

UNIVERSITE D'ALGER

3/79

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

TEX

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

BILANS MATERIEL  
ET THERMIQUE D'UNE  
INSTALLATION DE PRO-  
DUCTION D'AMMONIA

الدرسة الوطنية للعلوم الهندسية  
— المكتبة —

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
BIBLIOTHEQUE

ANNEE 78-79

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

D'ALGER

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**Département Génie Chimique**

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**BILANS MATERIEL  
ET THERMIQUE D'UNE  
INSTALLATION DE PRO-  
DUCTION D'AMMONIAC.**

Proposé par

Z. OBRETE NOV

D<sup>r</sup>: Ingenieur

Professeur

Etudié par

K. DIARRA

Promotion Juin 1979

//- ) la memoire de mon père et de ma mère ,

//- ) mes frères et soeurs ,

//- ) tous et toutes mes camarades du Génie Chimique ,

//- ) tous ceux qui me sont chers .

MEMBRES DU JURY

\*\*\*\*\*

PRESIDENT : Mr. CHITOUR Maitre de Conférences

EXAMINATEURS : Mme. DUMOULIN Maitre Assistante

MM. REYNAUD Maitre Assistant

DOUCHANOV Maitre de Conférences

OBRETENOV Professeur .

Le présent travail a été réalisé dans le cadre des projets de fin d'études de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de Monsieur Z. OBRETENOV Professeur à l'E.N.P. Je tien à lui exprimer ma vive reconnaissance pour tous les conseils précieux qu'il a bien voulu me prodigués au cours de mon travail .

Je remercie particulièrement Monsieur M. EL-HADJ Dicko pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée .

Il serait vain de citer les noms de tous ceux qui ont contribué à ma formation. Qu'ils veuillent bien trouver dans ce modeste travail l'expression de ma profonde gratitude .

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance .

## I INTRODUCTION

L'industrie chimique offre une grande diversité de fabrication, les une grandioses comme la synthèse de l'ammoniac les autres beaucoup plus modestes comme la fabrication des pigments.

L'azote le gaz le plus abondant dans l'atmosphère 4/5 joue un rôle particulièrement important dans les grandes synthèses minérales. Au fur et à mesure que la consommation d'azote augmenta (44,5M de tonnes sous forme d'ammoniac en 1970 ) il devint de plus en plus nécessaire de mettre cette abondance à profit.

L'industrie de l'azote à travers celle de l'acide nitrique, connu un développement considérable à partir de la première guerre mondiale: ceci pour la fabrication d'explosifs. Dans ce projet, nous nous intéressons à l'ammoniac, l'un des principaux dérivés de l'azote, qui doit sa grande importance industrielle surtout à son utilisation dans la préparation des sels d'ammonium, employés en tant qu'engrais et dans la synthèse de l'acide nitrique.

Cette grande enjambée de l'industrie de l'azote qui commença en Allemagne fut suivie par beaucoup d'autres pays industriels. Des usines d'azote fixé ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  etc...) furent construites partout où la base de matières premières permettait la fabrication de l'hydrogène. Ainsi l'industrie du pétrole qui se développe rapidement, et qui a pour sous-produits l'hydrogène et les hydrocarbures légers: matières premières idéales pour la fabrication de l'ammoniac refoulera de plus en plus la houille en tant que moyen de fabrication de l'hydrogène (actuellement les combustibles solides commencent à revoir le jour à cause de l'augmentation incessante du prix des hydrocarbures). Pour atteindre leur plein développement les végétaux demandent quatorze (14) éléments dont les trois principaux sont: l'azote, le phosphore et le potassium. Il importe, pour obtenir un rendement régulier de la production agricole, de restituer au sol sous forme diverse (déchets organiques, fumier, engrais

chimiques ...) les éléments perdus.

Les engrais chimiques prenant une part importante dans cette restitution, il est plus que nécessaire pour les pays à vocation agropastorale (pays du sahel dont le Mali) de se procurer d'engrais pour rétablir l'équilibre entre la production agricole et la croissance démographique.

La dépense en devises pour l'achat des combustibles étant souvent inférieure à celle que représenterait l'importation des engrais finis, et le transport de l'ammoniac liquide ne pouvant se faire que sur des distances limitées en raison de l'emploi des récipients sous pression, l'implantation d'usines d'ammoniac, base de l'une des trois grandes familles d'engrais s'avère nécessaire dans les pays en voie de développement pour briser la barrière du chantage alimentaire dont ils sont victimes de la part des pays industrialisés.

C'est ainsi que certains pays producteurs de pétrole et de gaz naturel se sont dotés d'usines d'ammoniac: complexe d'engrais azotés et d'ammoniac d'ARZEW: ALGERIE .

Mais il est important de rappeler qu'une nouvelle installation ne peut être décidée qu'après étude de la valeur technique du procédé, appréciation de l'opportunité du projet et analyse de son intérêt économique. [O]

L'objet de ce travail est de donner un aperçu sur un point important de cette étude, à savoir: le calcul des bilans matériel et thermique d'une installation de production d'ammoniac par le procédé industriel des moyennes pressions.

Au cours de cette recherche bibliographique, nous avons jugé nécessaire de donner un aperçu sur les points suivants, à savoir :

- la production de gaz de synthèse
- la synthèse de l'ammoniac (thermodynamique, cinétique, catalyseurs etc...).
- les procédés industriels de synthèse (installation, réacteurs)°.

Dans le cadre précis du sujet nous avons donné une méthode

une méthode de calcul (expressions littérales) des bilans matériel et thermique d'une installation à partir des gaz de synthèse purs (stockés), avant de passer à l'application numérique dans le cas d'une production annuelle de 400000 tonnes d'ammoniac (300 atm 500°C).



## II ASPECT THEORIQUE DE LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

### 2-1 INTRODUCTION

L'ammoniac est obtenu par divers procédés tels que :

- l'extraction de l'ammoniac des eaux-vannes, des gaz de houille de lignite de schiste.
- la préparation à partir des nitrures, des cyanures.
- la synthèse directe etc...

Toutes ces méthodes d'obtention de l'ammoniac à l'exception de la dernière sont en voie de disparition, ou réservées à d'autres domaines autre que la grande chimie industrielle, par exemple l'industrie organique.

La synthèse directe basée sur l'union de l'azote et de l'hydrogène suivant la réaction :



est le procédé qui fournit actuellement l'ammoniac pur et alimente les laboratoires en gaz liquéfié extrêmement commode et maniable.

On avait tenté depuis longtemps cette préparation sans arriver à la rendre pratique, parce qu'on avait négligé le caractère réversible de la réaction de même que le rôle joué par la pression dans le déplacement de l'équilibre vers la synthèse.

Il existe plusieurs procédés industriels de synthèse directe suivant la valeur de la pression, de la température ainsi que l'origine des gaz de synthèse.

### 2-2 OBTENTION DES GAZ DE SYNTHÈSE

La production d'une tonne d'ammoniac nécessite en moyenne  $1975\text{m}^3$  d'hydrogène et  $658\text{m}^3$  d'azote(2).

La plupart des usines d'ammoniac ayant des capacités de plusieurs centaines de tonnes d'ammoniac par jour, il est nécessaire de produire des quantités considérables de gaz de la qualité voulue.

Les exigences posées à un gaz de synthèse prêt à être utilisés sont :

- un minimum d'impuretés telles que CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ...
- une teneur aussi faible que possible en gaz inertes tels que CH<sub>4</sub>, Ar.
- une teneur faible en huile. [2]

Si on veut produire ces gaz à un prix acceptable, il est très difficile de remplir les conditions de pureté maximale.

Le choix du procédé de la production des gaz de synthèse joue un rôle important dans l'économie générale d'une installation.

La voie la plus simple qui serait la production d'azote pur et d'hydrogène pur et le mélangeage des deux gaz composants est en général abandonnée pour des raisons économiques.

Comme il est a été souligné plus haut, l'objet de ce travail étant un calcul de bilans matériel et thermique, nous nous limiterons à l'énumération de quelques procédés de production de ces gaz de synthèse, sans entrer dans les considérations techniques.

### 2-2-1 PRODUCTION DE L'AZOTE

La source d'azote industriel est évidemment l'air atmosphérique, d'où il est extrait soit par liquéfaction et distillation fractionnée, soit en fixant l'oxygène par la combustion du charbon ou l'hydrogène.

- L'air, mélange composé en volume de 78,2% d'azote et 20, 8% d'oxygène et des gaz rares : argon 0,982% néon, hélium, krypton, xenon, peut être liquifié soit par la procédé de LINDE qui utilise la compression à 200 atm et la détente sans travail extérieur jusqu'à 40 atm, soit le procédé G. CLAUDE qui met en oeuvre la détente avec travail extérieur comme source de froid pour liquéfier l'air comprimé à 40 atm.

La différence des points d'ébullition de l'azote (- 195,8°C) et de l'oxygène (- 182,5°C) permet leur séparation par distillation fractionnée dans les colonnes à plateaux. On obtient ainsi l'oxygène gazeux et de l'azote gazeux à 99% de pureté.

Selon leurs points d'ébullitions les gaz rares se répartissent dans l'azote ou l'oxygène et ils sont ensuite séparés par une nouvelle distillation fractionnée.

Les gaz rares ainsi obtenus sont utilisés dans l'éclairage par luminescence.

- Un procédé très simple d'obtention de l'azote consiste à réaliser la combustion du charbon, du lignite ou du coke dans l'air.

Il est encore possible d'unir l'oxygène de l'air et l'hydrogène lorsque l'on dispose de celui-ci en quantité excédentaire, comme cela se produit dans certaines usines effectuant la synthèse de l'ammoniac en vue de sa transformation en acide nitrique et qui par suite de leur ressources en "houille blanche" préparent l'hydrogène par électrolyse.

#### 2-2-2 PRODUCTION DE L'HYDROGÈNE

Les procédés de préparation de l'hydrogène varient suivant les quantités et la pureté nécessaires.

Le procédé électrolytique donne l'hydrogène le plus pur qui convient aux réactions d'hydrogénation nécessitant des catalyseurs très sensibles aux impuretés.

On procède à l'électrolyse de l'eau alcalinisée par de la soude ou éventuellement par du carbonate de sodium, en utilisant les électrodes de fer ou de nickel.

L'hydrogène peut titrer 99,9% et l'oxygène 99,7 %.

Si l'on désire obtenir des gaz ~~plus~~ encore plus purs, il est nécessaire de les faire passer sur un catalyseur au Pt: les traces d'oxygène dans l'hydrogène et inversement s'unissent au gaz en excès pour former de l'eau.

L'emploi de ce procédé relativement coûteux est conditionné par le prix de l'énergie électrique. Toutefois les installations d'électrolyse d'eau ont pris récemment une nouvelle importance en relation avec la production d'eau lourde, qui est une source importante d'énergie. Dans l'électrolyseur il y a enrichissement en HDO, du fait de sa faible vitesse de décomposition par rapport à celle de H<sub>2</sub>O. [2]

### 2-2-3 OBTENTION SIMULTANEE D'HYDROGENE ET D'AZOTE

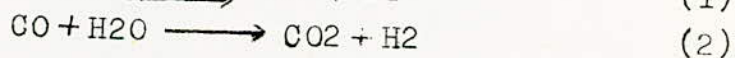
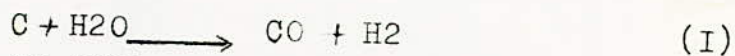
Le gaz de synthèse qui est obtenu par le mélange d'hydrogène électrolytique et d'azote de l'air ne contient pratiquement pas de poisons de contact, sauf une petite quantité d'oxygène qui peut être facilement et complètement éliminée. Cette pureté élevée et constante du gaz de synthèse, donne des rendements de conversion plus élevés avec une longue durée de vie des catalyseurs et une gestion simple de la synthèse.

Le prix élevé de la production séparée des gaz de synthèse, la découverte de nouveaux gisements de gaz naturel, le développement des industries pétrochimiques et de transformations des produits pétroliers, ainsi que la consommation concourante de coke dans l'industrie métallurgique ont orienté le développement des procédés d'obtention des gaz de synthèse vers de nouvelles sources. Cette orientation ~~des gaz de~~ est justifiée par les possibilités plus simples et plus économiques de transformation et par un plus bas prix de revient des matières premières. [3]

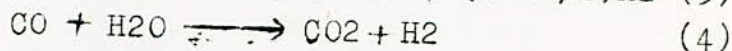
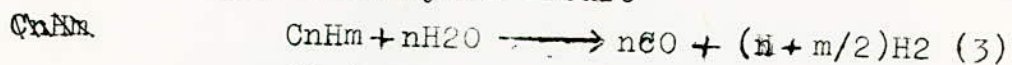
Les gaz de synthèse obtenus à partir des combustibles solides liquides et gazeux, contiennent des impuretés qui nécessitent une élimination avant tout usage.

Les réactions caractéristiques sont les suivantes : (I)

- gazéification du carbone

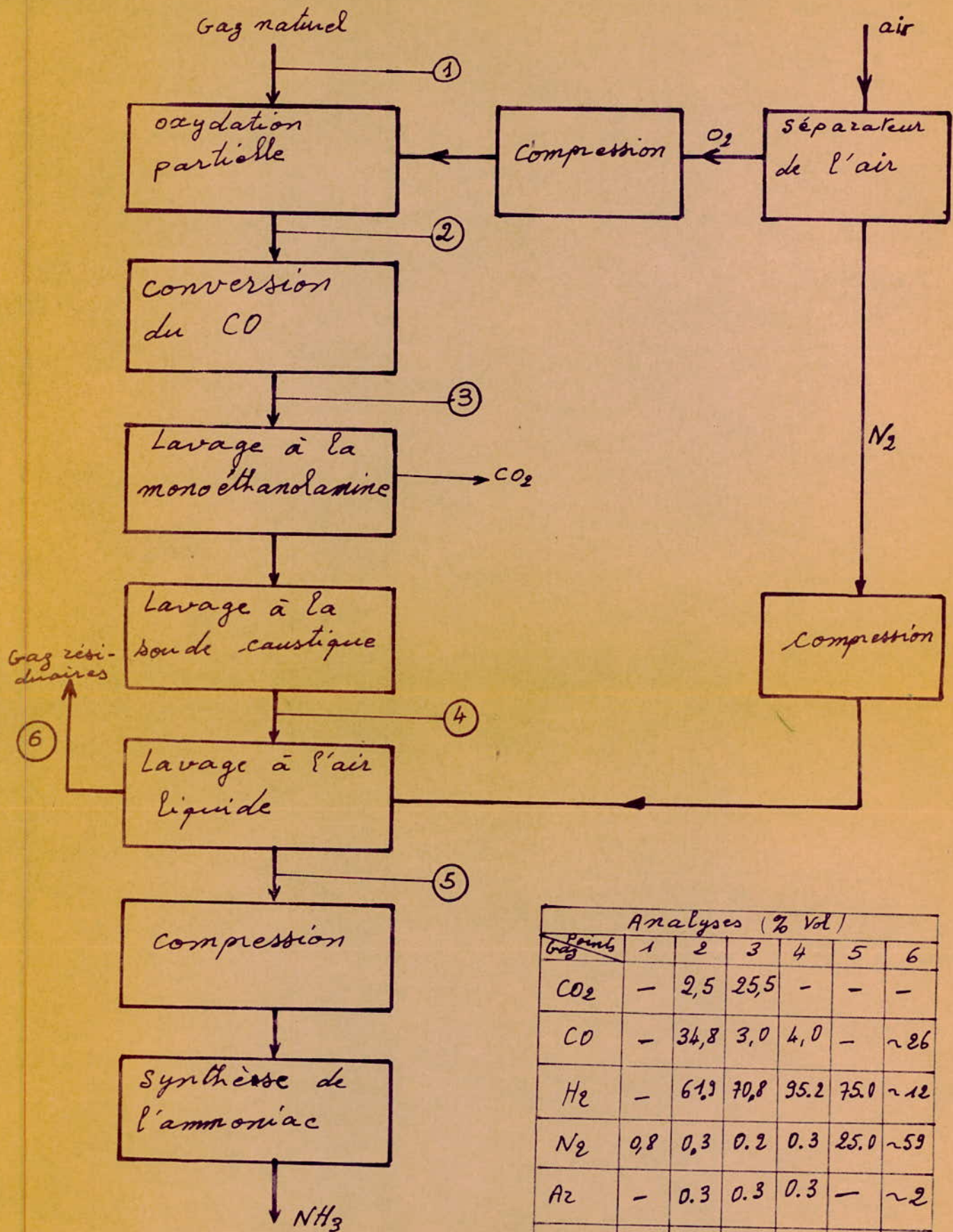


- dissociation d'un hydrocarbure



En raison des équilibres, une partie seulement du CO peut être transformée avec la vapeur d'eau en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>.

Cette réaction est donc continuée dans une installation spéciale de conversion du CO, de cette façon le carbone ~~ne~~ des matières premières est transformé plus ou moins complètement en CO<sub>2</sub> et éliminé sous cette forme du gaz de synthèse.



		Analyses (% Vol)					
Points	Gas	1	2	3	4	5	6
	CO <sub>2</sub>	-	2,5	25,5	-	-	-
	CO	-	34,8	3,0	4,0	-	~26
	H <sub>2</sub>	-	61,3	70,8	95,2	75,0	~12
	N <sub>2</sub>	0,8	0,3	0,2	0,3	25,0	~59
	Ar	-	0,3	0,3	0,3	-	~2
	CH <sub>4</sub>	95,2	0,2	0,2	0,2	-	~1
	divers	CnHm	-	-	-	-	-
		4,0	-	-	-	-	-

Fig II-2.1 Diagramme de synthèse de l'ammoniac au départ de gaz naturel.

Toutes les réactions de gazéification ou de dissociation avec la vapeur d'eau comme agent de gazéification consomment de la chaleur, & la façon dont cette consommation de chaleur est couverte caractérise les différents procédés. [2]

### 2-2-3-I DISSOCIATION DES HYDROCARBURES

Le diagramme de la fig II-2I (I) représente les différentes étapes pour la synthèse de l'ammoniac à partir du gaz naturel. Les différents procédés peuvent être classés d'après le mode d'apport de chaleur.

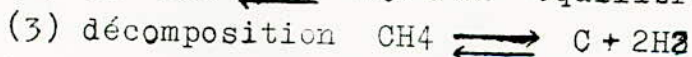
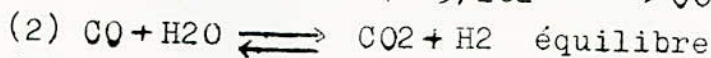
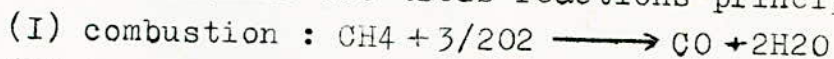
les trois principaux procédés sont :

- l'oxydation partielle
- le STEAM-REFORMING ( traitement à la vapeur-d'eau)
- le SHIFLT conversion ( conversion à la vapeur)

#### a) oxydation partielle

Il y a combustion de l'hydrocarbure avec une quantité d'oxygène plus petite que la quantité stoechiométriquement nécessaire à la combustion complète.

Dans le cas du méthane les trois réactions principales sont [4]:

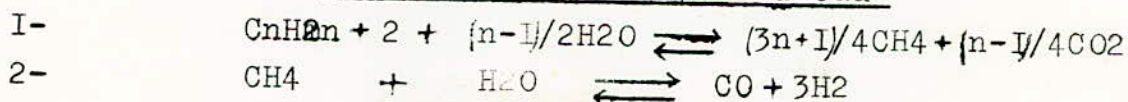


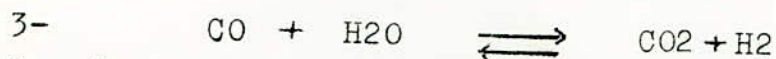
La première réaction est exothermique et exentropique, quasi-complète ; la seconde dépend d'un équilibre <sup>qui évolue</sup> vers la droite à basse température.

Pour avoir une teneur élevée en hydrogène, il faut travailler à basse température, mais l'exothermicité de la réaction I crée des températures élevées ( 950 - 1250°C). On corrige cet effet par la conversion catalytique du CO dans le gaz refroidi par injection d'eau en excès.

Les procédés d'oxydation partielle sont généralement thermiques ( TEXACO, SHELL), Certains utilisent des masses de contact ( ONIA, MONTECATINI, KOPFER).

#### b) Traitement à la vapeur d'eau





La réaction 2 est endothermique, elle est limitée par un équilibre. Le pourcentage molaire d'hydrogène augmente avec la température.

°C	%H <sub>2</sub>	%CO
427	31,1	9,7
627	52,5	17,5
900	74,5	24,5

Le catalyseur le plus utilisé est le nickel (Ni) avec un promoteur. En travaillant sous une pression de 15 à 25 bars on peut avoir 95 % H<sub>2</sub>, mais la température requise est de l'ordre de 850°C avec 2 à 3 fois la quantité stoechiométrique d'eau.

### C- Conversion à la vapeur

La réaction mise en jeu est :



On opère à basse température avec un excès de vapeur d'eau, le catalyseur est généralement constitué d'oxyde de fer (80 - 95 %) et d'oxyde de chrome (5 à 10 %) la température de travail est de l'ordre de 300 - 400°C la teneur en CO est de 0,2 % en moyenne.

Le teneur en cracking thermique fournit une quantité relativement modérée, sa particularité est de conduire au noir de fumée dont il est difficile d'en avoir de bonne qualité.

Cet inconvénient, en plus des difficultés rencontrées dans l'épuration de l'hydrogène produit par ce procédé, font qu'il est pas utilisé dans l'industrie de l'ammoniac.

Dans tous les procédés décrits précédemment, nous ne parlons pas d'azote, bien que le titre indique sa présence (obtention par distillation de l'air est introduit à la proportion voulue au niveau de la purification : lavage à l'azote liquide : Cf schéma général fig II-2I

### 2-2-3-2- LA GAZEIFICATION DES COMBUSTIBLES SOLIDES

Par combustion du coke ou des lignites dans des gazogènes à gros débit, on obtient un gaz pauvre renferment environ 2/3 d'azote, moins de 1/3 de CO avec une petite quantité de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>. Ce gaz pauvre est mélangé avec du gaz à l'eau de manière à pouvoir réaliser avec ce gaz finalement les proportions d'azote et d'hydrogène convenant à la synthèse de l'ammoniac.

coke 856 L

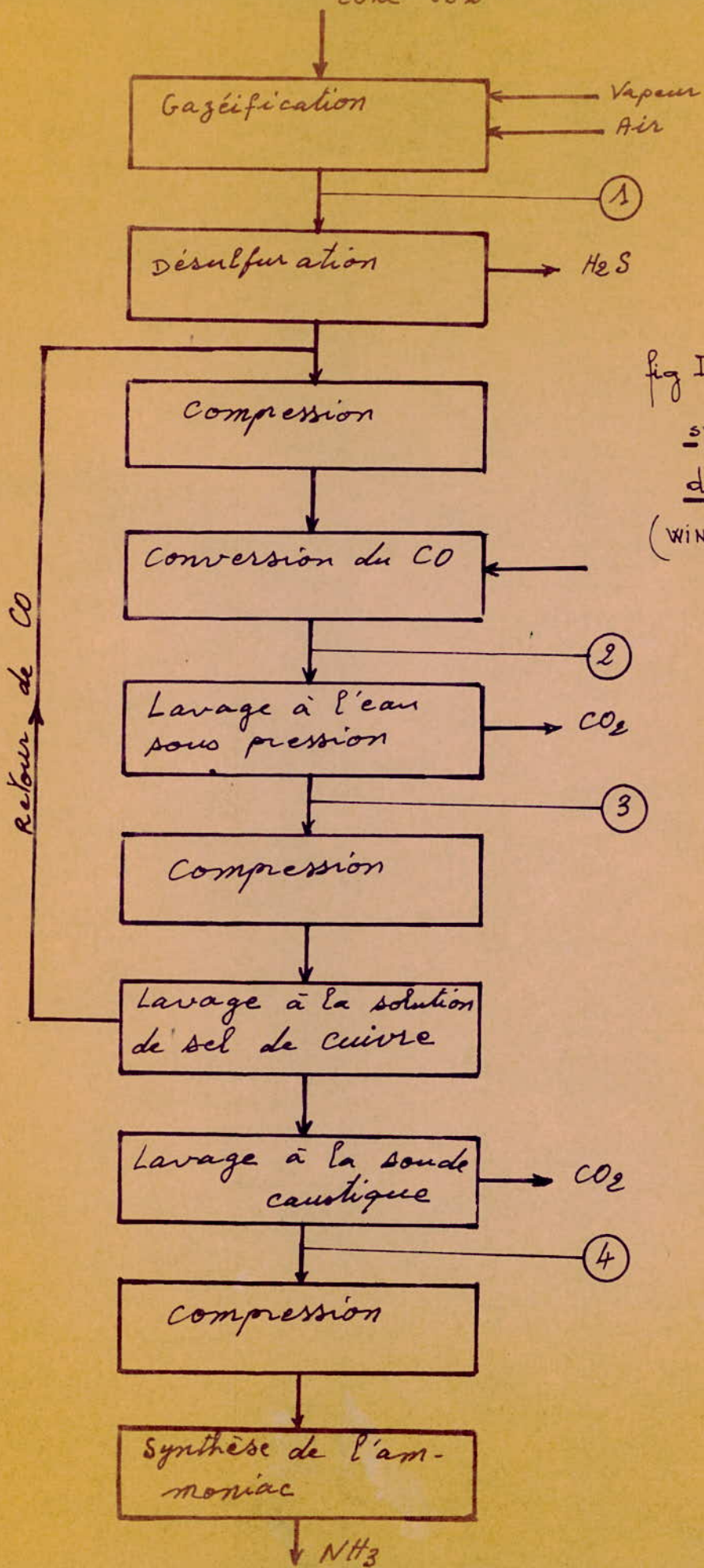


fig II.2.2 Diagramme de la  
synthèse de l'ammoniac au départ  
de coke.  
(WINNACKER - P.265)

Analyses (% Vol)				
Gaz \ Points	1	2	3	4
CO <sub>2</sub>	8.2	29.4	1.0	—
CO	31.5	3.5	4.9	—
H <sub>2</sub>	37.0	50.1	70.2	74.5
N <sub>2</sub>	22.8	16.6	23.4	25.0
Ar	0.3	0.2	0.3	0.3
CH <sub>4</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2



Le mélange est soumis à la réaction d'inversion par la vapeur d'eau pour effectuer la transformation du CO en CO<sub>2</sub> qui est ensuite éliminé par purification. |

La réactivité du combustible joue un rôle important dans les générateurs qui travaillent en alternance, de même que son comportement lors du sondage, du broyage (résistance, agglutination, gonflage etc...).

