



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2 /IP/2019

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER EN INDUSTRIES PETROCHIMIQUES

Option : GENIE PETROCHIMIQUE

**Étude de l'efficacité du réacteur de déshydrogénation pour
l'élimination du risque d'explosion au niveau de l'unité de synthèse de
l'urée -Sorfert-.**

Soutenu e le 04/07/2019 devant le jury composé de :

Présenté par

-BENCHAA CHAHRAZED

-KHELALFA ABDELKADER

Présidente : M^{me}H.DELLALI MAA Université de Mostaganem

Examineur : Mr BENZEKRI MCB Université de Mostaganem

Rapporteur : M^{me} N.MOUSSA MAB Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

A nous parents pour nous avoir encouragé et permis d'entreprendre la formation de (nom de matière). Sans eux, nous nous ne serions pas là.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs Personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance.

Nous voudrions tout d'abord adresser toute notre gratitude l'ingénieure MR Bensabre Nadir notre encadreur de stage pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter de notre réflexion

Nous tenant à remercier sincèrement l'organisme de complexé d'accueil sorfert :MR Bennouna Ahmed,MR Abdo, MR Mostapha, et l ingénieures égyptien : MR Alaa .

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

à notre encadreur Mme Mekibes Zohra de mémoire de fin d'étude, pour ses précieux conseils et son orientation ficelée dans ce travail.

Nous adressons nos remerciements madame HALIMA, qui a bien voulu nous faire, honneur de président le jury.

Nous remercions également madame MOUSSA pour avoir accepté d examiner notre travail.

Enfin nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de notre démarche.

Dédicaces

Avec ma plus grande joie je dédie cet humble travail à ceux qui occupent une place indéfectible dans ma vie et qui comptent le plus pour moi de leurs énormes sacrifices, précieux encouragements et indispensable amour, en l'occurrence.

Mes très chers parents, mes affectueux frères et ma sœur, mes cousins.

A toutes les familles BENCHAA, BENDAHMANE et CHOUGRANI.

Sans oublier l'ensemble de mes amis avec qui j'ai partagé les plus inoubliables moments et expériences de ma vie.

BENCHAA CHAHRAZED

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*Tout d'abord, à mes très chers parents qui m'ont soutenu,
encouragé, et poussé pour donner
le meilleur de moi-même Et que dieu leur apporte tout ce qu'ils
souhaitent.*

A mes frères et mes sœurs.

A toute la famille KHELALFA.

A mes chers amis et mes proches.

A tous mes collègues de de la promotion I.P. 2018/2019

A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin tout au

Long de mon parcours.

KHELALFA ABDELKADER

Résumé

Cette étude a été effectuée au niveau du complexe de sorfert sur les équipements de la section de synthèse d'urée dans le but d'éviter les risques d'explosion.

Le laveur ou le scrubber qui sert à récupérer les gaz non réagis crée un risque d'explosion à ce niveau. Pour la maîtrise de ce dernier, nous avons joué sur le rapport explosif N_2/O_2 où nous avons trouvés que la plage de risque est toujours existée mais elle est réduite ; l'installation du réacteur de déshydrogénation a éliminé ce risque complètement.

Mot clé :

Le laveur, un risque d'explosion, réacteur de déshydrogénation, le rapport explosif N_2/O_2 .

Summary

This study was carried out at the sorfert complex on the equipment of the urea synthesis section in order to avoid the risk of explosion.

The scrubber or scrubber used to recover unreacted gases creates a risk of explosion at this level. For the mastery of the latter, we played on the explosive ratio N_2 / O_2 where we found that the risk range is still existed but it is reduced; the installation of the dehydrogenation reactor eliminated this risk completely

Key words:

This study, risk of explosion, the installation of the dehydrogenation reactor, the explosive ratio N_2 / O_2 .

ملخص

أجريت هذه الدراسة في مجمع sorfert على معدات قسم توليف اليوريا من أجل تجنب خطر الانفجار. جهاز الغسيل أو جهاز الغسيل المستخدم لاستعادة الغازات غير المتفاعلة يخلق خطر حدوث انفجار عند هذا المستوى. من أجل إتقان هذا الأخير ، لعبنا على نسبة المتفجرات N_2 / O_2 حيث وجدنا أن نطاق الخطر لا يزال موجودا ولكنه منخفض ؛ تركيب مفاعل إزالة الهيدروجين القضاء على هذا الخطر تماما
الكلمات المفتاحية :

جهاز الغسيل ، خطر الانفجار ، تركيب مفاعل إزالة الهيدروجين، نسبة المتفجرات O_2/N_2

Liste des figures

Figure I- 1 : Vue aérienne du complexe Sorfert.....	3
Figure I- 2 : Plan générale du complexe de.....	7
Figure II -1 : Pharmacien H.M. ROULLE	8
FigureII-2: Structure de molécule de l'urée.....	8
Figure II- 3 : Le taux de conversion en fonction de température	11
Figure II- 4 : Le taux de conversion en fonction de pression pour le rendement d'urée.....	12
Figure II- 5 : Schéma du procédé non recyclable	13
Figure II- 6: Schéma du procédé partialement recyclable	13
Figure II- 7 : Procédé du stamicarbon.....	15
Figure II- 8 : Procédé du sname progetti.....	15
Figure II- 9 : Procédé du Mitsui-Toatsu-Toyo(ACES).....	16
Figure II- 10: Procédé du Montedison/Technimont (IDR).....	17
Figure III 1 : structure de molécule de l'ammoniac.....	20
Figure III.2 : Schéma général de procédé fabrication ammoniac	20
Figure III-3: idée générale des réacteurs d'un tel processus.....	26
Figure IV-1 : La boucle de synthèse d'urée (stamicarbon).....	30
Figure IV-2 : Schéma de principe des étapes du procédé de fabrication d'urée.....	32
Figure V-1 : Le laveur de synthèse	36
FigureV-2 L'installation du réacteur à l'hydrogène dans le 2 ème étage du compresseur	39
Figure VI-3 : Le réacteur catalytique de déshydrogénation au platine.....	39
Figure V-4 : surface du catalyseur	41
Figure V-5: L'absorbeur à basse pression.....	41
Figure V-6 : Limites d'explosion du mélange de NH ₃ -H ₂ -N ₂ dans l'air en absence du réacteur de Déshydrogénation.....	45
Figure V-7: Limites d'explosion du mélange de NH ₃ -H ₂ -N ₂ dans l'air en absence du réacteur de Déshydrogénation.....	46

Figure V-8 : Limites d'explosion du mélange de $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-N}_2$ dans l'air en présence du réacteur
De Déshydrogénation.....48

Liste des tableaux

Tableau I.1 : fiche technique du complexe Sofert	2
Tableau II-1 Les propriétés de l'urée.....	10
Tableau II-2 : La comparaison entre les principales technologies d'urée	18
Tableau III -1 les propriétés de l'urée.....	19
Tableau III.2 : la conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et.Pressions.....	25
Tableau V-1 : La composition du courant gazeux entrant le laveur HP	49
Tableau V-2 : La composition du courant gazeux entrant le laveur HP	44
Tableau V-3 : La composition du flux gazeux entrant le laveur HP	45

Glossaire

Isotherme :

Un ensemble de compositions et de pressions apparaissant dans des conditions de température constante. La plupart du temps, ce terme est qualifié ; ainsi, le nombre de degrés de liberté est davantage restreint, par exemple :

Isotherme liquide :

Une isotherme représentant la composition d'un liquide au point de bulle.

Une restriction supplémentaire peut être apportée en spécifiant une pression.

Isobar :

Un ensemble de compositions et de températures apparaissant dans des conditions de pression constante. La plupart du temps, ce terme est qualifié ; ainsi, le nombre de degrés de liberté est davantage restreint.

Isobare liquide :

Un isobar représentant la composition d'un liquide au point de bulle. Une restriction supplémentaire peut être apportée en spécifiant une température.

Pression du système :

La somme des pressions partielles des composants (ammoniac, dioxyde de carbone, eau et urée) contenus dans un mélange.

Pression de synthèse :

La somme de la pression du système et des pressions partielles de toutes les autres substances contenues dans un mélange.

Système unaire :

Un système formé d'un composant unique.

Rapport molaire :

Le rapport entre le nombre de moles d'ammoniac et le nombre de moles de dioxyde de carbone à un emplacement donné.

Rapport N/C :

Le rapport entre le nombre de moles d'azote et le nombre de moles de carbone dans le système de réaction à un emplacement donné (symbole : m).

Efficacité du dioxyde de carbone (sortie du réacteur) :

Le rapport entre le nombre de moles de dioxyde de carbone qui ont contribué à la conversion en urée et le nombre total de moles de carbone dans le système de réaction, à la sortie du réacteur (symbole : η).

Efficacité du décomposeur (sortie du décomposeur) :

Rapport eau / urée :

Le rapport entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles d'urée à un emplacement donné (symbole : h/u).

Liste des abréviations et symboles

Ppm : Partie par million

HP : Haute pression

T : Tank, bac

P : Pompe

D : Ballon

U : Unité

E : Evaporateur

F : Filtre, Ejecteur

FV: Vanne

BG: Bar gauge / pression atmosphérique / bar g= 1bar

PFD : Diagramme des débits procès

DSC : Système de contrôle distribué

NPSH : Net position section Head (La hauteur requise par la pompe).

BP : Basse pression

MP : Moyenne pression

LPCC : La condensation de carbamate a basse pression

kPa : kilos/ pascal

µm : Micromètre

R : Réacteur

K : Refroidisseur

Mm Hg : Millimètre hauteur mercure

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Présentation du complexe Sorfert	
I-1 Introduction.....	2
I-2 Fiche technique.....	2
I-3 Situation géographique du complexe Sorfert	2
I-4 Les principales zones du complexe	3
Chapitre II. Généralités sur la production de l'urée granulée	
II-1 Introduction.....	8
II-2 Définition de l'urée.....	8
II-3 Les différents types d'urée	9
II-4 Utilisation.....	9
II-5 Propriétés de l'urée.....	10
II-6 Théorie sur le processus de production de l'urée.....	10
Chapitre III. Description de l'unité de production de l'ammoniac	
III-1 Introduction	19
III-2 Propriétés physique et chimique de l'ammoniac	19
III-3 Description du procédé de production ammoniac.....	20
Chapitre IV. Description de l'unité de production de l'urée granulée	
IV-1 Introduction	28
IV-2 Description du procédé de production de l'urée.....	28
Chapitre V. Etude du laveur HP 022E003	
V-1 Introduction	35
V-2 Description du fonctionnement du laveur HP 022E003.....	35
V-3 Problématique.....	42
V-4 Calcul des zones d'explosions.....	43
Conclusion générale.....	49
Annexes.	
Liste des abréviations.	
Glossaire.	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Bibliographie.	
Résumé.	

Introduction générale

Introduction générale

L'urée produit sous forme granulé qui facilite l'écoulement libre dans l'agriculture doit répondre à certaines exigences commerciales, c'est un engrais azoté concentré qui contient 46% d'azote, de plus il est le moins cher des engrais azotés et le plus facile à transporter, ce qui le rend disponible dans les pays en voie de développement.

On utilise également l'urée pour la fabrication des matières plastiques, des peintures, des produits cosmétiques, en médecine et aussi en tant que réducteur dans les réductions catalytiques et non catalytiques de combustion de NOX dans les véhicules.

Vu le rôle primordial qu'il joue récemment dans l'économie du pays, le complexe industriel Solfert Fertiliser d'Arzew est parmi les plus importantes réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures en Algérie, il a été conçu pour synthétiser de l'ammoniac liquide et produire de l'urée engrais en utilisant le procédé Allemand Thyssen Krupp UHDE.

Parmi les différentes zones du complexe, on distingue la zone de production qui se compose de 02 unités de production de l'ammoniac et une unité de production d'urées. 20% de la production de l'ammoniac est envoyée vers l'expédition et 80% est utilisée en tant que matière première avec le dioxyde de carbone pour fabriquer l'urée granulé.

Notre mémoire de fin d'études a été réalisé au niveau de l'unité d'urée à Arzew, l'objectif de notre travail consiste à :

- Etudier le risque d'explosion dans le laveur HP avec et sans le réacteur de déshydrogénation.

Le mémoire s'articule entre l'introduction et la conclusion sous forme de cinq chapitres :

Chapitre I : Présentation du complexe de Solfert.

Chapitre II : Généralités sur la production de l'urée.

Chapitre III : Description de l'unité de production de l'ammoniac.

Chapitre IV : Description de l'unité de production de l'urée granulé.

Chapitre V : Etude du laveur HP.

Chapitre I

Présentation du complexe Sorfert

I.1. Introduction

Le complexe industriel d'ammoniac SORFERT est parmi les plus importantes Réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures, cette usine fait Partie d'un partenariat entre l'entreprise algérienne Sonatrach et l'entreprise égyptienne OraScm construction industries établie le 10 juin 2007, sous la loi 51/49 exploitée par la Société Sonatrach en Algérie. Il a été conçu pour assurer le transport, sous forme d'ammoniaque liquide et de l'urée engrais.

I.2 Fiche technique

Tableau I.1 : fiche technique du complexe Sorfert

Paramètre	Valeur
Superficie	37 hectares
Construction	Orascom construction industries.OCI
Date de construction	Février 2007
Date de démarrage	Décembre 2011
Alimentation en gaz naturel.	RTO
Procédé	Thyssen Krupp uhde.
Nombre de train	02 trains identiques Capacité de stockage : 75.000 m³ d'ammoniac liquide.
Un hangar de stockage d'urée	100000 tonnes
Température de chargement du produit ammoniac	-33 °C

I.3 Situation Géographique du Complexe Sorfert

Le complexe Sorfert est situé dans la zone industrielle d'Arzew à l'ouest de Béthioua, à 6 Km de la ville d'Arzew et 40 km à l'est d'Oran. Il couvre une superficie de 37 hectares et se compose de plusieurs zones.



Figure I.1 : vue aérienne du complexe Sorfert

1.4 Les Principales Zones du Complexe

Le complexe Sorfert se partage en plusieurs zones :

I.4.1 Zone 1

Elle est composée de deux trains identiques, indépendants et fonctionnant en parallèle d'une capacité de production de 2200 t/j chacun. Une unité de production de vapeur et unité d'énergie électrique et de l'air instrument.

Le gaz naturel d'alimentation arrivant aux limites de batterie de l'usine est également distribuée à chacun des trains par un réseau de canalisations

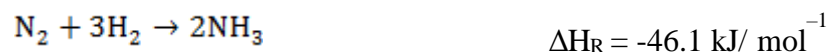
La capacité contractuelle installée est de 200 000 m³ de GN.

I.4.1.1 Unité D'ammoniaque

La production est basée sur le gaz naturel pour obtenir de l'hydrogène et de l'azote à partir de l'air, Etant donné que le gaz naturel algérien contient l'hélium et le mercure.

Des unités additionnelles sont installées pour les extraire.

Actuellement la fabrication d'ammoniac repose sur la **synthèse** directe à partir des éléments de base comme N₂ et H₂ c'est-à-dire tout simplement sur la difficile réaction :



La réaction est exothermique et elle s'accompagne d'une diminution du nombre de moles, ce qui entraîne de travailler à basse température et à pression élevée pour favoriser l'équilibre thermodynamique vers les produits

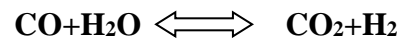
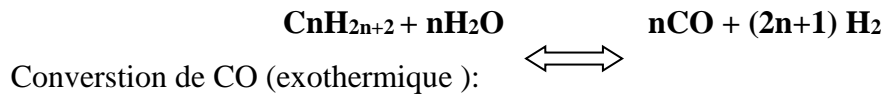
Il consiste à faire réagir, en présence d'un catalyseur, l'hydrogène provenant d'hydrocarbures et d'eau avec l'azote de l'air. La production d'hydrogène s'effectue

principalement par reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau puis conversion par la vapeur d'eau du monoxyde de carbone produit.

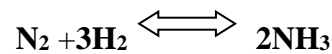
L'hydrogène est purifié de tous les composés oxygénés qui l'accompagnent, avant d'être introduit dans le réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac

Les réactions principales mises en oeuvre sont les suivantes.

Reformage de l'hydrocarbure (endothermique) :



Synthèse (exothermique) :



Le procédé de fabrication d'ammoniac dans l'unité Ammoniac se divise en opérations suivant :

- Désulfuration
- Reformage
- Conversion de CO
- Extraction de CO₂ MDEA
- Méthanation
- Compression
- Synthèse de l'ammoniac

I.4.1.2 Unité de production de vapeur

Les générateurs de vapeur (chaudières auxiliaires **083U100, 083U200 et 083U300**) de l'unité produisent de la vapeur haute pression surchauffée à 116 bars abs et 510 °C. Pour couvrir les besoins en vapeur de l'unité de production d'électricité en fonctionnement normal ainsi qu'au démarrage. Les chaudières sont installées pour générer de la vapeur HP alimentant les turbines de générateur (**085MT01 et 085MT02**).

Le complexe de production comporte un circuit de vapeur intégré (**59 bars abs, 22,5 bars abs et 5,5 bars abs**) combinant l'excédent de vapeur des unités d'ammoniaque et l'extraction des turbines.

L'eau des purges continues des ballons de vapeur des chaudières est dépressurisée et collectée à l'unité de déminéralisation, ainsi que les condensats des turbo-générateurs [3].

I.4.1.3 Unité de production de l'air

Cette unité se compose de quatre compresseurs d'air et quatre sécheurs, avec un débit de **4*1200 Nm³/h** pour l'alimentation en air instrument et en air de service. L'air d'entretien et

l'air comprimé est prélevé dans le receveur d'air instruments à un débit nominal de **400 Nm³/h**.

L'unité comprend une tour de refroidissement de démarrage d'une puissance nominale de **150 m³/h**, pour l'approvisionnement de l'unité de production de vapeur et l'unité de l'air comprimé.

