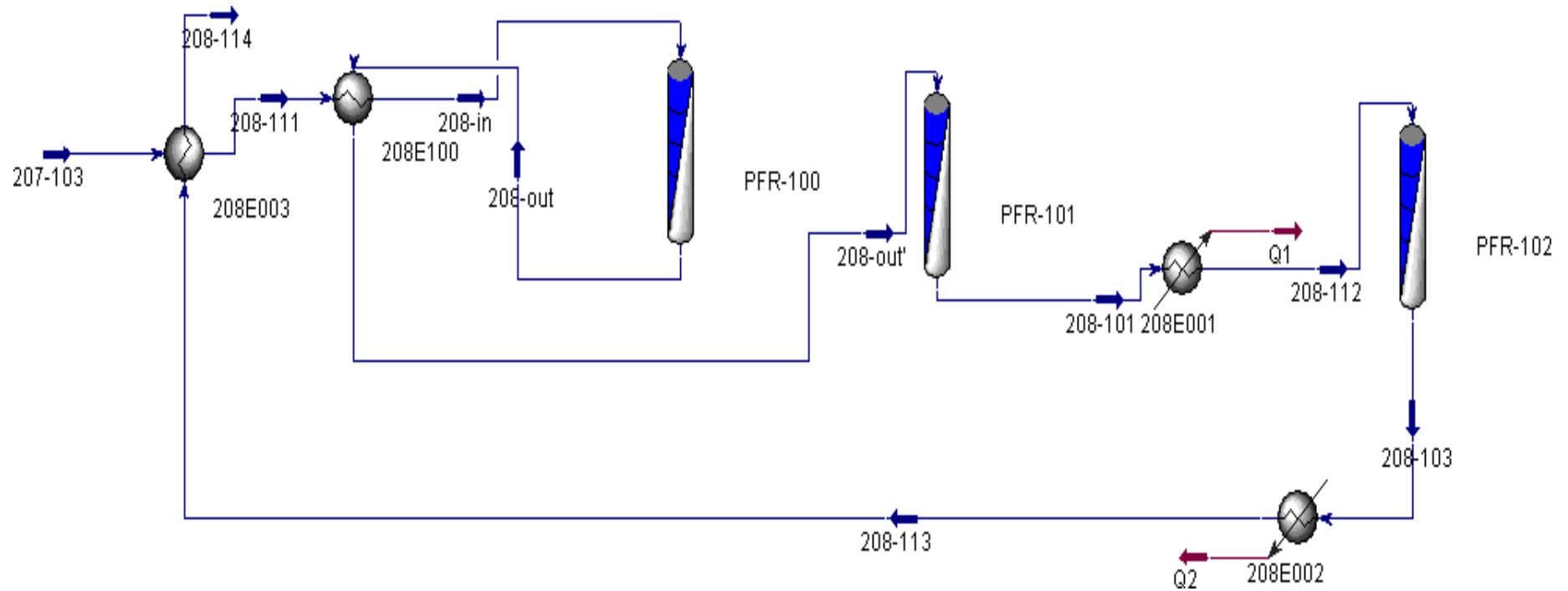


Figure IV-1 : Simulation de la zone d'étude

IV.4.2 Cas design

La simulation de la synthèse d'ammoniac a été effectuée en premier lieu, en utilisant les données de design suivantes :

Tableau IV-1 : Données de la simulation design

Equipement	Données d'entrée	Données de sortie
Echangeur 208 E003	T = 46 °C P = 211.6 bars Q = 37360 Kmol/h composition	T = 300 °C P = 207.1 bars
Echangeur 208 E100	/	T = 380 °C P = 206.63 bars
PFR-100	/	calculées
Echangeur 208 E100	/	P = 206 bars
PFR-101	/	calculées
Echangeur 208 E001	/	T = 412 °C P = 202.6 bars
PFR-102	/	calculées
Echangeur 208 E002	/	T = 341 °C P = 200.3 bars
Echangeur 208 E003	/	P = 199.2 bars

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

Tableau IV-2 : Résultats de la simulation design à la sortie du 1^{er} convertisseur

spécifications		Résultats de la simulation	Valeurs design	Déviaton
Température (°C)		495	486	0.01
Pression (bars)		204.1	204.2	0.0004
Composition en % molaire	N ₂	0.2087	0.2078	0.004
	H ₂	0.5129	0.5152	0.004
	NH ₃	0.1707	0.17	0.004
	CH ₄	0.0791	0.0798	0.008
	Ar	0.0285	0.0272	0.04

Tableau IV-3 : Résultats de la simulation design à la sortie du 2^{ème} convertisseur (3^{ième} lit catalytique)

spécifications		Résultats de la simulation	Valeurs design	Déviaton
Température (°C)		464.8	456	0.01
Pression (bars)		202.6	202.2	0.001
Composition en % molaire	N ₂	0.1982	0.1992	0.005
	H ₂	0.4774	0.4861	0.01
	NH ₃	0.2128	0.2046	0.03
	CH ₄	0.0820	0.0822	0.002
	Ar	0.0296	0.0280	0.05

IV.4.3 Discussion des résultats de la simulation design

D'après les deux tableaux (Tableau IV-2) et (Tableau IV- 3), on remarque que les concentrations N_2 et H_2 diminuent suite à leurs conversions en NH_3 . La réduction de la concentration d'azote est presque le double de celle d'hydrogène, cela peut être justifié par la faite que le N_2 est le réactif clé, tandis que l' H_2 est le composant présent en excès.

La quantité d'ammoniac formée dans le premier convertisseur contenant deux lits catalytiques est plus grande que celle du deuxième convertisseur contenant le troisième lit catalytique, comme les conditions de fonctionnement dans le premier sont plus favorables pour la réaction de formation de l'ammoniac.

On voit que la production d'ammoniac simulé est plus importante que celles données par le constructeur ; du fait, la production d'un réacteur est établie par le constructeur sur la base d'une moyenne en tenant compte de la durée de vie du catalyseur, et ce à cause de baisse de son activité en fonction du temps.