On utilise ces gaz de synthèse pour la préparation de l'ammoniac dans le procédé HÄBER-BOSCH .

La fig II-22 représente le diagramme des différentes étapes pour la synthèse de l'ammoniac à partir du coke.

On peut produire les gaz de synthèse par gazeification des huiles de chauffage lourdes.

### 2-2-4 PURIFICATION DES GAZ DE SYNTHÈSE

Pour la synthèse de l'ammoniac, on emploie un mélange approximativement stoechiométrique d'azote et d'hydrogène.

Les gaz riches en  $H_2$ , résultant des différentes industries ou de l'oxydation partielle des combustibles contiennent outre  $H_2$  (éventuellement  $N_2$ ) du bioxyde de carbone de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène sulfureux, des gaz inertes. Les gaz peuvent contenir en outre des impuretés solides (charbon, oxyde de fer provenant des conduites, poussière de catalyseur) ou liquides (huiles, eau etc...).

Ces substances agissent soit comme diluants en diminuant la productivité des installations et les pressions partielles des constituants utiles, soit comme des poisons, ce qui rend nécessaire une purification plus ou moins avancée suivant le cas. Parmi les impuretés énumérées, l'huile et les poussières sont relativement faciles à éliminer par les procédés mécaniques habituels (changement de vitesse, filtration); les vapeurs d'eau sont séparées de même par un refroidissement modéré. L'élimination des gaz indésirables est basée sur des processus plus compliqués, comme l'absorption, la chimisorption, l'adsorption, la diffusion, la transformation catalytique et le fractionnement. [3]

#### a- la désulfuration

Le soufre se présente surtout sous forme de  $H_2S$  dont l'élimination constitue l'étape principale de la désulfuration. Les combinaisons organiques du soufre sont le plus souvent éliminées dans les étapes de la conversion du CO et le lavage du  $CO_2$ .

Pour l'épuration on utilise des masses à hydroxyde de fer, ainsi que les procédés humides par lavage à la mono, di, tri-éthanolamine, à la potasse caustique et la solution alkaloïde.

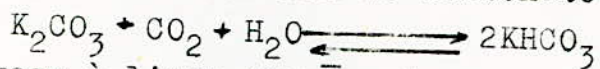
#### b- élimination du $CO_2$

Le  $CO_2$  est éliminé par:

- lavage à l'eau sous pression ( 21,5 volumes de  $CO_2$  à 25 bars et  $12^\circ C$  pour un volume d'eau )

- lavage à la monoéthanolamine (MEA) activée par l'arsenic ou par un catalyseur.

- lavage à la solution de carbonate de potassium



- lavage à l'eau ammoniacale

> - lavage à la soude: utilisé pour des purifications très fines

c- élimination du CO

- par conversion du CO en CO<sub>2</sub> par la vapeur d'eau



Cette conversion qui produit de l'hydrogène a fait l'objet de nombreuses recherches, surtout dans le choix du catalyseur.

On opère à basse température vue l'exothermicité du processus.

- par absorption dans la liqueur cuivreuse (acétate cuivreux ammoniacal, ou formiate cuivreux ammoniacal) ou dans le méthanol à froid (150-300 atm).

- par lavage à l'azote liquide.

Pour la purification du gaz de synthèse, on procède aussi par purification fine catalytique qui transforme les composants nuisibles en combinaisons inoffensives par réaction avec l'hydrogène.



Ce procédé n'est utilisé que pour des quantités faibles de CO, si non la consommation d'hydrogène serait très grande de même que la teneur en gaz inerte (méthanation) et en eau qui est un poison pour le catalyseur.

### 2-3 SYNTHESE DE L'AMMONIAC

La première question quise pose dans l'étude de la transformation chimique est de savoir si le système considéré est susceptible d'évolution. Généralement constitué dans le but de provoquer une réaction souhaitée, ce système peut voir sa transformation limitée par un état d'équilibre, une réaction incomplète entrainera la séparation et le recyclage des réactifs. Par ailleurs des processus concurrents et parasites peuvent intervenir pour diminuer la selectivité du procédé et altérer la pureté des produits.

Il importe donc que l'ingénieur dispose des données et méthodes qui lui permettent de répondre à la question classique : la réaction proposée est-elle possible? d'examiner l'éventualité de transformations parallèles et d'optimiser les conditions (température, pression, proportions des réactifs) qui se prêtent à son projet.

Notons dès maintenant que l'étude thermodynamique des équilibres chimiques ne peut à elle seule apporter une réponse complète à ces problèmes. On sait bien qu'il existe des systèmes dont l'évolution est en principe possible, mais qui resteront indéfiniment en un état métastable en l'absence de l'initiateur ou du catalyseur propre à provoquer leur transformation. (8)

#### 2-3I Thermodynamique et Cinétique

##### 2-3II thermodynamique:

L'ammoniac est produit <sup>partir de</sup> à ses éléments selon la réaction:



$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

Etudié dès 1901 par LE CHATELIER, cet équilibre est déplacé vers la droite, sens de formation de l'ammoniac par une augmentation de la pression et un abaissement de la température, conformément aux lois de déplacement de l'équilibre. La thermodynamique a indiqué dès le début aux chercheurs (sur la base des données calorimétriques) autant les voies permettant de résoudre le problème, que la possibilité de atteindre le but poursuivi: la fixation de l'azote de l'air. [3]

La grande quantité de chaleur dégagée par le processus de synthèse de l'ammoniac s'emploie aujourd'hui dans la majorité des cas pour réchauffer les gaz de synthèse pénétrant dans le réacteur.

Pour la réaction de synthèse directe ( $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftharpoons NH_3$ )  
la loi de HESS permet d'exprimer la chaleur dégagée

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{fp} - \sum \Delta H_{fr} \quad (1)$$

Dans les conditions standard, l'expression obtenue est la suivante

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{NH_3}^\circ - \left[ \frac{1}{2} \Delta H_{N_2}^\circ + \frac{3}{2} \Delta H_{H_2}^\circ \right] \quad (2)$$

Les valeurs de  $\Delta H$  peuvent être déterminées par plusieurs voies, dont les plus exactes sont celle mettant en jeu les capacités calorifiques ou les chaleurs isobares des constituants.

La loi de KIRCHHOFF donne la formule ci-dessous

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum C_p p_r - \sum C_p p_c \quad (3)$$

L'expression des capacités calorifique en fonction de la température absolue étant de la forme :

$C_p = a + bT + cT^2 + \dots$  l'équation (3) devient:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p = \Delta a + bT + \Delta c T^2 + \dots = (C_{NH_3} - \frac{1}{2} C_{N_2} - \frac{3}{2} C_{H_2}) + (b_{NH_3} - \frac{1}{2} b_{N_2} - \frac{3}{2} b_{H_2})T + (c_{NH_3} - \frac{1}{2} c_{N_2} - \frac{3}{2} c_{H_2})T^2 \quad (4)$$

Dans la littérature (tableau IV-3 page 141 MATASA) on trouve les valeurs suivantes pour les constantes a, b, c.

	a	b	c
NH <sub>3</sub>	8,04	7.10 <sup>-4</sup>	51.10 <sup>-7</sup>
N <sub>2</sub>	6,5	0,001	0
H <sub>2</sub>	6,5	0,0009	0

tableau II-I

En remplaçant les constantes par leurs valeurs, l'équation (4) devient

$$\frac{d\Delta H}{dT} = -4,96 - 11,5 \cdot 10^{-4} T + 51 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (5)$$

En intégrant (5) entre T' et T (en choisissant T' comme standard) on obtient:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^\circ - 4,96T - 5,75T^2 + 17 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (6)$$

L'équation (6) n'est valable qu'à la pression atmosphérique et en ne tenant pas compte de la chaleur de mélange des réactifs dont l'importance s'accroît avec la pression.

Pour le calcul de  $\Delta H$  à différentes pressions et températures l'équation suivante a été proposée [3]

$$\Delta H = (0,54526 + 840,609T^{-1} + 4,59734 \cdot 10^8 T^{-3})P - 5,34685T - 2,525 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,69167 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157,09 \quad (7)$$

où P est exprimé en atm et T en °K

Tableau II-2 page 348 manuel de l'azote

P atm	1	100	300	600	1000
$\Delta H$ cal/mol	11900	12430	13320	14560	16400

L'application de la thermodynamique aux réactions chimiques permet d'apprécier en principe leurs possibilités de réalisation grâce à la relation entre les valeurs thermodynamiques et la constante d'équilibre à pression constante de la réaction.

$$-\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (9)$$

où  $\Delta G^\circ$  est la variation du potentiel chimique isobare ou fonction de GIBBS,  $\Delta S^\circ$  la variation d'entropie. Comme  $K_p$  n'est que le rapport entre les constantes des vitesses de la réaction (synthèse et dissociation de  $\text{NH}_3$ ), on peut facilement établir la liaison entre la thermodynamique et la cinétique. Connaissant  $k_1$  et  $k_2$  correspondant aux deux réactions réversibles, on peut trouver la valeur de  $K_p$  et de là, à l'aide de l'équation (9) trouver la valeur de  $\Delta G^\circ$ .

L'équation de VANT'HOF permet de calculer  $K_p$  ( $\Delta H^\circ$  étant considérée comme constante lors de l'intégration)

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (10)$$

par intégration on a :

$$\frac{\ln K_p}{K_{p1}} = \frac{\Delta H^\circ (T - T_1)}{RT_1 T} \quad (11)$$

La valeur de  $\Delta G^\circ$  permet de prévoir le sens de la réaction.

Si  $\Delta G = 0$  alors d'après l'équation (9)  $K_p = 1$

$$\text{comme } K_p = \frac{k_1}{k_2} = 1 \implies k_1 = k_2$$

Le système est en équilibre.

Pour obtenir le produit ( $\text{NH}_3$ ) il faut que  $k_1$  soit supérieur à  $k_2$

$$\underline{\underline{K_p > 1 \text{ et } \Delta G^\circ < 0}}$$

Une équation empirique donnée par TEMKIN permet de calculer la constante d'équilibre.  $K = (0,75)^{-1,5} R 275 \sigma p k_2$

[3,12] où  $\sigma$  est la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) du catalyseur

$\rho$  la masse volumique du catalyseur

Comme le montre le diagramme (fig II-31) la réaction de formation de  $\text{NH}_3$  à partir de ses éléments est possible à basse température. Au fur et à mesure que la température s'élève, la réaction devient plus difficile à réaliser par contre les possibilités qu'une décomposition se produise augmentent beaucoup. On pourrait donc travailler dans des conditions optimales à de basses températures, mais la réaction étant activée thermiquement il faut travailler à une température plus élevée à laquelle la vitesse de réaction serait acceptable. Plus la température est élevée, l'effet de la pression se fait moins sentir, ce qui nous pousse à chercher un compromis, en travaillant à des pressions et températures modérées.

Les équations (8) et (9) permettent d'écrire l'expression suivante pour la valeur de  $K_p$ .

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

$$\text{ou } \ln K_p = \frac{S^\circ_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} S^\circ_{\text{H}_2}}{R} - \frac{H^\circ_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} H^\circ_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} H^\circ_{\text{H}_2}}{RT}$$

Comme les entropies et les enthalpies pour toutes les températures sont connues rarement, on utilise l'incrément de ces valeurs avec les température qui s'ajoute aux valeurs standards.

Une formule empirique proposée par LARSON et DODGE donne la relation entre  $K_p$  et  $T$ .

$$\log K_p = 2074,8T^{-1} - 2,4943 \log T - aT - 0,1836 \cdot 10^6 T^2 + I \quad (13)$$

où  $a$  et  $I$  sont des constantes à  $P$  donnée.

P atm	10	100	300	600	1000
$10^3 a$	0,0000	0,1256	0,1256	1,0856	2,6853
I	1,993	2,113	2,206	3,059	4,473

Tableau  
II-3

Pour le travail sous pression il est préférable d'utiliser les fugacités au lieu des pressions partielles pour exprimer la constante d'équilibre.

La relation entre  $K_f$  (constante d'équilibre) et la température est donnée par l'équation proposée par GILLESPIE et BEATIE.

$$\log K_f = -2,691122 \log T - 5,519265 \cdot 10^{-5} T + 1,848863 \cdot 10^{-7} T^2 + 2001,6T^{-1} + 2,6899$$

(14)

L'influence de la pression de travail sur la constante d'équilibre est due tant au fait que le mélange ne se comporte pas comme des gaz idéaux, qu'à la forte contraction de volume.

On traduit la dépendance de la constante d'équilibre par la relation suivante:

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{1/2} f_{H_2}^{3/2}} \quad (15)$$

la fugacité partielle étant liée à la pression partielle par un coefficient de fugacité  $\gamma$  et la pression partielle pouvant s'exprimer comme le produit de la pression totale et de la fraction molaire  $X_i$  du constituant  $i$  la relation (15) peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{N_2}^{1/2} \gamma_{H_2}^{3/2}} \times \frac{X'_{NH_3}}{X'_{N_2}^{1/2} X'_{H_2}^{3/2}} P^{\Delta n} \quad \text{à retenir} \quad (16)$$

$$\text{où } K_f = K_\gamma \cdot K_X P^{\Delta n} \quad (16')$$

Dans le cas de la synthèse de  $NH_3$   $K_X$  s'écrit:

$$K_X' = \frac{K_n}{(\sum n_i)^{-2}} = \frac{n_3/n_0}{(n_{N_2})^{1/2} \times (n_{H_2})^{3/2}} \quad (17)$$

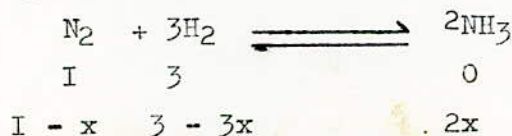
où  $n_1, n_2, n_3$  sont respectivement le nombre de moles de  $N_2, H_2$  et  $NH_3$  et  $n_i$  représente les gaz initiaux et  $\Delta n = -2$  ( $2 - 1 - 3 = -2$ ) l'équation (16') devient :

$$K_f = K_\gamma K_n \left( \frac{P}{n_0 + n_{in}} \right)^2 \quad (18)$$

$$\text{d'où } K_n = \frac{K_f}{K_\gamma} \left( \frac{P}{n_0 + n_{in}} \right)^2 \quad (19)$$

Cette dernière relation montre qu'un accroissement de la pression a un effet positif dans la synthèse de  $NH_3$  par contre si le nombre de moles d'inertes augmente la formation de  $NH_3$  est entravée.

En exprimant le nombre de moles de chaque composant en fonction de la quantité de  $NH_3$  formé et en considérant qu'au début il y a un mélange dans un rapport d'une mole d'azote pour trois moles d'hydrogène et qu'à la fin une partie du mélange a réagi pour donner 2 moles de  $NH_3$  nous pouvons écrire :



Le nombre total de moles est:

$$2x + (1 - x) + (3 - 3x) = 4 - 2x$$

d'où les fractions molaires sont



$$X'_{\text{NH}_3} = \frac{2x}{4 - 2x} ; X'_{\text{N}_2} = \frac{1 - x}{4 - 2x} ; X'_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3x}{4 - 2x}$$

En posant  $\frac{x}{2 - x} = y$ , les expressions ci-dessus peuvent se mettre sous la forme suivante:

$$X'_{\text{NH}_3} = y ; X'_{\text{N}_2} = 1/4 (1 - y) ; X'_{\text{H}_2} = 3/4 (1 - y) \quad (20)$$

$$\text{soit } X'_{\text{N}_2} = 1/4 (1 - X'_{\text{NH}_3}) ; X'_{\text{H}_2} = 3/4 (1 - X'_{\text{NH}_3})$$

A l'aide des expressions (20) l'équation (16) s'écrit

$$K_f = K_r \frac{X'_{\text{NH}_3}}{\left[\frac{1}{4}(1 - X'_{\text{NH}_3})\right]^{1/2} \left[\frac{3}{4}(1 - X'_{\text{NH}_3})\right]^{3/2}} p^{\Delta n} \quad (21)$$

$$\text{soit } K_f = K \frac{X'_{\text{NH}_3} \cdot 16}{27^{1/2} \cdot (1 - X'_{\text{NH}_3})^2} \bar{P}^2 \quad (21')$$

$$K_f = \frac{16K_r}{27^{1/2} P^2} \cdot \frac{X'_{\text{NH}_3}}{(1 - X'_{\text{NH}_3})^2} = K \frac{X'_{\text{NH}_3}}{(1 - X'_{\text{NH}_3})^2} \quad (21'')$$

Cette relation nous donne une dépendance directe entre la pression, la  $t^\circ$  et la fraction molaire de  $\text{NH}_3$ . La figure II-32 illustre la variation du % de  $\text{NH}_3$  dans les gaz en fonction de la température à P cste. Le rapport  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a une influence notable sur la teneur en  $\text{NH}_3$  à l'équilibre. Plus le rapport augmente (au delà de la valeur 3/1) la teneur en  $\text{NH}_3$  baisse et il semble que le maximum de la conversion est atteint non pas pour 3/1 mais pour un rapport de 2,68/1 à 2,9/1.

### 2-312 Cinétique de la synthèse de l'ammoniac

Connaitre les données cinétiques d'un processus est d'une grande importance, car cela permet d'élaborer directement le projet des réacteurs (sans avoir besoin d'essais successifs en phase pilote pour les différentes variantes étudiées), de prévoir l'effet que produira la modification des différents paramètres et de choisir le domaine optimum de fonctionnement.

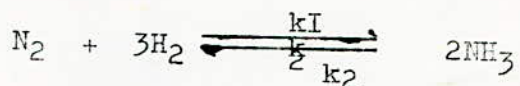
L'étude cinétique du processus de synthèse de l'ammoniac a été rendue difficile par l'existence de plusieurs paramètres dont l'influence est encore très difficile à apprécier. Bien que la réaction soit très simple d'apparence, les données existantes ne peuvent pas satisfaire convenablement les exigences.

Les difficultés rencontrées dans l'étude de ce processus résident en premier lieu dans le fait qu'il découle en phase hétérogène, le cata-

lyseur ayant un effet multiple.

Certains problèmes clés tels que l'existence d'une dissociation de la molécule d'azote en atomes, l'étendue de l'influence de l'influence de la diffusion sur le processus, l'étape de vitesse déterminante du processus (adsorption physique, chimisorption de l'azote, ou désorption de la molécule d'ammoniac), le domaine dans lequel évolue le processus industriel.

On connaît aujourd'hui plusieurs équations de la vitesse de réaction. Certaines déduites mathématiquement sur la base de considérations théoriques, d'autres empiriques. Pour l'étude cinétique de la synthèse de l'ammoniac, il faut tenir compte de deux réactions dues à la réversibilité du processus chacune de ces réactions ayant sa propre équation de vitesse.



la vitesse de réaction s'exprime sous la forme d'une différence entre la vitesse de formation et de dissociation de  $\text{NH}_3$   $r = r_1 - r_2$

L'équation proposée par TEMKIN et PYZHEV est la suivante:

$$r = k_1 P_{\text{N}_2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left( \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha} \quad (22)$$

Suivant l'hypothèse de TEMKIN, auteur de l'équation de vitesse la plus vraisemblable connue aujourd'hui pour la synthèse de  $\text{NH}_3$ ,  $r_1$  doit refléter l'effet de l'adsorption physico-chimique que subit la molécule de  $\text{N}_2$  à la surface du catalyseur, et  $r_2$  ne dépend pas de la pression partielle des réactifs (réaction d'ordre 0), mais est influencée par la désorption de la molécule de  $\text{NH}_3$ .

En désignant par A et D les facteurs tenant compte de l'adsorption et respectivement de la désorption, l'équation de la vitesse sous la forme la plus générale s'écrit:

$$r = r_1 - r_2 = k_1 A P_{\text{N}_2} - k_2 D \quad (23)$$

Pour la détermination de A et D l'équation proposée par LANGMUIR est l'une des plus connues.

En considérant les conditions isothermes, il établit les formules suivantes  $r_1$  et  $r_2$

$$r_1 = k_a (1 - \theta) P \quad (24)$$

$$r_2 = k_d \theta \quad (25)$$

où  $\theta$  est la fraction de surface occupée ( $\theta = \frac{s}{S}$ ) l'adsorption est proportionnelle à la fraction non recouverte  $1 - \theta$  et à la pression,

tandis que la désorption est proportionnelle à la surface occupée. A l'équilibre la vitesse est nulle, ce qui permet de calculer  $\theta$ .

$$r = r_1 - r_2 = 0 \quad \text{====} \quad k_a(I - \theta) = k_d\theta$$

$$\text{====} \rightarrow \theta(k_d + k_aP) = k_a\theta$$

$$\text{d'où } \theta = \frac{k_aP}{k_d + k_aP} \quad (26)$$

$$\theta = \frac{bP}{I + bP} \quad (26')$$

$$\text{où } b = k_a/k_d$$

L'équation de FREUNDLICH, empirique au début, et démontrée par la suite comme un cas particulier de celle de LANGMUIR permet de calculer  $\theta$ :

$$\theta = k P^n \quad (27)$$

$$\text{où } 0 < n < 0,3,$$

Les équations de VAN'T HOFF et d'ARRHENIUS, exprimant les constantes de vitesse en fonction de la température et de l'énergie d'activation permettent d'écrire l'équation de la vitesse sous forme suivante:

$$r = k_a(I - \theta)P - k_d\theta = k_1 P(I - \theta)\exp(-E_1/RT) - k_2\theta\exp(-E_2/RT) \quad (28)$$

TEMKIN et PYZHEV ont introduit la pression partielle de l'azote adsorbée  $P_{N_2}$  au lieu de  $P$  et à partir des relations liant l'énergie d'activation à la fraction couverte  $\theta$ , ont proposé l'équation (22) dans laquelle  $\alpha$  est une constante fonction de la nature du catalyseur, de la pression et de la température (on trouve généralement pour  $\alpha$  la valeur 0,5). Ces équations sont simplifiées et ne tiennent pas compte de la diffusion à travers le catalyseur qui réduit appréciablement la vitesse.