L'unité du pompage eau de mer et la section de stockage d'ammoniaque liquide (côté port) ne sont pas reliés au système d'air instruments et d'air comprimé, elles utilisent l'azote au lieu de l'air instruments et de l'air comprimé [4].

I.4.2. Zone 2

Elle est composée d'une unité de production d'urée.

I.4.2.1. Unité d'urée

Les réactifs **NH₃** et **CO₂**, sont introduits dans le réacteur, la formation du carbamate y est très rapide, le réacteur fonctionne adiabatiquement et on doit exercer un contrôle sévère de la température à cause de la corrosion importante par les solutions de carbamate d'ammoniaque Au-dessus de **200°C**. L'effluent du réacteur consistant en urée, carbamate d'ammoniaque et des réactifs qui non convertis, est soumis par modification des conditions opératoires à une décomposition transforme une partie de carbamate d'ammoniaque en gaz carbonique et en ammoniaque. L'ensemble de cette opération est répété afin de décomposer la totalité de carbamate, on obtient alors une solution d'urée qui par un traitement de finition est amenée à la pureté finale que l'on désire.

L'urée ainsi obtenu est granulée au sein d'une section de granulation puis dirigée vers un hangar d'urée en vrac et il est transportée ensuite avec des camions vers le port d'Arzew.

I.4.3. Zone 3

La synthèse de l'ammoniaque est une grande consommatrice d'énergie, étant donné que la zone des utilités représente le cœur de l'usine, elle comprend plusieurs unités.

I.4.3.1. Une pompe eau de mer

Une prise d'eau de mer située à **550 m** du rivage avec deux filtres et quatre pompes de **2700 m³ /h** chacune.

I.4.3.2. Une section de production de l'eau dessalée

L'eau dessalée est produite à partir des procédés de dessalement à ejecto-compresseur, cette Air comprend trois unités de dessalements, en parallèle **U510/U520/ U530** et un procédé membranaire d'osmose inverse **U600** qui comporte trois trains identiques.

I.4.3.3. Une section de production de l'eau traitée

La production de l'eau traitée (eau déminéralisée, eau polie) est d'une capacité de **1200m³/h**.

L'unité d'eau de déminéralisation doit traiter le condensat du procédé contenant de l'ammoniaque et l'eau dessalée contenant principalement du chlorure de sodium, qui ont traversé les membranes de l'unité osmose inverses. L'eau déminéralisée est stockée dans le réservoir d'eau déminéralisée **090T001**.

Le traitement par le filtre à lit mélangé de l'unité **090 U200** fournit de l'eau entièrement déminéralisée, appelée eau polie, utilisée pour la génération de vapeur HP des chaudières autonomes **083 U100/ U200/ U300** [5], l'eau polie est collectée dans le réservoir d'eau polie **090T002**.

I.4.3.4. Deux tours de refroidissement eau de mer

Les tours de refroidissements eau de mer sont des tours semi-ouvertes d'une capacité globale de **53000 m³/ h**.

I.4.3.5. Deux Boucles fermées de refroidissements en eau polie

Les boucles fermées de refroidissement sont conçues des échangeurs à plaques leur refroidissement fait par l'eau de mer, l'eau polie remplies les deux circuits fermés qui ont une capacité globale de **45000 m³ / h**.

I.4.3.6. Unité de l'extinction d'incendie

Le réservoir d'eau dessalée **089T002** d'une capacité de **6000 m³** fournit un volume minimum de **3000 m³** destinée à l'eau d'incendie et l'autre partie de **3000 m³** utilisée comme appoint vers l'unité de déminéralisation.

I.4.3.7. Unité des douches de sécurité

Les douches de sécurité de différentes zones du complexe sont raccordées à la boucle de douches de sécurité qui est alimentée en eau potable provenant soit du réseau de **L'ADE** ou du bac eau dessalée comme appoint. Les températures ambiantes élevées peuvent faire monter la température de l'eau dans la boucle des douches de sécurité au-delà des limites acceptables, il convient donc de faire circuler l'eau et de la refroidir.

I.4.3.8 .Un groupe de production d'azote

Le groupe se compose d'une unité de production d'azote gazeux d'une capacité de **1800Nm³/h** à une pression de **17 bars** et un ballon cryogénique de stockage et d'expédition d'azote liquide **D101**, utilisé comme un réservoir de secours d'un volume nominal de **75 m³**, les évaporateurs d'azote liquide produisent l'azote gazeux nécessaire au complexe Sorfert d'une capacité de **1500 Nm³** chacun, deux fonctionnent tandis que les deux autres en stand-by

L'azote nécessaire au fonctionnement de l'unité est fourni à l'état liquide par camion-citerne et stocké dans la cuve de stockage d'azote liquide **086D101** à une pression de fonctionnement de **18 bars** relatifs (environ **-159 °C**).

I.4.4. Zone 4 (site) et (Port)

C'est la zone de stockage et de chargement ; elle est constituée de :

- Côté site :

- Un réservoir d'ammoniaque liquide d'une capacité de **15 000 m³**.
- Un hangar d'engrais d'une capacité de **100 000 tonnes**.

- Côté port :

- Deux (02) réservoirs d'ammoniaque liquide d'une capacité de **30 000 m³** chacun.
- Une station de pompage d'ammoniaque liquide d'une capacité de **1000 m³/h**.
- Un (01) quai d'expédition avec (02) bras de chargement.

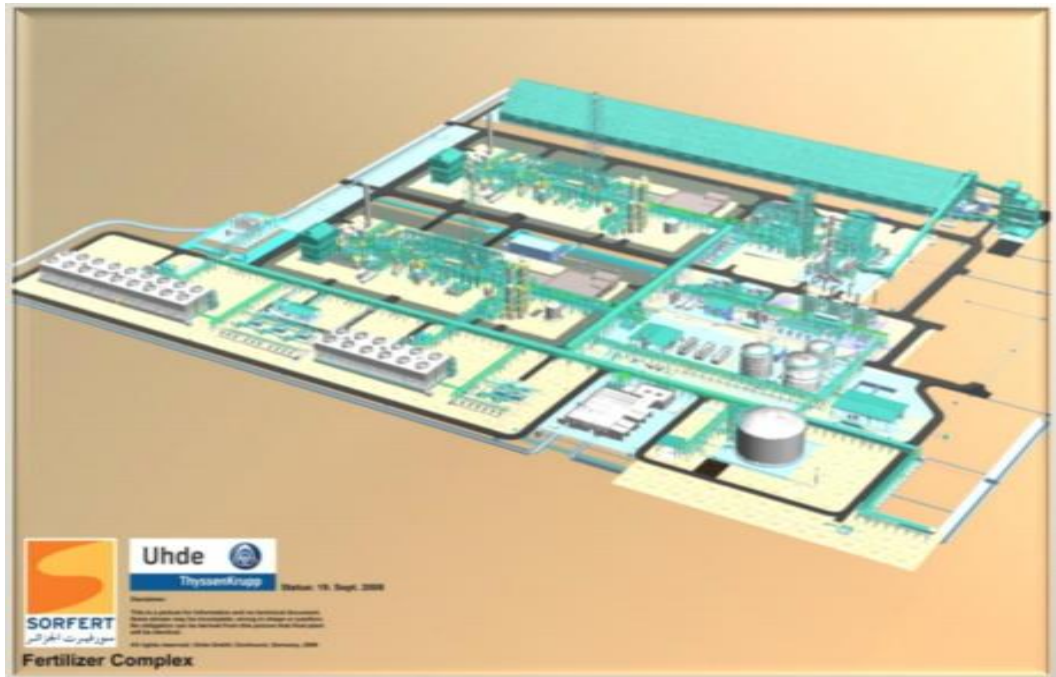


Figure I .2 : plan générale du complexe de Sorfert

Chapitre II

Généralités sur la production de l'urée

II.1. Introduction

L'urée a été découverte dans l'urine humaine par le pharmacien H.M. ROULLE en 1773, qui proviennent de la dégradation de trois acides aminés (arginine, citrulline et ornithine), l'urée naturelle est éliminée au niveau des reins par l'urine.



Figure II.1:Pharmacien H.M. ROULLE

En 1828, après avoir maîtrisé la synthèse de l'acide cyanique (**HOCN**) ; **H-O-C≡N**, le Jeune chimiste allemand **Friedrich WOHLER** à découvert, que l'urée peut être produite à partir d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique.



En 1907 elle a été produite sur une petite échelle industrielle, après le développement de processus de l'ammoniaque par **HABBER et BOSCH**, la production d'urée à partir d'ammoniaque et de dioxyde de carbone a été développé rapidement et elle a pris place comme matière de base pour beaucoup de produits industriels (Urée engrais, sécurité alimentaire, santé et environnement).

II.2.Définition de l'urée

L'urée est un composé organique de carbone, azote, oxygène et hydrogène sa formule Chimique peut être écrite comme **CO (NH₂)₂**, **CON₂H₄**, ou **CN₂H₄O**.

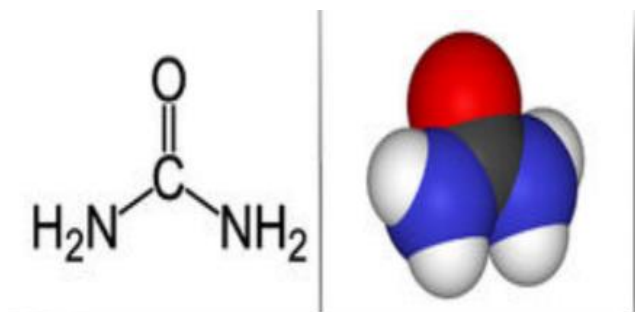


Figure II.2: Structure de molécule de l'urée

II.3. Les différents types d'urée

L'urée peut être produite à titre de granulés, flacons, cristaux et solutions, plus de 90 % de la production mondiale de l'urée est destinée à servir d'engrais, l'urée à la plus haute teneur

En azote de tous les engrais azotés solides d'usage courant (**46,4 %**). Elle a donc les frais de transport plus bas par unité de nutriments de l'azote, elle est hautement soluble dans l'eau est donc également très appropriée pour une utilisation en engrais.

II.4. L'utilisation [6, 10]

II.4.1. Urée granulée

- Environ 56 % d'urée fabriqué est utilisé dans les engrais solide, spécialement pour la Région inondée (pour la culture de riz).
- Environ 31 % de l'urée fabriqué est utilisé dans l'engrais liquide
- Les résines urée-formaldéhyde ont une grande utilisation comme adhésif de contre plaqué.
- Les résines de mélamine -formaldéhyde sont utilisés comme la vaisselle (Aliments pour bétail supplément où il n'est pas cher) et pour faire plus dure surface.
- Matériau d'alimentation pour les matières plastiques de mélamine et diverses colles (Urée - Formaldéhyde, urée- mélamine - formaldéhyde).

NB :

L'urée granulé qui a un pourcentage de biuret inférieure à 1% utilisé dans l'agriculture tandis qu'environ à 1% utilisé dans l'industrie.

II.4.2. Urée solution

Solution d'urée dispose d'une large gamme de produits industriels et agricoles, y'compris :

- Chimique intermédiaire pour la production d'amines, produits pharmaceutiques, explosifs et des catalyseurs.
- Agent réducteur dans SCR / SNCR procédés.
- Source d'azote non protéique utilisé par les ruminants pour former les protéines.
- Des éléments nutritifs pour la fermentation procédée.
- Des éléments nutritifs pour l'effluent traitement des eaux usées.
- La source des éléments nutritifs dans les aliments végétaux.

II.5. Propriétés de l'urée [6,9,11]

Tableau II.1: les propriétés de l'urée

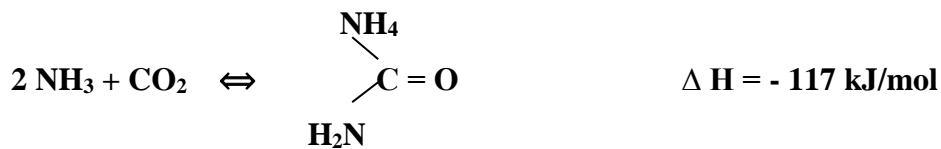
La masse moléculaire	60,06g/mol
Température de fusion	132,6°C
La masse volumique apparente	740kg/m ³
L'enthalpie de dissolution dans l'eau	243 j/g(endothermique)
La densité	1,335
L'humidité relative critique	81%
20°C	73%
30°C	
La chaleur spécifique 20°C, cal /g °C	0,32
Teneur maximale en azote	46,6
La couleur	Blanche

L'urée est soluble dans l'eau, le benzène, et l'alcool, légèrement soluble dans l'éther.

II.6. Théorie sur le processus de production de l'urée

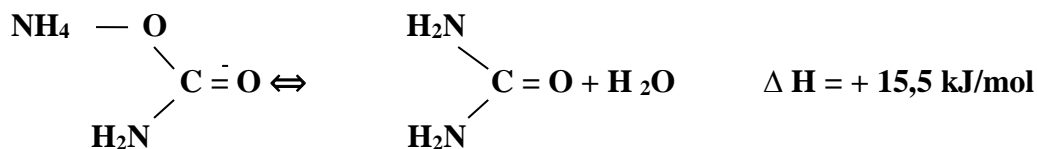
II.6.1. Réactions chimiques [1]

La production d'urée a lieu à partir d'une réaction en deux étapes. L'ammoniac et le dioxyde de carbone réagissent en première lieu pour former du carbamate d'ammonium :



Cette réaction fortement exothermique atteint très rapidement un équilibre. Il sera par la suite fait mention de l'équilibre du carbamate pour évoquer le système de réaction présenté ci-dessus.

En phase liquide, le carbamate d'ammonium est ensuite déshydraté en urée et en eau :

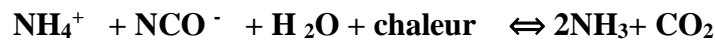
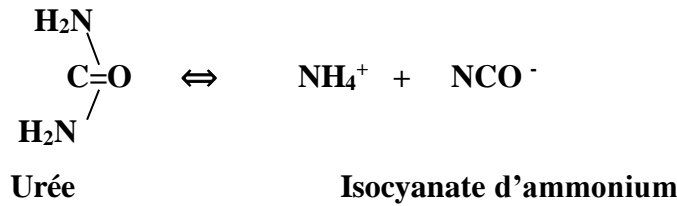


Cette réaction d'équilibre endothermique est plutôt lente en comparaison à la première ; le système sera par la suite appelé l'équilibre de l'urée.

II.6 .2. Les réactions secondaires [1]

II.6.2.1. Hydrolyse

L'hydrolyse de l'urée se produit conformément aux équations de réaction suivantes :



II.6.2.2. Formation du biuret

Pendant la formation d'urée, le biuret se forme comme un dérivé, conformément à l'équation



Il s'agit d'une réaction d'équilibre endothermique lente.

II.6.3. Les paramètres qui influent sur la réaction [1]

II.6.3.1. Température

Température de procès (**185 °C**) favorise le rendement d'équilibre à une pression donnée (**180atm**). La conversion du carbamate d'ammonium à l'urée augmente progressivement comme la température augmente.

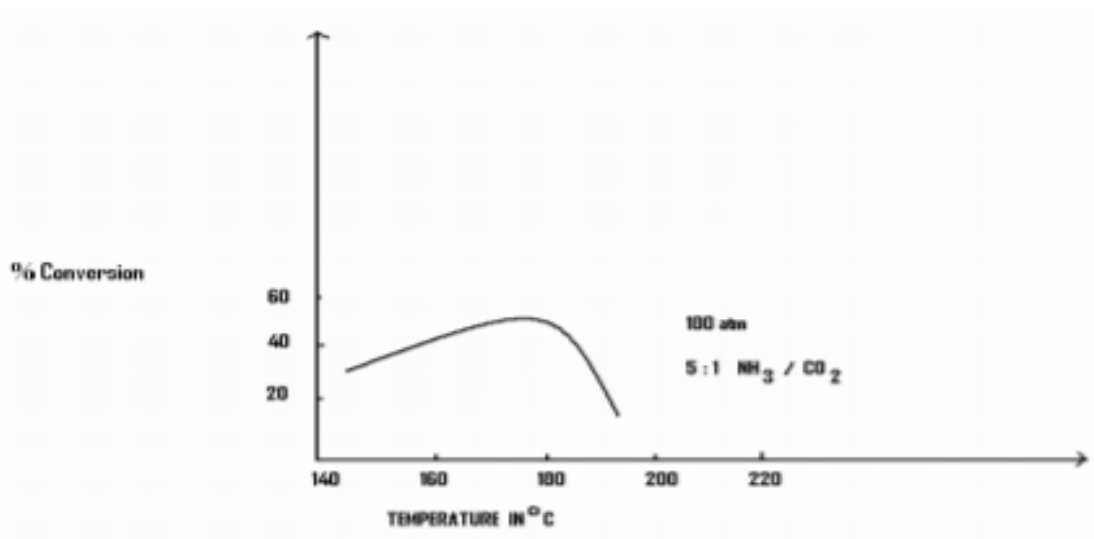


Figure II.3 : Le taux de conversion en fonction de température

Cependant, après une certaine température, en fonction de la pression, la conversion chute brutalement avec augmentation supplémentaire de la température.

La pression correspondant à cette température qui se situe habituellement dans la plage de **175-185°C** est connue sous la pression de décomposition qui est à environ **180 atm**

II.6.3.2. Pression

La réaction principale est suffisamment lente à la pression atmosphérique. Toutefois, il commence presque instantanément à une pression de l'ordre de **100 atm** et une température de **150 °C**. La réaction est favorisée dans la plage de haute pression. Cette pression est choisie en fonction de la température à maintenir et le rapport NH_3/CO_2 .