D'après les déviations calculées entre les résultats de simulation et les données de design, on peut constater que le schéma de procédé proposé est assez représentatif de procédé réel, sachant que dans le procédé simulé plusieurs facteurs n'ont pas été considérés tel que la technologie internes des réacteurs.

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

$$\text{Déviation} = \frac{\text{Valeur design} - \text{valeur simulée}}{\text{valeur de design}} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

IV.5 Simulation du réacteur catalytique en utilisant les paramètres d'une journée de marche type

Après avoir vérifié le modèle thermodynamique choisi avec les paramètres du design, nous avons procédé à un test avec les paramètres d'une marche type correspondant au 26 février 2022 (période de stage). La simulation du cas actuel a été réalisée pour le même schéma de l'unité de synthèse d'ammoniac (Figure IV-1). Les différentes données réelles introduites dans le simulateur sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV-4 : Données de la simulation actuelles

Equipement	Données d'entrée	Données de sortie
Echangeur 208 E003	T = 40 °C P = 207.9 bars Q = 36620 Kmol/h composition	T = 300 °C P = 206.8 bars
Echangeur 208 E100	/	T = 380 °C P = 205.7 bars
PFR-100	/	calculées
Echangeur 208 E100	/	P = 204.1 bars
PFR-101	/	calculées
Echangeur 208 E001	/	T = 412 °C P = 202.8 bars
PFR-102	/	calculées
Echangeur 208 E002	/	T = 341 °C P = 202 bars
Echangeur 208 E003	/	P = 199.7 bars

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

Tableau IV-5 : Résultats de la simulation réelle à la sortie du 1^{er} convertisseur (2^{ième} lit catalytique)

spécifications		Résultats de la simulation	Valeurs design	Déviaton
Température (°C)		496.3	486	0.02
Pression (bars)		204.1	204.2	0.0004
Composition en % molaire	N ₂	0.2099	0.2078	0.01
	H ₂	0.5150	0.5152	0.0003
	NH ₃	0.1706	0.17	0.003
	CH ₄	0.0755	0.0798	0.005
	Ar	0.0286	0.0272	0.05

Tableau IV-6 : Résultats de la simulation réelle à la sortie du 2^{ième} convertisseur (3^{ième} lit catalytique)

spécifications		Résultats de la simulation	Valeurs design	Déviaton
Température (°C)		465.9	456	0.02
Pression (bars)		204.1	202.2	0.0009
Composition en % molaire	N ₂	0.1993	0.1992	0.0005
	H ₂	0.4793	0.4861	0.01
	NH ₃	0.2134	0.2046	0.04
	CH ₄	0.0783	0.0822	0.004
	Ar	0.0296	0.0280	0.05

IV.5.1 Discussion des résultats de la simulation actuelle

Dans le premier convertisseur, l'ammoniac est formé à une concentration molaire de 17.06 %. Cette fraction molaire d' NH_3 formée est technologiquement acceptable puisqu'elle est très proche de la valeur design 17 % imposée par l'industriel. Tandis que la quantité produite dans le deuxième convertisseur est de 4.28 %.

Cela peut être expliqué par la différence de pression entre les deux convertisseurs, car pour comprimer 4 moles de gaz au départ pour former 2 moles de gaz d' NH_3 une pression importante est donc souhaitable, la haute pression favorise la réaction de synthèse de l'ammoniac, mais l'augmentation de la pression à l'inconvénient d'augmenter la puissance requise du compresseur de gaz de synthèse, pour cela, il faut respecter le domaine de variation.

Le rapport H_2/N_2 introduit dans le premier convertisseur est de l'ordre de 2.58, tandis que pour le deuxième convertisseur un rapport H_2/N_2 de 2.45 est introduit. ce dernier est l'un des paramètres les plus influents sur la composition en ammoniac, de sorte que les compositions en ammoniac optimaux sont obtenues lorsque sa valeur se trouve dans l'intervalle de (2/1) à (3/1).

Les températures de sortie sont largement éloignées des fourchettes de la norme avec une déviation de 2 % respectivement. Cela peut être expliqué que les paramètres cinétiques utilisés dans la simulation de la synthèse ne sont pas appropriés à cette usine, on a pris des valeurs approchées. La température étant le facteur le plus influent sur la composition en NH_3 à la sortie du réacteur, une étude de modélisation permettant de représenter la distribution de ce facteur le long du réacteur catalytique serait préférable pour mieux cerner ce problème vu que l'activité du catalyseur diminue en fonction du temps (vieillessement).

Les inertes dans le gaz de synthèse sont : le méthane, l'argon. Une concentration élevée d'inertes réduit la pression partielle de H_2 et 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 (effet similaire au changement de la pression totale du système). Ce qui entraîne une augmentation de la demande de puissance du compresseur de gaz de synthèse.

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'inertes inférieur à la norme indiquée par le constructeur (le design vaut 14%).

La faible teneur en argon présente une large déviation de l'ordre de 5 % par rapport à la valeur design, cette augmentation peut être expliquée que le système de purgeage au sein des convertisseurs n'est pas bien contrôlé.

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.