## 2-32 CATALYSEURS:MECANISME DE LA CATALYSE

### 2-32I catalyseurs

La nécessité d'accroître la vitesse de la réaction à basse température par l'emploi d'agents promoteurs a fait l'objet de nombreux travaux (GUICHARD, LARSON etc...). Plusieurs catalyseurs ont été utilisés suivant la température, la pression et la pureté des gaz de synthèse. Le fer utilisé primitivement a été remplacé par un catalyseur formé de fer et de molybdène, obtenu en calcinant un mélange de nitrate de fer et molybdate d'ammonium puis en réduisant la masse obtenue. Un catalyseur très actif est réalisé avec un fer très poreux mélangé à 5% d'alumine. [6]

La plus part des catalyseurs sont à base de fer, additionné d'oxydes de type différent (promoteurs du catalyseur).

- amphotères, acides:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  etc..., jouent un rôle important dans la structure du catalyseur.

- oxydes alcalins et alcalino-terreux ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  etc...) augmentent la surface du catalyseur.

Il est à remarquer que les promoteurs de la synthèse sont aussi ceux de la décomposition plus rapide des nitrures de fer par la vapeur d'eau ou l'hydrogène. [5]

Les catalyseurs employés dans la synthèse de  $NH_3$  sont sensibles à la présence dans le gaz de synthèse d'impuretés qui diminuent considérablement le rendement. En particulier le soufre a une action inhibitrice très marquée à la concentration 0,00001 ( 0,001% ).

On distingue deux grands groupes d'inhibiteurs:

- les uns qui provoquent une désactivation passagère: toutes les combinaisons contenant l'oxygène:  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ .

- les autres qui causent des dommages définitifs: dérivés du soufre qui peuvent venir du gaz brut ou de l'huile de graissage des compresseurs, aussi les combinaisons du phosphore et de l'arsenic.

L'inhibiteur le plus nuisible dans les conditions de température et de pression ( 500°C 300 atm ) est l'oxyde de

carbone, non seulement il forme du fer carbonyle avec le catalyseur mais aussi il attaque les parois des appareils de catalyse .

### 2-322 préparation du catalyseur

La préparation des catalyseurs comporte deux phases principales:

- l'obtention de la masse catalytique brute
- l'activation de celle-ci par réduction.

La masse catalytique brute peut être obtenue par oxydation du fer fondu pur dans un courant d'oxygène, à partir d'une magnétite naturelle exempte de soufre ou à partir de cyanures complexes de fer.

Dans tous les cas on ajoute des promoteurs de façon à former un mélange très intime.

La phase d'activation est une réduction des oxydes de fer en fer qui doit être protégé à l'aide de promoteurs de l'action négative des poisons, de l'élévation de la température.

Comme agent de réduction on utilise d'habitude de l'hydrogène ou du gaz de synthèse aussi pur que possible. Les conditions de réduction dépendent de chaque type de catalyseur dont la surface spécifique et la structure tiennent une place importante dans l'efficacité du catalyseur.

Pendant la réduction il se forme en même temps que des cristallites de fer  $\alpha$  ( de constante de réseau  $2,86 \text{ \AA}$  ), de la vapeur d'eau qui se dégage et est entraînée dans le courant gazeux. Comme l'eau est un poison pour le catalyseur il va falloir l'éliminer, ce qui est facilité par une augmentation de la vitesse de volume des gaz de synthèse.

### 2-323 mécanisme de la catalyse

On n'a cherché des explications purement physiques de la catalyse de l'ammoniac, dans lesquelles on fait intervenir les relations capables d'exister entre l'activité du catalyseur et la chaleur d'absorption des gaz, ces propriétés thermoioniques ou le potentiel critique des gaz absorbés. [3]

Mais on peut remarquer que la nature du catalyseur subit des modifications chimiques au cours de son fonctionnement.

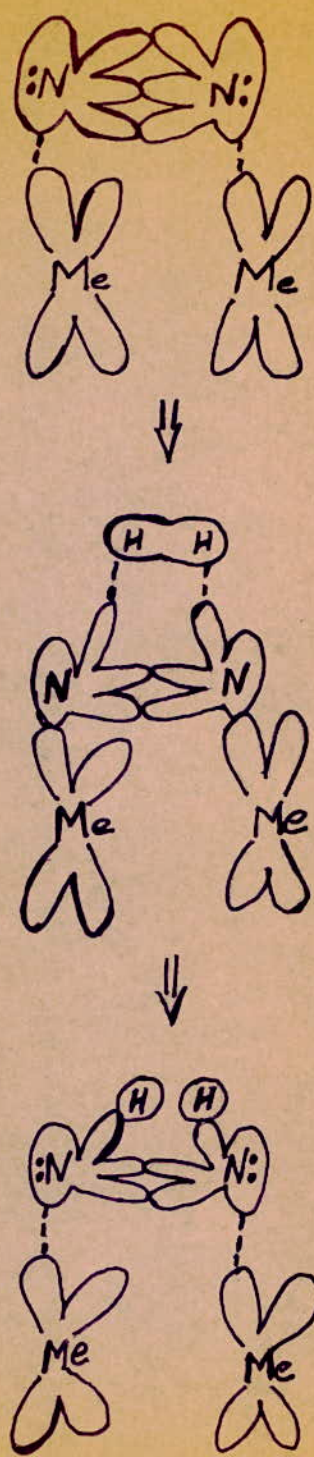


Fig II. 3.3

Formation et rupture des liaisons dans la  
synthèse de l'ammoniac

- une théorie basée sur la formation et l'hydrogénation alternées des nitrures semble être l'essentiel du mécanisme de la catalyse pour certains auteurs. PERMAN remarqua que les catalyseurs les moins actifs sont ceux qui se combinent facilement à l'azote pour donner des nitrures stables.

L'eau décompose les nitrures en donnant de l'oxyde et de l'ammoniac, et elle joue le rôle de poison vis à vis du catalyseur dès que sa pression partielle atteint 0,08% .

- pour d'autres auteurs la propriété indispensable d'un catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac est de pouvoir fixer d'abord la molécule d'azote inerte. Cette phase est d'ailleurs considérée pour ces auteurs comme la phase la plus lente et par conséquent celle qui détermine la vitesse de tout le processus.

L'azote se comporte en donneur d'électrons de la couche 2S qui entre dans les orbitales d vacantes du métal, il se produit la chimisorption de la molécule d'azote, qui sur la surface du métal serait ainsi liée à celui-ci par une covalence.

Dans ses grandes lignes le processus de catalyse peut se schématiser comme l'indique la fig II-33

- adsorption de la molécule d'azote par le métal
- rupture d'une liaison de la triple liaison  $N \equiv N$
- fixation de la molécule d'hydrogène
- désorption du complexe hydrogène, diimide ou hydrazine (qui donne par hydrogénation l'ammoniac par des réactions en chaîne).

Toutes ces théories donnent une explication plus ou moins complète du mécanisme de la catalyse. Mais jusqu'à présent on ne sait pas si la molécule d'azote forme avant de se détacher du catalyseur un complexe activé, et si l'hydrogène agit sous forme adsorbée ou à l'état gazeux, ou bien si les molécules ou les complexes sont fixés sur la surface du catalyseur ou se déplacent librement sur celle-ci.

### 2.33 PROPRIETES DE L'AMMONIAC

L'ammoniac est un gaz incolore, doué d'une odeur piquante, il excite le larmolement et provoque la suffocation à faible dose .

- masse molaire 17,03g
- densité à 0°C et 1atm 0,77g/l
- densité sous forme liquide 0,6386 à 0°C et 0,607g/l à 20°C
- paramètres critiques :  $t_c = 132,4^\circ\text{C}$  ;  $P_c = 111,5\text{atm}$   
 $D_c = 0,235\text{g/cm}^3$
- température de fusion  $-77,7^\circ\text{C}$
- température d'ébullition  $-33,35^\circ\text{C}$
- chaleur de vaporisation :  
 $I = 32,938(133 - t)^{1/2} - 0,589(133 - t) \text{ cal/g}$
- chaleurs spécifiques :  
 $C_{p\text{gaz}} = 8,04 + 7 \cdot 10^{-4}T + 51 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ cal/g}^\circ\text{K}$   
 $C_{p\text{liq}} = 0,7498 - 1,36 \cdot 10^{-4}t + 4,0263(1-t)^{-1/2} \text{ cal/g, }^\circ\text{C}$
- enthalpie de formation standard  $\Delta H = -11,04\text{kcal/mole}$
- entropie standard  $S^\circ = 46,03 \text{ kcal/}^\circ\text{C mole}$
- température d'inflammation 917 - 1000 °C selon la composition

du mélange :  $\text{NH}_3$  - air 23 - 57% volumique.

- limite d'explosion selon espace et source d'allumage:  
pour le mélange  $\text{NH}_3$  -  $\text{O}_2$  13,5 - 82% volumique à 1atm à la température ambiante.  
pour le mélange  $\text{NH}_3$  - air 15,5 - 28% 1atm température ambiante et 14,5 - 29,5% à 1atm et 100°C.

#### Propriétés physiologiques

En mélange à l'air

- Dose létale après une demi-heure à une heure 1,5 - 2,7g/m<sup>3</sup>.
- Intoxication dangereuse après 1/2heure à 1 heure 1,5 - 2,5 g/m<sup>3</sup>
- Dose supportable sans suite: 0,18 g/m<sup>3</sup>
- limite de toxicité : 100 ml/Nm<sup>3</sup>air.



Solubilité de  $\text{NH}_3$  dans l'eau

tableau II-4

t°C	10	20	30	40	50
% poids de $\text{NH}_3$ à 1atm	40,0	34,2	28,5	23,7	18,5

Chaleur de dissolution de  $\text{NH}_3$  dans l'eau

tableau II-5

n moles de $\text{H}_2\text{O}$	I	2,33	4	9	19	49	99
t°C	20°C	6,54	7,85	8,04	8,24	8,28	8,34
	40°C	5,86	7,64	7,86	8,03	8,09	8,12

Tension de vapeur de  $\text{NH}_3$  liquide en atm

tableau II-6

température °C	-33,35	0	15	35
tension de vapeur	1,00	4,2380	7,1875	13,321

Solubilité des gaz dans  $\text{NH}_3$ liq en  $\text{Nm}^3/1000\text{kg}$ 

tableau II-7

gaz t°C	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	Ar
0°C	14,70	18,96	60,0	25,0
25°C	33,95	32,92	103,00	43,10

x

x

2-34 DERIVES DE NH<sub>3</sub>

Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau aux basses températures, ceci fournit une liqueur vendue sous le nom d'ammoniaque ou alcali volatil de densité 0,92 pour 20,7% NH<sub>3</sub> ( 20 - 22° BAUME ). [1]

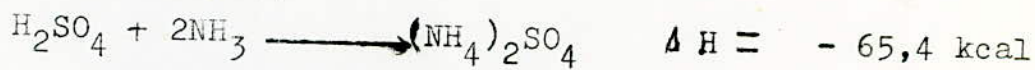
L'ammoniac trouve de nombreux débouchés aussi bien dans le domaine minéral qu'organique.

Si l'on examine les statistiques relatives aux utilisations de NH<sub>3</sub> dans les pays où l'industrie chimique est avancée, on constate qu'à peu près les 3/4 de la quantité globale de NH<sub>3</sub> sont absorbées par la fabrication des engrais et de l'acide nitrique.

La valorisation de l'ammoniac n'étant pas le but de notre travail on se limitera à citer quelques sels ammoniacaux et leur importance en tant qu'engrais.

a- le sulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

C'était le plus important des sels ammoniacaux utilisés comme engrais. Il est préparé en neutralisant l'acide sulfurique par l'ammoniac.

b- le nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Il présente l'avantage comme engrais de fournir à la fois de l'azote nitrique et de l'azote ammoniacal, mais offre le grave inconvénient d'être hygroscopique, aussi est-il employé en mélange avec d'autres produits fertilisants.

c- le chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl

Préparé par neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'ammoniac ou par double décomposition entre le sulfate d'ammonium et le chlorure de sodium.



Un mélange de chlorure d'ammonium et de chlorure de potassium donne un engrais mixte dénommé POTAZOTE .

d- le phosphate d'ammonium PO<sub>4</sub>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

On l'utilise comme engrais azoté et phosphoré. Un mélange avec le sulfate d'ammonium (LEUNAPHOS) ou avec le nitrate

non

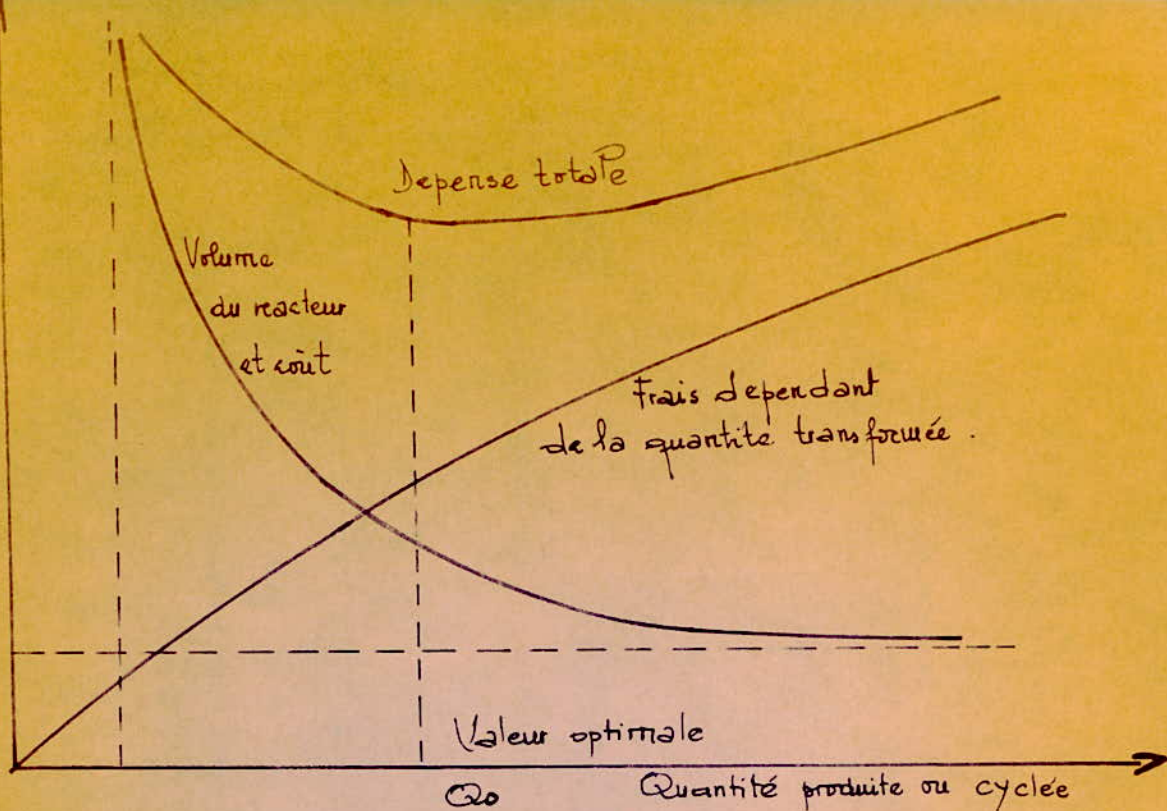


fig II-5.3

Les frais en fonction de la quantité transformée.  
(WINNACKER - T.1 P 423)

non

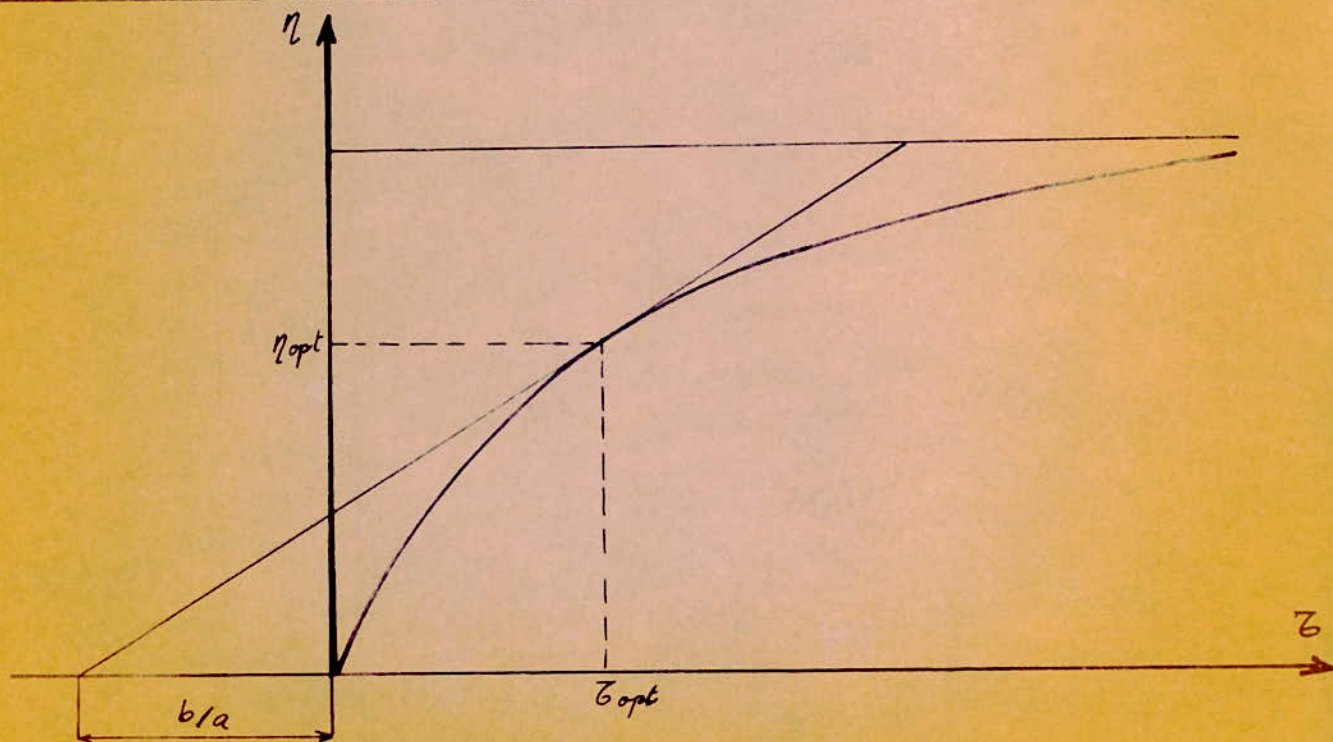


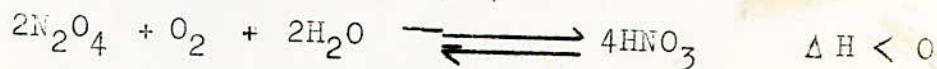
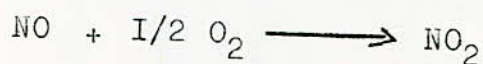
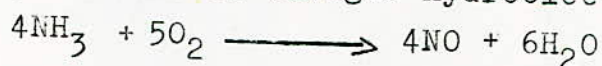
fig II 5.4. Recherche de la transformation optimale.

(WINNACKER T.1 P. 424.)

d'ammonium et le chlorure d'ammonium ( NITROPHOSKA ) donne un engrais complet.

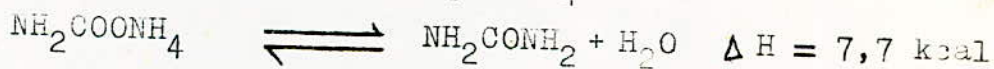
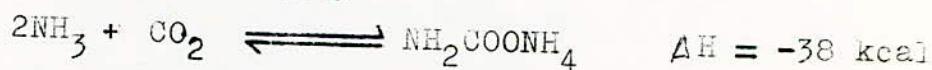
e- l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$

La synthèse directe de l'acide nitrique à partir des éléments de l'air nécessite une grosse dépense d'énergie électrique. Le procédé d'obtention de l'acide nitrique basé sur l'oxydation de l'ammoniac s'est développé rapidement surtout dans les pays riches en énergie hydroélectrique.



L'acide nitrique est l'un des acides minéraux qui offrent le plus grand nombre de débouchés: nitrates (engrais), matières colorantes, explosifs (acide picrique, tolite etc...).

f- l'urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



L'urée contient environ 46,6% d'azote, il est utilisé comme engrais azoté solide, liquide après addition de 25% d'ammoniac ou d'hydroxyde d'ammonium.

L'urée est le point de départ pour la fabrication de matières plastiques, de colle etc...

Depuis ces dernières années il est utilisé comme aliment des ruminants, en raison de sa contribution à la structure des albumines.

Dans son industrie organique, on retrouve l'ammoniac dans la synthèse des amines ( $\text{RNH}_x$ ) amides ( $-\text{CONH}_2$ ) etc...

### III PROCEDES INDUSTRIELS DE LA SYNTHESE DE L'AMMONIAC

#### 3-I REALISATIONS INDUSTRIELLES

##### 3-II introduction

Comme il a été souligné plus haut la pression, la température, et le catalyseur jouent un rôle capital dans la synthèse de l'ammoniac. Suivant leurs valeurs surtout celles de la pression, et la nature du catalyseur, trois grands groupes de procédés sont actuellement en application dans l'industrie de l'ammoniac.

- Procédé des basses pressions (100 à 125 atm )

- Procédé des moyennes pressions (250 à 300 atm ) :

HABER-BOSCH , FAUSER-MONTECATINI.

- Procédé des hautes pressions (600 à 1000 atm ) :

G. CLAUDE , CASALE.

Mais cette classification n'est pas très rigoureuse, car certains procédés modernes mettent en oeuvre des pressions de travail intermédiaires (150 à 200 atm ou 400 à 600 atm) ou des pressions inférieures (80 à 90 atm: Procédé MONTCENIS).

Dans le cadre d'un même intervalle de pression les schémas diffèrent selon le type et l'emplacement des réacteurs, selon le point de contact du gaz frais avec le gaz recyclé, selon les moyens de recyclage employés et le système de séparation de l'ammoniac.

Dans notre étude nous nous intéressons au procédé des moyennes pressions, dont le premier en date est celui de HABER-BOSCH monté initialement à l'usine d'OPPAU de la Badische Anilin und Fabrik (B.A.S.F.).

La pression de travail utilisée est de 300 atm et la température 500°C, avec réacteur à caisse de catalyse en échangeur de chaleur.

##### 3-I2 schéma de l'installation

Une installation industrielle comprend en général 3 grandes parties:

- Production des gaz de synthèse

- Purification de ces gaz

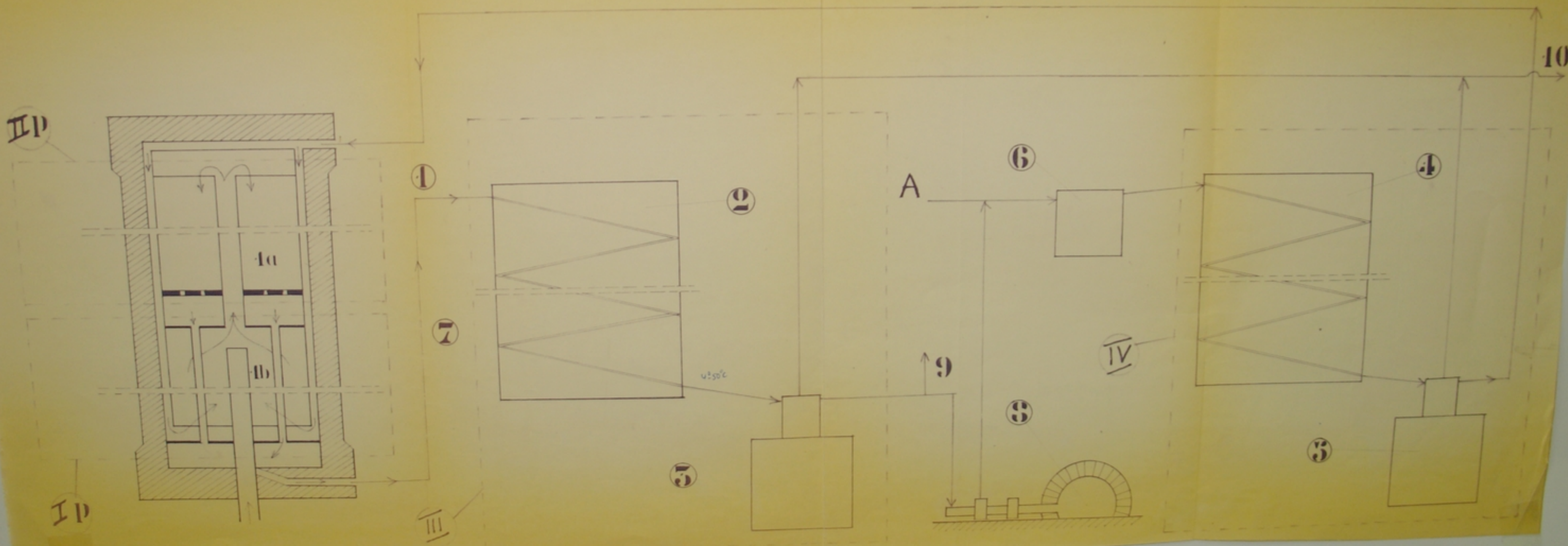
- Synthèse de l'ammoniac

Notre calcul de bilans ne portant que sur la dernière partie

P200379  
avant p. 23

# SCHEMA d'une INSTALLATION pour la SYNTHESE de l'AMMONIAC

fig II - 4 - 1



(les gaz purifiés étant prêts pour la synthèse), un schéma type de l'installation de synthèse avec deux phases de séparation (condensation à l'eau et à l'ammoniac) est donné par la fig II-4I .