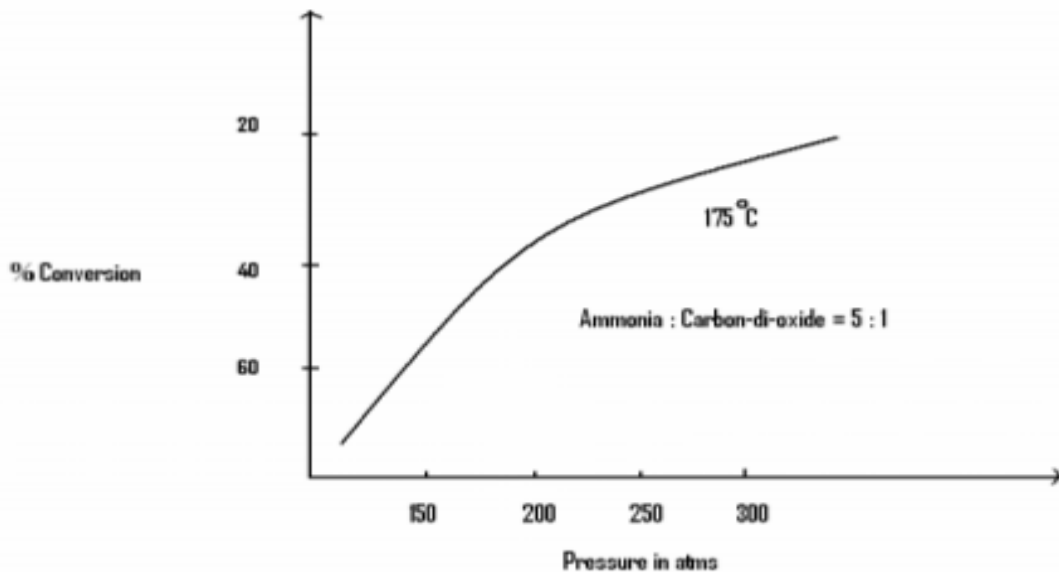


Figure II.4 : Le taux de conversion en fonction de pression pour le rendement d'urée.

II.6.3.3. Concentration

Plus la concentration des réactifs, est élevée, la réaction soit directe conformément à la loi d'action de masse. Le CO_2 étant le réactif limitant.

Le taux élevé du rapport NH_3/CO_2 favorise la conversion. Etant donné que la déshydratation des carbamates en urée, et l'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ défavorise la Conversion, la consommation d'eau dans le réacteur devrait donc être minimale.

II.6.3.4. Temps de séjour

Du fait que, la réaction de l'urée est lente et prend environ **20 minutes** pour atteindre l'équilibre, suffisamment de temps doit être fourni pour obtenir une conversion plus élevée. Le réacteur est conçu pour tenir compte de ce qui concerne les autres paramètres de température, de pression et la concentration.

II.6.4. Les Processus d'urée [6,11]

II.6.4 .1 .Processus non recyclable

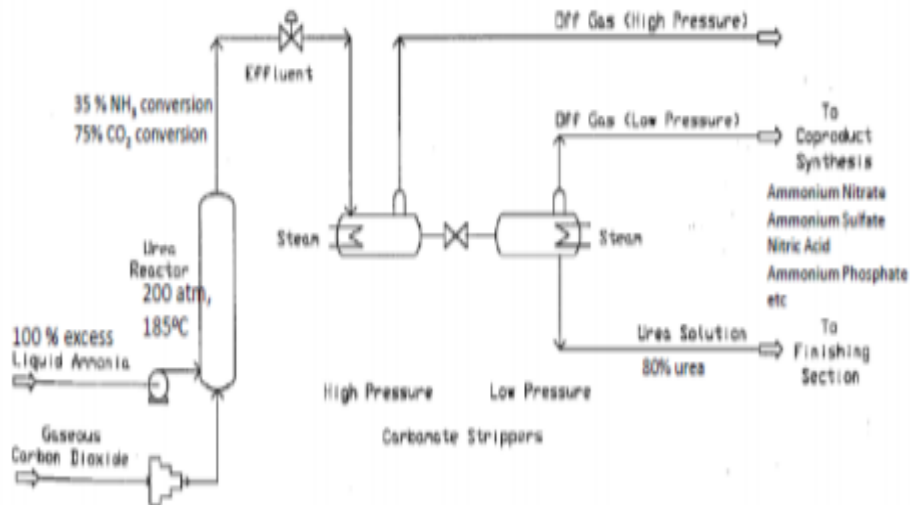


Figure II.5: schéma du procédé non recyclable

- Ce procédé est plus simple et moins cher (**Capital et exploitation des Coûts**) par rapport les autres procédés
- Moins flexible et ne peut pas être exploité,
- Utiliser grande quantité d'ammoniac et de gaz d'échappement.

II.6.4.2. Processus partiellement recyclable

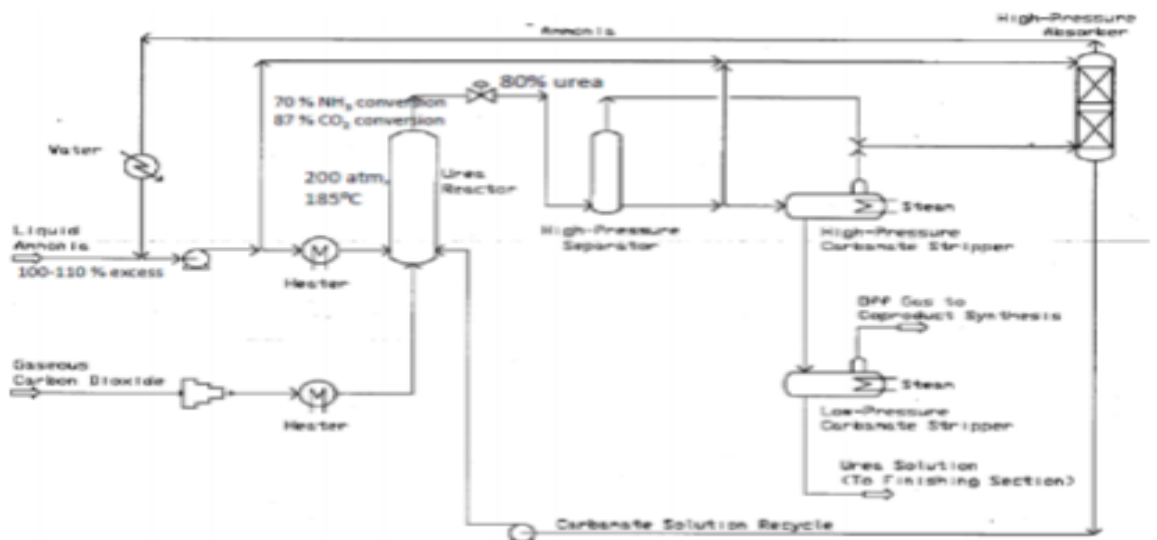


Figure II.6 : schéma du processus partiellement recyclable

- Une partie du hors - gaz est recyclé dans le réacteur.
- La quantité d'ammoniac est réduite à **15 %**

- Le coût d'investissement est un moins inférieur par rapport au procédé de recyclage totale.
- Cet avantage apparemment ne compense pas l'inflexibilité résultant de la nécessité d'opérer un co-produit plante avec des problèmes d'interdépendance mutuelle.

II.6.4.3 .Processus totalement recyclable

- Tout NH_3 et CO_2 non converti est recyclé vers le réacteur (conversion De 99 %).
- Pas de nécessité d'avoir du co-produit d'azote.
- Le processus d'urée est le plus souple, car il ne dépend que de NH_3 et l'approvisionnement en CO_2 , le plus cher en une de l'investissement et des coûts d'exploitation.

Il existe plusieurs procédés de fabrication d'urée qui utilisent généralement les mêmes principes de réactions, mais qui diffèrent par leurs conditions opératoires au niveau de la synthèse et du recyclage des réactants.

Nous citons ici les quatre procédés les plus utilisés dans le monde, par ordre d'importance :

- Le procédé Stamicarbon (Pays-Bas) ;
- Le procédé Snam Progetti (Italie) ;
- Le procédé Mitsui-Toatsu-Toyo (Japon) ;
- Le procédé Montedison/Technimont (Italie).

a. Procédé Stamicarbon

C'est le procédé le plus répandu dans le monde (plus de 200 unités). Il a été le premier à réaliser le stripage à haute pression de l'effluent du réacteur par le CO_2 entrant et à recycler totalement les réactants récupérés.

Le procédé a été régulièrement développé ; Stamicarbon présente actuellement son procédé urée 2000 Plus, bien adapté aux ateliers de grande capacité et orienté vers une réduction de la consommation énergétique et des rejets polluants pour un investissement réduit.

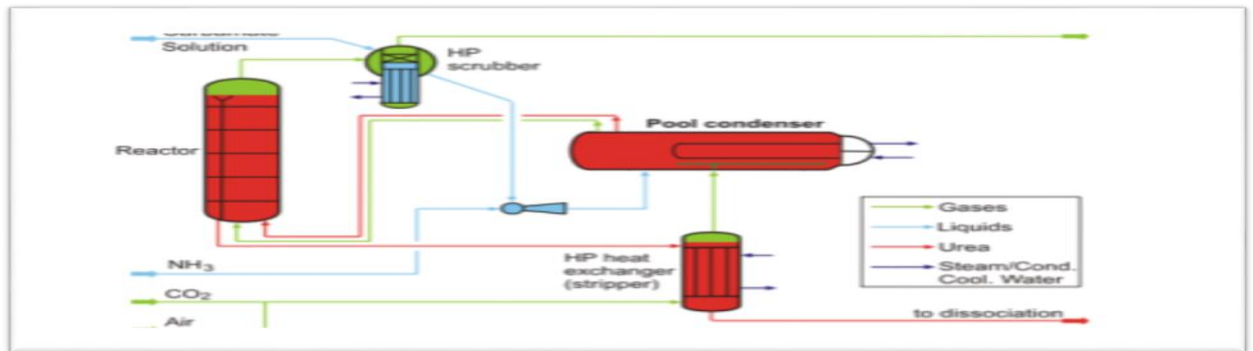


Figure II.7 : procédé du stamicarbon.

b. Procédé Snam Progetti

Le procédé Snam Progetti se situe actuellement au deuxième rang par ordre d'importance. Il utilise le principe de la décomposition du carbamate par stripping de l'effluent du réacteur par une partie de l'ammoniac entrant.

La synthèse fonctionne à **15 MP** et avec un rapport NH_3/CO_2 égal à 3,8. Une section de désorption de la solution d'urée et de recyclage des réactants fonctionne à moyenne pression (1,8 MPa).

La finition (concentration par évaporation et granulation) est la même que dans les autres procédés. Un dispositif de recyclage du carbamate par hydroéjecteur dans la boucle de synthèse permet de réaliser une implantation horizontale alors que les autres procédés ont plutôt une disposition verticale où les produits circulent par gravité.

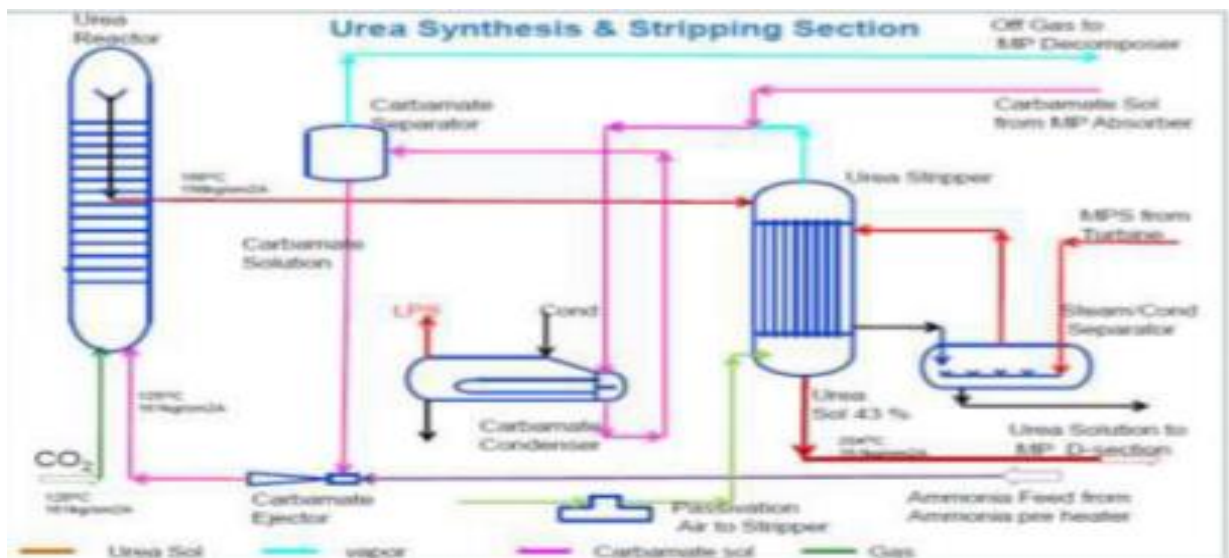


Figure II.8: procédé du sname progetti.

c. Procédé Mitsui-Toatsu-Toyo

C'est le troisième procédé en importance (93 unités dans le monde en 2000). Il en existe deux variantes.

c.1. Le procédé conventionnel à recyclage total

Dit procédé C-amélioré, comporte une synthèse à haute pression (25 MPa) fonctionnant avec un rapport molaire NH_3/CO_2 élevé (égal à 4). L'effluent du réacteur est strippé à haute pression par le CO_2 entrant. Le carbamate restant est décomposé dans deux sections, l'une à 1,7 MPa, l'autre à 0,3 MPa, suivies d'une concentration de la solution d'urée par évaporation et d'une granulation.

c.2. Le procédé ACES (advanced process of cost and energy saving)

Consommant moins de vapeur, comporte une synthèse fonctionnant à 17,5 MPa et à 190 °C avec un rapport molaire NH_3/CO_2 égal à 4. L'effluent du réacteur est strippé par une partie du CO_2 entrant. La solution est détendue à 2,0 MPa dans un séparateur, où le carbamate est décomposé en partie, puis dans une colonne de Décomposition à basse pression (0,26 MPa) où l'autre partie du CO_2 entrant sert au stripage de la solution d'urée. La finition (évaporation et granulation) est la même que dans le procédé conventionnel.

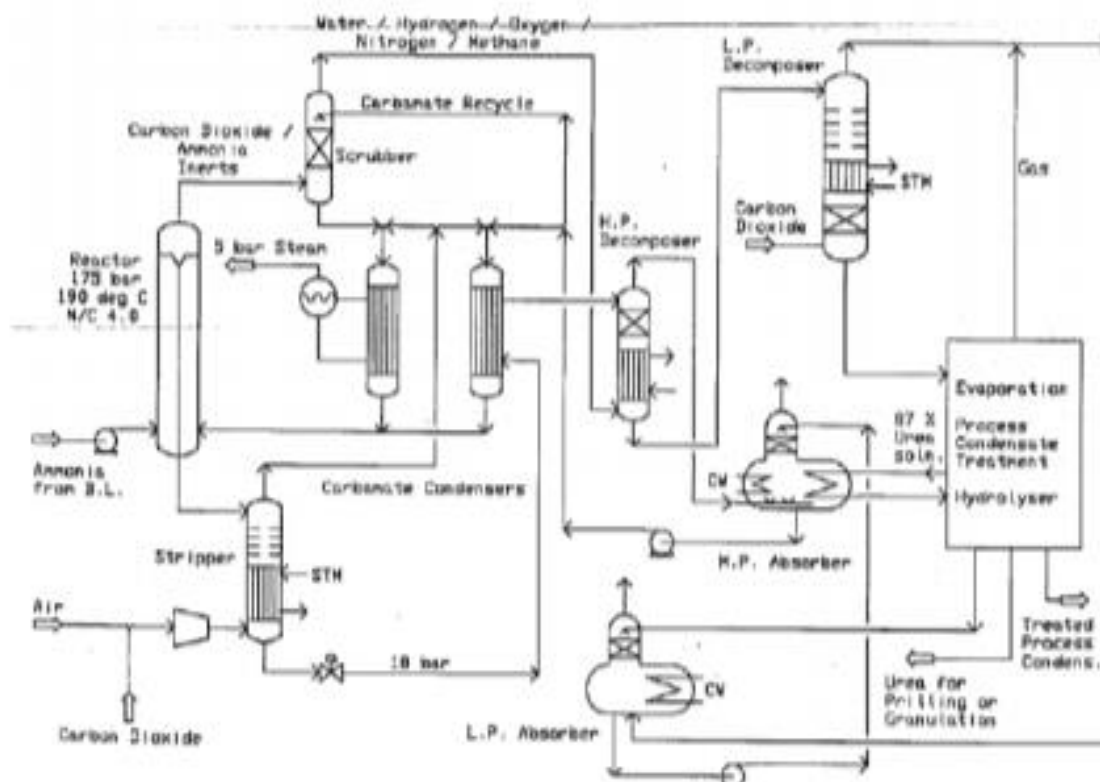


Figure II.9 : procédé du Mitsui-Toatsu-Toyo (ACES)

d. Procédé Montedison/Technimont

d.1 Le procédé conventionnel Montedison

Est caractérisé par une synthèse à 20-22 MPa, un rapport molaire NH_3/CO_2 de 3,5 et un taux molaire de conversion du CO_2 dans le réacteur de 62 %. Un étage de recyclage du carbamate fonctionne à 7,5 MPa suivi de deux autres étages de décomposition et de recyclage du carbamate à moyenne et basse pression. La finition, avec deux évaporateurs et une tour de granulation, est semblable à celle des autres procédés.

d.2 Un procédé plus récent appelé IDR (Isobarique double recycle)

Permet un rendement énergétique très élevé. Ce procédé IDR est caractérisé par une synthèse à 20 MPa avec un réacteur à haut rendement fonctionnant avec un rapport NH_3/CO_2 de l'ordre de 5. La boucle de synthèse comprend deux décomposeurs en série : la solution sortant du réacteur est strippée dans le premier par l'ammoniac entrant puis dans le second par le dioxyde de carbone entrant.