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 :

1) Profil de pression

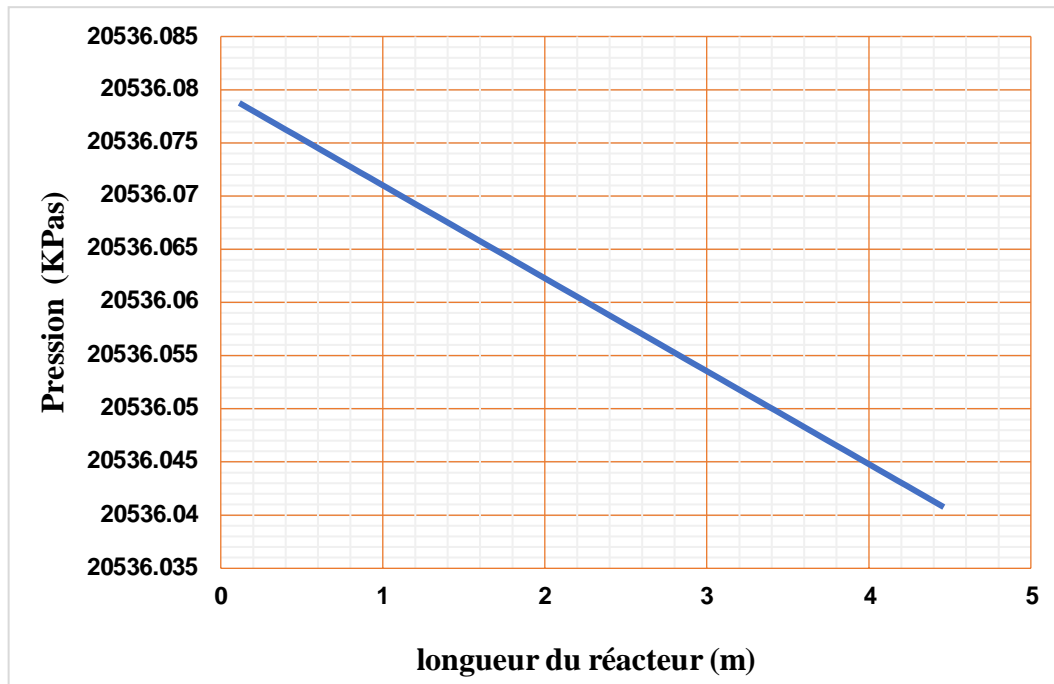


Figure IV-2 : Profil de pression le long du réacteur

La figure (Figure IV-2), nous montrent que le profil de pression suit une allure décroissante sur toute la hauteur des couches catalytiques, ceci est expliqué par la perte de charge ainsi que la réaction est accompagnée par une diminution de nombre de mole. On remarque qu'il y'a une perte de pression légère à travers les lits catalytiques, grâce à la technologie développée des lits catalytiques axiaux utilisés dans cette usine.