Il comprend:

- Un réacteur ou tube de synthèse (I) dans lequel se réalise la conversion de l'azote et de l'hydrogène en ammoniac.
- Un réfrigérant à l'eau première condensation (2)
- Un réfrigérant à l'ammoniac deuxième condensation (4)
- deux séparateurs (3)(5)
- Un filtre pour la purification du mélange gazeux après l'apport de gaz frais. Ce filtre peut avoir une longueur de 3m pour un diamètre de 1,5 m (6)

Une pompe de circulation qui couvre les pertes de pression hydrodynamiques produites le long du circuit ainsi que celles dues à la formation et à la séparation de l'ammoniac (8).

La partie la plus importante est le tube de synthèse, sa conception et son fonctionnement font l'objet d'une étude plus détaillée.

Les deux réfrigérants (colonne de refroidissement) peuvent atteindre des hauteurs allant de 10 à 12 m de haut.

### 3-13 le circuit gazeux (ou circulation des gaz)

Les études théoriques de LE CHATELIER furent reprises par HABER et divers collaborateurs qui imaginèrent de faire circuler le gaz en circuit fermé en récupérant au fur et à mesure l'ammoniac après chaque passage sur le catalyseur, ce qui permet de se rapprocher du rendement théorique .

Sur les données de HABER, la B.A.S.F. entreprit avec les ingénieurs BOSCH et MITTASCH la réalisation industrielle de la synthèse l'ammoniac.

Le passage unique d'une quantité déterminée de gaz de synthèse à travers l'espace de catalyse ne permet de transformer qu'une fraction de l'hydrogène et de l'azote en ammoniac. Il est donc nécessaire de ramener le gaz non transformé après séparation de l'ammoniac formé dans la tour de synthèse, en d'autres termes d'instituer un recyclage. Ce recyclage est actuellement *général pour tous les procédés utilisés [2]*

Le gaz à la sortie du tube de synthèse (1) est sous pression de 300 atm à la température 180 - 200°C, il est ensuite refroidi dans un réfrigérant à eau (2) et sa température décroît à 40 - 50°C.

Dans ces conditions de température et de pression, une partie de l'ammoniac se liquéfie, et le passage du mélange liquide-gaz dans un premier séparateur (3) permet de séparer l'ammoniac liquide du gaz. Le mélange gazeux est ensuite admis dans une pompe de circulation pour réajuster sa pression à 300 atm. Après ce réajustement de la pression du gaz en circulation il y a croisement de ce dernier avec le gaz de synthèse frais, et l'ensemble passe à travers un filtre (6) avant d'atteindre un réfrigérant à basse température à l'ammoniac (4). Dans ce réfrigérant où la température est de 0°C et la pression 300 atm la presque totalité de l'ammoniac est liquéfié et retenu dans un deuxième séparateur (5).

Le gaz riche en azote et hydrogène est ensuite admis dans le tube de synthèse et le cycle reprend de nouveau. La quantité de gaz frais étant très importante (25%) l'alimentation se fait à l'aide de turbo-compresseurs à plusieurs étages. Le gaz frais est introduit avant la deuxième séparation, ceci pour remplacer d'une part la partie retenue par la première séparation, et d'autre part pour que les traces de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  qui y sont comprises de même que l'huile provenant du compresseur, soient retenues par l'ammoniac liquéfié dans le réfrigérant basse température. La majeure partie de l'huile est retenue par le filtre. Ces poisons sont ainsi tenus loin du catalyseur. Pour éviter l'échauffement dû à la compression, on assure un refroidissement du compresseur par un système de réfrigération à eau incorporé.

### 3-I4 séparation de l'ammoniac

\* La séparation de l'ammoniac du gaz non transformé se fait actuellement par condensation. Comme le montre le tableau II-6 la tension de vapeur de l'ammoniac pur est encore considérable pour les températures qui peuvent être obtenues par réfrigération à l'eau.

Pour des calculs plus précis il faut tenir compte de la dif-



férence entre la pression partielle de  $\text{NH}_3$  et la tension de vapeur de  $\text{NH}_3$  pur.

La concentration de la vapeur de l'ammoniac dans le gaz au-dessus de l'ammoniac liquide dépend de la pression totale et de la température.

Plus la pression totale de l'installation est élevée, plus faible est à conditions de réfrigération identique la teneur en ammoniac vapeur après réfrigération. Ce n'est qu'au dessus d'environ 350 atm qu'il est économiquement possible d'arriver à une condensation suffisante avec l'eau.

Comme nous travaillons à 300 atm la deuxième réfrigération à l'ammoniac s'avère une nécessité.

La quantité de l'ammoniac dans le gaz de synthèse après la deuxième réfrigération est fonction de la température de réfrigération. Une valeur optimale de l'ordre de 3% est requise, car au-dessous de cette valeur les dépenses énergétiques pour la réfrigération sont assez élevées.

Selon les usages l'ammoniac vaporisé dans les séparateurs va aux ateliers d'acide nitrique et d'engrais ou stocké sous forme liquide (10).

### 3-15 influence des gaz inertes

Presque tous les gaz de synthèse contiennent des constituants inertes, tel que l'argon et le méthane en quantités plus ou moins grandes suivant leurs origines

Au cours du processus (synthèse, séparation, recyclage) la teneur de ces gaz inertes augmente, et ils diminuent d'autant la pression partielle des éléments actifs ainsi que le rendement espace-temps des courbes de catalyse. Comme le montre le tableau II-7 ces gaz inertes sont relativement solubles dans l'ammoniac liquide. Quand la teneur du gaz frais en gaz inertes n'est pas trop élevée il s'établit dans le circuit un niveau de gaz inertes auquel les quantités amenées sont éliminées dissoutes dans l'ammoniac liquide. En pratique il y a toujours de petites quantités de gaz qui s'échappent par le manque d'étanchéité de l'appareil, aux presse-étoupes aux appareils d'analyse, si bien que le niveau de gaz inertes est également limité. Si la solubilité dans l'ammoniac liquide et la détente involontaire ne suffisent pas à maintenir le niveau de gaz iner-

tes à une valeur acceptable, on laisse s'échapper un peu de gaz du cycle (purge (9) ) avant l'introduction du gaz frais. Cette purge diminue naturellement le rendement en ammoniac augmente la quantité du gaz frais nécessaire. Du fait de l'élévation de la température et l'abaissement de la pression de l'ammoniac liquide ( (3) (5) ), il se produit une désorption des gaz retenus lors de la séparation. Le recyclage de ces gaz désorbés est fonction de la pureté des gaz de synthèse, car plus la teneur en méthane et en argon est élevée, les gaz désorbés sont utilisés comme gaz de chauffage, de même que le gaz de purge.

Procédés Paramètres	HABER- BOSCH MITTASCH	FAUSER- MONTECATINI	N.E.C.	CASALE	CLAUDE
Pression atm	300-325	280-300	300-350	500-900	1000
tempé- re °C	530-560	520-550	500-520	500	495 600
Vitesse de volume h <sup>-1</sup>	8000 à 10000	7000-9000	10000	20000	I 44000 II 30000
Durée de vie du ca- talyseur	I à 2ans	I à 2 ans	qq an- nées	1000à 1500 h	2000 à 2500 h
NH <sub>3</sub> à la sortie du tube %	13-15	12-14	14-18	18-20	28-30
Schéma	R IT 2S	R IT 2S	R IT 2S	R IT IS	R IT en serie
Moyen de recyclage	Pompe	Pompe	Pompe	Ejecteur à jet	Pompe
Producti- vité <sub>t/m<sup>3</sup>h</sub>	I	I	0,9-1,2	3,6	4,5-6,5

Tableau II-9

Caractéristiques principales de certains procédés industriels de fabrication de l'ammoniac (MATASA p 183)

R. IT. 2S ===== recyclage avec 1 tube et 2 phases de séparation.

### 3-16 TAUX DE TRANSFORMATION :

Le taux de transformation  $\eta$  dans le réacteur est défini comme étant la fraction d'hydrogène qui est transformée en un passage unique. Dans l'industrie on désigne... souvent comme taux de transformation la capacité spécifique  $G_s$ .

La capacité spécifique est la quantité de  $NH_3$  ( $Nm^3$ ) qui est formée par  $m^3$  de mélange réactionnel traversant le réacteur: de cette définition on n'admet la formule suivante pour  $G_s$

$$G_s = \frac{2}{3} X'_{H_2e} \cdot \eta \quad (I)$$

ou  $X'_{H_2e}$  est la fraction molaire d'hydrogène dans le mélange initial (à l'entrée du réacteur).

$G_s$  peut être écrite encore sous la forme suivante:

$$G_s = \frac{X'_{NH_3s} - X'_{NH_3e}}{1 + X'_{NH_3s}} \quad (2)$$

Par des analyses du mélange initial et du mélange final on détermine  $G_s$ .

Entre la capacité spécifique  $G_s$ , la quantité de gaz mise en circulation  $V_I$  et la productivité journalière  $G$  on a la relation suivante:

$$G(\text{tNH}_3/\text{jour}) = \frac{G_s(\%) \cdot V_I(\text{Nm}^3/\text{h})}{5,41 \times 1000} \quad (3)$$

Le taux de transformation et la capacité spécifique sont influencés par les facteurs suivants:

- activité du réacteur
- pureté de <sup>des gaz</sup> synthèse
- courbe de température
- pression d'exploitation
- composition du mélange réactionnel initial
- temps de séjour.

Un court temps de séjour signifie que le réacteur est relativement petit, le taux de transformation bas, la quantité en circulation grande, les tuyauteries correspondantes grandes,



### 3-2 LE REACTEUR: Conception et fonctionnement

La partie la plus importante et souvent caractéristique d'une installation de synthèse est constituée par le réacteur appelé souvent aussi tube de synthèse ou convertisseur.

#### 3-21 conception:

La réalisation des tubes de synthèse a soulevé les plus grosses difficultés techniques. Les tubes modernes sont construits de telle sorte qu'ils réalisent un régime thermique à peu près constant, ce qui conduit à un accroissement sensible de la productivité, de la vie du catalyseur et des intervalles entre les réparations.

Dans les conditions de la réaction (300 atm 500°C) l'hydrogène diffuse au travers de l'acier en le décarburant avec formation d'hydrocarbures et en le rendant fragile. Il en résulte au début de la mise en application du procédé de très dangereuses explosions. Cette difficulté a été vaincue par une construction spéciale des tubes à catalyse. [6]

Ce sont d'énormes tubes d'acier hauts de 14m d'un diamètre extérieur de 1,15m et d'une épaisseur de 175mm.

En général, le tube est formé d'un corps extérieur appelé tube de force et d'un corps intérieur.

La construction du corps intérieur doit assurer le maintien d'un régime optimum de température dans la zone de réaction et l'utilisation au maximum de la chaleur résultant du processus.

À quelques exceptions près le corps intérieur des tubes de synthèse de l'ammoniac est divisé en deux:

- l'échangeur de chaleur placé à la partie inférieure, permettant ainsi le réchauffage du mélange ( $3H_2 + N_2$ ) entrant en réaction aux dépens des gaz ayant passés sur le catalyseur qui se trouve ainsi refroidis.

- La zone de réaction dans laquelle se trouve le catalyseur situé à la partie supérieure du tube.

Les différentes parties constituant le corps intérieur sont montées de telle sorte que <sup>les</sup> opérations de montage et de démon-

tage puissent être facilement exécutées.

L'échangeur de chaleur ~~int~~érieur est tubulaire et ne diffère d'habitude d'un tube à l'autre qu'éventuellement par le mode de fixation des tuyaux dans la plaque de distribution. [3]

La zone de réaction peut avoir la forme d'une caisse dans laquelle on place le catalyseur en un ou plusieurs lits, ou peut être construite sous forme d'échangeur de chaleur, le catalyseur étant disposé dans les tuyaux ou à l'extérieur de ces tuyaux.

Partant de ces principes de construction les tubes de synthèse de l'ammoniac se divisent en deux groupes:

- tubes à catalyseur disposé en lits
- tubes avec chambre de catalyse constituée par un échangeur de chaleur.

### 3-2 II tubes à catalyseur disposé en lits:

Dans ce type de tube, le catalyseur est disposé soit en un seul lit, soit en plusieurs lits. La chaleur de réaction est éliminée en introduisant des gaz froids en différents points de la zone de catalyse ou par refroidissement indirect à l'eau ou avec les gaz de synthèse. La fig II-5I représente un réacteur à caisse de catalyse à <sup>un</sup> plusieurs lits.

### 3-2 I2 tubes à caisse de catalyse en échangeur de chaleur:

La zone de réaction est construite sous forme d'échangeur de chaleur, le catalyseur étant placé dans les tuyaux ou entre les tuyaux.

- catalyseur disposé entre les tuyaux

La quantité de catalyseur qui peut être introduite dans la zone de réaction est relativement faible. Il est difficile de changer le catalyseur vu son emplacement, de plus l'échange de chaleur est faible avec ces tubes.

- catalyseur disposé entre les tuyaux

Dans ces tubes les gaz froids circulent à travers les tuyaux de l'échangeur de chaleur de la zone de réaction en contre-courant ou en équi-courant avec les gaz chauds.

Les brusques variations de la température du catalyseur et des parois ~~de~~ sont évitées.

parois du réacteur sont évitées, l'échange de chaleur est maximal.

Les tubes avec circulation en contre-courant diffèrent entre eux par la circulation du gaz dans l'échangeur de chaleur inférieur, par le mode d'étanchage des différents compartiments du corps intérieur.

Dans les tubes à circulation en équi-courant, l'échangeur de chaleur supérieur est formé de tuyaux doubles et les gaz sont dirigés de telle sorte que dans la zone de catalyse les gaz froids circulent dans le même sens que les gaz chauds.

Outre le by-pass de l'échangeur de chaleur inférieur, on a prévu des possibilités de refroidissement direct du mélange gazeux dans la zone même de réaction pour maintenir le régime optimal de température.

Dans ces dernières années, on a proposé de nombreuses modifications et variantes de construction qui combinent les caractéristiques des types classiques déjà mentionnés. De tel réacteur est appelé tube de synthèse à garnissage. GHIAP-DATZ un deuxième courant pénètre à la partie supérieure. fig II-52.

### 3-22 fonctionnement:

L'une des principales opérations en vue d'augmenter la productivité du réacteur est la préparation du catalyseur. Pour amorcer la réaction, on élève petit à petit la température par chauffage électrique (résistance chauffante dans l'axe central du réacteur) et ce dans le but d'avoir une meilleure réduction du catalyseur. Une fois la température de réaction atteinte (indiquée par un accroissement brusque de la quantité d'eau de la réaction du catalyseur), on augmente la vitesse de volume et en même temps petit à petit la température. L'accroissement de la vitesse de volume étant limité par la capacité de chauffe électrique, il est nécessaire que dès que les premières couches de catalyseur ont été réduites d'augmenter la pression pour qu'une faible partie du gaz de synthèse soit transformée en ammoniac pour fournir la chaleur nécessaire à maintenir le processus de synthèse déjà amorcé.

Pour un démarrage plus rapide de la synthèse de l'ammoniac on peut utiliser des masses catalytiques combinées dans lesquelles la première couche est formée par un catalyseur plus facile à réduire.

Le catalyseur étant très actif au début, on règle la vitesse de volume de telle sorte que l'on opère à une température minimale assurant la stabilité du réacteur, ceci durant les premiers jours de l'opération pour éviter une surchauffe.

Après réduction, le catalyseur est fortement pyrophorique, d'où une nécessité de stabiliser le catalyseur avant d'ouvrir le réacteur pour toute intervention à l'intérieur.

La stabilisation du catalyseur est effectuée après un refroidissement lent du catalyseur et du tube par passage du gaz de synthèse avec une faible quantité d'oxygène ( 0,2% ) ou de l'air à des pressions de 3 à 5 atm pendant 8 à 10 heures. A la fin on fait passer durant 3 heures un courant d'air et le catalyseur est considéré comme stabilisé quand aucun processus exothermique ne se produit plus .

Durant la marche du réacteur, une surveillance rigoureuse de la température de la couche de catalyseur aussi bien verticalement qu'horizontalement s'impose afin d'éviter les surchauffes qui peuvent provoquer une réduction non homogène de ce dernier, de même que son dommage définitif.

Dans les réacteurs à catalyseur disposés en lits, la présence de l'ammoniac dans le gaz de refroidissement (la teneur optimale dépendant de la température de travail ) conduit à des productivités spécifiques plus grandes. Ce fait apparemment en contradiction avec la loi d'action des masses peut s'expliquer par un accroissement de la capacité calorifique du gaz qui contient de l'ammoniac, donc par une élimination plus rapide de la chaleur de réaction.

Les caisses à plusieurs lits permettent une repartition uniforme de la température, plus le nombre de lits augmente, mais dans la pratique a montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec les caisses à trois lits. Au fur et à que le ...



nombre de lits augmente pour les mêmes dimensions du tube, la quantité de catalyseur qui peut y être introduite diminue et par conséquent la productivité baisse.

Dans les réacteurs à circulation radiale les pertes de pression dans la zone de réaction sont faibles, ce qui permet aussi l'emploi de granules plus petites de catalyseur pour lesquelles la constante de vitesse de réaction s'accroît sans consommation supplémentaire d'énergie.

L'exploitation des réacteurs GHIAP-DATZ a montré que par une élimination poussée de la chaleur de réaction on peut augmenter de beaucoup la productivité. Quand les gaz introduits par le deuxième courant froid représentent 20% de la quantité totale, la productivité du tube est de 35% supérieure à celle d'avant modification et pour une valeur de 30% (deuxième courant) l'accroissement de la productivité atteint 70% pour la même quantité de gaz de recyclage.

### 3-23 Conclusion

À la lumière de ce qui précède, il s'avère nécessaire qu'il faut pour la construction des tubes de synthèse de tenir compte qu'ils doivent résister à des conditions sévères de température et de pression ainsi qu'à des substances corrosives. Les éléments COS contenus dans l'acier peuvent réagir avec l'hydrogène et les combinaisons résultantes qui ne présentent plus la propriété de diffuser exercent de très grandes pressions dans le réseau du fer et le détruisent.

Il apparaît des fissures très petites au début, qui s'accroissent au fur et à mesure que l'acier se décarbure. Pour lutter contre l'action corrosive de l'hydrogène on utilise pour le corps intérieur du tube des aciers I8-8 à structure austénitique qui résistent à une haute température.

Les processus alternatifs de formation et de décomposition des nitrures instables qui ont lieu, font que l'acier devient friable aux températures supérieures à 500°C. L'un des problèmes les plus importants de construction et de montage des éléments d'une colonne de synthèse est la résistance et l'étanchéité

des différents compartiments du corps intérieur. De nombreuses recherches et expérimentations ont abouti au choix de l'acier Chrome Nickel austénitique (I8-8) à faible teneur en titane pour la construction du corps intérieur des tubes de synthèse à colonnes tubulaires (ou à caisse de catalyseur sous forme d'échangeur de chaleur) avec circulation en équi-courant opérant à 350 atm. [3]

Paramètres type de tube	Pression atm	Température °C	NH <sub>3</sub> % molaire	Dimension du tube Øi.Hmm	Quantité de catalyseur m <sup>3</sup>
HABER - BOSCH type nouveau	320-325	530-560	-	Øex = 1100 H = 12800	2,5 en lits
T.V.A	300	500	16	1270x15300 1880x17800	10,26 31,15
CLAUDE	1000 900-1000	600 620-660	- 20-22	100x2100 Øex = 1200 H = 7000	- 0,5 en tubes
CASALE	600	610-630	18	1200x15000	0,3-0,5
N.E.C	250-325	500-530	14	Øex 1650 H 13500	5
GHIAP- DATZ	250-300	520-550	11-13	850x14000	1,5 environ

Tableau II-10

Caractéristiques principales de certains types de tubes de synthèse de l'ammoniac ( MATASA page 190 )

#### IV BILAN MATERIEL DE L'INSTALLATION

Ce bilan se rapport à une production annuelle de 400000 t d'ammoniac ( $4 \cdot 10^8$  kg/an) G.

Dans un souci de simplification et de clarté, nous procédons en deux étapes pour le Calcul, à savoir:

- calcul littéral
- application numérique

Le bilan se compose de trois parties principales:

- un bilan général de l'installation
- un bilan de première condensation
- un bilan de deuxième condensation

##### Données de base

Pression de travail	$P = 300 \text{ atm}$ soit $30 \cdot 10^3 \text{ kN/m}^2$
Température de travail	$t = 480 - 500^\circ\text{C}$
Vitesse volumique horaire	$W = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3\text{h}$
Volume du catalyseur	$V_c = 4,8 \text{ m}^3$
Concentration désirée d'ammoniac à la sortie du réacteur quand le catalyseur est frais	$C = 16\%$
Concentration désirée d'ammoniac à la sortie du réacteur quand le catalyseur est épuisé (limite d'utilisation)	$C = 12\%$
Concentration des gaz frais en inertes ( $\text{CH}_4$ , Ar)	$C = 0,2\%$ ⊕
Concentration des gaz en circulation en inerte	$3\%$
Température de première condensation	$t = 25^\circ\text{C}$
Température de deuxième condensation	$t = 0^\circ\text{C}$
Le nombre de jours d'exploitation	$J = 350/\text{an}$

A

##### CALCUL LITTERAL

###### 4-I BILAN GENERAL:

###### 4-II Détermination du volume de gaz à l'entrée du réacteur

Soit  $V_I$  le volume de gaz (débit volumique) qui pénètre dans le tube de synthèse à partir du deuxième séparateur.  $W$  étant la vitesse volumique horaire (quantité de  $\text{m}^3$  de gaz qui passe par  $\text{m}^3$  de catalyseur par heure) et  $V_c$  le volume de catalyseur, le volume  $V_I$  est donnée par la relation ci-dessous. [15]

$$V_I = W \cdot V_c \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (1)$$

#### 4-I2 Composition du mélange gazeux entrant dans le réacteur

La concentration du mélange gazeux en ammoniac est donnée par une équation empirique de LARSON et BLACK. [15]

$$\log C_I = 4,185 + \frac{59,879}{P^{1/2}} - \frac{1099,5}{T} \quad (2)$$

où P est la pression totale des gaz en kN/m<sup>2</sup>

T la température absolue °K

Désignons par C<sub>I</sub> le % en ammoniac, b celui en gaz inertes et a celui du mélange 3H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> ou Gs

$$a = 100 - (3 + C) \quad (\otimes)$$

#### 4-I3 Détermination du volume gazeux sortant du réacteur

A la sortie du tube de synthèse la concentration du gaz en ammoniac est fixée à 16% (objectif à atteindre).

Soit V<sub>2</sub> le volume du mélange gazeux à la sortie du réacteur, la quantité d'ammoniac qui y est contenue est: 0,16V<sub>2</sub>Nm<sup>3</sup>/h

A l'entrée du tube de synthèse il y avait

$\frac{C_I V_I}{100}$  Nm<sup>3</sup>/h d'ammoniac, donc la quantité d'ammoniac obtenue par réaction est/

$$V_{\text{NH}_3} = (0,16V_2 - \frac{C_I}{100} V_I) \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (3)$$

La réaction entraînant une diminution du volume gazeux réactionnel (3H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> → 2NH<sub>3</sub>) on peut écrire à la fin de la réaction:

$$V_2 = V_I - (0,16V_2 - \frac{C_I}{100} V_I)$$

$$V_2 + 0,16V_2 = V_I + 0,016C_I V_I$$

$$\text{d'où } V_2 = \frac{V_I (100 + C_I)}{116} \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (4)$$

#### 4-I4 Composition du mélange à la sortie du réacteur

A l'entrée du réacteur, le mélange réactionnel contient b% d'inertes qui ne sont pas consommés au cours de la réaction, et le pourcentage d'ammoniac est fixé à 16%.