La solution ne contient plus que très peu de NH_3 et de CO_2 , ce qui permet de se passer de la section de décomposition et de recyclage à moyenne pression

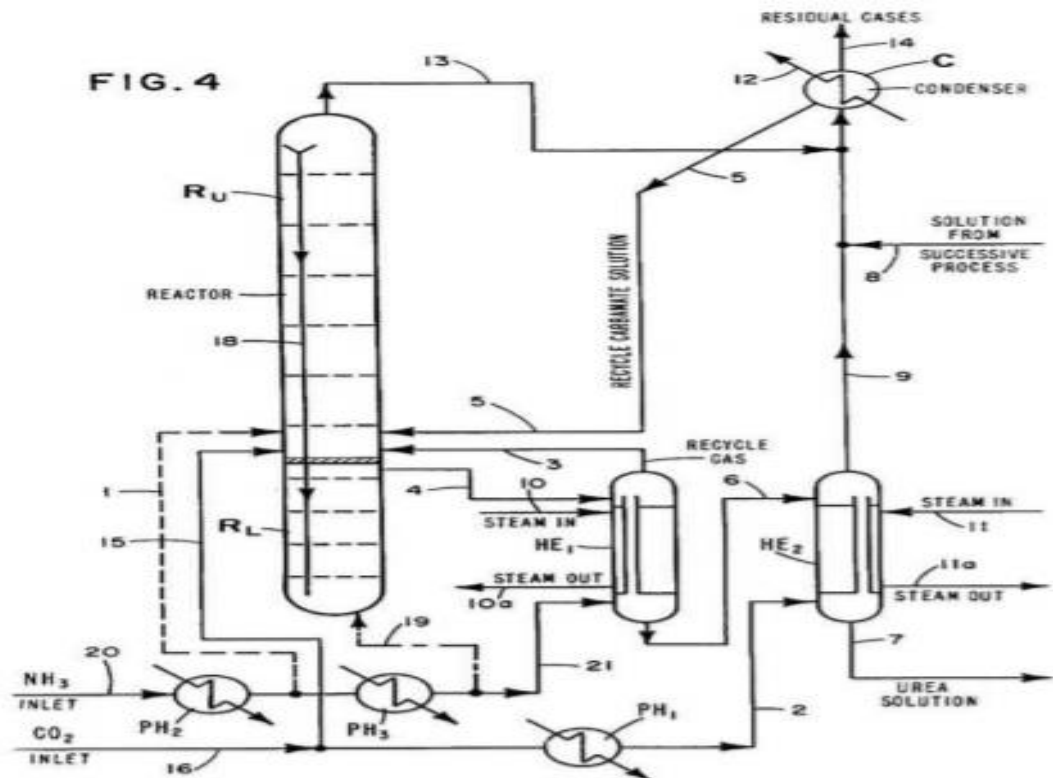


Figure II.10 : procédé du Montedison/Technimont (IDR).

II.7. Comparaison entre les différents procédés de synthèse de l'urée

Voici un tableau de comparaison entre ces trois technologies

Tableau II 2 : la comparaison entre les principales technologies d'urée.

	Snam progetti thermal stripping	Stamicarbon CO ₂ stripping	TEC ACES Process
Pression de réacteur ATM	156	140	175
Température de réacteur °C	188	183	190
Rapport molaire NH ₃ /CO ₂	3,3-3,6	2,95	4
Rapport molaire H ₂ O/CO ₂	0,5-0,6	0,39	0,6
La conversion de CO ₂ dans le réacteur %	64	60	68
La conversion de NH ₃ dans le réacteur %	41	36	34
La conversion de CO ₂ dans la synthèse %	84	79	NV
La conversion de NH ₃ la synthèse %	47	79	NV
Le nombre des Equipements sous haute pression dans la synthèse	5	4	5
Les étapes de recirculation	2	1	2
La Consommation en NH ₃ t /t	0,566	0,566	0,568
La consommation en CO ₂ t/t	0,735	0,733	0,735/0,74
La vapeur d'importation t/t	0,95	0,92	0,80
L'eau de refroidissement t/t	75	70	80
Electricité kW/t	21-23	15	15
Les effluents liquides	2	1	5
NH ₃ libre ppm	2	1	5
Urée ppm			
La pression de vapeur d'hydrolyser	38	25	25

Chapitre III

Description de l'unité de production de l'ammoniac

III .1. Introduction

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

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

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

La production d'ammoniac se fait à partir de gaz naturel acheminé sur le site à travers Le gazoduc **SONATRACH**. La capacité de production est de **2* 2 200 tonnes/jour**

III.2. Propriétés physique ou chimique d'ammoniac

L'ammoniac est une substance à tendance basique mais il n'est pas tellement réactif, ni très inflammable, les limites d'explosibilité dans l'air se situent entre **15** et **25%** en volume. L'ammoniac joue un rôle essentiel dans la nature car l'azote intervient, sous forme combinée, dans tous les processus de métabolisme.

Tableau III.1:les propriétés de l'ammoniac

Formule chimique	NH₃
Masse moléculaire	17 kg/ mol
Température de fusion	-78
Température d'ébullition	33°C
Pression à 20 C et 1atm	P= 0,7 kg m⁻³



Figure III.1 : structure de molécule de l'ammoniac

Actuellement la fabrication d'ammoniac repose sur la **synthèse** directe à partir des éléments de base comme N_2 et H_2 c'est-à-dire tout simplement sur la difficile réaction :



III.3. Description de procédé de production fabrication ammoniac

La figure suivante représente le schéma général simplifié mais relativement complet d'une installation de synthèse d'ammoniac en niveau du complexe sorfert

Il est à noter que la synthèse d'ammoniac repose sur un "vieux" procédé de chimie minérale mis au point industriellement par **HABER** et **BOSCH** au début du **XXème siècle**.

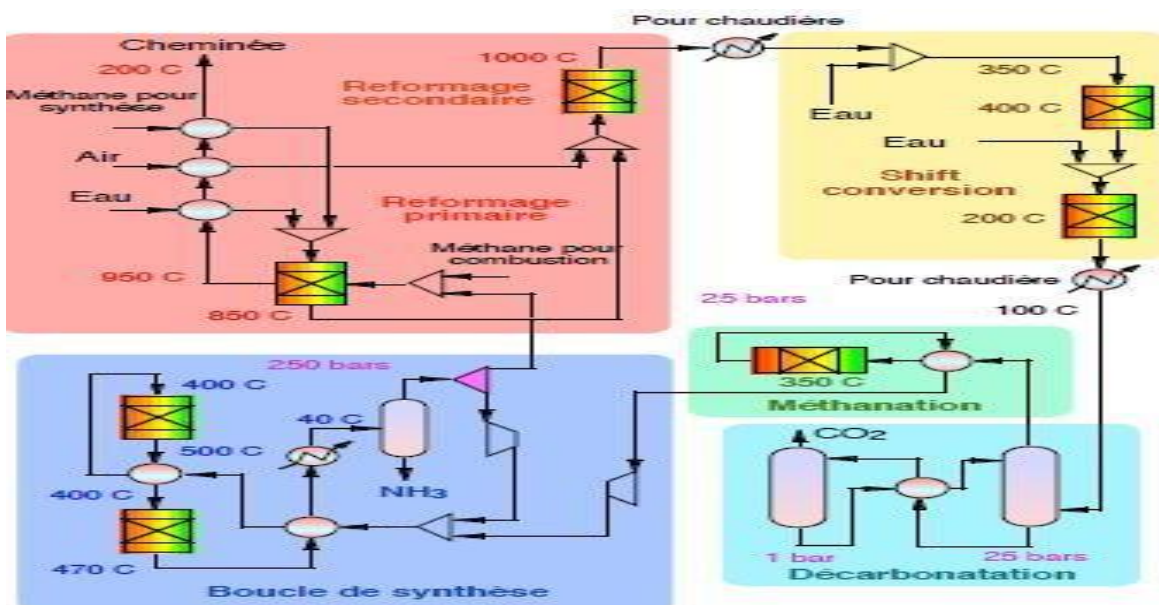


Figure III.2 : Schéma général de procédé fabrication ammoniac

On doit y distinguer 5 étapes principales (encadrées en pointillés sur le schéma) :

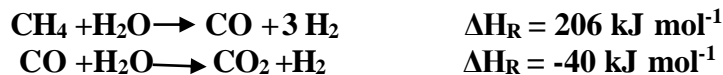
- Le reformage (primaire et secondaire).
- La conversion $CO \rightarrow CO_2$ (réaction shift).
- l'enlèvement du CO_2 ou decarbonation.

- La méthanation (élimination du CO et du CO₂) .
- La compression et la synthèse (boucle de synthèse)

III.2.1. Phases de reformage

Le reformage est constitué de deux parties, à savoir le reformage primaire et le reformage secondaire ou postcombustion. 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 (revoir notamment le procédé de fabrication du méthanol) :



C'est surtout l'hydrogène qui est seul visé, les quantités de **CO** et de **CO₂** devront être éliminées par la suite, c'est pourquoi le méthane contenu dans le gaz naturel est utilisé.

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**, elle doit être la plus élevée possible mais on est limité par la résistance même des tubes et par les réactions de formation de coke (le cokage est favorisé aux hautes températures). Le compromis fait que la pression de travail est fixée à environ **25-30 bars**, car les pressions élevées favorisent la cinétique et le méthane est souvent fourni à cette pression (inutile de le détendre puisque plus loin dans le procédé, la boucle de synthèse travaille à haute pression). La quantité de vapeur (> 3 fois plus) est souvent excédentaire pour déplacer l'équilibre vers l'hydrogène et défavoriser le coquage (transformation de **CO** en dioxyde de carbone et carbone).

Le gaz naturel pour la synthèse, doit nécessairement épurer des composés soufrés, ainsi que la vapeur d'eau pour préchauffage par les fumées du reformage primaire, avant d'être mélangés pour entrer dans les tubes du réacteur four du reformage primaire (réacteur tube avec catalyseur). 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 réacteur four est un haut caisson d'une dizaine de mètres et quelques mètres de large, il est composé de deux parties. Le côté four où le gaz combustible, éventuellement mélangé avec du gaz de purge, alimente plusieurs brûleurs répartis sur la hauteur et où la combustion fournit les calories nécessaires aux réactions de reformage.

Le côté tubes est parcouru par le gaz destiné à la synthèse. Ces tubes contiennent un catalyseur (Ni sur alumine) destiné à améliorer la cinétique du reformage.

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 100°C et les gaz contiennent moins de 0.5% de méthane.

Le réacteur du reformage secondaire est plutôt un grand cylindre composé de deux à trois lits catalytiques, la quantité de chaleur est surtout apportée par la combustion rapide de l'hydrogène. Il s'agit là d'une combustion indirecte du CH_4 qui disparaît. Sinon le reformage secondaire est semblable au primaire (même catalyseur, mêmes réactions).

Le reformage est donc souvent basé sur le gaz naturel mais on peut aussi utiliser des hydrocarbures plus lourds (naphtas). Le choix de l'hydrocarbure est basé sur les conditions du marché (disponibilité et prix). Le réacteur four sera du même type mais les risques de cokage sont plus grands (la température est plus élevée). Les grosses unités de production comportent souvent deux chaînes de reformage pour exploiter les deux possibilités en hydrocarbures.

III.2.2. Phase conversion de monoxyde de Carbone

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 pour cents 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 basse température (200°C). Dans la deuxième partie, on utilise un catalyseur au rhodium ou ruthénium plus cher mais plus performant, tandis que dans la première, le catalyseur est meilleur marché (Fe_2O_3) mais suffisamment efficace à haute température.

Avant chaque convertisseur, le gaz est humecté d'eau jusqu'à saturation. Cette eau est nécessaire à la réaction mais comme elle est vaporisée, elle entraîne aussi un abaissement de température.

A la sortie du deuxième réacteur, le gaz ne contient plus que quelques dixièmes de pour cents de **CO**, la quantité de **CO₂** ayant par contre augmenté [2].

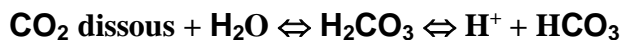
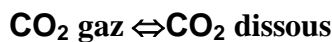
III.2.3. Phase décarbonatation

La décarbonatation fait partie de la phase de purification finale visant à éliminer pratiquement tout le **CO** et le **CO₂** du mélange avant la synthèse pour des raisons exposées ci avant (poison, dilution et réaction secondaire).

La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide, cette méthode est favorisée par des pressions élevées et des températures plus basses.

Pour abaisser sa température, le gaz passe donc encore dans une chaudière de récupération avant la zone de décarbonatation où le **CO₂** devra être absorbé par des solutions basiques notamment de **NaOH** ou de carbonates (**Na₂CO₃** ou surtout **K₂CO₃**) ou encore d'éthanolamines.

En effet, pour augmenter la solubilité physique d'un gaz, on s'efforce de constituer un milieu dont l'affinité pour le gaz est plus grande (mais ce n'est pas toujours possible, exemple (avec **N₂**)). Comme le **CO₂** a un caractère acide, le **CO₂** dissous va réagir avec les bases présentes dans le liquide, ce qui va contribuer à augmenter sa solubilité physique compte tenu de la dissolution chimique. On a les réactions suivantes :



Si le **H⁺** et le **HCO₃⁻** sont consommés par une base, l'ensemble des réactions est déplacé vers la droite et la solubilité du **CO₂** s'en trouve augmentée. Plus la base sera forte, plus l'équilibre sera déplacé.

Une unité de décarbonatation est composée de deux colonnes travaillant à des conditions de températures, de pressions et de fonctionnement assez différentes. La première colonne est le dispositif d'absorption lui-même tandis que la seconde est un dispositif qui va régénérer les solutions chargées.

Ces colonnes ont des hauteurs d'une cinquantaine de mètres et du diamètre de **3-4 mètres**

Dans la première colonne dite d'absorption, la température est peu élevée et la pression haute.

Le gaz à purifier passe du bas vers le haut de la colonne et la solution absorbante dans l'autre sens. Dans la deuxième colonne dite de régénération, le fonctionnement est exactement inversé. Le **CO₂** est libéré et utilisé à d'autres fins (par exemple pour faire de l'urée).

On peut voir que la solution d'absorbant fonctionne pratiquement en circuit fermé, un léger appoint est toutefois nécessaire pour compenser les pertes.

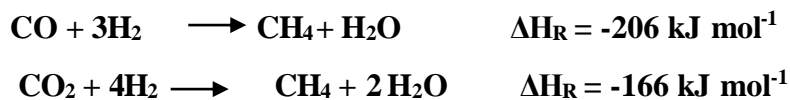
Le choix du milieu absorbant (allant de l'eau à **NaOH** en passant par les éthanolamines et les carbonates) va dépendre de plusieurs facteurs. L'eau est économique mais il faut des débits très grands et des fortes pressions. Les solutions de base(s) sont intéressantes car efficaces et rapides (pour l'absorption et la régénération), elles nécessitent aussi une moins forte pression mais elles entraînent des problèmes de corrosion qui augmentent avec la force de la base. En résumé, on peut utiliser de l'eau pour les faibles teneurs et des bases de plus en plus fortes pour des teneurs croissantes en **CO₂**. [1]

III.2.4. Phase méthanation

La méthanation est la dernière étape de purification avant la compression et la synthèse.

Le peu de **CO** et de **CO₂** restant (**0.5%** maximum au total) sont retransformés en méthane qui se comporte comme un inerte dans la boucle de synthèse, ce qui n'est pas le cas des deux premières cités.

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 **CO₂** sont faibles, que l'équilibre est totalement déplacé vers la droite, surtout que l'hydrogène est lui, en grande quantité.

Cette méthode est relativement facile et faible en investissement (voir plus loin), car elle ne nécessite qu'un réacteur de conception assez simple et petit (**5 m** de haut et **3 m** de diamètre).

La température est de l'ordre de **320°C** et l'eau formée est ensuite condensée pour être éliminée.

La méthode de méthanation peut être remplacée par le lavage à l'azote liquide qui est plus efficace (élimination du **CH₄** et de gaz rares) mais plus cher. On utilise cette méthode quand on emploie de l'oxygène pur au reformage. L'azote nécessaire à la synthèse est alors introduit au moment de ce lavage.

III.2.5. Phase compression et synthèse

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 (**CO₂**). 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 à capacité égale). Son des pressions assez conséquentes. 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**, en admettant un taux de compression d'environ 3, 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. Le recours à un catalyseur devra pallier la basse température et l'inertie chimique de l'azote. Les températures se situent dans le domaine **400° à 500°C** et le catalyseur est à base de fer (**Fe₃O₄** réduit par **H₂** dans le réacteur et déposé sur alumine).

Dans ces conditions et en proportions stœchiométriques, une conversion en ammoniac d'environ **25%** est atteinte. D'ailleurs, en utilisant l'équation de la constante d'équilibre **K_p** et en supposant des proportions stœchiométriques (en ne prenant pas en compte les inertes dans le cadre d'un premier calcul), on peut établir le tableau suivant donnant la conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et pressions :

Tableau III.2 : la conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et pressions

P (bar) \ T (C)	10	100	300	600
200	50.7	81.5	89.9	95.4
400	3.8	25.1	47.0	65.2
500	1.2	10.6	26.4	42.1
700	0.23	2.2	7.3	12.6

Ce tableau confirme qu'il est assez primordial d'éliminer les réactions secondaires puisque la réaction a un faible rendement (faible conversion). La présence d'inertes diminue encore la conversion. Cinq à dix unités de % avec une teneur de **20%** d'inertes dans le mélange réactionnel peuvent être perdues par l'effet de la dilution.

La tendance actuelle est de diminuer la pression (**100-150 bars**), diminution qui doit donc être compensée par une diminution de la température (**380-400°C**) mais aussi par l'utilisation de catalyseurs plus performants ou encore par une augmentation du volume des réacteurs.

Il existe une assez grande variété de réacteurs mais ils contiennent en général tous plusieurs lits catalytiques en série, que les gaz traversent successivement avec des refroidissements intermédiaires réalisés par des injections de gaz frais ou des échangeurs pour produire de la vapeur.