2) Profil de concentration des réactifs

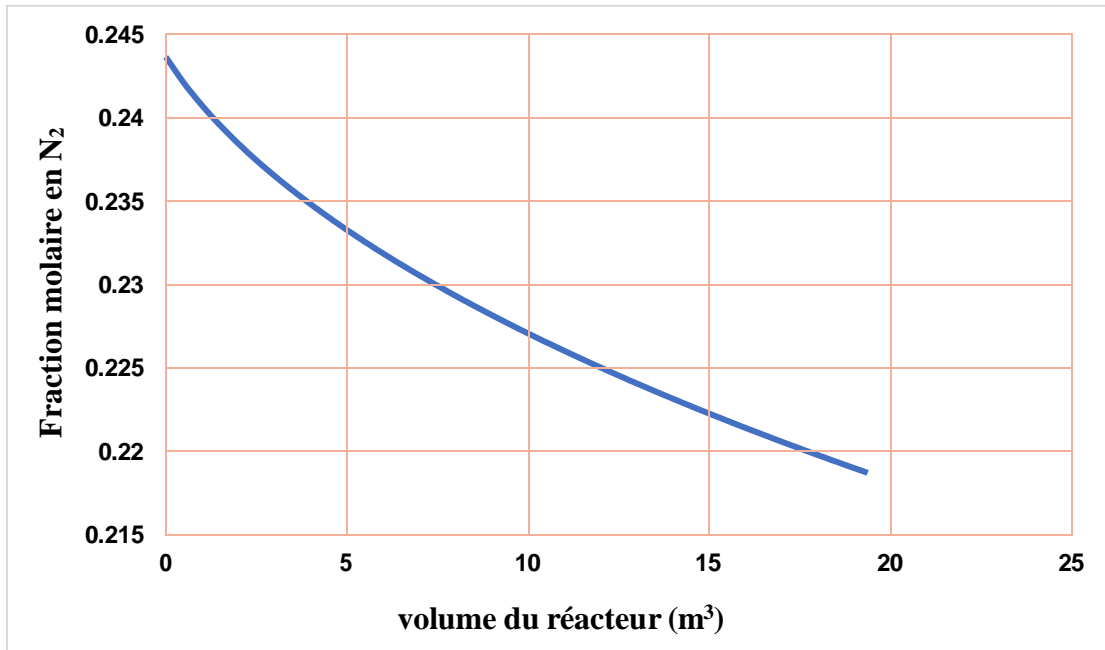


Figure IV-3 : Profil de concentration de l'azote le long du réacteur

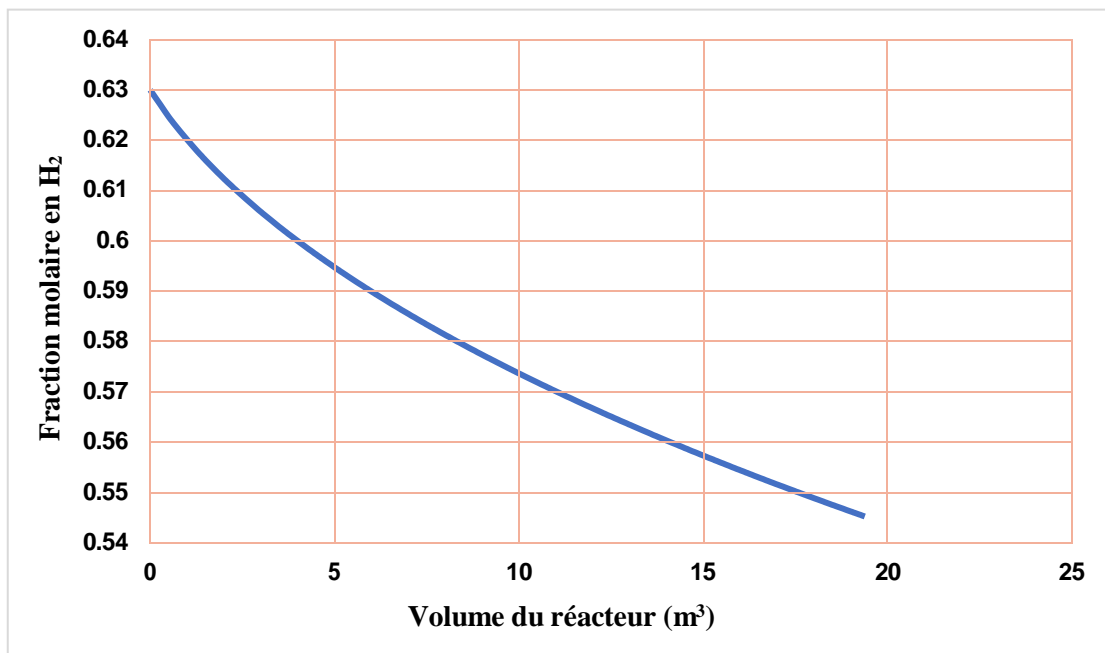


Figure IV-4 : Profil de concentration d'hydrogène le long du réacteur

En se référant aux figures de (Figure IV-3) à (Figure IV-4), qui présentent l'évolution de la concentration des réactifs le long des trois lits catalytiques, il y'a lieu de constater une décroissance progressive à mesure qu'ils sont convertis en produit ammoniac, en présence du catalyseur.

3) profils de concentration de l'ammoniac

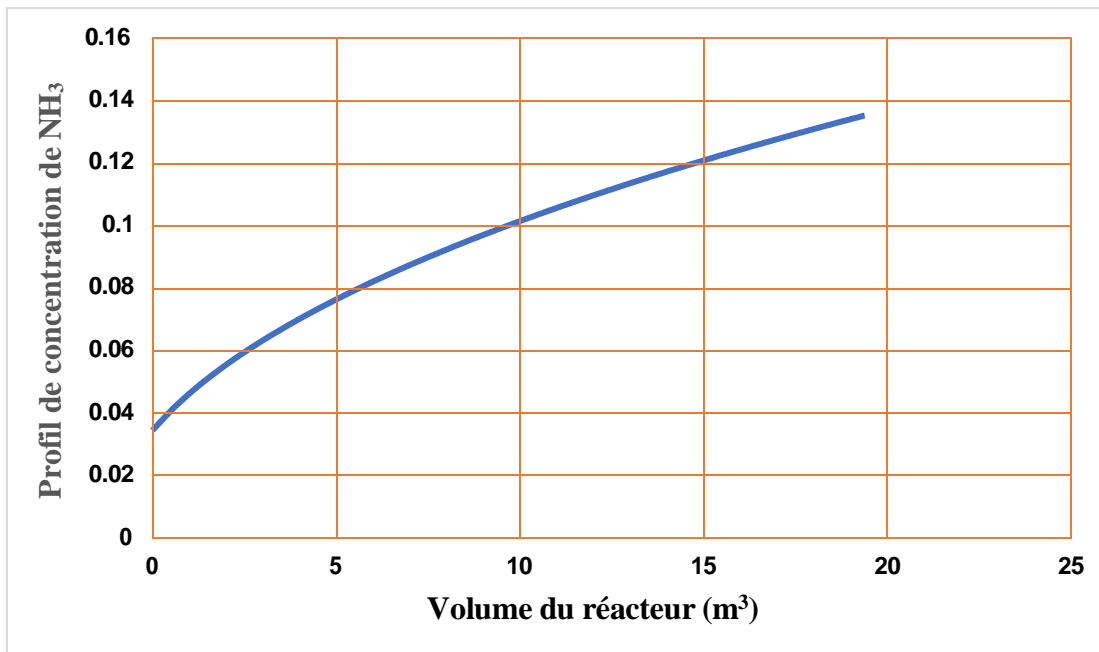


Figure IV-5 : Profil de concentration de l'ammoniac le long du réacteur

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. On remarque que la vitesse atteint sa valeur maximal au niveau des premiers cm, et chute brusquement suite à l'augmentation de la température de réaction de synthèse.

4) profils de concentration en inertes

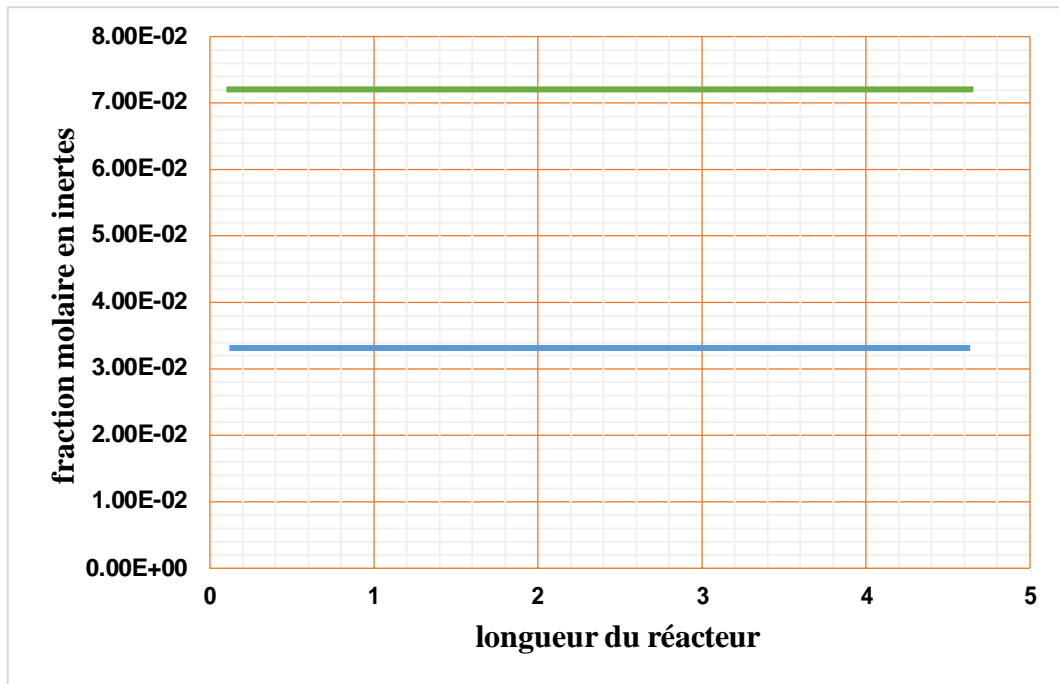


Figure IV-6 : Profil de concentration des inertes le long du premier lit catalytique

En se référant à la figure (Figure IV-6), la courbe en vert, représente la fraction molaire en CH₄, montre qu'il y'a eu une augmentation et cela s'explique par la forte présence de CH₄ dans le gaz à la sortie du réacteur. Tandis que la courbe en bleu, représente la fraction molaire de l'Argon dans le gaz à la sortie du réacteur.