A l'aide de ce qui précède nous pouvons écrire :

$$b' (\% \text{ inertes}) = \frac{b \cdot V_I}{V_2} = \frac{b \cdot V_I}{\frac{V_I (100 + C_I)}{116}} = \frac{116b}{100 + C_I} \quad (5)$$

a' étant le pourcentage de Gs

$$a' = 100 - (16 + b') = 84 - \frac{116b}{100 + C_I} \quad (5')$$

#### 4-I5 La productivité du réacteur

La quantité d'ammoniac produite dans la colonne au cours

de la réaction est:  $V_{\text{INH}_3} = 0,16V_2 - 0,01C_1 V_1 \text{ Nm}^3/\text{h}$   
 ou  $V_{\text{NH}_3} = V_1 - V_2$

La productivité dépend de l'état du catalyseur, elle est maximale quand le catalyseur est frais.

*Nm<sup>3</sup>!*  
 La masse molaire est de 17g/mole, elle occupe un volume de 22,4l soit 22,4m<sup>3</sup>/mole. La masse correspondante au volume  $V_{\text{NH}_3}$  produit dans le réacteur peut s'écrire :

$$G_{\text{NH}_3} = V_{\text{NH}_3} \cdot 17/22,4 = 0,76V_{\text{NH}_3} \text{ kg/h} \quad (6)$$

Par la même méthode on peut calculer la quantité minimale d'ammoniac produit au cours de la réaction. Cette quantité correspond à  $V_{\text{NH}_3 \text{ min}}$ , c'est à dire à la limite d'utilisation du catalyseur qui est fixée par la concentration en ammoniac des gaz sortant du tube de synthèse, la valeur requise est de 12% cf données de base. Comme précédemment le volume est donné par la relation

$$V_{\text{NH}_3 \text{ min}} = 0,12V_2 - \frac{0,01}{100} V_1 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (3')$$

*X  
erreur*

$$d'où G_{\text{NH}_3 \text{ Min}} = 17/22,4 \cdot V_{\text{NH}_3 \text{ min}} = 0,76V_{\text{NH}_3 \text{ min}} \text{ kg/h} \quad (6')$$

La productivité moyenne de la colonne serait donc:

$$G_{\text{NH}_3 \text{ moy}} = 0,5 (G_{\text{NH}_3 \text{ max}} + G_{\text{NH}_3 \text{ min}}) = 0,38 (V_{\text{NH}_3 \text{ max}} + V_{\text{NH}_3 \text{ min}}) \quad (7)$$

la productivité moyenne en kmole par heure est :

$$m \text{ moy} = G_{\text{NH}_3 \text{ moy}} : M(17) \text{ kmole/h} \quad (7')$$

le volume d'ammoniac est:

$$V_{\text{moy}} = m \text{ moy} \cdot 22,4 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (7'')$$

#### ●4-16 Détermination du nombre de réacteurs

Pour des raisons économiques, nous devons exploiter l'installation le plus grand nombre de jours possible, ce qui justifie le choix de  $J = 350/\text{an}$ .

La production annuelle d'ammoniac étant fixé à  $4,0 \cdot 10^8 \text{ kg}$ , et l'usine travaillant  $J$  jours par an, la productivité horaire de l'usine est:

$$G = 4; 10^8 : (J \cdot 24) = 4 \cdot 10^8 : (24 \cdot 350) \quad (8)$$

La productivité moyenne d'un réacteur est donnée par l'équation (7)

A partir des équations (7) et (8) nous déterminons le nombre  $n$  de réacteur

$$n = G_I : (G \text{ moy}) \quad (8')$$

$$n = G_I : (0,38 (V_{\text{NH}_3 \text{ max}} + V_{\text{NH}_3 \text{ min}}))$$

#### 4-2 BILAN DE PREMIERE CONDENSATION

Cette étape du calcul permet de connaître la quantité d'ammoniac liquéfiée, ainsi que les gaz qui y sont dissouts ( $G_s + \text{inertes}$ ).

#### 4-2I Recette:

A la sortie du tube de synthèse, on a le volume  $V_2$  avec 16%

d'ammoniac, b' d'inertes et a' de gaz de synthèse. cf tableau III-I

#### 4-22 Depense

Une partie de ce volume gazeux est retenue dans le premier séparateur .

Soient  $V_3$  ,  $V'_{NH_3}$  ,  $V'_{in}$  ,  $V'_{Gs}$  respectivement le volume du mélange gazeux qui sort du premier séparateur, volume d'ammoniac liquéfié séparé dans le premier séparateur, le volume d'inertes et de gaz de synthèse dissouts dans le volume  $V'_{NH_3}$  .

Pour la première condensation, le bilan matériel s'écrit:

$$V_2 = V_3 + V'_{NH_3} + V'_{in} + V'_{Gs} ?$$

$$V_3 = V_2 - ( V'_{NH_3} + V'_{in} + V'_{Gs} ) \quad (9)$$

#### 4-23 Détermination des quantités de gaz dissouts dans l'ammoniac liquéfié

Le tableau II-7 donne la solubilité des gaz inertes et des gaz de synthèse dans 1000kg de  $NH_3$  liquide à 300 atm à 25 °C en  $Nm^3$  .

La solubilité du mélange de Gs d'inertes par kg de  $NH_3$  liquide

$$S_{Gs} = (0,75.32,92 + 0,25.33,95)10^{-3} = 33,18.10^{-3} Nm^3/kg .$$

$$S_{in} = (0,8.103 + 0,2.43,10)10^{-3} = 91,02.10^{-3} Nm^3/kg$$

La quantité d'ammoniac condensée en kg/h est donnée par une équation semblable à l'équation (6)

$$G'_{NH_3 liq} = 0,76V'_{NH_3 liq} \quad || \quad \text{non} \quad (10)$$

Les quantités d'inertes et de Gs dissoutes dans  $NH_3$  liquide sont proportionnelles à leurs pressions partielles dans le mélange sortant du réacteur.

$$P_i = X_i P'$$

or dans le volume  $V_2$  on a a'% de Gs b'% d'inertes, d'où:

$$P_{Gs} = 0,01a' P \quad (1)$$

$$P_{in} = 0,01b' P$$

Les équation (10), (1) et les valeurs des solubilités ci-dessus permettent d'écrire:

$$V'_{Gs} = 0,76V'_{NH_3} \cdot 33,18 \cdot 10^{-3} \cdot a' \cdot 10^{-2} = 25,2 \cdot 10^{-5} a' V'_{NH_3} \quad \text{kg/h}$$

$$V'_{in} = 0,76V'_{NH_3} \cdot 91,02 \cdot b' \cdot 10^{-5} = 69,17 \cdot 10^{-5} b' V'_{NH_3}$$

$$V'_{Gs} + V'_{in} = 10^{-5} V'_{NH_3} (25,2a' + 69,17b') = 10^{-5} A V'_{NH_3} \quad (II)$$

$$\text{où } A = 25,2a' + 69,17b'$$

En reportant cette valeur dans l'équation (9) on a :

$$V_3 = V_2 - (V'_{NH_3} + 10^{-5} A V'_{NH_3})$$

$$\text{ou } V_3 = V_2 - V'_{NH_3} (1 + 10^{-5} A) \quad (12)$$

4-24 Bilan de l'ammoniac

La formule de LARSON et BLACK permet de calculer la concentration de l'ammoniac dans le mélange gazeux sortant du premier séparateur.

$$\log C_2 = 4,185 + 59,879.P^{-1/2} - 1099,5.T^{-1}$$

le bilan de l'ammoniac s'écrit donc:

$$\begin{aligned} 0,16V_2 &= V'_{NH_3} + 10^{-2}C_2V_3 \\ V_3 &= \frac{0,16V_2 - V'_{NH_3}}{0,01 C_2} \end{aligned} \quad (I3)$$

En égalisant les équations (I2) et (I3) on tire l'expression de  $V'_{NH_3}$

$$V_2 - V'_{NH_3} (1 + 10^{-5}A) = \frac{16V_2 - 100V'_{NH_3}}{C_2}$$

$$\text{ou } V'_{NH_3}(1 + 10^{-5}A - 100/C_2) = V_2(1 - 16/C_2)$$

$$\text{d'où } V'_{NH_3} = \frac{V_2(1 - 16/C_2)}{B} \quad (I4)$$

$$\text{avec } B = 1 + 10^{-5}A - 100/C_2$$

$$G'_{NH_3liq} = 0,76(1 - 16/C_2)V_2 : (B) \quad (I4')$$

4-25 Détermination de la quantité et de la composition des gaz à la sortie du premier séparateur

A partir des équations (I2) et (I3) nous pouvons déterminer  $V_3$  en substituant l'expression  $V'_{NH_3}$  trouvée en (I4) dans l'une des 2 équations citées

$$\begin{aligned} (I2) \implies V_3 &= V_2 - V'_{NH_3}(1 + 10^{-5}A) \\ &= V_2 - V_2(1 - 16/C_2).(1 + 10^{-5}A):(B) \end{aligned}$$

$$\text{soit } V_3 = V_2 (1 - D) \quad (I5)$$

$$\text{où } D = (1 - 16/C_2)(1 + 10^{-5}A)(1/B)$$

Les quantités de gaz dissoutes dans l'ammoniac liquide en Nm<sup>3</sup>/kg sont déterminés à partir des expressions (I') et (I4).

Les quantités de gaz de synthèse et d'inertes dans le volume  $V_3$  sortant du premier séparateur sont:

$$V_{2Gs} = 10^{-2}a'V_2 - V'Gs \quad (II)$$

$$V_{2in} = 10^{-2}b'V_2 - V'in$$

$$b_2 = (V_{2in}/V_3).100 \quad ; \quad a_2 = (V_{2Gs}/V_3).100 \quad (II')$$

La quantité d'ammoniac dans le volume  $V_3$  est

$$V_{2NH_3} = V_3 - (V_{2Gs} + V_{2in}) \quad (I6)$$

4-3 BILAN DE DEUXIEME CONDENSATION

Dans cette étape nous aurons à calculer le bilan de la purge, le volume du gaz de synthèse frais, ainsi que les volumes retenus dans le deuxième séparateur.

4-31 bilan de la purge

Du premier condenseur il sort un volume  $V_3$  de mélange gazeux. Désignons respectivement par  $V_p$ ,  $V'_3$  le volume de gaz retiré par la purge et le volume après purge. L'expression de  $V_3$  s'écrit:

$$V'_3 = V_3 - V_p \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (I7)$$

4-32 Bilan de deuxième condensation

Soient  $V''_{\text{NH}_3}$ ,  $V''_{\text{Gs}}$  et  $V''_{\text{in}}$  respectivement le volume d'ammoniac récupéré dans le deuxième séparateur, les volumes de Gs et d'inerts dissouts dans  $V''_{\text{NH}_3}$ .

Désignons par  $V_4$  le volume de l'alimentation en gaz frais.

Comme il a été dit plus haut (3-1) il sort du deuxième condenseur un volume  $V_I$  vers le tube de synthèse ce qui précède permet d'écrire le bilan de la deuxième condensation sous la forme suivante:

$$V'_3 + V_4 = V_I + V''_{\text{NH}_3\text{liq}} + V''_{\text{Gs}} + V''_{\text{in}} \quad (I8)$$

$$\text{d'où } V_4 - (V''_{\text{NH}_3} + V_p + V''_{\text{Gs}} + V''_{\text{in}}) = V_I - V_3 \quad (I8')$$

4- 33 Détermination de la quantité de gaz dissoutes dans l'ammoniac liquide.

Le tableau II-7 donne la solubilité de ces gaz en  $\text{Nm}^3$  dans 1000kg de  $\text{NH}_3\text{liq}$  à 300 atm 0°C

Les solubilité pour les mélanges ( $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ ), ( $4\text{CH}_4 + \text{A}_2$ ) pour 1kg de  $\text{NH}_3$  liquide:

$$\begin{aligned} S_{\text{Gs}} &= (0,75.18,96 + 0,25.14,70)10^{-3} = 17,89510^{-3} \text{ Nm}^3 \\ S_{\text{in}} &= (0,8.60 + 0,2.25)10^{-3} = 53,0.10^{-3} \text{ Nm}^3 \end{aligned} \quad (II)$$

La quantité d'ammoniac condensée est :

$$G''_{\text{NH}_3} = V''_{\text{NH}_3\text{liq}} (17/22,4) = 0,76V''_{\text{NH}_3} \text{ kg/h} \quad (I9)$$

A la sortie du premier séparateur nous avons :

$b_2\%$  d'inertes et  $a_2\%$  de gaz de synthèse, et le gaz frais est introduit avant l'entrée des gaz dans le deuxième condenseur ( $V_4$  représente généralement 25%). Les pressions partielles des gaz Gs et inertes à l'entrée du deuxième condensateur sont:



$$P_{Gs} + ((a_2 + 25)/1,25) \cdot P = a''P$$

$$P_{in} = (b_2 \cdot P)/1,25 = b''P \quad (III')$$

A partir de ces expressions III et III' et de l'équation (I9) nous pouvons calculer  $V''_{Gs}$  et  $V''_{in}$

$$V''_{Gs} = 0,76 \cdot 17,895 \cdot 10^{-5} a'' V''_{NH_3} \quad (20)$$

$$V''_{in} = 0,76 \cdot 53 \cdot 10^{-5} b'' V''_{NH_3}$$

$$\text{ou } V''_{Gs} + V''_{in} = 0,76 \cdot 10^{-5} (17,895 a'' + 53 b'') V''_{NH_3} \quad (20')$$

En reportant cette expression (20') dans l'équation (I8) cette dernière s'écrit:

$$V_4 - [\sqrt{V_p} + (I + \alpha_1) V''_{NH_3}] = V_I - V_3 \quad (21)$$

$$\text{où } \alpha_1 = 0,76 \cdot 10^{-5} (17,895 a'' + 53 b'')$$

#### 4-34 Bilan de l'ammoniac

a - La quantité d'ammoniac contenue dans  $V_3$  soit  $V_{2NH_3}$  cf Bilan de première condensation équation (I6)

b - La quantité d'ammoniac retirée par purge

$$V_{PNH_3} = C_2 V_p \quad Nm^3/h$$

c - La quantité d'ammoniac dans le mélange gazeux sortant du séparateur de deuxième condensation.  $C_I V_I$  cf Bilan GI

d - La quantité d'ammoniac liquide de deuxième condensation  $V''_{NH_3}$

Le bilan de l'ammoniac s'écrit donc:

$$V_{2NH_3} = C_2 V_p + C_I V_I + V''_{NH_3} \quad (22)$$

$$\text{soit } V_p = (V_{2NH_3} - C_I V_I - V''_{NH_3})/C_2 \quad (22')$$

A l'aide de cette équation (22') l'équation (21) s'écrit sous la forme suivante

$$V_4 - \frac{V_{2NH_3} - C_I V_I - V''_{NH_3}}{C_2} + (I + \alpha_1) V''_{NH_3} = V_I - V_3$$

$$\equiv V_4 - \frac{V_{2NH_3} - C_I V_I}{C_2} - (I + \alpha_1 - I/C_2) V''_{NH_3} = V_I - V_3$$

$$\implies V_4 + \alpha_2 V''_{NH_3} = V_I - V_3 + (V_{2NH_3} - C_I V_I)/C_2$$

$$\implies V_4 + \alpha_2 V''_{NH_3} = V_I (I - C_I/C_2) - V_3 + V_{2NH_3}/C_2 \quad (23)$$

$$\text{où } \alpha_2 = I/C_2 - I - \alpha_1$$

4-35 Bilan des gaz inertes

Dans le frais d'alimentation la teneur en inertes est de 0,2%. Les bilans généraux (données), de première condensation (I), et de purge permettant d'écrire l'équation ci-dessous.

$$0,002V_4 + V_{2in} = V''_{in} + b_2 V_p + b V_I \quad (24)$$

$$0,002V_4 + V_{2in} = 40,28 \cdot 10^{-5} b'' V''_{NH_3} + 10^{-2} b_2 V_p + 0,03 V_I$$

$$\text{soit } V_p = (0,002V_4 - b'' V''_{NH_3} \cdot 40,28 \cdot 10^{-5} + V_{2in} - 0,03 V_I) / b \cdot 10^{-2} \quad (24')$$

4-36 La quantité des gaz frais et de l'ammoniac liquide obtenue par la deuxième condensation

En égalisant les équations (22) et (24') nous obtenons l'expression donnant  $V''_{NH_3}$

$$\frac{V_{2NH_3} - C_I V_I - V''_{NH_3}}{C_2} = \frac{0,002V_4 + V_{2in} - 40,28 \cdot 10^{-5} b'' V''_{NH_3} - 0,03 V_I}{10^{-2} b}$$

$$\text{Soit } \alpha_3 V''_{NH_3} = (0,2/b_2) \cdot V_4 + V_I (C_I / C_2 - 3/b_2) + V_{2in} / b_2 \cdot 10^{-2} - V_{2NH_3} / C_2 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{où } \alpha_3 = (40,28 \cdot 10^{-5} b'' / b_2 \cdot 10^{-2}) - 1/C_2$$

Une expression simplifiée de  $V''_{NH_3}$  s'écrit:

$$V''_{NH_3} = \beta_1 V_4 + \beta_2 V_I + \beta_3 V_{2in} - \beta_4 V_{2NH_3} \quad (25)$$

$$\beta_1 = \frac{0,2}{b_2} \cdot \frac{1}{\alpha_3}; \quad \beta_2 = \left( \frac{C_I}{C_2} - \frac{3}{b_2} \right) \cdot \frac{1}{\alpha_3}; \quad \beta_3 = \frac{10^{-2}}{b_2 \alpha_3}; \quad \beta_4 = \frac{10^{-2}}{C_2 \alpha_3}$$

En reportant la valeur de  $V''_{NH_3}$  trouvée en (25) dans l'équation (22), cette dernière devient:

$$V_4 + \alpha_1 \beta_1 V_4 + \alpha_1 \beta_2 V_I + \alpha_1 \beta_3 V_{2in} - \alpha_2 \beta_4 V_{2NH_3} = V_I (1 - C_I / C_2) - V_3 + V_{2NH_3} / C_2$$

$$\text{soit } V_4 (1 + \alpha_1 \beta_1) = V_I (1 - C_I / C_2 - \alpha_1 \beta_2) + V_{2NH_3} (\alpha_2 \beta_4 + 1 / C_2) - V_3 - \alpha_1 \beta_3 V_{2in} \quad (26)$$

Connaissant  $V_4$  et  $V''_{NH_3}$  on en déduit la quantité de gaz dissoute dans l'ammoniac liquide à partir des expressions (20), de même que le volume  $V_p$  des gaz de purge à partir de l'équation (24').

Le volume après purge  $V'_3$  est donné par l'équation (17)

4-37 Remarque:

Les expressions littérales des derniers calculs n'ont pas été écrites en raison de leur lourdeur, ce qui engendrerait aussi l'utilisation de plusieurs Ctes telles que A, B,  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  etc....

## B APPLICATION NUMERIQUE

4-I BILAN GENERAL4-II Détermination du volume de  $V_I$ 

L'équation(I) nous permet de calculer le débit volumique à l'entrée du réacteur:  $V_I = W \cdot V_c$  (IA)

où  $V_c$  est le volume du catalyseur :  $V_c = 4,8 \text{ m}^3$

W la vitesse volumique horaire :  $W = 300000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3\text{h}$

$$V_I = 4,8 \cdot 30000 = 144000 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (\text{IB})$$

4-I2 Composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur:

L'équation(2) de LARSON et BLACK est appliquée pour une pression de 300 atm et une température de  $0^\circ\text{C}$

$$\log C_I = 4,185 + 59,879/P^{1/2} - 1099,5/T \quad (2A)$$

$$\log C_I = 4,185 + 59,879/(310^4)^{1/2} - 1099,5/273 = 0,5032$$

$$\text{d'où } C_I = 3,186 \text{ soit } 3,2\% \quad (2B)$$

le pourcentage en ammoniac est  $C_I = 3,2\%$

le pourcentage en inertes est fixé à 3% (cf données de base)

par différence nous obtenons le pourcentage des gaz de synthèse

$$a = 100 - (b + c) = 100 - (3 + 3,2) = 93,8\%$$

%Gs = 93,8 soit 70,35% de  $\text{H}_2$  et 23,45% de  $\text{N}_2$

4-I3 Détermination du volume à la sortie du réacteur

Connaissant les pourcentages d'ammoniac à l'entrée et à la sortie du réacteur l'équation (4) permet de calculer  $V_2$

$$V_2 = V_I(100 + C_I):116 \quad (4A)$$

$$V_2 = 144000(100 + 3,2):116 = 128100 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (4B)$$

La quantité d'ammoniac produite dans le réacteur est donnée par l'équation(3).

$$V_{\text{NH}_3} = (0,16V_2 - 0,01C_I V_I) \quad (3A)$$

$$V_{\text{NH}_3} = 0,16 \cdot 128100 - 0,01 \cdot 3,2 \cdot 144000 = 15888 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

soit  $V_{\text{NH}_3} \hat{=} 15900 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (3B)

4-I4 Composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur

Le pourcentage d'ammoniac est fixé à 16% , celui d'inertes est calculé à partir de (5A)

$$b' = bV_I/V_2 = 116b/(100 + C_I)$$

$$b' = 116 \cdot 3/(100 + 3,2) = 3,37 \text{ soit } 3,4\% \quad (5B)$$

par la différence nous obtenons celui des gaz de synthèse

$$a' = 100 - 16 - 3,4 = 80,6\% \quad (5B)$$

soit 20,15% de  $N_2$  et 60,45% de  $H_2$

+ Tableau récapitulatif

Volume entrant dans le réacteur ( $Nm^3/h$ ) $V_I = 144000$		
Composition	ammoniac $C_I$	3,2%
	inertes ( $CH_4 + A_2$ ) b	3%
	Gs ( $3H_2 + N_2$ ) a	93,8%
Volume sortant du réacteur ( $Nm^3/h$ ) $V_2 = 128100$		
Composition	ammoniac $c'$	16%
	inertes $b'$	3,4%
	Gaz de synthèse $a'$	80,6%
Volume d'ammoniac produit dans le réacteur $V_{NH_3} = 15900$ $Nm^3/h$		

#### 4-15 La productivité du réacteur:

La quantité d'ammoniac produite dans le réacteur est

$V_{NH_3} = 15900 Nm^3/h$ , ce qui correspond à un débit massique de

$$G_{NH_3} = 0,76 V_{NH_3} \text{ kg/h} \quad (6A)$$

$$G_{NH_3} = 0,76 V_{NH_3 \max} = 0,76 \times 15900 = 12084$$

$$G_{\max NH_3} = 12100 \text{ kg/h} \quad (6B)$$

$$V_{NH_3 \min} = (0,01 \cdot 12 \cdot V_2 - 0,01 C_I V_I) \quad (3'A)$$

$$V_{NH_3 \min} = 12 \times 1281 - 3,2 \times 1440 = 10760 \text{ Nm}^3/h$$

$$G_{\min} = 0,76 \times 10760 = 8160 \text{ kg/h} \quad (6'B)$$

la productivité moyenne du réacteur serait

$$G_{\text{moy}} = 0,5(12100 + 8160) = 10130 \text{ kg/h} \quad (7B)$$

soit en kmole/h:

$$m_{\text{moy}} = G_{\text{moy}}/M = 10130/17 = 596 \text{ kmole/h} \quad (7'')$$

ou  $m_{\text{moy}} = 596 \cdot 10^3 / 3600 = 165,55 \text{ moles/s}$

le volume correspondant est:

$$V_{\text{moy}} = 0,16555 \times 22,4 = 3,71 \text{ Nm}^3/s \quad (7''B)$$

#### 4-16 Détermination du nombre de réacteurs

La production annuelle est fixée à  $4,010^8 \text{ kg}$ ; le nombre de jours de travail est  $J = 350/\text{an}$ ; la productivité horaire de l'usine serait:

$$G_I = 4 \cdot 10^8 / 350 \cdot 24 = 47620 \text{ kg/h} \quad (8B)$$

la productivité moyenne d'un réacteur étant de

$G_{\text{moy}} = 10130 \text{ kg/h}$ , le nombre  $n$  de colonnes serait

$$n = G_I / G_{\text{moy}} = 47620 / 10130 = 4,7 \quad (8'B)$$

soit  $n = 5$

pour une capacité annuelle de 400000t d'ammoniac le nombre de réacteurs nécessaire pour satisfaire la demande en tenant compte des données de base (température, pression, volume du catalyseur etc...) est de cinq (5).