Ces réacteurs doivent être conçus pour résister aux hautes pressions et pour évacuer la chaleur puisque, la réaction étant exothermique, il faut éviter que la température ne monte trop car cela diminue la conversion et abîme le catalyseur. La figure ci-dessous donne une idée générale des réacteurs d'un tel processus.

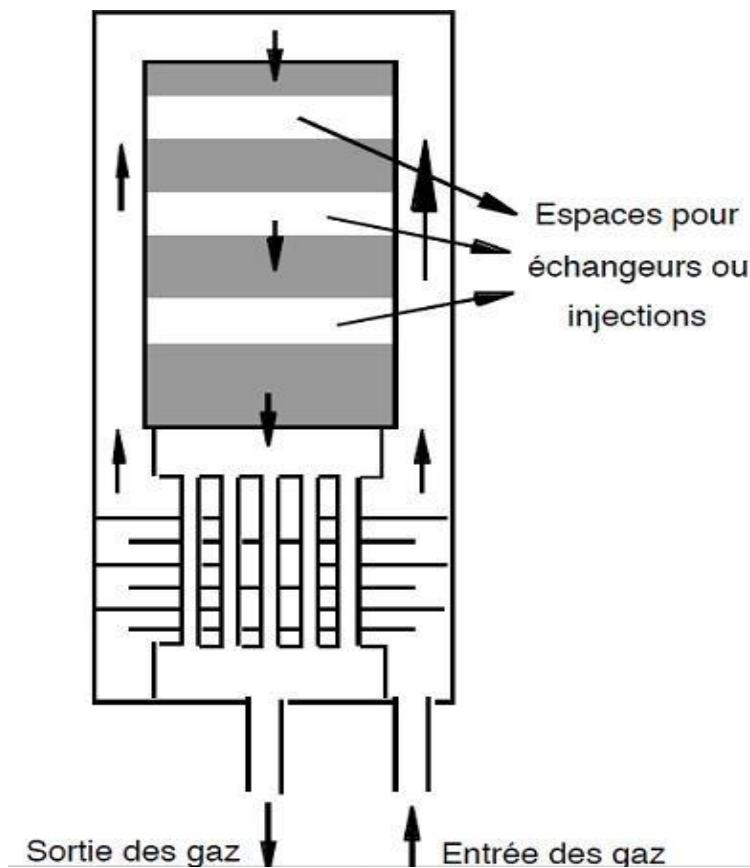


Figure III.3 : idée générale des réacteurs d'un tel processus.

On y remarque aussi un échangeur pour préchauffer les réactifs et une double enveloppe. Ces réacteurs peuvent encore se différencier par le type d'écoulement des gaz. Ici, il est axial (type **MONTECATINI**), il peut être radial (type **TOPSOE KELLOGG**).

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 **C** de l'acier + $\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$.

Outre le réacteur, la boucle de synthèse comprend aussi un dispositif de réfrigération, de séparation d'ammoniac, une purge et une compression.

Le dispositif de réfrigération doit permettre de ramener le mélange à une température où la plus grande partie possible d'ammoniac va se condenser, pour bien sûr faciliter la récupération d'un maximum d'ammoniac dans le ballon de séparation liquide- vapeur. La pression élevée permet de ne pas refroidir trop bas, tout en ayant quand même une forme décondensation

Comme la conversion en ammoniac n'est guère élevée (environ **20%**), il faut absolument recycler les réactifs n'ayant pas réagi. La présence des inertes (**1 à 2%** de CH_4 et **Ar**) dans le mélange réactionnel frais va entraîner une accumulation de ceux-ci, ce qui va nécessiter une purge pour régler leur teneur maximale (on tolère une teneur de **20%** d'inertes dans la boucle).

Vu sa contenance (**CH_4** mais aussi environ **60%** de H_2), cette purge est valorisable sous forme de combustible. Une tendance actuelle est cependant de récupérer l'hydrogène présent dans la purge et de le valoriser.

Le compresseur présent dans la boucle de synthèse sert uniquement à vaincre les quelques pertes de charge à travers la boucle et notamment celles qui sont dues au passage des gaz à travers les lits catalytiques (cela atteint à peine la dizaine de bars).

Chapitre IV

Description de l'unité de production de l'urée

IV.1. Introduction

La conception de base de l'unité de l'urée a été réalisée par **stamicarbone** filiale de DSM(Netherlands), pour les systèmes **021,022, 023,024,028, 029** et par **Uhde Fertiliser Technologie B.V**, pour le système **027**(Granulation).

L'unité opère avec du **CO₂** et du **NH₃** provenant du procédé et de tous les systèmes de compression dans un seul flux avec une capacité de **3450MTPD** résultant en un seul produit fini qui est l'urée granulée.

L'unité est divisée en système comme suit :

- **020 Compression du CO₂**
- **021 Pompage du NH₃**
- **022 Synthèse de l'urée**
- **023 La recirculation**
- **024 L'évaporation**
- **027 La granulation**
- **028 Désorption &hydrolyse**
- **029 Vapeurs et condensats**

IV.2 .Description du procédé

IV.2.1. Compression du CO₂ Système 020

Le Dioxyde de carbone avec une petite quantité d'Air provenant de l'extrémité de la ligne Ammoniac 1 est aspiré par le compresseur du dioxyde de carbone qui élève sa pression à environ 150 bars. Un convertisseur d'hydrogène est intégré dans le compresseur du dioxyde de carbone. Dans ce convertisseur l'hydrogène présent dans le dioxyde de carbone est extrait par combustion sur un Catalyseur avec le gaz CO₂. Le dioxyde de carbone déshydrogéné est introduit dans la partie inférieure du Stripper.

IV.2.2. Pompage du NH₃ système 021

L'Ammoniac liquide est acheminé depuis l'installation jusqu'à la pompe multicellulaires **021P002** du NH₃ haute pression où il est comprimé à environ **188 bars**. La pompe refoule l'Ammoniac dans le pool condenseur de synthèse via l'éjecteur d'Ammoniac haute pression ; l'Ammoniac constitue la force motrice permettant la circulation du carbamate au-delà du laveur haute pression.

IV.2.3. Synthèse de l'urée système 022

La réalisation techno-chimique de la synthèse est déterminée par l'équilibre physique et chimique dans le système constitué de l'ammoniac, le dioxyde de carbone, l'eau et l'urée.

Le procédé de décomposition au **CO₂ STAMICARBON** opte pour une section de synthèse consistant en quatre éléments, c'est-à-dire :

1/Condenseur de synthèse (022E0055).

2/Réacteur d'urée (022R0011).

3/Décomposeur échangeur de chaleur HP (022E001

4/Laveur HP (022E003).

Les quatre éléments ensemble forment ce qui s'appelle la synthèse. La même pression domine tout au long de la synthèse. Les réactifs de recyclage contenant de l'ammoniac et du dioxyde de carbone sont acheminés vers le condenseur de synthèse. La composition du mélange à la pression dominante n'est pas loin de la ligne de crête supérieure. La chaleur de la condensation libérée dans la réaction est utilisée pour la génération de vapeur BP.

Les deux flux d'alimentation de l'Ammoniac et du dioxyde de carbone sont introduits dans la section de synthèse à un rapport molaire de 2 :1 respectivement. L'Ammoniac avec le carbamate d'ammonium, également appelé carbamate, provenant du laveur haute pression et le dioxyde de carbone avec le gaz sortant du Stripper sont introduits dans le condenseur de synthèse, qui est un échangeur de chaleur à tubes plongés dans du liquide. La majeure partie du gaz se condense et, avec l'Ammoniac, se transforme en carbamate. La déshydratation du carbamate en Urée se produira dans le condenseur de synthèse et par suite dans le réacteur. L'effluent du réacteur est distribué le long des tubes du Stripper, qui est un échangeur de chaleur tubulaire à ruissellement. Ici, l'effluent du réacteur est mis en contact à contre-courant avec du dioxyde de carbone, provoquant la baisse de la pression partielle de l'Ammoniac et la décomposition du carbamate. La chaleur requise pour cette opération est obtenue en faisant passer de la vapeur haute pression saturée autour des tubes du Stripper.

La solution d'Urée provenant du Stripper haute pression s'écoule vers la section de recirculation basse pression. Les gaz éliminés du Stripper sont envoyés vers le condenseur de synthèse. Dans le condenseur de synthèse, la condensation des gaz éliminés du condenseur haute pression se produit. la chaleur de la condensation est utilisée pour générer de la vapeur basse pression à **4,4bars**.

La fraction liquide dans le condenseur de synthèse y permet la formation d'une quantité considérable d'Urée. L'Urée formée, le carbamate non transformé, l'excès d'Ammoniac ainsi qu'une partie de l'Ammoniac et du dioxyde de carbone non condensés sont ensuite introduits dans la partie inférieure du réacteur où se produira la conversion du carbamate en Urée.

Le volume du réacteur permet un temps de séjour suffisant pour que la réaction approche l'équilibre. La chaleur nécessaire à la transformation et au réchauffement de la solution dans

le réacteur est obtenue par une condensation supplémentaire de l'Ammoniac et du dioxyde de carbone.

L'effluent du réacteur traverse le tuyau de descente vers le stripper. Les matières inertes introduites avec le dioxyde de carbone et une partie de l'Ammoniac et du dioxyde de carbone non transformés quittent le sommet du stripper vers le laveur haute pression. Dans la partie inférieure du laveur haute pression, l'Ammoniac et le dioxyde de carbone sont condensés. Dans la partie supérieure, les gaz provenant de la section inférieure sont mis en contact à contre-courant avec la solution de carbamate, laquelle est formée dans la section de recirculation basse pression. Les gaz sont évacués de la colonne d'évent via un absorbeur **BP**. La solution de carbamate provenant du laveur haute pression s'écoule vers l'éjecteur d'Ammoniac haute pression. La pression d'alimentation en Ammoniac est telle qu'elle permet une hauteur de charge suffisante dans l'éjecteur d'Ammoniac haute pression pour acheminer la solution de carbamate du laveur haute pression au condenseur de synthèse.

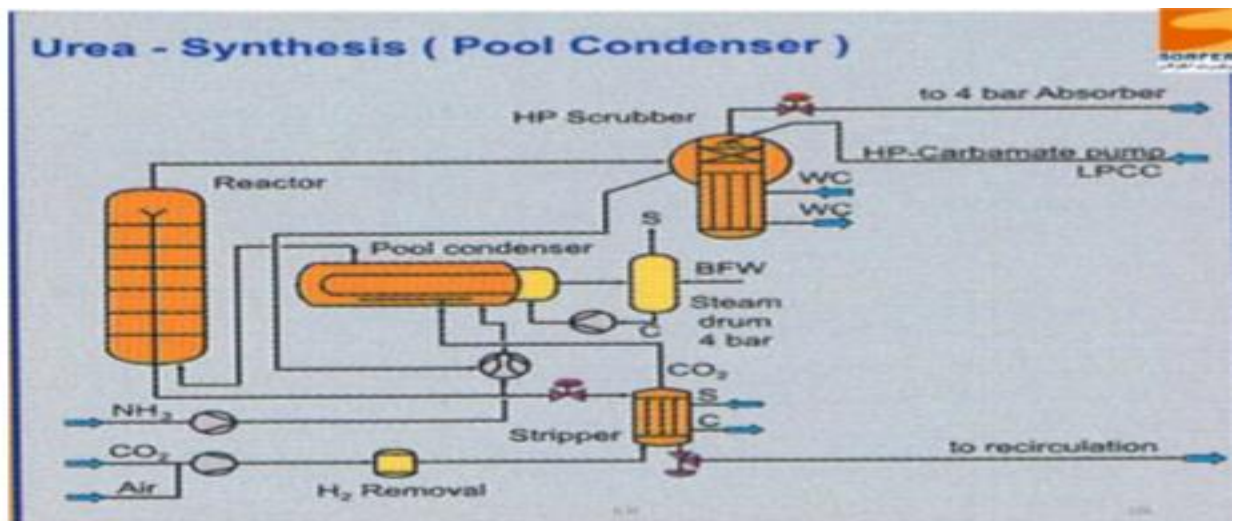


Figure IV.1 : La boucle de synthèse d'urée (stamicarbon)

IV.2 .4. L'évaporation système 024

La solution provenant du séparateur de détente atmosphérique s'écoule vers le pré-évaporateur. Une partie de l'eau contenue dans la solution s'évapore ici pour augmenter la concentration d'urée. La solution d'urée recyclée provenant de l'Unité de granulation est introduite dans la ligne d'alimentation du pré-évaporateur. Finalement, la solution d'urée est expédiée vers le réservoir de solution d'urée. La solution d'urée est pompée depuis le réservoir de solution d'urée vers l'évaporateur ; ou elle est concentrée au moyen de la vapeur BP et en réduisant la pression. Dans le séparateur d'évaporation, le flux provenant du réchauffeur de l'évaporateur est séparé en une phase gazeuse et une phase liquide. La vapeur provenant du séparateur est condensée dans le condenseur avec les vapeurs provenant du pré-

évaporateur du séparateur. La solution d'Urée provenant du séparateur de l'évaporateur s'écoule vers l'aspiration de la pompe à Urée fondue, puis elle est expédiée vers l'Unité de granulation après le mélange avec la solution de formaldéhyde. Les condensats provenant du condenseur de l'évaporateur sont expédiés vers le réservoir d'eau Ammoniacale.

IV.2.5. La recirculation système 023

Dans cette section, la majeure partie de l'Ammoniac et du dioxyde de carbone non transformés sont récupérés dans la solution Urée/Carbamate provenant de la partie inférieure du stripper. Cette solution est détendue. C'est pourquoi une portion du carbamate restant dans la solution se décompose et s'évapore. Le liquide restant est réparti dans la colonne de rectification. La solution Urée/carbamate est envoyée de la partie inférieure de la colonne de rectification vers un réchauffeur afin de décomposer le carbamate restant. La chaleur requise est apportée par de la vapeur basse pression. Dans le séparateur (c'est-à-dire la partie inférieure de la colonne de rectification), la phase gazeuse est séparée de la phase liquide. Les gaz sont dirigés vers la colonne de rectification où ils sont refroidis par la solution plus froide d'Urée/carbamate. Cela entraîne la condensation d'une portion de la vapeur d'eau contenue dans les gaz.

Les gaz provenant de la colonne de rectification sont introduits dans la partie inférieure du condenseur de carbamate basse pression ; ils y sont condensés en quasi-totalité. Les condensats de procédé sont fournis au condenseur de carbamate basse pression, ainsi que les vapeurs de tête condensées provenant du premier désorbeur, afin de réguler la concentration d'eau dans la solution de carbamate. La solution de carbamate s'écoule depuis le réservoir de niveau du condenseur de carbamate basse pression jusque l'aspiration de la pompe de carbamate haute pression ; sa pression y est élevée et la solution de carbamate est en suite refoulée vers le laveur haute pression.

La solution d'Urée provenant de la partie inférieure de la colonne de rectification s'écoule vers le réservoir de détente atmosphérique. En raison de la détente adiabatique, une portion de l'eau s'évapore et une partie de l'Ammoniac, du dioxyde de carbone et des matières inertes sont libérées. Ces vapeurs sont en partie condensées dans le condenseur à réservoir de détente, et l'Ammoniac et le dioxyde de carbone restants sont décomposés à partir des matières inertes dans l'absorbeur atmosphérique.

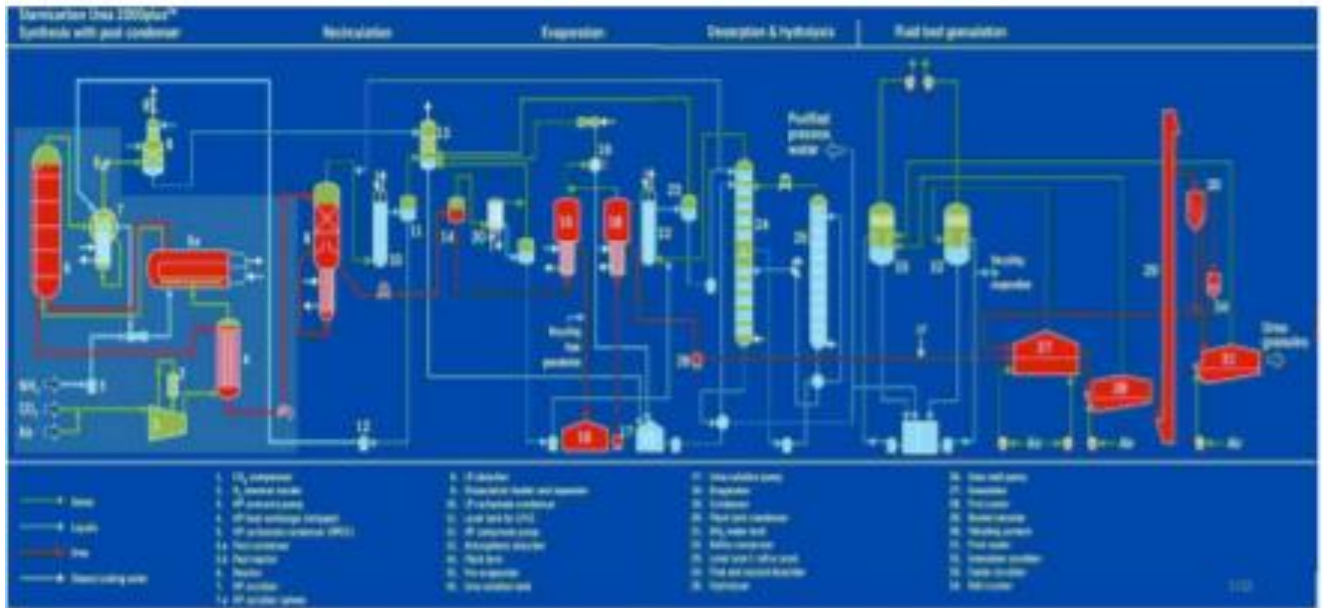


Figure IV .2 : Schéma de principe des étapes du procédé de fabrication d'urée.