On voit clairement, que les deux courbes ne présentent aucune évolution car ils sont des gaz inertes, qui ne participent pas à la réaction de synthèse.

IV.6 Etude l'influence des paramètres opératoires du réacteur catalytique

IV.6.1 introduction

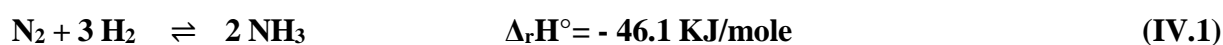
L'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température) sur un système initialement à l'équilibre chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires de la synthèse d'ammoniac [15].

Les industriels et ingénieurs producteurs qui veulent assurer une production industrielle avec des spécifications précises rassemblent les données physico-chimiques pour concevoir un réacteur industriel et déterminer ses conditions de marche optimale. La problématique qui se pose est comme suit [15] :

- Quels paramètres expérimentaux peut-on contrôler pour modifier le taux de conversion d'une transformation chimique ?
- Comment les modifier pour améliorer le taux de conversion d'une transformation chimique ?

IV.6.2 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 :



Par convention, le sens de la réaction qui se fait de gauche à droite, est appelé le sens direct.

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

- Quotient réactionnel Q_r
- La constante d'équilibre K°

sachant que,

- Si Q_r devient supérieur à K° (si Q_r augmente et K° diminue) \longrightarrow la réaction se produit dans le sens indirect pour revenir à l'équilibre,
- Si Q_r devient inférieur à K° (si Q_r diminue et K° augmente) \longrightarrow la réaction se produit dans le sens direct pour revenir à l'équilibre,
- Si Q_r égale à K° \longrightarrow l'équilibre est atteint.

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

Tableau IV-7 : Définition des constantes d'équilibre

	N ₂	H ₂	NH ₃	Constante d'équilibre
% molaire	X ₁	X ₂	X ₃	K _X
[C] Kmol / m ³	[N ₂]	[H ₂]	[NH ₃]	K _C

Avec :

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

$$K_X = \frac{(X_{NH_3})^2}{(X_{N_2})(X_{H_2})^3} * \left(\frac{P_0}{P_T}\right)^2 \quad (\text{Eq.IV.2})$$

L'équation (Eq.V.1) peut être exprimée en termes de pression partielle des différents constituants comme suit :

$$K_P = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} * \left(\frac{P_0}{P_T}\right)^2 \quad (\text{Eq.IV.3})$$

IV.6.2.1 Déplacement de l'équilibre chimique

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 va faire réagir celui-ci pour retourner vers l'équilibre.

Il existe plusieurs paramètres qui ont une influence sur un système à l'équilibre chimique :

- **Paramètres physiques** : température et pression,
- **Paramètres chimiques** : concentration molaire ou pression partielle.

IV.6.3 Influence des paramètres physiques sur la composition en NH_3 à l'équilibre

IV.6.3.1 Influence de la température

Envisageant le cas étudié, 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.

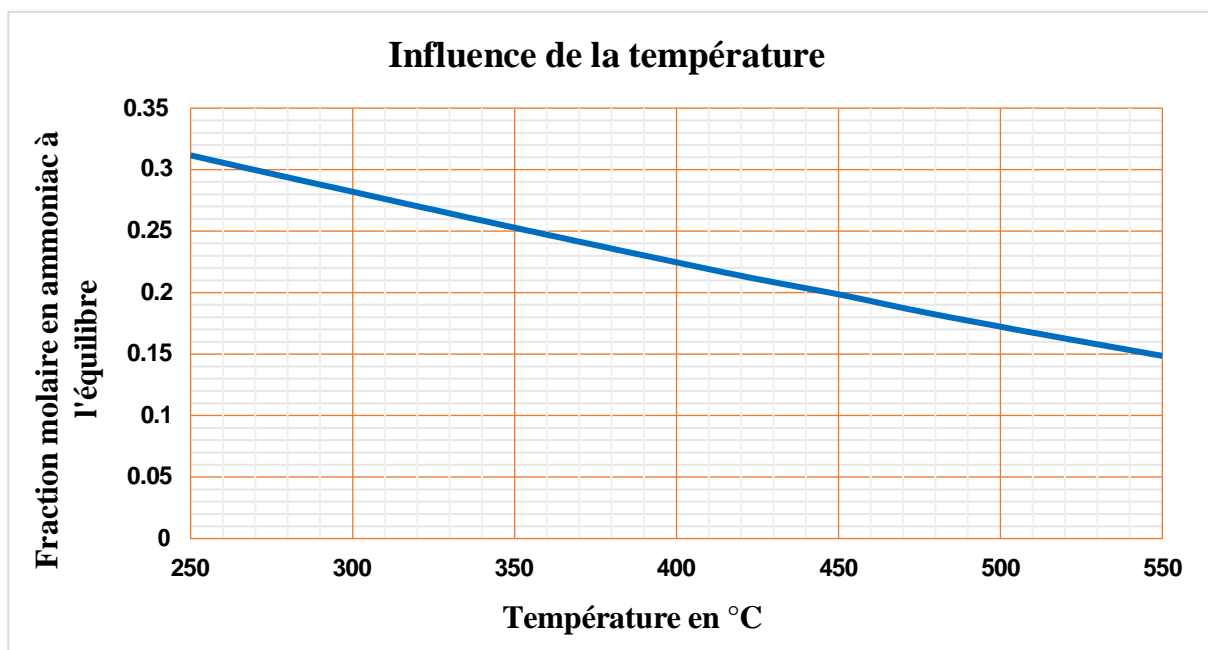


Figure IV-7 : Influence de la température sur la composition en NH_3 à l'équilibre