#### 4-2 BILAN DE PREMIERE CONDENSATION

Contrairement à la partie littérale, nous inversons un peu la démarche à suivre pour le calcul

##### 4-21 Recette:

A la sortie du tube de synthèse on a le volume  $V_2 = 128100 \text{ Nm}^3/\text{h}$  avec 16% d'ammoniac, 3,4 d'inertes et 80,6% de gaz de synthèse.

##### 4-22 Bilan de l'ammoniac

La formule de LARSON et BLACK permet de calculer le pourcentage d'ammoniac

$$\log C_2 = 4,185 + 59,879/P^{1/2} - 1099,5/T$$

$$P = 310^4 \text{ kN/m}^2 ; T = 25^\circ\text{C} \text{ soit } 298^\circ\text{K}$$

$$\log C_2 = 4,185 + 59,879/(310^4)^{1/2} - 1099,5/298 = 0,8720$$

d'où  $C_2 = 6,95\%$

l'équation (I4A) s'écrit

$$V'_{\text{NH}_3} = V_2 \cdot (1 - 16/C_2)/B \quad \text{ou } B = 1 + 10^{-5}A - 0,01C_2$$

$$\text{avec } A = 25,2a' + 69,17b'$$

$$\text{soit } A = 25,2 \times 80,6 + 69,17 \times 3,4 = 2266,3$$

$$B = 1 + 10^{-5} \times 2266,3 - 100/6,95 = -13,366$$

$$V'_{\text{NH}_3} = 128100(1 - 16/6,95)/-13,366 = 12480 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (\text{I4B})$$

$$G'_{\text{NH}_3} = 12480 \times 0,76 = 9480 \text{ kg/h} \quad (\text{I4'B})$$

L'équation (I3) permet de calculer le volume  $V_3$  sortant du premier séparateur

$$V_3 = (16V_2 - 100V'_{\text{NH}_3})/C_2$$

$$V_3 = (16 \cdot 128100 - 100 \cdot 12480)/6,95 = 115340 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad (\text{I3B})$$

#### 4-23 Détermination des quantités dissoutes dans l'ammoniac liq

Le système d'équation (I') s'écrit

$$V'_{\text{Gs}} = 25,210^{-5}a'V'_{\text{NH}_3}$$

$$V'_{\text{in}} = 69,1710^{-5}b'V'_{\text{NH}_3}$$

$$\text{soit } V'_{\text{Gs}} = 25,210^{-5} \cdot 80,6 \cdot 12480 = 254 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$V'_{\text{in}} = 69,1710^{-5} \cdot 3,4 \cdot 12480 = 29 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

#### 4-24 Détermination des quantités et de la composition des gaz à la sortie du premier séparateur

Le volume  $V_3$  à la sortie du premier séparateur est donné par (I3B)

$$V_3 = 115340 \text{ Nm}^3/\text{h} .$$

Le système d'équation II permet de calculer les quantités de Gs et d'inertes dans  $V_3$ .

$$V_{2Gs} = a'V_2 - V'Gs$$

$$V_{2in} = b'V_2 - V'in$$

$$\text{d'où } V_{2Gs} = 80,610^{-2} \cdot 128100 - 254 = 103000 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$V_{2in} = 3,410^{-2} \cdot 128100 - 29 = 4326 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$\text{et } b_2 = V_{2in} \cdot 100/V_3 ; \quad a_2 = V_{2Gs} \cdot 100/V_3$$

$$\text{d'où } b_2 = 4326 \cdot 100/115340 = 3,75\%$$

$$a_2 = 103000 \cdot 100/115340 = 89,30\%$$

La quantité d'ammoniac dans  $V_3$  est:

$$V_{2NH_3} = V_3 - (V_{2Gs} + V_{2in}) \quad (16A)$$

$$V_{2NH_3} = 115340 - (103000 + 4326) = 8014$$

$$V_{2NH_3} = 8014 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Tableau récapitulatif

Recette Nm <sup>3</sup> /h	Dépense (Nm <sup>3</sup> /h)	
Gaz sortant du réacteur	ammoniac liquéfié	12480
	Gs dissouts	254
	in. dissouts	29
$V_2 = 128100$	gaz sortant du premier séparateur	115340
	Composition %vol	quantité Nm <sup>3</sup> /h
	C <sub>2</sub> (ammoniac) 6,95	8014
	b <sub>2</sub> (inertes) 3,75	4326
	a <sub>2</sub> (Gs) 89,30	103000

#### 4-3 BILAN DE DEUXIEME CONDENSATION

Comme dans le cas du bilan de première condensation, l'ordre de la marche pour les calculs est inversé.

##### 4-3I Détermination de la quantité de gaz frais introduite dans le circuit:

L'équation(26A) permet de calculer  $V_4$

$$V_4(1 + \alpha_2\beta_1) = V_1(1 - C_1/C_2 - \alpha_2\beta_2) + (\alpha_2\beta_4 + 1/C_2)V_{2NH_3}^{\alpha_2\beta_3} - V_3$$

$$V_I = 144000 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$V_{2\text{NH}_3} = 8014 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$V_3 = 115340 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$V_{2\text{in}} = 4326 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

L'équation III' donne

$$a'' = (a_2 + 25)/1,25 = (89,30 + 25)/1,25 = 91,5\%$$

$$b'' = b_2/1,25 = 3,75/1,25 = 3\%$$

comme  $\alpha_1 = 0,7610^{-5}(17,895a'' + 53b'')$

$$\alpha_1 = 0,7610^{-5}(17,895 \cdot 91,5 + 53,3) = 0,01365$$

et  $\alpha_2 = (I/C_2) - I - \alpha_1$

$$\alpha_2 = (I/0,0695) - I - 0,01365 = 13,375$$

$$\alpha_3 = ((40,28 \cdot 10^{-5} \cdot b'')/b_2) - I/C_2$$

$$\alpha_3 = ((40,28 \cdot 10^{-5} \cdot 3)/3,75) - I/0,0695 = -14,356$$

$$\beta_1 = -0,0037$$

$$\beta_3 = -1,86$$

$$\beta_2 = -0,0236$$

$$\beta_4 = -1,0022$$

d'où

$$d'où V_4(I - 13,375 \cdot 0,0037 = V_I(I - C_I/C_2 - \alpha_2) + V_{2\text{NH}_3}(\alpha_2\beta_4 + I/C_2) - V_3 - \alpha_2\beta_3 V_{2\text{in}}$$

D'E cette équation on tire  $V_4$

$$V_4 = 34130 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Dans le circuit entre le volume  $V_4$  de gaz frais qui représente un pourcentage de  $(34130 \cdot 100)/144000$  soit 24%.

On définit le rapport de circulation (R) comme étant le rapport du volume total en circulation à celui du gaz frais introduit dans le circuit.

$$R = V_I/V_4 = 144000/34450 = 4,22$$

#### 4-32 Détermination de quantité de gaz de purge et de l'ammoniac liquide obtenu dans le deuxième séparateur

L'équation(25) donne le volume  $V''_{\text{NH}_3}$  de l'ammoniac liquide de deuxième condensation.

$$V''_{\text{NH}_3} = \beta_1 V_4 + \beta_2 V_I + \beta_3 V_{2\text{in}} - \beta_4 V_{2\text{NH}_3}$$

$$V''_{\text{NH}_3} = -0,0037 \cdot 34130 + 0,0236 \cdot 144000 - 1,86 \cdot 4326 + 1,0022 \cdot 8014$$

$$V''_{\text{NH}_3} = 3257 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

soit  $G''_{\text{NH}_3} = 0,76 \cdot 3257 = 2475 \text{ kg/h}$

Pour le calcul du volume de purge  $V_p$  nous utilisons l'équation(22')

$$V_p = (V_{2\text{NH}_3} - C_I V_I - V''_{\text{NH}_3})/C_2$$

$$V_p = (8014 - 0,032 \cdot 144000 - 3257)/0,0695 = 2144 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

4-33 Détermination des quantités de gaz dissoutes dans l'ammoniac liquide

L'équation (20) donne  $V''_{Gs}$  et  $V''_{in}$

$$V''_{Gs} = 0,76 \times 17,895 \cdot 10^{-5} a'' V''_{NH_3}$$

$$V''_{in} = 0,76 \times 53 \cdot 10^{-5} b'' V''_{NH_3}$$

$$V''_{Gs} = 0,76 \times 17,895 \cdot 10^{-5} \cdot 91,5 \cdot 3257 = 41 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$V''_{in} = 0,76 \times 53 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 3257 = 4 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Le volume  $V''_h$  purge est donné par l'équation (17)

$$V'_3 = V_3 - V_p$$

$$V'_3 = 115340 - 2144 = 113196 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Remarque:

La quantité d'ammoniac sortante par purge est donnée par la relation suivante

$$V_{PNH_3} = V_p \cdot C_2$$

$$V_{PNH_3} = 2144 \times 0,0695 = 149 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

soit un débit massique de

$$G_{PNH_3} = 0,76 \times V_{PNH_3} = 0,76 \times 149 = 113 \text{ kg/h}$$

L'ammoniac obtenu après les deux condensations est

$$G_{INH_3} = G'_{NH_3} + G''_{NH_3}$$

$$G_{INH_3} = 9480 + 2475 = 11955 \text{ kg/h}$$

La perte par purge représente donc

$$(113 \cdot 100) / 11955 = 0,945\% \text{ soit } 1\%$$

Tableau récapitulatif

Rectte Nm <sup>3</sup> /h	Dépense Nm <sup>3</sup> /h
mélange sortant du premier séparateur  115340	Purge 2144
	ammoniac par purge 149
	Gs dissouts dans NH <sub>3</sub> liquide 41
	inertes dissouts dans NH <sub>3</sub> liq 4
Alimentation en gaz frais 34130	ammoniac liquéfié 3257
	mélange gazeux entrant dans le réacteur 144000
Total 149470	149446
Pertes	-24



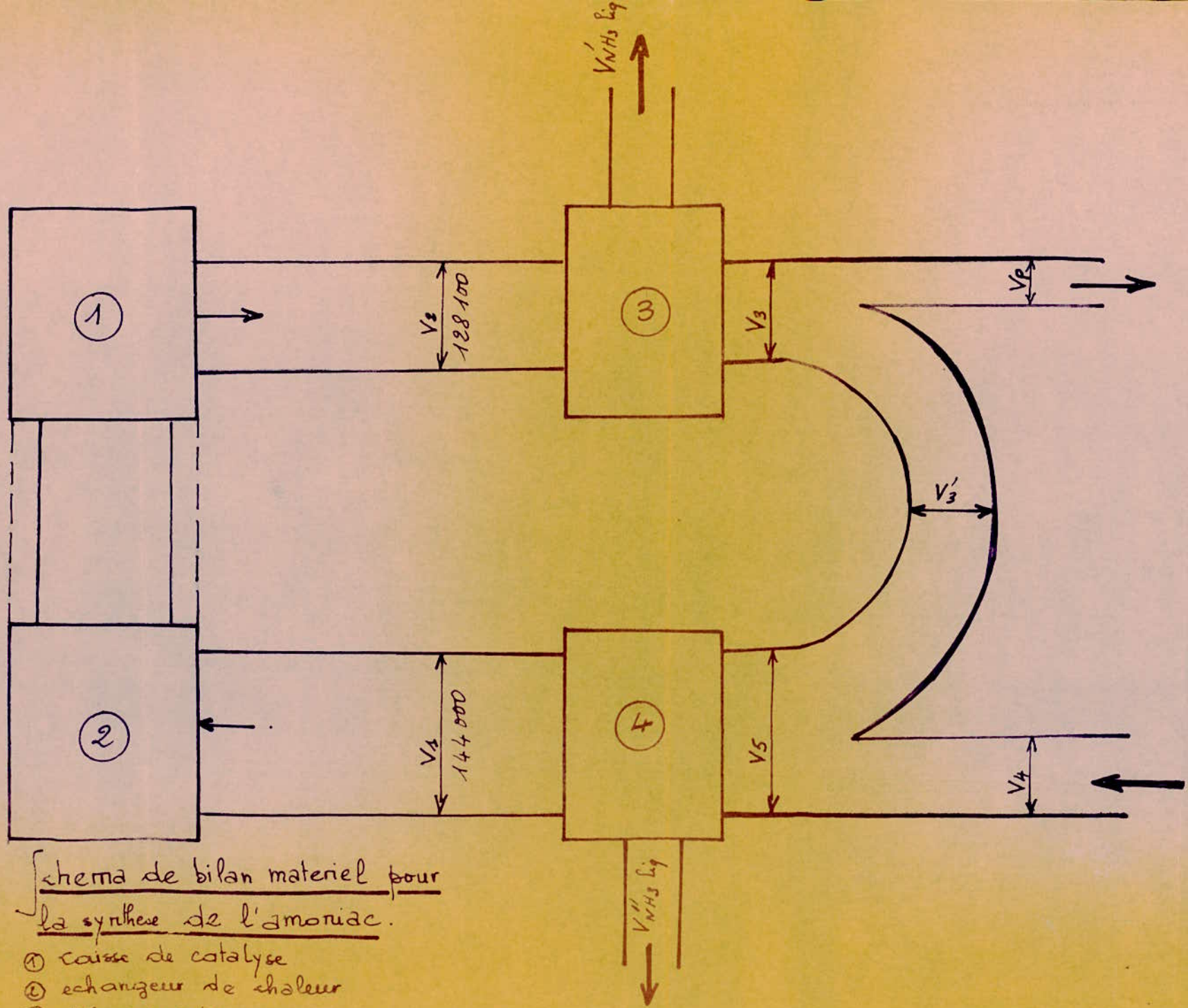


fig 3.2

schéma de bilan matériel pour la synthèse de l'ammoniac.

- ① caisse de catalyse
- ② échangeur de chaleur
- ③ 1<sup>re</sup> séparation
- ④ 2<sup>e</sup> séparation

Tableau récapitulatif général

		Nm <sup>3</sup> /h	Nm <sup>3</sup> /s	kg/h	Kg/s
mélange gazeux à l'entrée réacteur (V <sub>1</sub> )		144000	40000	58752	16320
mélange gazeux sortant du réacteur (V <sub>2</sub> )		128100	35,583	58772	16,325
mélange gazeux sortant du réacteur (V <sub>3</sub> )		115340	32,040	49200	13,659
Alimentation en gaz frais (V <sub>4</sub> )		34130	9,480	12951	3,600
La quantité de gaz séparée du réacteur	Par purge 0,9305 V <sub>p</sub>	1995	0,554	850	0,217
	Par NH <sub>3</sub> liq V' <sub>Gs</sub> + V'' <sub>in</sub> + V'' <sub>Gs</sub> + V'' <sub>in</sub>	328	0,091	123	0,034
La quantité de NH <sub>3</sub>	liquide V' <sub>NH<sub>3</sub></sub> + V'' <sub>NH<sub>3</sub></sub>	15735	4,370	11960	3,322
	sortant par purge 0,0695 V <sub>p</sub>	149	0,041	113	0,031

## BILAN THERMIQUE

\*\*\*\*\*

[-] CALCUL LITTERAL .

Pour un problème de comodité, on scinde l'installation en trois parties pour le calcul du bilan thermique .

- Echangeurs de chaleur
- 1<sup>ere</sup> condensation
- 2<sup>éme</sup> condensation

5.1 - Calcul des flux thermiques dans le réacteur :

( Caisse de catalyse, échangeur de chaleur )

5.1 - 1 - Données de base .

- La quantité de mélange gazeux entrant dans le réacteur ( à partir de la 2<sup>éme</sup> condensation,  $V_1 = 40,00 \text{ Nm}^3/\text{s}$  .

- Les températures de ce mélange
  - A l'entrée du réacteur  $t = 0^\circ\text{C}$
  - A l'entrée de l'échangeur de chaleur  $t = 30^\circ\text{C}$

La quantité de mélange gazeux sortant de la caisse de catalyse  $V_2 = 35,583 \text{ Nm}^3/\text{s}$  .

- La température de ce mélange gazeux  $t = 500^\circ\text{C}$
- La température du gaz entrant dans la caisse de catalyse  $t = 400^\circ\text{C}$
- La quantité d'ammoniac obtenue dans le réacteur :  $1590 \text{ O } 10^3/22,4 \times 3600 = 197,2 \text{ moles / s}$  .
- Pertes de chaleur dans le réacteur 10 % :

Le schéma des flux thermiques est représenté par la fig. 4 - 1 .

Les résultats sont données en S I J / S ou Watt .

Les débits volumiques du bilan materiel sont exprimés en  $\text{Nm}^3/\text{s}$  et les débits massiques en  $\text{kg / s}$  .

Les capacités calorifiques sont exprimées en joule . Les calculs se font en deux variantes afin de comparer leur efficacité .

La chaleur n'est pas prise de la masse de contact. Cette étape a pour but l'étude de l'échangeur thermique et voir les inconvénients de cette non évacuation directe de la chaleur .

- La chaleur est prise de la caisse de catalyse par réfrigération par l'eau ou par du gaz frais .

5 - 12 Calcul à l'aide de la 1<sup>ère</sup> variante .

La température à l'entrée de la zone de catalyseur est  $t_2$  qui peut être déterminée par calcul .

La chaleur dans le réacteur se compose de 2 parties :

- Chaleur du mélange gazeux entrant dans le réacteur  $q_1$
- Chaleur de la réaction de la synthèse de l'ammoniac  $q_2$

Chaleur sortante :

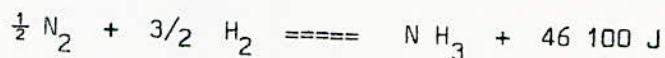
- Flux thermique sortant du réacteur avec  $V_2$  :  $q_3$
- Perte de chaleur .  $q_4$

Les pertes à l'intérieur du réacteur s'équilibrent ( échange de chaleur entre tubes de l'échangeur ) .

Chaleur reçue .

Le flux thermique entrant dans le réacteur avec  $V_1$  à la température de  $0^\circ\text{C}$  :  $q_1$

5. 1-2-1 La chaleur de réaction de la synthèse de l'ammoniac .



La relation entre la chaleur de réaction, la température et la pression est donnée par l'équation ci-dessous ; autre forme de l'équation donnée dans la partie théorique .

$$\Delta H = q'_2 = \int 9840 + ( 2,4 \cdot 10^{-3} + 3,48 T^{-1} + 1,89 \cdot 10^{-6} T^{-3} ) p + [ 2,24 T + 10,57 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,17 \cdot 10^{-6} T^3 ] \cdot 4,1868 \quad (1)$$

L'ammoniac obtenu par la réaction étant égale à 197,1 moles /s, la quantité de chaleur  $q_2$  est :

$$q_2 = 197,1 \times q'_2 \quad (2)$$

La chaleur totale reçue dans le réacteur est :  $Q_t = q_1 + q_2$  (3)

$$Q_t = Q_p = q_3 + q_4 \quad (4)$$

1) - Les pertes sont évaluées à 10 % du flux total reçu dans le réacteur :

$$q_4 = 0,1 Q_t \quad (5)$$

2) - De cette relation (5) et de la relation (4) on détermine le flux  $q_3$  :

$$q_3 = Q_t - q_4 = Q_t (1 - 0,1) \quad (6)$$

#### 5. 1-2-2. Détermination de $t_1$ et $t_2$ des flux gazeux

L'enthalpie des gaz à différentes températures à pression normale par rapport à 0°C est donnée KJ / ~~kg~~ <sup>Kmole</sup> dans le tableau V.1 : [15]

t°	gaz	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>
0		0	0	0	0
100		2900	2870	3660	3620
200		5820	5800	7940	7500
300		8750	8800	12800	11800
400		11670	11820	18200	16340
500		14650	14980	24180	21170

Le flux thermique est donné par la relation :

$$q = V C_v t \quad (I)$$

où  $C_v$  est la capacité spécifique volumique :

$C_v$  est donnée par les tables en KJ / Kmole, pour homogénéiser les unités on exprime  $C_v$  en J / m<sup>3</sup>.

$$\text{d'où } C_v = \frac{10^{-3}}{22,4} \cdot C_{v1} \text{ J / m}^3$$

Determination de  $t_1$

$$q_3 = \frac{10^3}{22,4} C_{v1} \cdot V_2 t_1 \quad (7)$$

Or d'après l'équation (6)  $q_3 = Q_t \cdot 0,9$

d'où :

$$t_1 = \frac{0,9 \cdot 22,4}{10^3 C_{v1} V_2} \times Q_t = \frac{20,16 Q_t}{35,583 \cdot C_{v1} 10^3}$$

$$t_1 = \frac{5,665 \cdot 10^{-4}}{C_{v1}} Q_t \quad ^\circ\text{C} \quad (7')$$

- De la même façon on détermine la température  $t_2$ .

$$q_5 = V_1 C_v t_2 = 40 C_v t_2 \quad (8)$$

Sur le schéma des flux thermiques nous voyons que :

$$q_5 = q_6 + q_8 - q''$$

$$\text{où } q_5 = q_6 + (q_7 - q_3) - q'' \quad (9)$$

$$\text{avec } q_8 = q_7 - q_3 \quad (\text{cf. schéma})$$

Calcul de  $q_6$ ,  $q_7$  et  $q''$ .

A l'aide du tableau IV 1 le flux thermique du mélange gazeux à 30°C entrant dans l'échangeur est déterminé par interpolation (intervalle 0-100°C)

De même la quantité de chaleur  $q_7$  du mélange gazeux à 500°C entrant dans l'échangeur de chaleur est calculée à l'aide du même tableau.

$$q_6 = \sum q_i \quad \text{avec } q_i = h_i g_i \quad (10)$$

où  $h_i$  est l'enthalpie du constituant  $i$

$g_i$  le débit molaire de  $i$ .

La formule d'interpolation donne  $h_i$  à 30°C

$$h_{30} = h_0 + \frac{(h_{100} - h_0)(30-0)}{100-0} \quad (11)$$

comme  $h_0 = 0 \quad \forall i$  on a :

$$h_3^0 = \frac{h \cdot 100 \cdot 30}{100} \quad (11')$$

$$q_6 = q_{\text{NH}_3} + q_{\text{CH}_4 + \text{A}_2} + q_{\text{H}_2} + q_{\text{N}_2}$$

Ces valeurs sont calculées à 30°C pour  $q_6$  et à 500°C pour  $q_7$ .  
 Pour le calcul de  $q''$  il faut faire le bilan, en <sup>tenant</sup> compte de la chaleur  $q_9$  transmise à l'espace entre le corps intérieur et le tube de force par le caisse de catalyse et l'échangeur de chaleur.

$$q_9 + q'' = q_6 + q_4 \quad (12)$$

En introduisant les expressions de  $q_6$  et  $q_4$  connues plus haut on trouve une expression regroupant  $q_9$  et  $q''$  comme l'indique l'équation (12).

Autre expression de  $q_9$  et  $q''$ .

La température dans la zone de catalyse est de 500°C. La chute de température moyenne entre les parois de la caisse de catalyse et l'espace entre corps est de 480°C, tandis que celle entre l'échangeur de chaleur et l'espace entre corps est de 5°C. C'est pourquoi l'échange de chaleur la plus importante se fait entre la caisse de catalyse et l'espace entre corps.