IV.2.6.La granulation système 027

Dans la section de granulation de l'Unité, la solution d'Urée alimente le granulateur. Du formaldéhyde est ajoutée au flux d'Urée comme additif en amont de la pompe. Dans le granulateur, un lit fluidisé du produit est généré par le ventilateur de fluidisation de la granulation. Dans ce lit fluidisé, consistant en de fins granules recyclés, des granules broyées surdimensionnées et de la poussière, la solution d'Urée est vaporisée et atomisée en de fines particules, lesquelles refroidissent les particules d'Urée durant la fluidisation. De ce fait, le diamètre de la particule augmente. Dans la dernière partie du granulateur, le produit est refroidi par l'air de fluidisation une température d'environ **94 °C**. À la sortie du granulateur, des tamis de sécurité sont installés pour éliminer les agglomérats et particules de plus de 10 mm de diamètre du flux de produit. Les agglomérats retirés sont collectés dans le réservoir de recyclage **027D004** où ils sont dissouts avec les blocs provenant des tamis vibrants. La solution qui en résulte est recyclée vers la section d'évaporation d'Urée.

Une fois le tamis de sécurité passé, le produit est refroidi ; de là, il est transféré par élévateur à godets **027H002** vers le tamis vibrant. Le tamis sépare le produit en trois fractions. La fraction de produit surdimensionné est transférée vers les broyeurs à cylindres et de là vers le granulateur comme recyclage. Le produit de bonne taille est transféré vers le refroidisseur final. La fraction de produit sous dimensionné est également recyclée vers le granulateur. Le produit dans le refroidisseur final est refroidi et est transféré ultérieurement au stockage. Les flux d'airs pour le nettoyage sont injectés dans le laveur de refroidisseur et le laveur de granulateur.

Usage de la Solution de Formaldéhyde UF-80

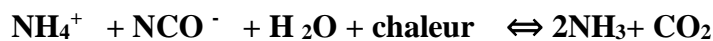
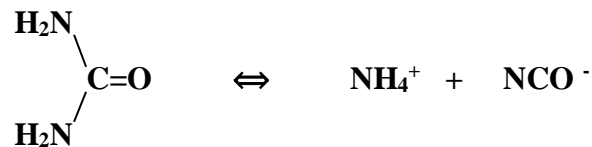
Le méthanal ou formaldéhyde ou aldéhyde formique ou formol est un composé organique de la famille des aldéhydes, de formule chimique CH₂O ;

- **Formule** : CH₂O
- **Densité** : 815,30 kg/m³
- **Point d'ébullition** : -19°C
- **Nom IUPAC** : Méthanal
- **Masse molaire** : 30,031 g/mol
- **Point de fusion** : -92°C
- **Solubilité** : Eau

IV.2.7. Désorption & hydrolyse système 028

Dans le traitement des condensats de procédé, le NH₃ et le CO₂ sont strippés pour atteindre de faibles concentrations de ces composants dans la phase liquide. Ce procédé est appelé Désorption qui est un transfert de masse d'une phase à une autre réalisée sur les plateaux de la colonne. Dans ce cas, le transfert s'effectue de la phase Liquide vers la phase gaz.

L'Hydrolyse de l'Urée débarrassée le maximum possible de la phase gaz des composants d'Ammoniac et de CO₂ durant l'étape de la Désorption prend place dans l'Hydrolyseur sous la réaction suivante :



Dans le premier désorbeur, le volume d'Ammoniac et de dioxyde de carbone est décomposé au moyen des vapeurs provenant du second désorbeur et de l'hydrolyseur. L'effluent inférieur du premier désorbeur est pompé via l'échangeur de chaleur de l'hydrolyseur, l'Urée est décomposée en Ammoniac et en dioxyde de carbone tout en étant chauffée. Afin d'obtenir des concentrations d'Urée dans l'effluent de l'hydrolyseur inférieures à **1 ppm**, l'alimentation est mise en contact à contre-courant avec la vapeur directe.

Le produit provenant du bas de l'hydrolyseur, contenant uniquement des traces d'Urée, se dirige vers le second désorbeur via l'échangeur de chaleur de l'hydrolyseur, les vapeurs de tête de l'hydrolyseur sont expédiées vers le premier désorbeur. Après un refroidissement de l'effluent de l'hydrolyseur dans l'échangeur de chaleur de l'hydrolyseur, il est introduit en haut du second désorbeur. Ici, l'Ammoniac et le dioxyde de carbone restants sont décomposés

au moyen de la vapeur **BP**. L'effluent du second désorbeur est refroidi dans l'échangeur de chaleur du désorbeur lors de son introduction dans le premier désorbeur, et par la suite dans le refroidisseur de démarrage par l'eau de refroidissement. La teneur est inférieure à **1 ppm** d'Urée et d'Ammoniac pour chacun. Il est utilisé comme alimentation du laveur dans la section de granulation et comme condensats de procédé dans la section de reflux. Le reste est vidangé hors de l'installation où il peut être utilisé à plusieurs autres fins. Les gaz du premier désorbeur sont condensés dans le condenseur de reflux, et ils sont transférés comme une solution pauvre en carbamate vers le condenseur de carbamate basse pression. Les vapeurs non condensées sont envoyées à l'absorbeur atmosphérique.

IV.2.8. Vapeurs et condensats système 029

Cette unité est intégrée avec les autres unités là où elle est déjà mentionnée dans chaque système.

Chapitre V

Etude du laveur HP 022E003

V.1. Introduction

Le flux gazeux provenant du réacteur de synthèse est acheminé vers le laveur afin de récupérer le Maximin des gaz par l'absorption de carbamate et réintroduire dans la boucle de synthèse, ce qui va diminuer les émissions gazeux dans l'atmosphère.

V.2. description du fonctionnement du laveur HP 022E003

V-2 1. Le laveur HP [1].

Le laveur HP est un échangeur thermique à calandre vertical, dans lequel du gaz et du liquide montent à Co-courant dans les tubes de bas en haut. Le gaz d'échappement du réacteur est extrait de l'ammoniac et du dioxyde de carbone dans le laveur HP, au moyen du carbamate recyclé issu de l'étage de recirculation basse pression.

Les exigences en termes de concentration minimale des réactifs dans l'évent requièrent l'utilisation d'un laveur de type contre-courant. Toutefois, pour contrebalancer la hausse de température du carbamate provoquée par le caractère fortement exothermique de l'absorption d'ammoniac et de dioxyde de carbone, Stamicarbon a conçu un laveur de type cocourant, qui concilie les deux aspects. La majeure partie des gaz est absorbée dans le carbamate dans un absorbeur cocourant. La chaleur de l'absorption est éliminée par de l'eau de refroidissement conditionnée.

Le gaz d'échappement du réacteur, ainsi qu'une grande quantité de réactifs en ayant été enlevée, est maintenant lavé dans un lit à garnissage par un écoulement de carbamate à contre courant, provenant de la section de recirculation **BP**. En raison des circonstances de la recirculation BP, de la basse pression et de la faible température, ce carbamate est saturé. Les circonstances du laveur HP sont une pression et une température élevées, conférant une capacité d'absorption supérieure à la solution de carbamate. En raison de cette capacité d'absorption supérieure, la solution de carbamate peut toujours absorber les réactifs présents dans le gaz d'échappement du réacteur.

Lorsque la synthèse agit conformément au bilan massique spécifié, le carbamate liquide quittant le laveur **HP** qui est juste du côté riche en dioxyde de carbone de l'azéotrope. Dans ce cas, une légère hausse accidentelle du rapport **N/C** dans les flux se dirigeant vers le laveur **HP**, de ce fait, une influence favorable sur le fonctionnement du laveur. Une hausse plus importante du rapport **N/C** entraîne un « dépassement de la marque », de telle sorte que le carbamate n'a plus la composition azéotrope, ce qui entraîne une baisse de l'efficacité du laveur **HP**.

Si une fuite d'hydrogène se produit dans le convertisseur **H₂**, la concentration d'hydrogène dans la phase gazeuse du laveur **HP** peut augmenter jusqu'au point où le

mélange gazeux devient explosif. De plus, l'ammoniac et l'oxygène peuvent former des mélanges explosifs. Toutefois, l'énergie d'inflammation des mélanges ammoniac / oxygène est largement supérieure à celle des mélanges hydrogène / oxygène.

Afin de minimiser les conséquences d'une potentielle explosion, le lit à garnissage dans le laveur HP est fourni avec un disque de rupture, et il est implanté dans une sphère. Le gaz d'échappement du réacteur passe à travers cette sphère avant de se diriger vers la partie laveur ; ainsi, en cas d'explosion, il peut agir comme agent d'extinction. Cette forme géométrique protège l'équipement contre tant en dommages en cas d'explosion.

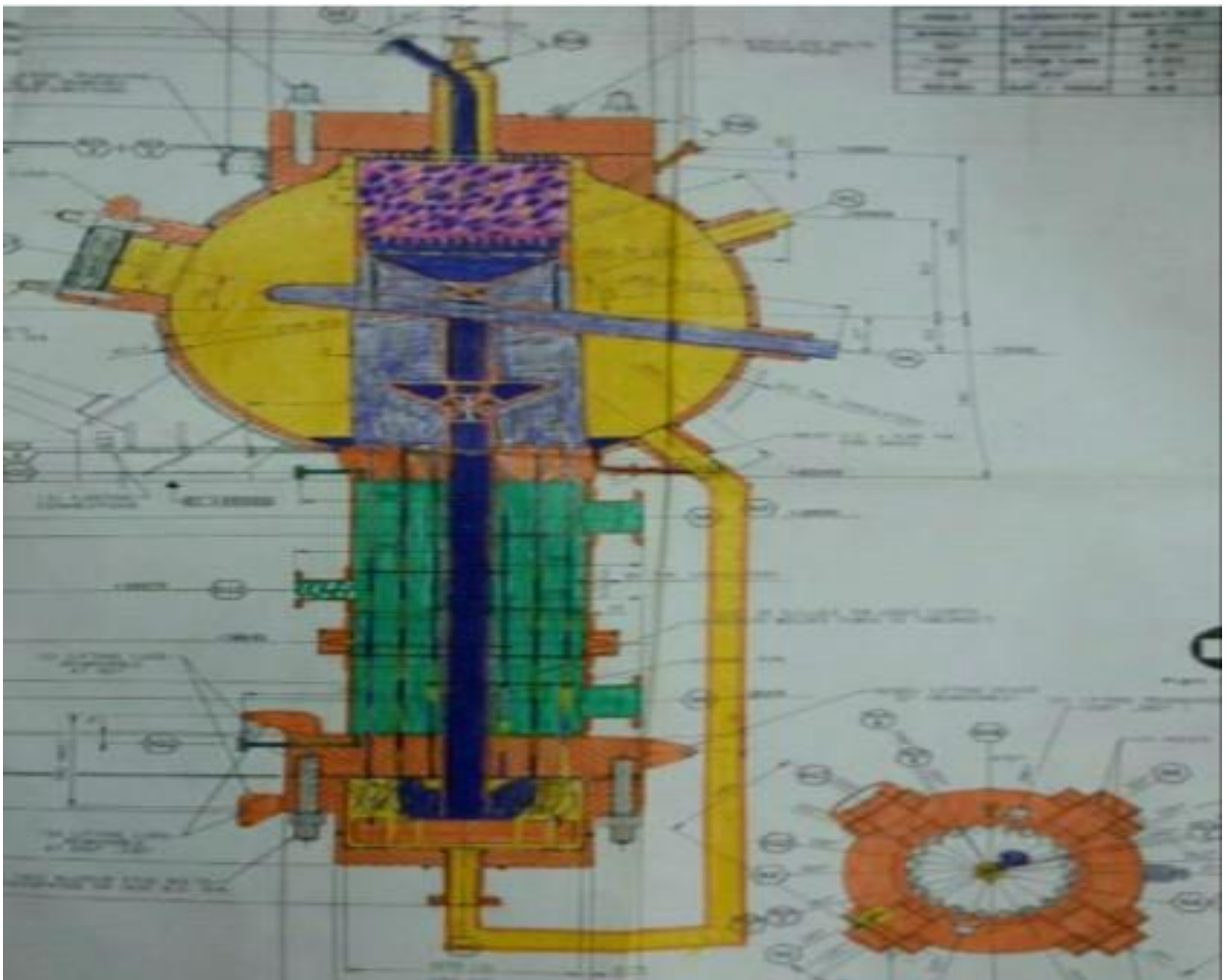


Figure V.1 : le laveur de synthèse

V.2.2. L'extraction de l'hydrogène

Avec le dioxyde de carbone provenant de l'installation, des quantités relativement faibles de gaz, qui sont inertes par rapport à la formation d'urée, sont introduites dans le procédé.

Ces gaz sont :

- ✓ Hydrogène
- ✓ Azote
- ✓ Méthane

- ✓ Monoxyde de carbone et
- ✓ Gaz nobles

Ces gaz qui acheminent vers le laveur HP en particulier l'hydrogène, va présenter un risque d'explosion. Pour l'élimination de l'hydrogène, stamicarbon a installé un réacteur catalytique à base de platine au niveau du compresseur du CO₂.

Le catalyseur peut être empoisonné par des composés contenant du soufre (par exemple H₂S, COS) ; le soufre est connu comme un poison ajouté à du monoxyde de carbone (d'autres poisons pour le catalyseur sont moins pertinents dans ce procédé : mercure, métaux lourds, composés chlorés, huile, hydrocarbures non saturés, vapeurs de certains solvants organiques...). Un niveau de soufre inférieur à 5 ppm sous forme de H₂S est considéré ne pas avoir d'influence sur les performances du catalyseur. Un niveau d'huile inférieur à **10 mg/Nm³** peut être toléré à long terme (pas d'arrêt immédiat requis, toutefois la source doit être éliminée aussi vite que possible). Le catalyseur peut également être détruit mécaniquement si la couche n'est pas fixe et qu'elle peut se déplacer à l'intérieur du réacteur. Cela provoque l'attrition du catalyseur. (Des condensats blanchâtres commençant à provenir du séparateur de condensats peuvent être une indication de cela). Le catalyseur devient uniquement actif à des températures plus élevées. Si des traces de S (**1 ppm**) sont présentes, l'hydrogène n'est pas converti avant que la température ait atteint une valeur d'environ **220°C**.

Le monoxyde de carbone augmente également la température d'activation du catalyseur. Avec des quantités de monoxyde de carbone atteignant **400 ppm** en poids, cette température est d'environ **50 °C** ; avec **1000 ppm** en poids de monoxyde de carbone, elle a déjà atteint une valeur de **150 °C**. La chaleur de la réaction d'oxydation de l'hydrogène fait monter la température du dioxyde de carbone (la hausse de température est d'environ **50 °C** pour chaque pour cent d'hydrogène).

V.2.3. Les facteurs qui peuvent mener à l'apparition du phénomène d'explosion dans le laveur HP [12]

Dans les conditions normales, le mélange gazeux se situe hors la zone d'explosion. Cependant, il existe certain écart d'où la composition du mélange gazeux peut être dans la plage explosive qui est indiqué dans le diagramme triangulaire.

Cette situation se produit lorsque la teneur en ammoniac dans le laveur se diminue dans le mélange gazeux qui peut-être envisager dans les cas suivants :

a-excès de condensation et d'absorption dans le laveur : le taux de condensation et de l'absorption dépend de la température ; si la température est faible ; l'absorption de gaz

d'ammoniac dans le carbamate recyclée est fortement promu et la composition de mélange gazeux peu approcher de la limite d'inflammabilité.

b-pendant le démarrage la composition de mélange varie à chaque instant jusqu'à ce que les paramètres de fonctionnement sont normaux.

c-lors de l'arrêt du réacteur qui soutient le mélange gazeux de H_2, O_2 et les gaz inertes qui sont accumulés dans la partie supérieure de laveur. Lorsque la section de synthèse est rincée avec de l'eau qui absorbe l' NH_3 , ce mélange gazeux approche de la plage d'inflammation.

V.2.4. Les recommandations pris par le constricteur

- 1) maintenir la température dans la partie supérieure de laveur supérieure à 145°C (température de design 170°C).
- 2) pour éliminer la possibilité de la condensation locale il est nécessaire de garder la partie supérieure de laveur chargée de vapeur.
- 3) lors de démarrage, l'azote est ajouté avec l'alimentation en CO_2 pour la dilution du gaz dans le laveur.

V.2.5. Le réacteur de déshydrogénation

Les contrôles de fonctionnement stricte sont adoptés pour éviter un mélange explosif ; le réacteur de déshydrogénation requis d'oxygène pour la combustion de H_2 qui est alimenté par l'alimentation en air supplémentaire dans le CO_2 de nombreuses option ont été envisagés pour localiser le réacteur de déshydrogénation dans le 2-ème étage au niveau du compresseur de CO_2 qui été choisi pour être l'endroit le plus optimale :

- Même température et pression qui sont convenable au fonctionnement de réacteur.
- Au niveau de 2-ème- étage la température est de 176°C d'où l'eau qui est nuisible pour le catalyseur est déjà éliminée.