Il s'agit d'une réaction exothermique donc sur la gamme de température étudiée à savoir de 250 °C jusqu'à 550°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, il faut passer par trois étapes :

Etape 1 : 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 :

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (\text{Eq.IV.4})$$

D'après la relation (V.1), la réaction de synthèse d'ammoniac est exothermique dont $\Delta_r H^\circ = -92.22$ KJ/mole.

$$\Delta_r H^\circ < 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{d \ln K^0(T)}{dT} < 0$$

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.

Etape 2 : Justification du résultat

Si on perturbe un système initialement à l'équilibre par l'augmentation de la température, le système va contrer le changement imposé, en consommant cette chaleur. Pour cela, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique (sens inverse de la réaction).

Autrement dire, une élévation de la température a tendance de former plus de réactifs et moins de produit.

Etape 3 : Conclusion

Pour une réaction d'équilibre exothermique, telle que la synthèse de l'ammoniac, le principe de VAN'T 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.

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

IV.6.3.2 Influence de la pression

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, comme suit :

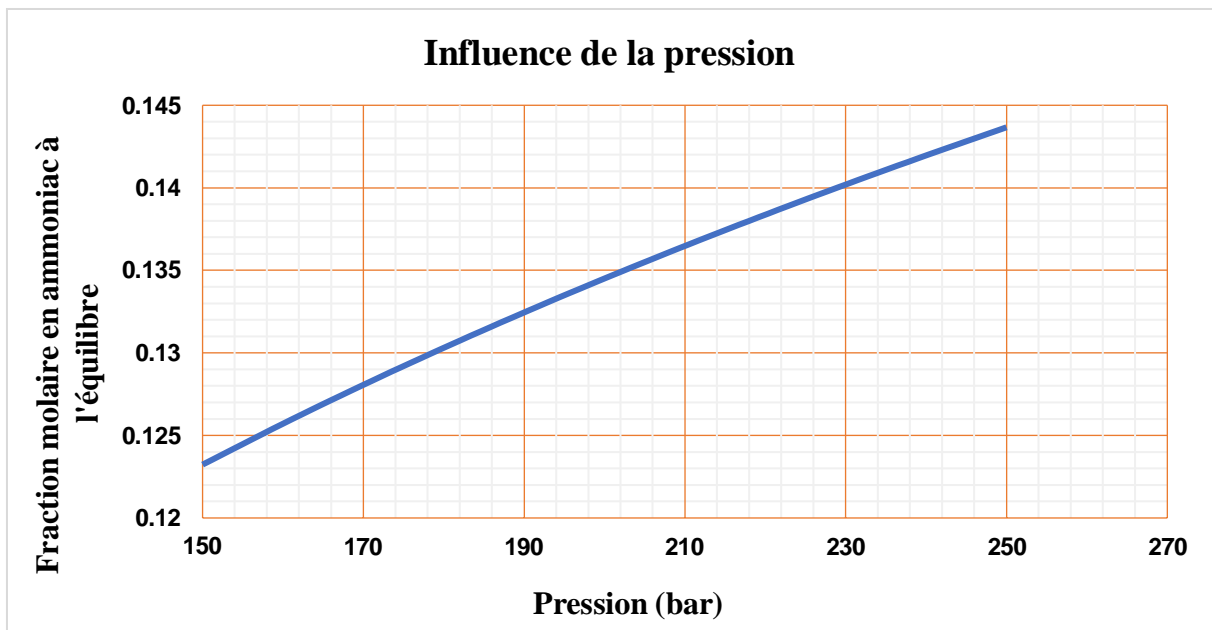


Figure IV-8 : Influence de la pression sur la composition molaire en NH_3 à l'équilibre

Par lecture graphique, lorsque la pression du fonctionnement augmente, cela a une tendance d'augmenter la fraction molaire en NH_3 à la sortie du réacteur.

Pour justifier ce résultat, il faut passer par trois étapes :

Étape 1 : 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.

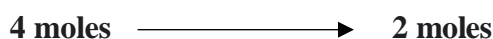
Pour étudier l'influence de la pression sur la composition molaire en NH_3 à l'équilibre, on utilise l'équation du quotient réactionnel.

$$Q_r = \frac{(X_{\text{NH}_3})^2}{(X_{\text{N}_2})(X_{\text{H}_2})^3} * \left(\frac{P}{P_T}\right) \quad (\text{Eq.IV.5})$$

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.

Étape 2 : Justification du résultat

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 de gaz.



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

Etape 3 : Conclusion

La réaction de synthèse de l'ammoniac procède à une réduction des molécules de gaz. Selon le principe de la Chatelier, si la pression du convertisseur est augmentée, le système ajuste pour réduire l'effet de cette augmentation, qui est, afin de réduire la pression en ayant moins de molécules de gaz. Ainsi, l'équilibre se déplace vers la droite résultant de la conversion plus élevée 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.6.4 Influence des paramètres chimiques sur la composition en NH_3 à l'équilibre

Pour étudier l'influence des paramètres chimiques sur le taux de conversion en NH_3 à l'équilibre, on se réfère à la loi de base de « le Chatelier » suivante :

Quand une action extérieure modifie un système en équilibre chimique, le système réagit de façon à s'opposer à cette action.