De ces hypothèses on peut écrire :

$$\begin{aligned} q'' &= 0,05 (q_6 + q_4) \\ q_9 &= 0,95 (q_6 + q_4) \end{aligned} \quad (13)$$

En remplaçant  $q_4$  et  $q_6$  par leur valeurs on tire de :

$$\begin{aligned} q'' &= 0,05 \left[ \sum_{30^\circ} h_i g_i + 0,1 Q_t \right] \\ q_9 &= 0,95 \left[ \sum_{30^\circ} h_i g_i + 0,1 Q_t \right] \end{aligned} \quad (13')$$

L'équation (9) s'écrit donc sous la forme :

$$\begin{aligned} q_5 = q_6 + q_7 - q_3 - q'' &= \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i + \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i - 0,9 Q_t \\ &\quad - 0,05 \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i - 0,005 Q_t \quad (9') \end{aligned}$$

$$q_5 = 0,95 \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i + \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i - 0,905 Q_t \quad (9'')$$

et (9''')

l'équation (8) nous permettent de calculer  $t_2$ .

$$t_2 = \frac{H - 0,905}{40 C_v} \quad (14)$$

où

$$H = 0,95 \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i + \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i$$

Grace au coefficient de température nous pouvons faire une comparaison entre le vitesse de réaction à  $500^\circ\text{C}$  et à  $t_2$ .

La règle de Vantoff définit le coefficient de température  $\gamma$ . Une augmentation de température de  $10^\circ\text{C}$  correspond à une augmentation de la vitesse de la réaction de 2 à 4 fois.

$$v_{t'} = v_t \gamma \frac{t' - t}{10} \quad (15)$$

où  $\gamma$  est le coefficient de température qui varie de 2 à 4.

Cette relation est valable aussi avec les constantes de vitesse ( par proportionnalité )

$$k_{t'} = k_t \gamma \frac{t' - t}{10} \quad (15')$$

$$\frac{k_{t'}}{k_t} = \gamma \frac{t' - t}{10} \quad \text{ou} \quad \log \frac{k_{t'}}{k_t} = \frac{t' - t}{10} \log \gamma$$

Si on pose  $t' = 500^\circ\text{C}$  et  $t = t_2$  l'expression ci-dessus s'écrira :

$$\log \frac{K_{500}}{K_{t_2}} = \frac{500 - t_2}{10} \log \gamma \quad (16)$$

Cette équation bien qu'approximative est très utilisée dans la pratique.



5. 13

Calcul à l'aide de la 2<sup>ème</sup> variante .

$$Q_{\text{recule}} = Q_t = q_1 + q_2$$

$$q_4 = 0,1 Q_t$$

$$q_6 = \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i$$

$$q_7 = \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i$$

Le problème revient à la détermination de  $q_3$  et  $q_5$  et par là, les températures des gaz sortant de l'échangeur de chaleur .

5. 13. 1

Flux de chaleur  $q_5$  entrant dans la zone de catalyse .

La température est de  $400^\circ\text{C}$ , les enthalpies des différents gaz sont portées sur le tableau V 1 .

$$q_5 = \sum_{400^\circ\text{C}} h_i g_i \quad (17)$$

La chaleur reçue par le mélange gazeux dans l'échangeur est :

$$q_8 = q_5 - q_6 \quad (18)$$

$$q_8 = \sum_{400^\circ\text{C}} h_i g_i - \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i \quad (18')$$

La chaleur cédée par le gaz sortant de la caisse de catalyse à l'échangeur de chaleur est  $q_7$  .

La chaleur emportée par le gaz sortant du réacteur en connaissant cette cédée à l'espace entre corps est  $q_3$  .

$$q_3 = q_7 - q_8 - q'' \quad (19)$$

$$q_3 = \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i + \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i - \sum_{400^\circ\text{C}} h_i g_i - 0,05 \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i + 0,1 Q_t$$

$$q_3 = \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i + 0,95 \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i - \sum_{400^\circ\text{C}} h_i g_i - 0,005 Q_t \quad (19')$$

De l'équation (19') et de la formule générale I on déduit  $t_1$

$$q_3 = V_2 C_v t_1$$

$$t_1 = \frac{H' - 0,005 Q_t}{V_2 C_v} \quad (20)$$

$$\text{où } H' = \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i + 0,95 \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i - \sum_{400^\circ\text{C}} h_i g_i$$

A partir du tableau V. 1 on peut avoir l'enthalpie des gaz à la sortie du tube de synthèse .

On calcule les enthalpies à deux températures différentes ( 100 et 200°C ) et par comparaison avec le flux thermique  $q_3$  calculé plus haut, on détermine la température  $t_1$  .

$$q'_3 = \sum_{100} h_i g_i$$

$$q''_3 = \sum_{200} h_i g_i$$

Comme la température à la sortie du tube est en général inférieure à 200°C, on trouve  $q''_3 > q_3$  .

$$\Delta q_3^1 = q_3 - q'_3$$

$$\Delta q_3^2 = q''_3 - q'_3$$

et la variation de température  $\Delta t$  est donnée par la relation ci-dessous

$$\Delta t = \Delta q_3^1 \cdot (200 - 100) / \Delta q_3^2 \quad (21)$$

$$t_1 = 100 + \Delta t \quad (21')$$

### 5. 1.3.2-

#### Flux de chaleur dans la caisse de catalyse

- La chaleur emporté par le gaz entrant dans la caisse catalyse à la température de 400°C est  $q_5$  .

- La chaleur de la réaction est  $q_2$

La chaleur totale reçue dans la zone de réaction est donc :

$$Q_t = q_2 + q_5 \quad (22)$$

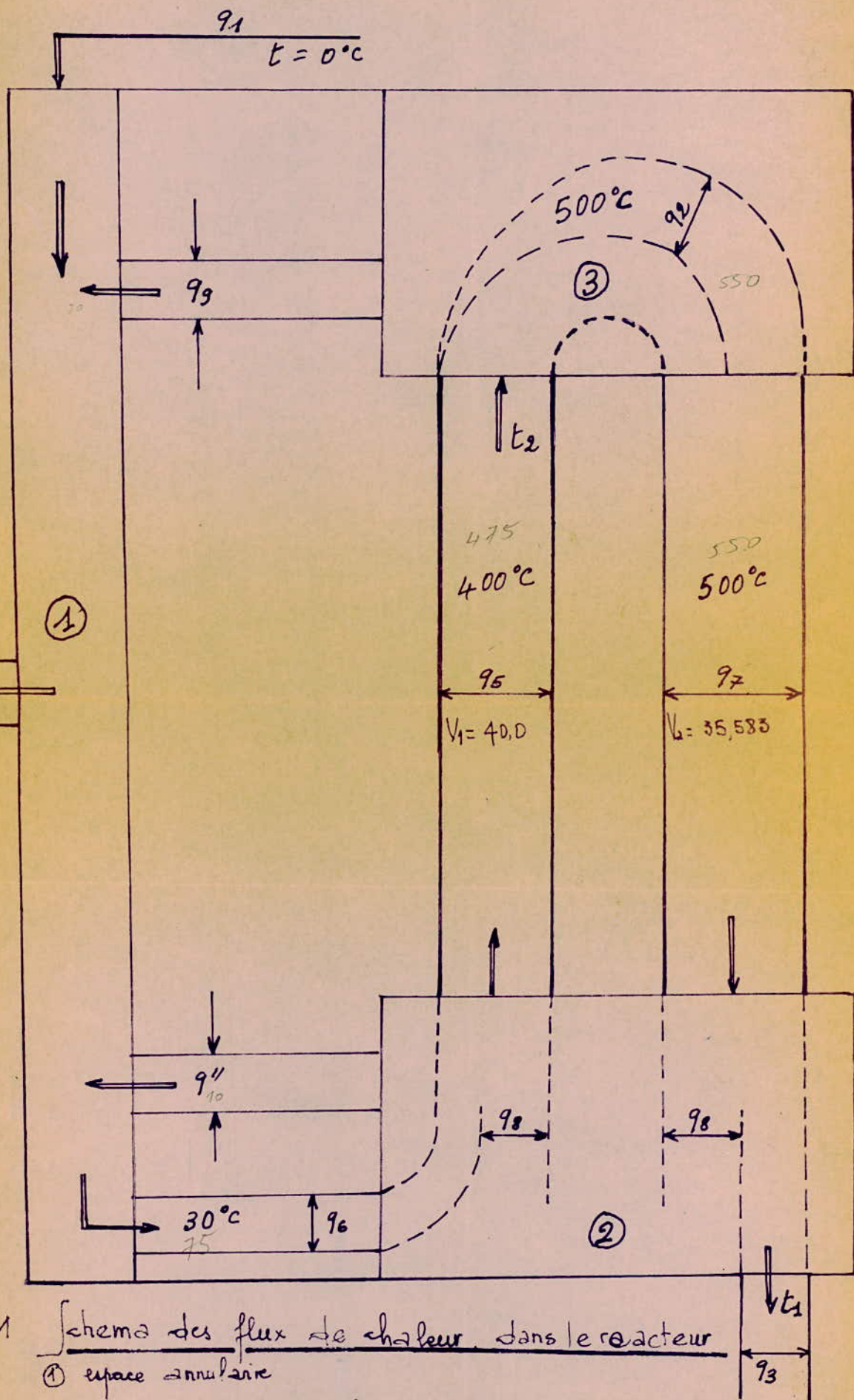


fig 4.1

Schema des flux de chaleur dans le reacteur

- ① espace annulaire
- ② échangeurs de chaleur
- ③ caine de catalyse.

$V_2 = 35,583.$

- Le gaz sortant de la caisse de catalyse à la température de 500°C emporte une quantité de chaleur  $q_7$  d'une partie est cédée au gaz frais par échange avec l'espace annulaire  $q_9$ .

La quantité de chaleur restante est :

$$q = Qt - (q_7 + q_9) \quad (23)$$

Cette chaleur doit être évacuée afin de maintenir la température de la zone de catalyse à 500°C.

### 5. 1.3.3 - Remarque .

=====

Si le refroidissement est effectué à l'aide de l'eau, on peut produire de la vapeur qui est utilisée pour la conversion du CO, pour le chauffage etc ...

Si on considère de la vapeur surchauffée à  $t$ , la quantité de vapeur d'eau est donnée par la relation ci-dessous .

$$G = \frac{q_7 \cdot 3600 \cdot 10^{-3}}{4,2 (100 - t_e) + 1 + 1,808 (t - 100)} \text{ kg / h} \quad (24)$$

où  $G$  est la quantité de vapeur d'eau surchauffée à  $t = 120^\circ\text{C}$ .

4,2 : Chaleur spécifique de l'eau en  $\text{kJ / kg } ^\circ\text{C}$

$t_e$  : La température de l'eau à l'entrée de la colonne

1 : La chaleur de vaporisation de l'eau en  $\text{kJ / kg}$

1,808 : La chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau en  $\text{kJ / kg}^\circ\text{C}$ .

### 5. 2 - Calcul de la longueur totale des tubes de l'échangeur de chaleur

Les usines produisent des tubes de diamètre standard dont l'un des plus courants est :

$D = 0,009 \text{ m}$  : diamètre extérieur

$d = 0,006 \text{ m}$  : " intérieur

Le transfert de chaleur se faisant à travers les parois cylindriques le coefficient global ( $K$ ) de transfert de chaleur est donné par la formule suivante :

$$K = \frac{\overline{TT}}{\frac{1}{h_i d} + \frac{1}{h_o D} + \frac{1,15 \log D/d}{\lambda}} \quad (25) \quad [19,14,15]$$

où  $h_1$  : coefficient de transfert par convection du gaz à l'intérieur du tuyau vers la paroi de ce dernier .

$h_2$  : coefficient de transfert par convection de la paroi externe du tuyau vers le gaz .

$\lambda$  : la conductivité thermique du matériau constituant le tube .

Il existe d'autres expressions de K :

$$K_1 = \frac{1}{\frac{D}{h_1 d} + \frac{\lambda}{h_2 D} + \frac{D \ln D/d}{2 \lambda}}$$

Coefficient de transfert rapporté à la surface externe du tube .

$$K_2 = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{d}{h_2 D} + \frac{d \ln D/d}{2 \lambda}}$$

Coefficient rapporté à la surface interne du tube .

Le coefficient de transfert  $h$  est lu sur des tables ou calculé à l'aide de la formule empirique de Nusselt .

$$Nu = \frac{h L}{\lambda}$$

dans laquelle  $L$  est la dimension déterminante ( longueur diamètre )

$Nu$  dépend de  $Re$ ,  $Pr$ ,  $Gr$

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^n : \text{Régime turbulent } Re \gg 10^4$$

$n = 0,3$  ou  $0,4$  selon que le fluide est froid ou chaud

$$Nu = 1,86 \left( \frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0,14} \left( Re Pr \frac{D}{L} \right)^{1/3} \text{ Régime laminaire } Re < 2100$$

où  $\mu_s$  est la viscosité du fluide à la température de la paroi .

$L$  : La longueur de la conduite .

Pour calculer la longueur totale  $l$  de l'échangeur on écrit la relation liant  $Q$  à  $K$  . [12]

$$Q = K \Delta t_{\text{moy}} \cdot l$$

$$\Rightarrow l = \frac{Q}{K \Delta t_{\text{moy}}} \quad (26)$$

K est le coefficient d'échange global relatif à la totalité de la surface d'échange pour une longueur unité .

$\tau$  est le temps de transfert de chaleur (généralement pris égal à 1 s )

Dans la relation 26  $Q = q_p$  chaleur échangée par les parois  $\Delta t$  moy. est la moyenne des températures entre les 2 extrémités du tube .

$$\Delta t \text{ moy} = \frac{(500 - 400) + (t_1 - 30)}{2}$$

Connaissant l et la hauteur d'un tube (hauteur de l'échangeur) on détermine le nombre N de tubes .

Le pas des tubes dans l'échangeur peut être un pas triangulaire, ou un pas carré, ce qui différencie les réacteurs comme il a été souligné dans la partie 3 - 2 ( réacteur ) .

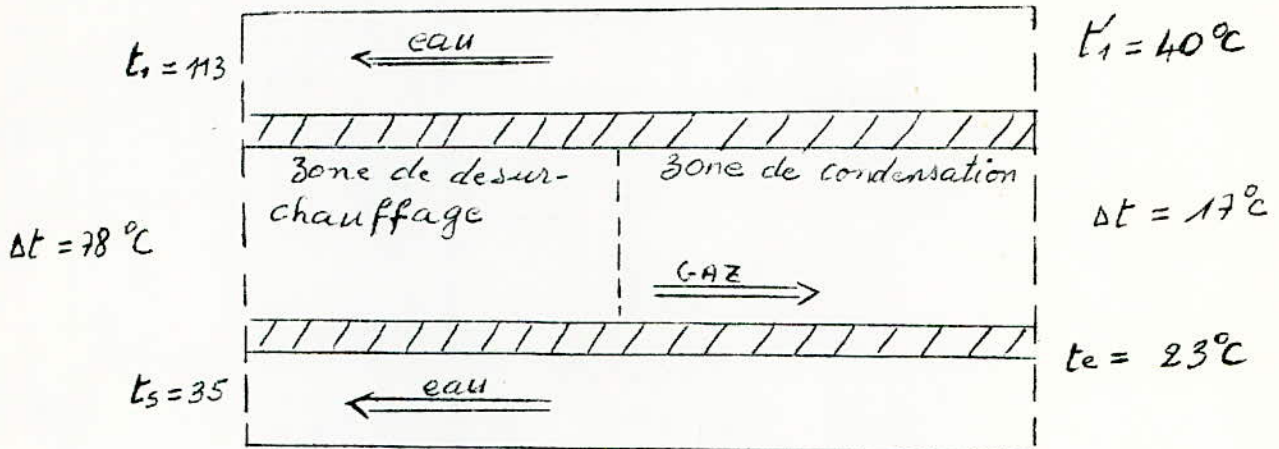
5 - 3 Calcul du réfrigérant de 1<sup>er</sup> condensation .

5 - 3 - 1 Données de base .

- La quantité du mélange gazeux à l'entrée du 1<sup>er</sup> condenseur :  $V_2 = 35,583 \text{ Nm}^3 / \text{s}$  .
- La température du gaz à l'entrée du condenseur  $t_1 = 113^\circ\text{C}$
- La température des gaz à la sortie du condenseur  $t'_1 = 40^\circ\text{C}$
- La température de l'eau de réfrigérant à l'entrée  $t_e = 23^\circ\text{C}$
- La température de l'eau de réfrigérant à la sortie  $t_s = 35^\circ\text{C}$
- La quantité d'ammoniac condensé  $2,633 \text{ kg} / \text{s}$   
( cf Bilan matériel )
- La chaleur latente de condensation de l'ammoniac :  $l_e = 1050 \text{ kJ/kg}$
- Le pourcentage de l'ammoniac dans le mélange gazeux entrant dans le condenseur :  $C' = 16 \%$

SCHEMA DU REGIME THERMIQUE DE 1<sup>er</sup> CONDENSATION

---



5 - 32 : Determination de la température de rosée :

La température de rosée est donnée par l'équation de Larson Black .

$$\log \% \text{ N H}_3 = 4,185 + \frac{59,879}{\sqrt{P}} - \frac{1099,5}{T}$$

5 - 3 - 3 Calcul de chaleur sortant de la zone de surchauffage et de condensation

$$Q_d = C_v V_2 \Delta t_1 \quad (27)$$

La quantité de chaleur sortant avec le gaz dans la zone de condensation .

$$Q_{\text{cond}} = q_{1C} + q_{2C} + q_{3C} \quad (28)$$

où

-  $q_{1C}$  = quantité de chaleur obtenue par condensation de l'ammoniac

$$- q_{1C} = G \text{ NH}_3 \cdot i_e = 1050 \cdot G \text{ NH}_3 \quad 28 \text{ a}$$

-  $q_{2C}$  = quantité de chaleur obtenue par refroidissement du mélange jusqu'à  $t'_1$  .

Comme  $V_3 = 115340 \text{ N m}^3/\text{h}$  ou  $32,04 \text{ Nm}^3/\text{s}$

$$q_{2C} = C_v V_3 \Delta t_2 \quad 28 b$$

-  $q_{3C}$  = quantité de chaleur obtenue par refroidissement de l'ammoniac liquide jusqu'à la température  $t'_1$ .

$$q_{3C} = C_{NH_3} \cdot G_{NH_3} \Delta t_2 \quad 28 c$$

La chaleur totale de condensation est :

$$Q_c = G_{NH_3} (1050 + C_{NH_3} \Delta t_2) + C_v V_3 \Delta t_2 \quad (28')$$

La quantité de chaleur reçue dans le réfrigérant est :

$$Q_{re\grave{c}ue} = Q_{d/s} + Q_c \quad (29)$$

#### 5 - 3 - 4 - La quantité d'eau de réfrigération

La chaleur emportée par l'eau de réfrigération est fournie par la condensation de l'ammoniac et le refroidissement des gaz : soit  $Q_{re\grave{c}ue}$ .

$$Q_{re\grave{c}ue} = G_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \Delta t_3 \quad (30)$$

$$\Rightarrow G_{H_2O} = \frac{Q_{re\grave{c}ue}}{C_{H_2O} \Delta t_3} \quad \text{kg / s } 30'$$

$$\text{Soit } V_{H_2O} = \frac{G_{H_2O} \cdot 3600}{1000} = 3,6 G_{H_2O} \text{ m}^3 / \text{h}$$

La variation <sup>de</sup> température dans la zone de condensation serait :

$$\Delta t = \frac{Q_c}{C_{H_2O} G_{H_2O}} \quad (31)$$

La température de l'eau de réfrigération au point rosée de l'ammoniac serait donc :

$$t'_r = t_e + \Delta t$$

#### 5 - 3 - 5 Détermination de la longueur des tubes de réfrigération .

La longueur nécessaire des tubes est donnée par une équation pareille à la 26

$$l = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{moy}}}$$



On distingue 2 étapes :

- Zone de surchauffage :

Designons par  $K_1$  le coefficient global de transfert de chaleur .

$\Delta t$  moy. est la moyenne logarithmique de la différence des températures entre les deux fluides ( D T L M ) .

On considère la D T L M pour les écarts de températures importants .

$$\Delta t \text{ moy.} = \frac{(t_1 - t_s) - (t_r - t'_r)}{2,3 \log \frac{t_1 - t_s}{t_r - t'_r}}$$

d'où

$$l_1 = \frac{Q}{K_1 \cdot \Delta T \cdot \ln} \quad ( 32 )$$

- Zone de condensation :

Les écarts de température n'étant pas très importants on utilise la moyenne arithmétique au lieu de la D T L M .

$$\Delta t \text{ moy} = \frac{(t_r - t'_r) + (t'_1 - t_e)}{2}$$

et  $l_2 = \frac{Q_c}{K_2 \Delta t \text{ moy}} \quad ( 33 )$

Avec  $K_2$  le coefficient global de transfert de chaleur dans la zone de condensation .

La longueur totale  $l$  est la somme de  $l_1$  et  $l_2$  .

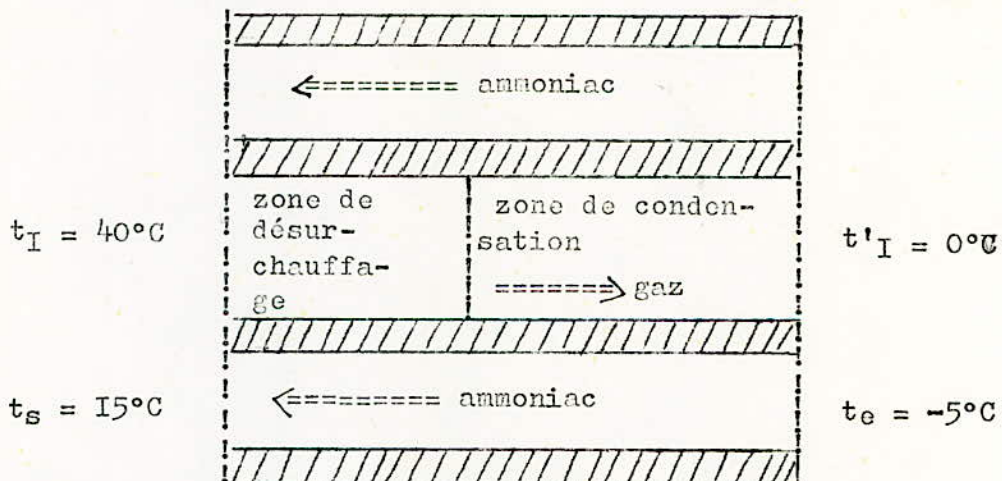
$$l = l_1 + l_2 ; \quad ( 34 )$$

#### 4 - 4 Calcul du réfrigérant de 2<sup>ème</sup> condensation

5-4-1- Données fondamentales :

- La quantité du mélange gazeux du condenseur  $V_5 = 147326 \text{ Nm}^3/\text{h}$  ou  $40,924 \text{ Nm}^3/\text{s}$ .
- La température du gaz à l'entrée du condenseur  $t'_I = 40^\circ\text{C}$
- la température du gaz à la sortie du condenseur  $0^\circ\text{C}$
- la température de l'ammoniac de réfrigération à l'entrée  $t_e = -5^\circ\text{C}$
- la température de l'ammoniac de réfrigération à la sortie  $t_s = 15^\circ\text{C}$
- la quantité d'ammoniac condensée  $G_{\text{NH}_3} = 0,687 \text{ kg/s}$
- la chaleur latente de condensation de l'ammoniac  $l_c = 1200 \text{ kJ/kg}$
- le pourcentage d'ammoniac dans le mélange gazeux entrant dans le condenseur  $C'' = 5,5\%$

schéma du régime thermique de 2<sup>ème</sup> condensation



5-4-2 Détermination de la température de rosée

La température de rosée est donnée par l'équation de LARSON & BLACK comme dans le cas précédent:

$$\log\% \text{NH}_3 = 4,185 + \frac{59,879}{P^{1/2}} - \frac{1099,5}{T}$$

5 - 4 - 3 - Flux de chaleur sortant du condenseur

- Zone de ~~de~~ surchauffage .  
 =====

$$Q = C_v V_5 \Delta t_1 \quad (35)$$

- Zone de condensation .  
 =====

$$Q_c = q_{1c} + q_{2c} + q_{3c} \quad (36)$$

où

-  $q_{1c}$  est la quantité de chaleur obtenue par condensation de l'ammoniac

$$q_{1c} = G \text{ NH}_3 \cdot l_c = 1200 \text{ G NH}_3 \quad (36a)$$

-  $q_{2c}$  est la quantité de chaleur obtenue par refroidissement du mélange gazeux jusqu'à la température de 0°C .