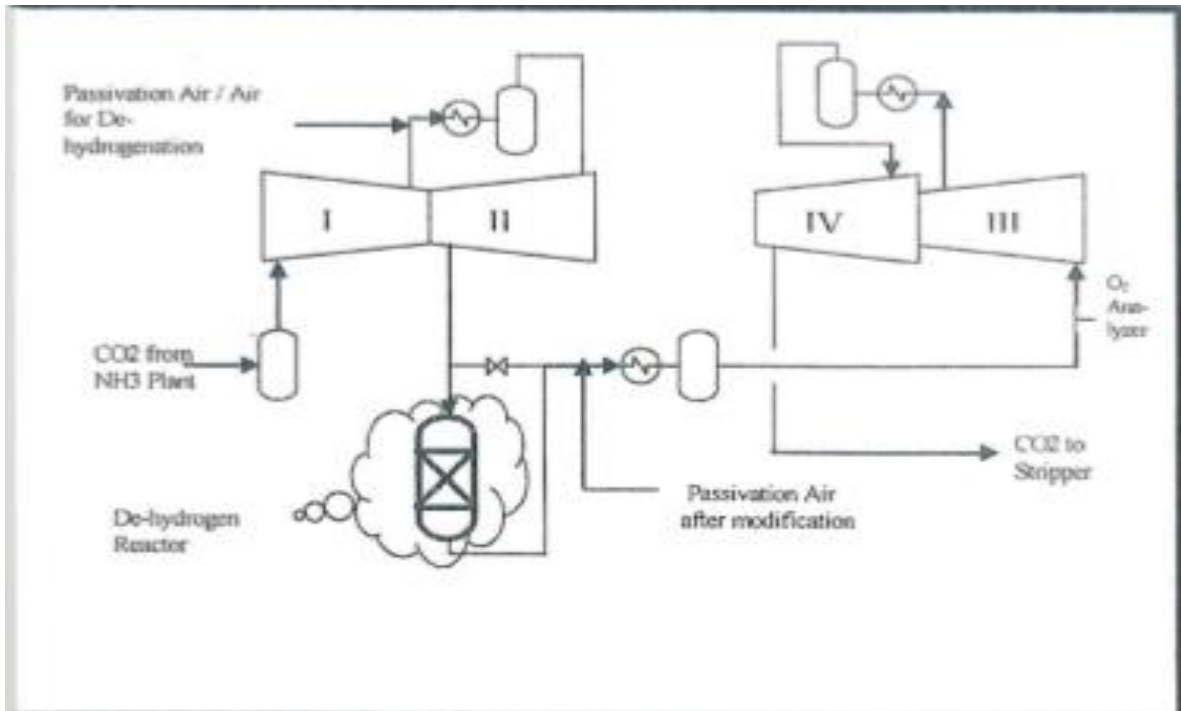


Figure V.2: l'installation du réacteur à l'hydrogène dans le 2 -ème étage du Compresseur du CO₂.

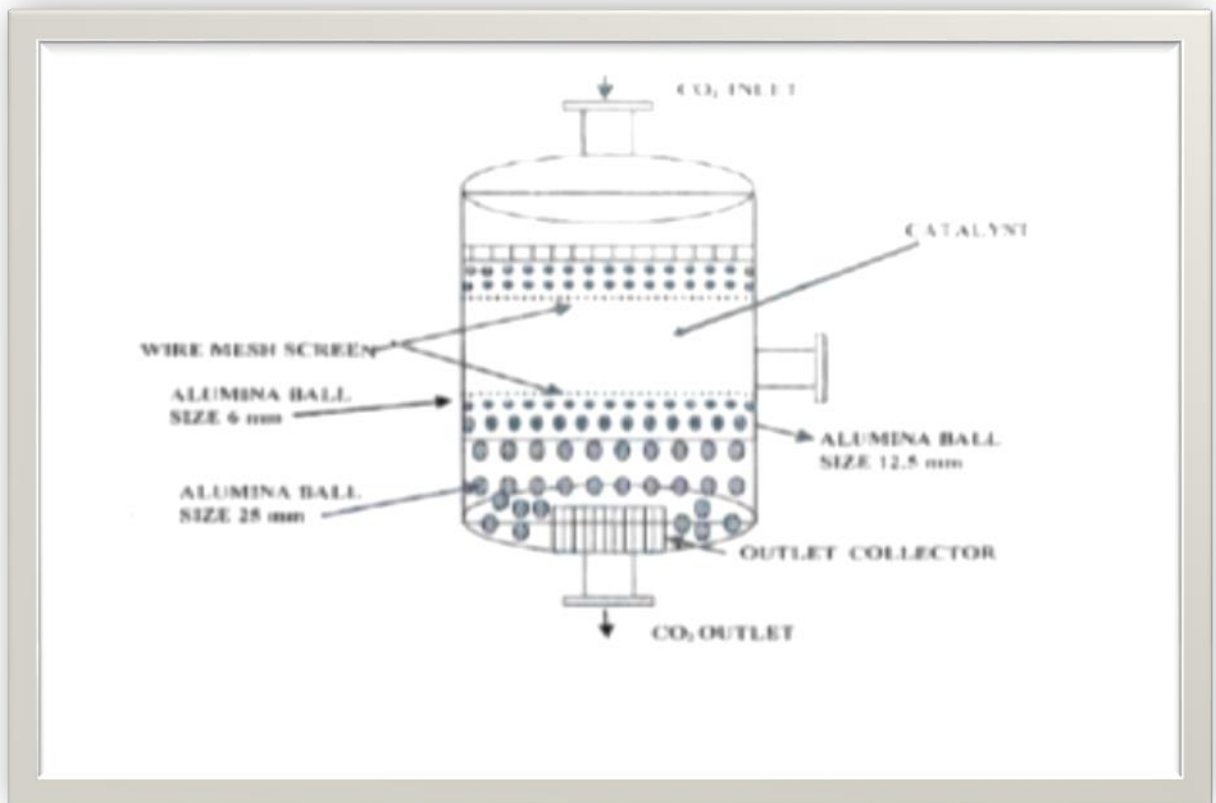


Figure V.3 : le réacteur catalytique de déshydrogénation au platine

V.2.6. Le fonctionnement du catalyseur à l'hydrogène [13]

L'une des réactions les plus recherchées de la chimie inorganique, de recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène sur la surface d'un catalyseur, reste encore mystérieuse. Pour la plupart du temps depuis la seconde moitié du **18^{ème}** siècle, quand Antoine Laurent de Lavoisier et Henry Cavendish ont d'abord observé la formation de l'eau, cette réaction a été un objet de recherche purement académique. Seulement au cours des 30 dernières années L'hydrogène-oxygène a reçu un grand intérêt pratique en raison, d'une part, l'intérêt croissant pour l'hydrogène comme carburant potentiel «écologique», et, d'autre part, l'extrême danger qu'elle présente.

Parmi les moyens d'éviter les explosions destructrices en supprimant l'hydrogène à partir de divers espaces clos (par exemple, l'industrie des fertilisants) normal et le procédé catalytique pour l'élimination de l'hydrogène a été largement grâce à la simplicité et la fiabilité des dispositifs basés sur l'applique.

Les métaux de platine dispersés sur un support poreux, par exemple $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sont utilisés comme catalyseurs pour l'élimination de petites quantités d'hydrogène à partir de l'air, où l'excès d'oxygène est importante.

La réaction de recombinaison de H_2 et O_2 sur le produit de platine lisse à un rythme élevé que dans le gaz se mélange avec un excès d'hydrogène. Lorsque la concentration en oxygène est supérieure à celle de l'hydrogène, en termes de rapport stœchiométrique, le processus se ralentit brusquement et arrête complètement par la suite.

Dans la recherche menée à l'Institut Karpov de chimie physique (Moscou) il y a quarante ans, le mécanisme électrochimique de réactions rouge bœuf a été proposé comme explication pour cette inhibition par excès d'oxygène. Les résultats de l'analyse ellipso métrique souligné la formation d'une monocouche de molécules de protection **PtO** sur la surface **Pt** dans une atmosphère riche en oxygène. On a observé que la réaction de recombinaison se déroule à une vitesse élevée avec l'utilisation d'un catalyseur poreux à toutes les concentrations de gaz réactifs. La raison de cela réside dans le mécanisme de la catalyse: la réaction se déroule à une certaine profondeur dans le corps poreux du catalyseur. L'hydrogène, qui a une plus grande mobilité, pénètre en plus grande quantité que l'oxygène, créant ainsi il l'excès stœchiométrique.

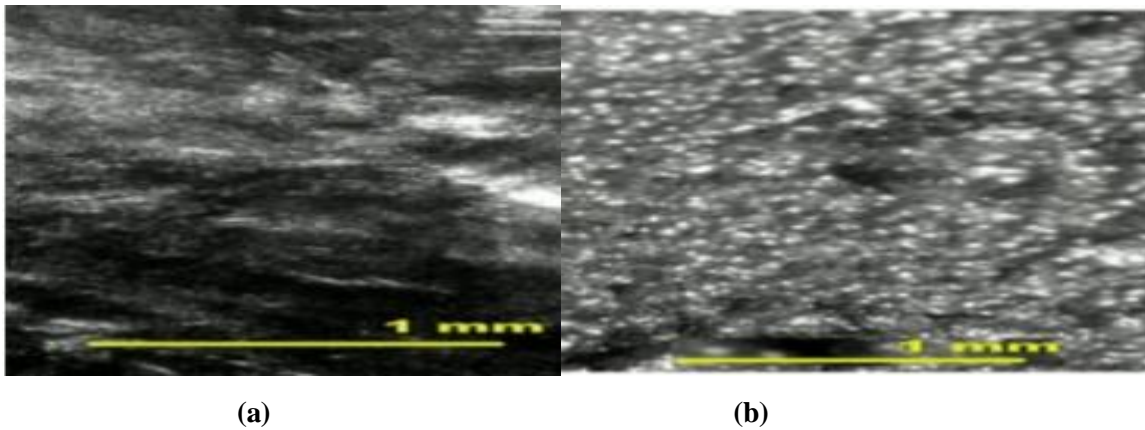


Figure V.4 : surface du catalyseur (a : surface poreux, b : surface lisse)

V.2.7. L'absorbeur à basse pression [14]

Le LP absorbeur fonctionne à une basse pression d'environ **4 bars**; il absorbe l'ammoniac qui reste dans le gaz d'évent provenant du laveur à haute pression. La colonne a deux lits garnis, des lits supérieur et inférieur, comme on peut le voir sur **la figure VI.5**

Le gaz d'évent entrera en bas de la colonne et être lavé avec de l'ammoniac directement à l'eau froide en passant par le lit du bas. Le gaz restant ira plus loin dans le lit supérieur où il sera lavé avec de condensat de vapeur froide. Le gaz de purge restant, qui existe principalement des matières inertes, sera ensuite libéré dans l'atmosphère. Le liquide qui sort de cet absorbeur contient un peu de l'ammoniac, mais il penche encore assez pour être utilisée comme eau de lavage pour l'absorbeur atmosphérique.

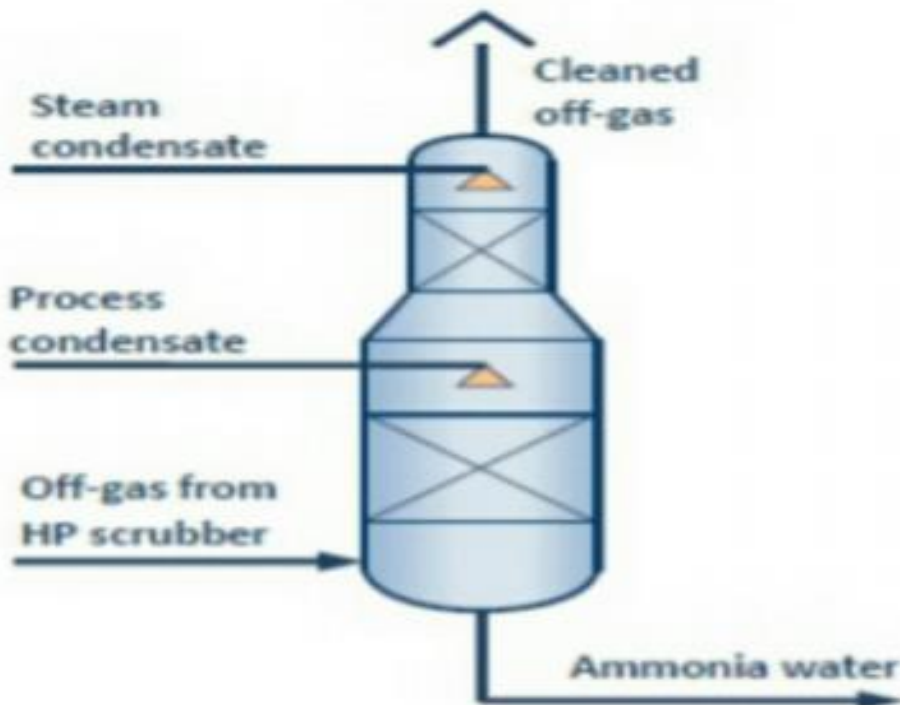


Figure V.5 : L'absorbeur à basse pression

V.3. Problématique

Le problème majeur qui existe depuis l'invention des synthèses d'énergie est le risque d'explosion ce qu'on l'appelle le mélange explosif ce phénomène ce produit lorsque des quantités importante d H_2 et NH_3 sont présence dans air

Avant le compresseur du dioxyde de carbone **020K002** de l'air est acheminé depuis l'unité de l'ammoniac vers le flux du CO_2 , cet ajout sert à :

- ✓ La combustion de l'hydrogène après le 2ème étage du compresseur dans le réacteur d'extraction de l'hydrogène **020R001**
- ✓ Comme agent anti corrosion (passivation) dans la section de synthèse.

Avant la mise en œuvre de réacteur déshydrogénation le mélange gaz riche hydrogène provenant du compresseur du CO_2 passe directement et sur ce temps plusieurs personnes ont trouvé la mort due à l'explosion du laveur (la formation du mélange explosif).

Et avec le temps **stamicarbon** a développé un réacteur déshydratation qui permet de réduire la quantité d H_2 provenant de l'unité de l'ammoniac mais malgré cela, le risque d'explosion est toujours présent, Acte effet, on va essayer de traiter le problème avec et sans réacteur et voir le domaine d'explosion et l'efficacité du réacteur de déshydrogénation

Le rôle de réacteur d'extraction 020R001

Le réacteur d'extraction est conçu pour éviter un éventuel risque d'explosion au niveau du laveur, il permet de bruler tous l'hydrogène par l'ajout de l'air an amant du compresseur du dioxyde de carbone.

Caractéristique du réacteur d'extraction d'hydrogène

Le réacteur **020R001** est installé au niveau du 2ème étage du compresseur, est désigné à réduire l'hydrogène H_2 de 0,2 vol% (volumique) au 10 ppm (max).

L'air est ajouté au dioxyde de carbone afin de protéger l'équipement de la corrosion , par l'action de l'oxygène qu'il contient .Tous ces gaz se condensent a peine ou pas du tout dans le procédé ; ils quitteront donc la boucle de synthèse ,avec l'ammoniac et le dioxyde de carbone non condensés ,par le biais de la conduite des gaz d'échappement du réacteur .dans le laveur HP ,la majeure partie de l'ammoniac et du dioxyde de carbone est éliminé du mélange gazeux. Ainsi, les concentrations d'azote, d'oxygène, d'hydrogène, etc. augmenteront brutalement .Par conséquent, un mélange explosif d'hydrogène et d'oxygène peut se former, et une éventuelle inflammation de ce mélange peut provoquer l'inflammation de l'ammoniac

encore présent comme le cas d'explosion dans les complexe fertilisant de Flixborough, UK en 1974 et de Bhopal en INDE 1984.

Afin de minimiser ce risque, l'hydrogène est éliminé du dioxyde de carbone par oxydation catalytique en eau. Pour la catalyse 0,3% en poids de platine est utilisé sur des pastilles d'alumine de 3mm×3mm.ces pastilles sont portées par des billes d'alumine de 6mm de diamètre.

V.4. Calcul des zones d'explosions

V.4. 1 Représentation de la méthode du calcul [1]

1/Calcul de la masse moléculaire moyenne

$$M_{\text{moy}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{X_{CO_2}}{44} + \frac{X_{NH_3}}{17} + \frac{X_{H_2O}}{18} + \frac{X_{N_2}}{28} + \frac{X_{O_2}}{32} + \frac{X_{H_2}}{2} + \frac{X_{CH_4}}{16}}$$

$$M_{\text{moy}} = 23,017 \text{ g/mol}$$

2/Calcul de la fraction volumique v_i à partir de la fraction massique x_i

$$v_i = x_i \cdot \frac{M_i}{M_m}$$

Exemple de calcul :

$$v_{O_2} = \frac{0,59 \times 23,017}{32} = 0,424 \text{ mol } N_2$$

3/Système de limite d'explosion $NH_3-N_2-H_2-Air (N_2+O_2)$

Exemple

Un échantillon de gaz présente les analyses suivantes :