IV.6.4.1 Influence de la présence des gaz inertes

- En partant d'un système initialement en équilibre, en utilisant l'équation (IV.5) suivante :

$$Q_r = \frac{(X_{NH_3})^2}{K_{N_2}(X_{H_2})^3} * \left(\frac{P_0}{P_T}\right)^2 \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Sachant que :

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

L'équation (IV.5) peut être écrite comme suit :

$$Q_r = \frac{(n_{\text{NH}_3}) \cdot (n_{\text{tot}})^2}{(n_{\text{N}_2}) \cdot (n_{\text{H}_2})^3} \cdot \left(\frac{P_0}{P_T} \right)^2 \quad (\text{Eq.IV.7})$$

- La présence des gaz inertes influe sur le nombre de moles totales de la réaction, en augmentant le quotient réactionnel de l'équilibre. Dans ce cas, l'équilibre se déplace dans le sens inverse de décomposition d' NH_3 , ce qui est défavorable thermodynamiquement.

IV.6.4.2 Influence de la concentration des réactifs

- En partant d'un système initialement en équilibre, utilisant l'équation (IV.1), on a :

$$[\text{NH}_3]^2 = K_c [\text{N}_2][\text{H}_2]^3 \quad (\text{Eq.IV.8})$$

- En perturbant ce système, par l'augmentation de la concentration d'un des réactifs, l'équilibre agit à cette perturbation, en se déplaçant vers le sens de consommation des réactifs, donc cette augmentation a tendance de favoriser la réaction directe de production d'ammoniac.
- On peut dire qu'une augmentation de la concentration d'un des constituants, provoque le déplacement de l'équilibre vers le sens de la disparition de la substance ajoutée.

IV.6.5 Conclusion

A travers ce chapitre, on conclue que toute modification d'un facteur dans un équilibre chimique réversible provoque un déplacement dans le sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considérée.

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.

Pour cela, nous avons essayé de mettre l'accent sur les relations qui gouvernent le fonctionnement du réacteur et du système réactionnel, d'une réaction exothermique et réversible, où l'on s'affranchit de toutes influences des phénomènes de transfert de matières. Les formules établies ont contribué à l'organisation d'un modèle mathématique permet de déterminer le taux de conversion en ammoniac à la sortie de chaque réacteur, ce modèle a été validé en sélectionnant le dernier réacteur catalytique, utilisant comme outil de résolution des équations différentielles ordinaires le logiciel Polymath.

Les résultats obtenus à partir de la résolution du modèle ont été comparés aux données industrielles réelles de l'usine Solfert, en présentant un écart maximum entre eux de 0.9 %. Les résultats de modélisation ont montré une bonne concordance.

Par la suite, une simulation de l'unité de synthèse de l'ammoniac a été développée en utilisant le simulateur Aspen Hysys. Le modèle thermodynamique Soave Reidlich Kwong (SRK) a été utilisé pour représenter correctement le comportement des composants polaires présents dans le mélange réactionnel à haute pression.

La cinétique de la réaction de synthèse d'ammoniac utilisée pour le réacteur de synthèse est celle qui a été développée dans le simulateur, dont la réaction inverse est considérée dans ce modèle cinétique. Ce modèle s'adapte au mieux à la cinétique de la réaction, car sa cinétique a été formulée de manière à se rapprocher de la composition d'équilibre.

Les résultats obtenus ont été comparés aux données design, après avoir validé le modèle. Ce dernier a été utilisé pour simuler le convertisseur d'ammoniac, les résultats de la simulation ont montré une bonne concordance avec les données industrielles.

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

L'étude des paramètres opératoires nous a montré que la température est le facteur le plus influent sur le taux de conversion de la réaction de formation d'ammoniac. Nous avons également vu que la teneur des inertes doit être réglée par la purge et doit être inférieure à la norme indiquée par le fabricant.

La tendance actuelle consiste à diminuer la pression du fonctionnement (100 à 150 bars), cette diminution doit être compensée par une diminution de la température (380 à 400 °C), mais aussi par l'utilisation de catalyseurs plus performants

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

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 :

- Un contrôle beaucoup bien poussé sur la teneur des inertes, pour cela, il convient d'analyser les opérations précédentes notamment celle du méthanation, de la décarbonatation ainsi que celle de la section de conversion de shift qui peut être à l'origine des inertes présents dans le convertisseur ;
- Créer un sous-programme utilisateur représentant les modèles réels des équipements intensifiés du procédé de synthèse d'ammoniac, en utilisant un langage de programmation qui s'adapte avec Aspen Hysys. La réalisation de ce modèle permettra d'avoir une vision réelle et plus exacte de fonctionnement du procédé installé au niveau du complexe Solfert.

Références bibliographiques

- [1] Sadouki Sami Ahmed. Etude de la boucle de synthèse d'ammoniac et de ses installations connexes du complexe Sorfert. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2015.
- [2] Courcel Godson Paclem. Modélisation et simulation par action anticipée rétroaction « Feedforward » avec intégration thermique pour l'étude de l'influence des paramètres opératoires du réacteur catalytique de synthèse d' NH_3 . Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université 08 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [3] Mimoun Zahia et Benmeftah Ikram. Vérification et optimisation du fonctionnement de l'unité de recyclage d'ammoniac au complexe Sorfert. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2020.
- [4] Benkirat Hadjer et Hadjadji Imane. contrôle et simulation dynamique sous Matlab de la stabilité thermique du catalyseur de convertisseur d'ammoniac Fertial-Annaba. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2017.
- [5] BELLIL Abdelkader. Optimisation d'un réacteur de production de l'ammoniaque. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [6] thyssenkrupp. Industrial solutions [en ligne]. [consulté le 10/8/2022] disponible à l'adresse : The Uhde Ammonia Processes - Fertilizer Plants (thyssenkrupp-industrial-solutions.com).
- [7] Manuel de formation unité d'ammoniac (1). Synthèse d'ammoniac système 108. Sorfert complexe fertilisants, 2014.

- [8] Belhamel Rabiaa. Simulation du réacteur de synthèse du méthanol Arzew. Mémoire de Master, Département de pétrochimie, Université de Boumerdes, Faculté des hydrocarbures et de la chimie, 2005.
- [9] Sadok Nada. Etude sur l'augmentation des pertes de charge (ΔP) au réacteur de conversion à haute température de l'unité Ammoniac 1 du complexe Fertial/Arzew. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2019.
- [10] Maged El Komi. Ammonia concept and application. In : Future of ammonia [en ligne].
- [11] Amior Aicha. Modélisation et simulation du réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac – Fertial – Annaba. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2016.
- [12] Technical specification ammonia synthesis catalyst. Prereduced catalyst. Sorfert, Uhde 2008.
- [13] Khelaifia Ilyas. Etude et modélisation du réacteur de synthèse de l'ammoniac « 105D » de l'unité Fertial – Annaba. Mémoire de Master, Département de génie chimique, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2011.
- [14] Logiciel Polymath 6.10 Educational Release [Ordinary Differential Equations Solver].
- [15] Optimisation d'un procédé chimique. In : Thermodynamique des transformations physico-chimiques.
- [16] Pierre Ghesquière. Rôle des glaces interstellaires dans la complexité moléculaire de l'espace : modélisation par les méthodes de la chimie théorique. Astrophysique stellaire et solaire. Université Montpellier, 2015.

Annexes

POLYMATH 6.10 Educational Release - [Ordinary Differential Equations Solver]

File Program Edit Format Problem Examples Window Help

RKF45 Table Graph Report

Differential Equations: 1 Auxiliary Equations: 20 Ready for solution

```
d(X) / d(V) = rNH3/(2*F01) #bilan matière par rapport au réactif clé (azote)
rNH3 = 2*K*(x11*x12-x13) # vitesse de la réaction par rapport à l'ammoniac
x11 = (Ka^2*aN2)
x12 = (((aH2)^3)/((aNH3)^2))^0.5
x13 = (((aNH3)^2)/((aH2)^3))^0.5
aN2 = P*phiN2*yN2 # activité d'azote
aH2 = P*phiH2*yH2 # activité d'hydrogène
aNH3 = P*phiNH3*yNH3 # activité d'ammoniac
yN2 = (y01*(1-X))/(1-2*X*y01)
yH2 = (y02-3*X*y01)/(1-2*X*y01)
yNH3 = (y03+2*X*y01)/(1-2*X*y01)
P = 205.7
phiN2 = 1.0328
phiH2 = 1.0653
phiNH3 = 0.9
K = 0.351
y02 = 0.6299
y01 = 0.2437
y03 = 0.0344
F01 = 8924.294
Ka = 0.230
X(0) = 0
V(0) = 0
V(f) = 19.40
```

Ln 3 | programmation 1.pol | No Title

01:55 | 20/09/2022 | CAPS | NUM

Annexe 1 : programme de résolution de l'équation différentielle du bilan de matière du

1^{er} réacteur catalytique

POLYMATH 6.10 Educational Release - [Ordinary Differential Equations Solver]

File Program Edit Format Problem Examples Window Help

Table
 Graph
 Report

Differential Equations: 1 | Auxiliary Equations: 20 | Ready for solution

```

d(X) / d(V) = rNH3/(2*F01) #bilan matière par rapport au réactif clé (azote)
rNH3 = 2*K*(x11*x12-x13) #vitesse de la réaction par rapport à l'ammoniac
x11 = (Ka^2*aN2)
x12 = (((aH2)^3)/((aNH3)^2))^0.5
x13 = (((aNH3)^2)/((aH2)^3))^0.5
aN2 = P*phiN2*yN2 # activité d'azote
aH2 = P*phiH2*yH2 # activité d'hydrogène
aNH3 = P*phiNH3*yNH3 # activité d'ammoniac
yN2 = (y01*(1-X))/(1-2*X*y01)
yH2 = (y02-3*X*y01)/(1-2*X*y01)
yNH3 = (y03+2*X*y01)/(1-2*X*y01)
P = 204.1
phiN2 = 1.051
phiH2 = 1.1
phiNH3 = 0.7443
K= 0.351
y02 = 0.54523
y01 = 0.21876
y03 = 0.13506
F01 = 7300.5187
Ka = 0.151
X(0) = 0
V(0) = 0
V(t) = 23.7
  
```

Ln 1 | programmation 2.pol | No Title

01:56 | 20/09/2022 | CAPS | NUM

Annexe 2 : programme de résolution de l'équation différentielle du bilan de matière du 2^{ème} réacteur catalytique

POLYMATH 6.10 Educational Release - [Ordinary Differential Equations Solver]

File Program Edit Format Problem Examples Window Help

Iable
 Graph
 Report

Differential Equations: 1 Auxiliary Equations: 20 Ready for solution

```

d(X) / d(V) = rNH3/(2*F01) #bilan matière par rapport au réactif clé (azote)
rNH3 = 2*K*(x11*x12-x13) #vitesse de la réaction par rapport à l'ammoniac
x11 = (Ka^2*aN2)
x12 = (((aH2)^3)/((aNH3)^2))^0.5
x13 = (((aNH3)^2)/((aH2)^3))^0.5
aN2 = P*phiN2*yN2 # activité d'azote
aH2 = P*phiH2*yH2 # activité d'hydrogène
aNH3 = P*phiNH3*yNH3 # activité d'ammoniac
yN2 = (y01*(1-X))/(1-2*X*y01)
yH2 = (y02-3*X*y01)/(1-2*X*y01)
yNH3 = (y03+2*X*y01)/(1-2*X*y01)
P = 202
phiN2 = 1.0511
phiH2 = 1.11
phiNH3 = 0.7063
K= 0.351
y02 = 0.5163
y01 = 0.2102
y03 = 0.1694
F01 = 6810.6539
Ka = 0.149
X(0) = 0
V(0) = 0
V(f) = 38.5
  
```

Ln 7 | programmation 3.pol | No Title

01:57 | 20/09/2022 | CAPS | NUM

Annexe 3 : programme de résolution de l'équation différentielle du bilan de matière du 3^{ème} réacteur catalytique