-10,6.% vol O_2

-77,9% vol N_2

4/-Calcul du rapport Air/ N_2 :

$$10,6 + 10,6 \times \frac{79}{21} = 50,47 \text{ mol Air}$$

$$77,9 + 77,9 \times \frac{79}{21} = 370 \text{ mol } N_2$$

5/-Le rapport O_2/N_2

$$O_2 = \frac{50,47}{50,47 + 370,95} = 11,97 \approx 12$$

$$N_2 = 100 - 12 = 88$$

$$\frac{O_2}{N_2} = \frac{0,21x}{(100 - x) + 0,79}$$

$$X_{O_2} = 57\%$$

$$X_{N_2} = 43\%$$

6/Calcul du rapport H_2/H_2+NH_3

$$\frac{H_2}{H_2 + NH_3}$$

V.4.2. Compresseur de CO_2 sans recteur catalytique d'hydrogène

Cas1 : Désigne

Tableau V.1 : la composition du courant gazeux entrant le laveur HP

Constituants	Fraction massique x_i %	Fraction volumique v_i %
NH_3	42,74	21,9
CO_2	46	64,97
H_2O	3,9	4,885
N_2	2,8	4,51
O_2	1,	1,1255
H_2	0,2	2,255
CH_4	0,21	0,29
Total	100,45	99,9355

a-Calcul de la masse moléculaire moyenne

$$M_{moy} = 22,55$$

b-Calcul du rapport Air/ N_2

$$5,369 \text{ mol d'air}$$

$$21,4761 \text{ mol } N_2$$

c- Le rapport O_2/N_2

$$f_{O_2} = 19,8 \approx 20\%$$

$$f_{N_2} = 79,9 \approx 80\%$$

d-Le mélange est constitué de

$$X_{O_2}=95,23\%$$

$$X_{N_2}=4,7619\%$$

e-Le rapport H_2/H_2+NH_3

$$H_2/(H_2+NH_3) = (2,255)/(2,255+64,97)=3,34\%$$

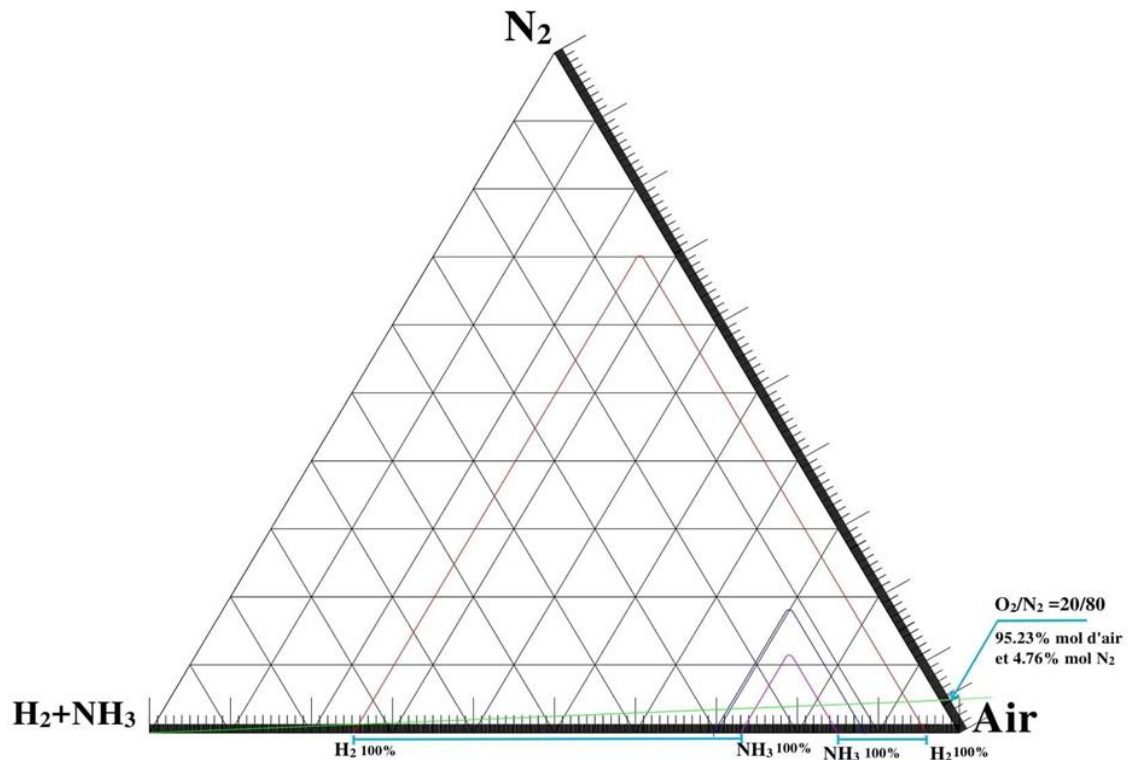


Figure V.6: Limites d'explosion du mélange de NH_3 - H_2 - N_2 dans l'air en absence du réacteur de Déshydrogénation

2eme cas :cas actuel

Tableau V.2 : la composition du flux gazeux entrant le laveur HP

Constituants	Fraction massique x_i %	Fraction volumique v_i %
CO_2	42,74	22,001
NH_3	49,28	65,658
H_2O	3,37	2,240
N_2	2,8	4,53
O_2	1,4	0,99
H_2	0,2	2,265
CH_4	0,21	0,29

Total	100	99,974
-------	-----	--------

a-Calcul de la masse moléculaire moyenne

$$M_{\text{moy}} = 22,6537$$

b-Calcul du rapport Air/N₂

4,71 mol d'air

20,71 mol N₂

c- Le rapport O₂/N₂

$$f_{\text{O}_2} = 18,5\%$$

$$f_{\text{N}_2} = 81,5\%$$

d- Le mélange est constitué de

$$X_{\text{O}_2} = 88,095\%$$

$$X_{\text{N}_2} = 11,90\%$$

e-Le rapport H₂/H₂+NH₃

$$H_2 / (H_2 + NH_3) = (2,265) / (2,265 + 65,658) = 3,35\%$$

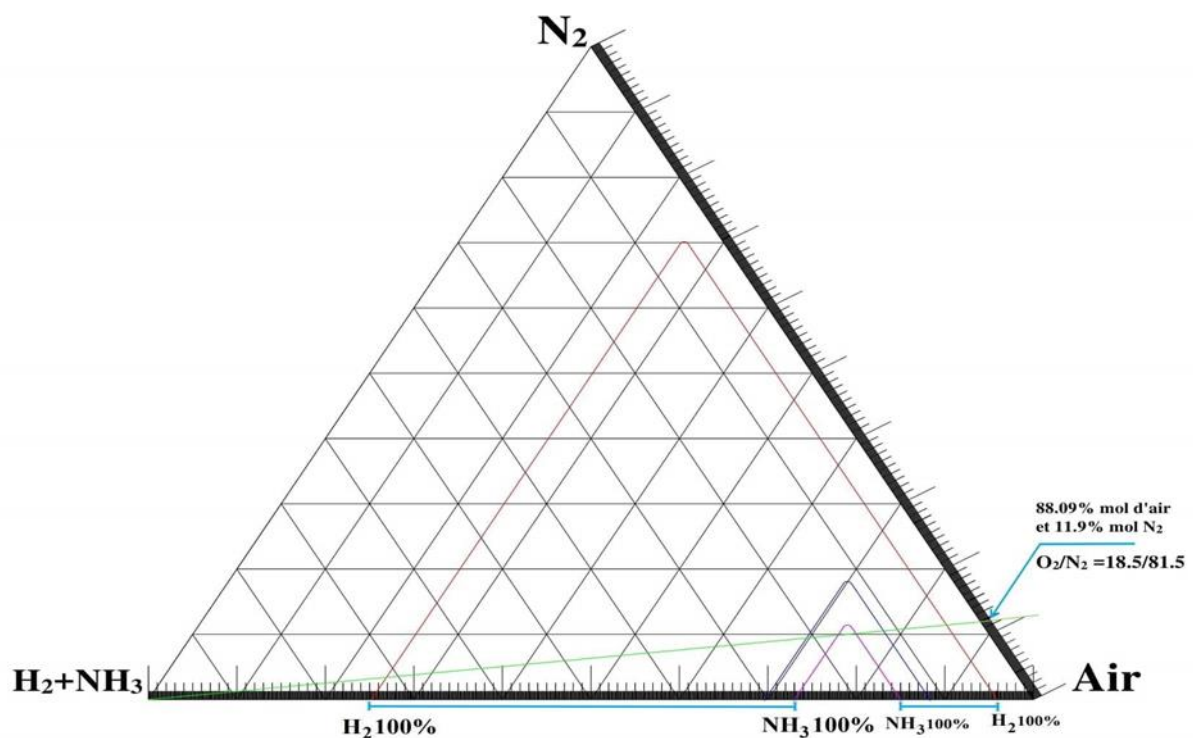


Figure V.7 : Limites d'explosion du mélange de NH₃-H₂-N₂ dans l'air en absence du réacteur de déshydrogénation

Le rapport O_2/N_2 (20/80) forme une intersection avec le rapport H_2/H_2+NH_3 avec une plage d'explosion plus grande par rapport au rapport O_2/N_2 (18,5/81,5) d'où la formation d'une zone d'explosion.

La formation de cette zone nécessite de vérifier la position du mélange gazeux dans le diagramme ternaire par rapport à la zone d'explosion ce qui représente un risque d'explosion d'équipement et le risque d'atteindre le point auto inflammation du rapport NH_3/H_2 qui est plus dangereux que H_2/O_2 Ce qu'il oblige de faire un contrôle pour la détection de l'anomalie au niveau de l'unité de décarbonatation (l'entraînement de H_2 par les mousses qui ont formés par l'ajout de MDEA .

V.4 .3. Compresseur avec réacteur catalytique d'hydrogène

Tableau V.3 : la composition du courant gazeux entrant le laveur HP

Constituants	Fraction massique xi %	Fraction volumique vi %
NH_3	42,74	22,35
CO_2	49,28	66,722
H_2O	4,37	5,588
N_2	2,8	4,603
O_2	0,59	0,424
H_2	65 ppm	0,0000748
CH_4	0,21	0,302
Total	99,99	99,989

a-Calcul de la masse moléculaire moyenne

$$Mm = 23,017 \text{ g/mol}$$

b-Calcul du rapport Air/ N_2 .

$$0,021 \text{ mol d'air}$$

$$21,919 \text{ mol } N_2$$

c- Le rapport O_2/N_2

$$O_2 = 8,44$$

$$N_2=91,56$$

d- Le mélange est constitué de

$$X_{O_2}=40,2\%$$

$$X_{N_2}=59,8\%$$

e- Le rapport H_2/H_2+NH_3

$$\frac{H_2}{H_2+NH_3} = \frac{0,000748}{0,000748 + 66,722} = 0,001121\%$$

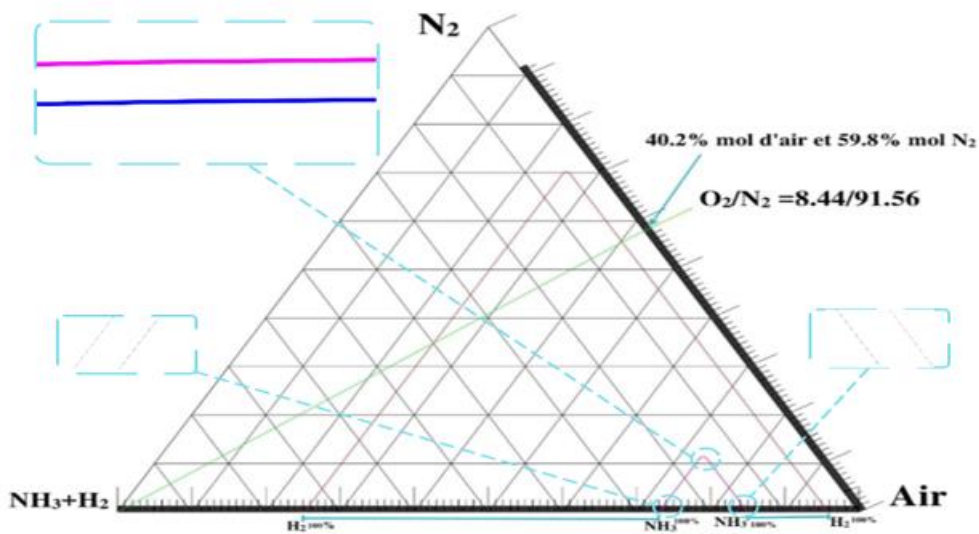


Figure V.8 : Limites d'explosion du mélange de NH_3 - H_2 - N_2 dans l'air en présence du réacteur de déshydrogénation

Le rapport O_2/N_2 ne forme pas une intersection avec le rapport H_2/H_2+NH_3 ; donc il n'y a pas de formation d'une zone d'explosion, d'où l'explosion est loin d'être réalisée, ce qui est expliqué par l'efficacité du catalyseur

Conclusion générale

Le laveur HP est un équipement qui joue un rôle important dans la boucle de synthèse qui sert à récupérer le maximum des gaz non convertis, ce qui va augmenter le rapport stoechiométrique des réactifs de 2/1 jusqu'à 3/1. A certaines concentrations, les gaz peuvent former un mélange explosif.

Notre démarche est orientée vers l'étude de ce risque afin de le maîtriser cet effet nous avons étudié le niveau de risque sans réacteurs différentes teneurs NH_3 , et en 2ème lieu, le niveau de risque avec l'installation du réacteur.

En conséquence, nous avons statué sur les résultats suivants :

- a- le rapport O_2/N_2 (20/80) forme une zone d'explosion importante due à l'intersection de ce dernier avec le rapport $\text{H}_2/\text{H}_2+\text{NH}_3$
- b- le rapport O_2/N_2 (18.5/80.5) forme aussi une zone explosion mais moins importante que celle du rapport (20/80)
- c- Avec l'installation du réacteur de déshydrogénation au niveau du compresseur, l'explosion est loin d'être réalisée donc il représente une mesure de sécurité en cas d'un problème au niveau de l'unité de décarbonatation 105.

De plus stamicarbon a adopté un désigne adapté à ce phénomène :

Un disque de rupture: (en cas d'explosion, il se détruit afin de protéger l'équipement en limitant la propagation du choc).

La sphère : qui sert à renfermer l'explosion grâce à sa géométrie.

Références bibliographiques

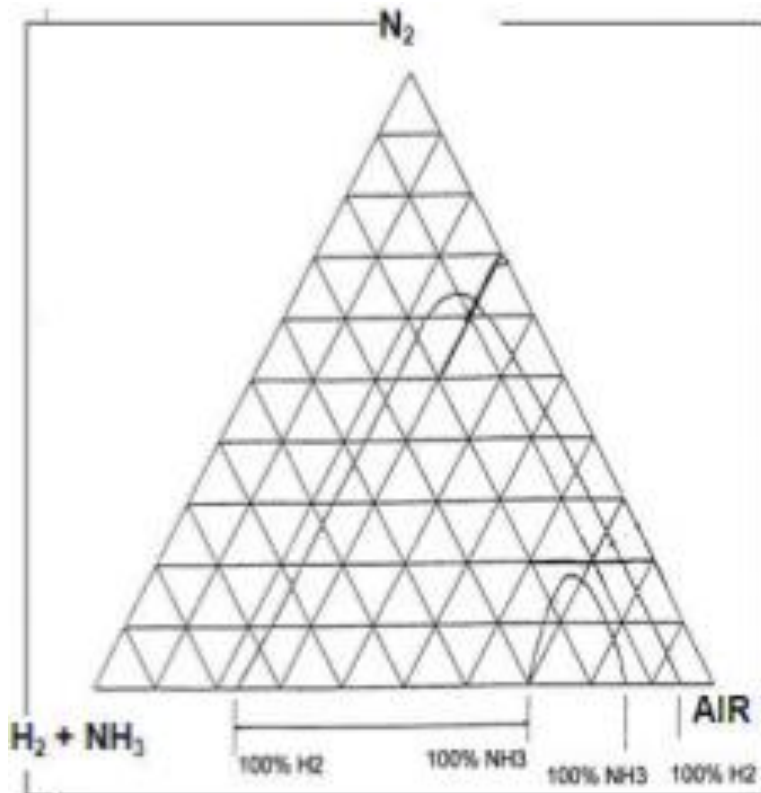
- [1] Manuel opératoire de production d'urée doc.so-ud-m804.00003 engineering Uhde.
- [2] Manuel opératoire de system air comprimé doc.so-ud-m800.00025 engineering Uhde.
- [3] Manuel opératoire de system de vapeur doc.so-ud-m800.00024 engineering uhde.
- [4] Manuel opératoire du procédé d'ammoniac doc.so-ud-m800.00013 engineering Uhde
- [5] Manuel opératoire unité de déminéralisation doc.so.ud.m800.00030 engineering Uhde
- [6] Manufacture of urea bachelor of technology in chemical engineering by kumar bhaskar & pratap chandra das
- [7] Manuel d'utilisation de système d'extinction d'incendie doc.so-ud-m800.00033 engineering Uhde
- [8] Manuel opératoire de système de douche de sécurité doc.so-ud-m804.00009 engineering Uhde, dessalement eau de mer, technique d'ingénieur doc j 2700-11
- [9] T S.A. Technique d'ingénieur urée par Jean-Paul mazaud chef du service procédés sofresid.
- [10] Urea and urea solution (storage, handling and dilution) terra.
- [11] Urea6 (urea plant).
- [12] Indian journal of fertilizers vol 2 (9), December 2006, pp. 41-44(4 pages).
- [13] Catalysts for hydrogen removal: kinetic paradox and functioning at high concentration of hydrogen
- [14] How green is the stamicarbon urea process par tiadhafri stamicarbon b.v.netherlands

www.scribd.com

Annexes

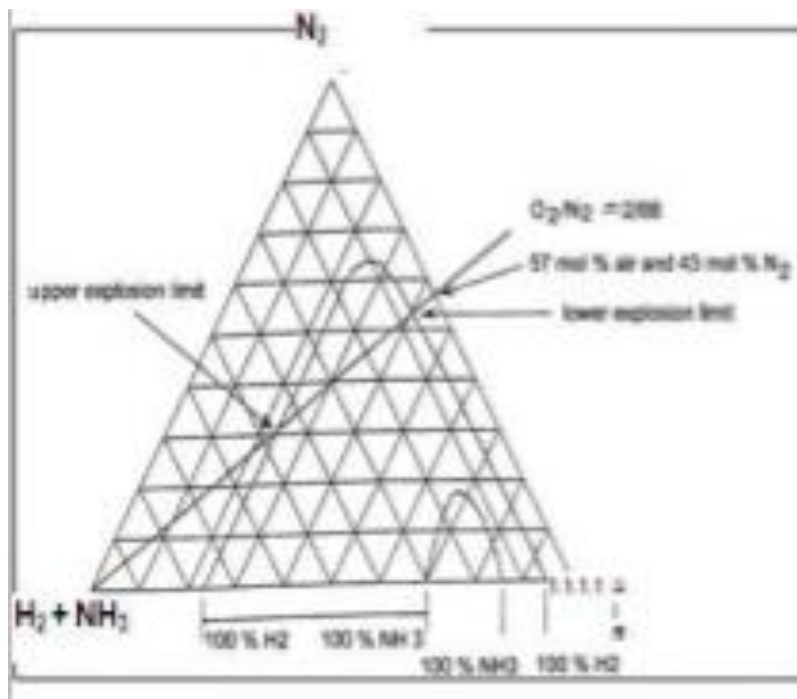
Annexe N°01

Limite d'explosion pour H₂ et NH₃



Annexe N°02

Limite d'explosion pour H₂, O₂/N₂ = 12/88



Annexe N°03

Limite d'explosion pour de mélange de $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \text{N}_2$ dans l'air pression de 175 bars et température de 150 °C