Comme  $V_1 = 144000 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  ou  $40 \text{ Nm}^3 / \text{s}$

$$q_{2c} = C_v V_1 \Delta t_2 \quad (36b)$$

-  $q_{3c}$  est la quantité de chaleur obtenue par refroidissement de l'ammoniac liquide jusqu'à la température de 0°C .

$$q_{3c} = C \text{ NH}_3 \cdot G \text{ NH}_3 \Delta t_2 \quad (36c)$$

La chaleur totale de condensation est donc :

$$Q_c = G \text{ NH}_3 (1200 + C \text{ NH}_3 \Delta t_2) + C_v V_1 \Delta t_1 \quad 36'$$

La quantité de chaleur reçue dans le réfrigérant est :

$$Q_t = Q_{r5} + Q_c \quad 37$$

4 - 4 - 4 - La quantité d'ammoniac de réfrigération :

La chaleur emportée par l'ammoniac de réfrigération est fournie par la condensation de : . l'ammoniac et le refroidissement des gaz : soit  $Q_t$  .

$$Q_t = G_{NH_3} \cdot C_{NH_3} \Delta t_3 \quad (38)$$

$$= G_{NH_3} = \frac{Q_t}{C_{NH_3} \cdot \Delta t_3} \quad \text{kg / s} \quad (38')$$

$$\text{Soit } V_{NH_3} = \frac{G_{NH_3} \cdot 3600}{0,76} = 4,737 G_{NH_3} \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{h}$$

La variation de température dans la zone de condensation serait :

$$\Delta t = \frac{Q_c}{C_{NH_3} \cdot G_{NH_3}} \quad (39)$$

La température de l'ammoniac de refrigerant au point de rosée serait :

$$tr' = te + \Delta t$$

La température  $tr'$  permet de calculer la D T L M .

#### 5 - 4.5 Determination de la longueur des tubes de refrigeration

La longueur necessaire des tubes est donnée par une équation pareille à la 26.

$$l = \frac{Q}{K \Delta t \text{ moy.}}$$

On distingue 2 parties :

- Zone de surchauffage .

Designons par  $K_1$  le coefficient global de transfert de chaleur .

$\Delta t \text{ moy.}$  la D T L M

$$\Delta t_{Ln} = \frac{(t_1 - t_s) - (t_r - t'_r)}{2,3 \log \frac{t_1 - t_s}{t_r - t'_r}}$$

$$\text{d'où } l_1 = \frac{Q_{ps}}{K_1 \Delta t_{Ln}} \quad (40)$$

- Zone de condensation .

$$\Delta t \text{ moy.} = \frac{(t_r - t'_r) + (0 - t_a)}{2}$$

$K_2$  le coefficient global de transfert de chaleur dans la zone de condensation

$$l_2 = \frac{Q_c}{K_2 \Delta t \text{ moy}} \quad (41)$$

La longueur totale  $l$  est la somme de  $l_1$  &  $l_2$

$$l = l_1 + l_2 \quad (42)$$

REMARQUE :

Connaissant la longueur totale  $l$  des tubes et les dimensions de la colonne de réfrigérant, on détermine le nombre de passes nécessaires pour une colonne avec des tuyaux enroulés en spires ( 1<sup>er</sup> réfrigérant ) ou la hauteur du garnissage pour une colonne à garnissage ( 2<sup>ème</sup> réfrigérant ) .

APPLICATION NUMERIQUE5-I CALCUL DES FLUX THERMIQUES DANS LE REACTEUR5-II Calcul à l'aide de la 1<sup>ère</sup> variante:

La chaleur dans le réacteur se compose de deux parties:

- Chaleur apportée par le mélange gazeux entrant dans le réacteur  $q_1$
- Chaleur de réaction de la synthèse de l'ammoniac  $q_2$

Un premier bilan des flux thermiques s'écrit:

$$Q \text{ reçue} = Q \text{ perdue}$$

$$\text{où } Q \text{ reçue} = q_1 + q_2$$

$$\text{et } Q \text{ perdue} = q_3 + q_4$$

avec  $q_3$  = flux thermique sortant du réacteur avec  $V_2$

$q_4$  = flux thermique par perte.

Comme les gaz entrent dans le réacteur à  $0^\circ\text{C}$  nous prenons  $q_1 = 0$

l'équation (1) permet de calculer  $q_2$

$$q'_2 = \Delta H = [9840 + (2,4 \cdot 10^{-3} + 3,48T^{-1} + 1,89 \cdot 10^{-6}T^{-3})P + 2,24T + 10,57 \cdot 10^{-4}T^2 + 0,17 \cdot 10^{-6}T^3] 4,1868$$

$$T = 500^\circ\text{C} \text{ soit } 773^\circ\text{K} ; P = 300\text{atm} = 3 \cdot 10^4 \text{ KN/m}^2$$

$$q'_2 = 52800 \text{ J/mole}$$

L'ammoniac obtenu par la réaction est de 197,2 moles/s d'où la chaleur de réaction en J/s ou Watt est:

$$q_2 = q'_2 \cdot 197,2 = 52800 \times 197,2 = 10,41216 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_2 = 10,4 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$Q \text{ reçue} = q_1 + q_2 = 10,4 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

(2B)

l'équation (5) s'écrit:

$$q_4 = 0,1 Q t$$

$$q_4 = 0,1 \cdot 10,4 \cdot 10^6 = 1,04 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

A partir de l'équation (6), le flux thermique sortant par  $V_2$  est déterminé:

$$q_3 = 0,9 Q t = 0,9 \cdot 10,4 \cdot 10^6 = 9,36 \cdot 10^6 \text{ J/s} \quad 5,476$$

Détermination de  $t_1$  et  $t_2$

$t_1$  étant la température des gaz à la sortie du réacteur, elle est déterminée à l'aide du flux thermique accompagnant ces gaz.

L'équation (7) donne la valeur de  $t_1$

$$q_3 = (10^3 \cdot 0,04464) C_{vl} \cdot V_2 t_1$$

Cvl sur les tables est  $C_{vl} = 30,2 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{C}$

$$\Rightarrow C_v = 30,2 \cdot 10^3 / 22,4 \text{ J/m}^3$$

$$V_2 = 35,583 \text{ Nm}^3/\text{s}$$

$$t_I = \frac{q_3 \cdot 22,4}{35,583 \cdot 30,2 \cdot 10^3} = \frac{9,36 \cdot 22,4 \cdot 10^3}{35,583 \cdot 30,2} = 195^\circ\text{C}$$

$$t_I = 195^\circ\text{C} \quad (7'B)$$

De même manière nous déterminons  $t_2$

$$q_5 = V_I C_v t_2$$

D'après l'équation (9) le flux de chaleur s'écrit:

$$q_5 = q_6 + q_7 - q_3 - q''$$

Calcul de  $q_6$   $q_7$   $q''$

Les équations (10), (11) permettent de calculer  $q_6$  et  $q_7$

$$q_6 = q_{\text{NH}_3} + q_{\text{CH}_4+\text{A}_2} + q_{\text{H}_2} + q_{\text{N}_2} \quad \text{ceci à } 30^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{NH}_3} = \frac{1,280 \cdot 1000 \cdot 3620 \cdot 30}{22,4 \cdot 100} = 0,062 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{in}} = \frac{1,2 \cdot 1000 \cdot 3660 \cdot 30}{22,4 \cdot 100} = 0,059 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{H}_2} = \frac{28,14 \cdot 1000 \cdot 2900 \cdot 30}{22,4 \cdot 100} = 1,093 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{N}_2} = \frac{9,38 \cdot 1000 \cdot 2870 \cdot 30}{22,4 \cdot 100} = 0,360 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_6 = (0,062 + 0,059 + 1,093 + 0,360) 10^6 = 1,574 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$q_7$  est calculé directement à  $500^\circ\text{C}$  (Valeur figurant sur le tableau IV-1) sans interpolation :

$$q_{\text{NH}_3} = \frac{5,693 \cdot 1000 \cdot 21170}{22,4} = 5,380 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{in}} = \frac{1,21 \cdot 1000 \cdot 24180}{22,4} = 1,306 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{H}_2} = \frac{21,51 \cdot 1000 \cdot 14650}{22,4} = 14,07 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{N}_2} = \frac{7,167 \cdot 1000 \cdot 14980}{22,4} = 4,795 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_7 = (5,380 + 1,306 + 14,070 + 4,795) 10^6 = 25,551 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_7 = 25,551 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

L'équation (I2) s'écrit:

$$q_9 + q'' = q_6 + q_4$$

$$\text{soit } q_9 + q'' = 1,574 \cdot 10^6 + 1,04 \cdot 10^6 = 2,614 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

L'équation (I3) donne une nouvelle expression de  $q_9$  et  $q''$

$$q'' = 0,05(q_6 + q_4)$$

$$q_9 = 0,95(q_6 + q_4)$$

$$\text{soit } q'' = 0,05 \cdot 2,614 \cdot 10^6 = 0,1307 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_9 = 0,95 \cdot 2,614 \cdot 10^6 = 2,4833 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$\text{d'où } q_5 = q_6 + q_7 - q_3 - q''$$

$$= (1,574 + 25,551 - 9,36 - 0,1307) 10^6$$

$$q_5 = 17,634 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$\text{comme } q_5 = V_1 C v t_2 \quad \text{=====} \quad t_2 = q_5 / V_2 C v$$

$Cv$  relevée sur les tables a pour valeur:

$$Cv = 31,4 \text{ kJ/mole soit } 31400/22,4 = 1402 \text{ J/m}^3$$

$$t_2 = \frac{17,634 \cdot 10^6}{40 \cdot 1,402 \cdot 10^3} = 315^\circ\text{C}$$

La température du gaz à l'entrée de la zone de catalyse est alors de  $315^\circ\text{C}$ .

Grace au coefficient de température nous pouvons faire une comparaison entre la vitesse de réaction à  $500^\circ\text{C}$  et à  $315^\circ\text{C}$

L'équation (I6) s'écrit

$$\log \frac{K_{500}}{K_{t_2}} = \frac{500 - t_2}{10} \log \delta$$

$$\log \frac{K_{500}}{K_{315}} = \frac{500 - 315}{100} \log \delta$$

Pour une valeur de  $\delta$  de 2 à 4 par exemple 2,5 nous aurons

$$\frac{K_{500}}{K_{315}} = 2,5 \frac{500 - 315}{10} = 2,5^{18,5} \text{ soit } 23 \cdot 10^6$$

$$\text{soit } K_{500} = 23 \cdot 10^6 \cdot K_{315}$$

La constante de vitesse, par conséquent la vitesse à  $315^\circ\text{C}$  est  $23 \cdot 10^6$  fois plus petite que la vitesse à  $500^\circ\text{C}$ .

C'est pourquoi les 1<sup>ères</sup> couches de catalyseurs ont un rendement bas à cause de la faible température.

Le calcul à l'aide de la 1<sup>ère</sup> variante semble ne pas être rentable.

Pour avoir un rendement maximal avec cette variante, il faut disposer le catalyseur en plusieurs lits, mais cette dernière considération augmenterait la hauteur de la colonne, le poids du catalyseur à utiliser:



par conséquent le coût de l'installation.

La 1<sup>ère</sup> variante montre qu'il faudrait une autre méthode d'évacuation de la chaleur de la zone de catalyse vers l'espace annulaire, afin de donner au gaz entrant dans la zone de catalyse une température élevée.

5-12 Calcul à l'aide de la 2<sup>e</sup> variante

$$Q_{tr} = q_1 + q_2 = 10,4 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_4 = 0,1 q_t = 1,04 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_6 = \sum_{30^\circ\text{C}} h_i g_i = 1,574 \cdot 10^6 \text{ J/s à } 30^\circ\text{C}$$

$$q_7 = \sum_{500^\circ\text{C}} h_i g_i = 25,551 \cdot 10^6 \text{ J/s à } 500^\circ\text{C}$$

5-12I Détermination du flux de chaleur  $q_5$  entrant dans la zone de catalyse

L'équation (I7) donne  $q_5 = \sum h_i g_i$  à  $400^\circ\text{C}$

$$q_{\text{NH}_3} = \frac{1,28 \times 1000 \times 16340}{22,4} = 0,934 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{in}} = \frac{1,2 \times 1000 \times 18200}{22,4} = 0,975 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{H}_2} = \frac{28,14 \times 1000 \times 11670}{22,4} = 14,660 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{\text{N}_2} = \frac{9,38 \times 1000 \times 11820}{22,4} = 4,949 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_5 = (0,934 + 0,975 + 14,660 + 4,949) 10^6 = 21,518 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_5 = 21,518 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

la chaleur reçue par le mélange gazeux dans l'échangeur de chaleur

$$q_8 = q_5 - q_6$$

$$= (21,518 - 1,574) 10^6 = 19,944 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

La chaleur emportée par le gaz sortant du réacteur est  $q_3$

$$q_3 = q_7 - q_8 - q''$$

$$\text{or } q'' = 0,05(q_6 + q_4) = 0,1307 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_3 = (25,551 - 19,944 - 0,1307) 10^6 = 5,476 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_3 = 5,476 \cdot 10^6 \text{ J/s} \quad ? \text{ voir } q_3 \text{ au départ?}$$

Pour le calcul de  $t_I$  nous procédons par encadrement c'est à dire calculer  $q'_3$  et  $q''_3$  et à l'aide de l'équation (2I) nous déterminons  $\Delta t$ , par suite  $t_I$

$$q'_3 = \sum_{100^\circ\text{C}} h_i g_i$$

$$q''_3 = \sum h_i g_i \text{ à } 200^\circ\text{C}$$

	100°C	200°C
$q_{NH_3}$	$\frac{5,693 \cdot 1000 \cdot 3620}{22,4} = 0,9210^6$	$\frac{5,693 \cdot 7560 \cdot 1000}{22,4} = 1,921 \cdot 10^6$
$q_{in}$	$\frac{1,21 \cdot 1000 \cdot 3660}{22,4} = 0,19810^6$	$\frac{1,21 \cdot 1000 \cdot 7940}{22,4} = 0,429 \cdot 10^6$
$q_{H_2}$	$\frac{21,51 \cdot 1000 \cdot 2900}{22,4} = 2,78510^6$	$\frac{21,51 \cdot 1000 \cdot 5820}{22,4} = 5,588 \cdot 10^6$
$q_{N_2}$	$\frac{7,167 \cdot 1000 \cdot 2870}{22,4} = 0,91810^6$	$\frac{7,167 \cdot 1000 \cdot 5800}{22,4} = 1,856 \cdot 10^6$
$q_t$	$q'_3 = 4,821 \cdot 10^6 \text{ J/s}$	$q''_3 = 9,794 \cdot 10^6 \text{ J/s}$

$$q'_3 < q_3$$

$$q''_3 > q_3$$

donc la température à la sortie du réacteur est comprise entre 100°C et 200°C

$$\Delta q_3^1 = q_3 - q'_3 = (5,476 - 4,821)10^6 = 0,655 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$\Delta q_3^2 = q''_3 - q'_3 = (9,794 - 4,821)10^6 = 4,973 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$\Delta t = \frac{100 \Delta q_3^1}{\Delta q_3^2} = \frac{0,655 \cdot 10^6}{4,973 \cdot 10^6} 100 = 13,2^\circ\text{C}$$

$$\Delta t = 13^\circ\text{C}$$

$$\text{d'où } t_I = 100 + \Delta t = 113^\circ\text{C}$$

#### 5-I22 Flux de chaleur dans le réacteur (caisse de catalyse)

le flux de chaleur reçu dans le réacteur (zone de catalyse) est:

$$Q_r = q_5 + q_2 = (21,518 + 10,4)10^6 = 31,918 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

Le gaz sortant de la caisse de catalyse à la température de 500°C emporte une quantité de chaleur  $q_7$  et une partie est cédée au gaz frais par échange avec l'espace annulaire  $q_9$ .

La quantité de chaleur restante à évacuer pour pouvoir maintenir la

température de la zone de catalyse à 500°C est

$$q = Q_r - q_7 - q_9 \quad (23)$$

$$q = (31,918 - 25,551 - 2,4833)10^6 = 3,884 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

5-123 Remarque:

En utilisant l'eau pour le refroidissement, la quantité de vapeur produite est donnée par l'équation(24)

$$G = \frac{q \cdot 3600 \cdot 10^{-3}}{4,2(100 - T_c) + 1 + 1,808(t - 100)}$$

$$G = \frac{3,884 \cdot 10^6 \cdot 3600 \cdot 10^{-3}}{4,2(100 - 20) + 2260 + 1,808(120 - 100)} = 5312 \text{ kg/h}$$

La connaissance de la quantité de vapeur produite(en plus de l'alimentation en gaz frais)est d'une grande importance pour la détermination des conditions de stabilité du réacteur.

Dans l'optimisation et la commande des réacteurs chimiques l'une des questions essentielles qui se posent pour le cas des réacteurs exothermiques est la détermination de la stabilité thermique des réacteurs.

#### 5-2 CALCUL DE LA LONGUEUR TOTALE DES TUBES DE L'ECHANGEUR

l'équation(25) donne le coefficient de transfert de chaleur

$$D = 0,009 \text{ m} ; d = 0,06 \text{ m}$$

$$h_1 = 5475 \text{ W/m}^2\text{°C} ; h_2 = 3940 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

$$\lambda = 18,5 \text{ kcal/nm}^2\text{°C} \text{ soit } 21,6 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

$$K = \frac{3,14}{\frac{1}{5475 \cdot 0,006} + \frac{1}{3940 \cdot 0,009} + \frac{1,15}{21,6} \log \frac{0,009}{0,006}} = 46 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

$$k = 46 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

$$\Delta t_{\text{moy}} = 0,5 \cdot ((500 - 400) + (113 - 30)) = 91,5^\circ\text{C}$$

Le temps de transfert étant généralement d'une seconde l'équation(26) s'écrit:

$$1 = \frac{19,944 \cdot 10^6}{46 \cdot 91,5} = 4738 \text{ m}$$

Le nombre de tubes est donné par l'équation ci-dessous:

$N = 1/H = 4738/H$  où H est la hauteur du tube de synthèse occupée par l'échangeur de chaleur.

#### 5-3 CALCUL DU REFRIGERANT DE 1<sup>ère</sup> CONDENSATION

5-31 Température de rosée:

$$\% \text{NH}_3 = 16\% ; P = 3 \cdot 10^4 \text{ kN/m}^2$$

$$\log 16 = 4,185 + 59,879 / (3 \cdot 10^4)^{1/2} - 1099,5 \cdot T^{-1}$$

on tire  $T = 330^\circ\text{K}$  soit  $57^\circ\text{C}$ .

5-32 Flux de chaleur dans le réfrigérant:

$$- Q_{\text{surch}} = C_v V_2 \Delta t_1$$

$$C_v = 30,2 \text{ kJ/kmole soit } 1,35 \text{ kJ/m}^3$$

$$Q_{\text{surch}} = 35,583 \cdot 1,35 (113 - 57) = 2,69 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$Q_c = q_{1c} + q_{2c} + q_{3c}$$

$$q_{1c} = 1050 \cdot 2,633 = 2,76 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{2c} = C_v V_3 \Delta t_2$$

$$q_{2c} = 1,35 \times 32,04 (57 - 40) = 0,735 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{3c} = C_{\text{NH}_3} \cdot G_{\text{NH}_3} \cdot \Delta t_2$$

$$q_{3c} = 4,86 \times 2,633 (57 - 25) = 0,4095 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$Q_c = (2,764 + 0,735 + 0,4095) 10^6 = 3,9085 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

5-33 La quantité d'eau de réfrigération

$$Q_r = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t_3$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_r}{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t_3}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_3 = 35 - 23 = 12^\circ\text{C}$$

$$Q_r = Q_{\text{sur}} + Q_c = (2,69 + 3,9085) 10^6$$

$$Q_r = 6,6 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 6,6 \cdot 10^6 / 4,2 \cdot 10^3 \cdot 12 = 131 \text{ kg/s}$$

soit un débit volumique de:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 3600}{1000} = \frac{131 \cdot 3600}{1000} = 471,6 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 472 \text{ m}^3/\text{h}$$

La variation de la température de l'eau dans la zone de condensation se

$$\Delta t = \frac{Q_c}{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{3,9085 \cdot 10^6}{4,2 \cdot 10^3 \cdot 131} = 7,1^\circ\text{C}$$

La température de l'eau de réfrigération au point de rosée de l'ammoniac

$$t_{\frac{1}{2}} = 23 + 7,1 = 30,1^\circ\text{C}$$

5-34 Détermination de la longueur des tubes:

- zone de désurchauffage:

$$K_I = 72,2 \text{ J/sm}^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{1a} = \frac{(113 - 35) - (57 - 30)}{2,3 \log \frac{113 - 35}{57 - 30}} = 48^\circ\text{C}$$

$$\text{d'où } l_1 = \frac{2,69 \cdot 10^6}{72,2 \cdot 10,48} = 774 \text{ m}$$

$$l_1 = 774 \text{ m}$$

- zone de condensation

$$\Delta t_{\text{moy}} = \frac{(57 - 30) + (40 - 23)}{2} = 22^\circ\text{C}$$

$$K_2 = 70 \text{ J/sm}^\circ\text{C}$$

$$l_2 = \frac{3,9085 \cdot 10^6}{70 \times 22} = 2538 \text{ m}$$

$$l = l_1 + l_2 = 774 + 2538 = 3312 \text{ m}$$

#### 5-4 CALCUL DU REFRIGERANT DE 2<sup>e</sup> CONDENSATION

##### 5-41 Détermination de la température de rosée

$$\log \% \text{NH}_3 = 4,185 + \frac{59,879}{P^{1/2}} - \frac{1099,5}{T}$$

$$\% \text{NH}_3 = 5,5\%$$

$$P = 3 \cdot 10^4 \text{ kN/m}^2$$

on tire  $T = 290^\circ\text{K}$  soit  $t = 17^\circ\text{C}$

##### 5-42 Flux de chaleur sortant du réfrigérant

- zone de désurchauffage:

$$Q_{\text{surch}} = \bar{c}_v V \Delta t_1$$

$$\bar{c}_v = 30,7 \text{ kJ/kmole soit } 1,37 \text{ kJ/m}^3$$

$$V_5 = 40,924 \text{ Nm}^3/\text{s}$$

$$\Delta t_1 = 40 - 17 = 23^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{surch}} = 1,37 \times 40,924 \times 23 = 1289 \text{ kJ/s}$$

$$Q_{\text{surch}} = 1,289 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

- zone de condensation:

$$Q_c = q_{1c} + q_{2c} + q_{3c}$$

$$q_{1c} = G_{\text{NH}_3} l_c = 1200 \cdot 0,687 = 0,8244 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{2c} = \bar{c}_v V_1 \Delta t_2 = 1,37 \times 40,17 = 0,932 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$q_{3c} = C_{\text{NH}_3} G_{\text{NH}_3} \Delta t_2$$

$$C_{\text{NH}_3} = 4,6 \text{ kJ/kg}$$

$$q_{3c} = 4,6 \times 17 \times 0,687 = 0,0537 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$Q_c = (0,8244 + 0,932 + 0,0537) \cdot 10^6 = 1,810 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

$$\text{d'où } Q_t = Q_c + Q_{\text{surch}} = (1,810 + 1,289)10^6$$

$$Q_t = 3,099 \cdot 10^6 \text{ J/s}$$

5-43 La quantité d'ammoniac de réfrigération

$$Q_t = G_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot \Delta t_3$$

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{Q_t}{C_{\text{NH}_3} \Delta t_3} = \frac{3,099 \cdot 10^6}{34,458 \cdot 10^3 \cdot (15 - (-05))} = 4,5 \text{ kg/s}$$

$G_{\text{NH}_3} = 4,5 \text{ kg/s}$  soit un débit volumique de:

$$V_{\text{NH}_3} = \frac{G_{\text{NH}_3} \cdot 3600}{0,76} = \frac{4,5 \cdot 3600}{0,76} = 21317$$

$$V_{\text{NH}_3} = 21317 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

La variation de la température dans la zone de condensation serait:

$$\Delta t = \frac{Q_c}{C_{\text{NH}_3} \cdot G_{\text{NH}_3}} = \frac{1,810 \cdot 10^6}{34,458 \cdot 10^3 \cdot 4,5} = 11,7^\circ\text{C}$$

La température de l'ammoniac de réfrigération au point de rosée est:

$$t'_2 = -5 + 11,7 = 6,7^\circ\text{C}$$

5-44 Détermination de la longueur des tubes

- zone de désurchauffage:

$$K_1 = 72,2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{\text{moy}} = \frac{(40 - 15) + (17 - 6,7)}{2} = 17,65^\circ\text{C}$$

d'où la longueur  $l_1$  des tubes est

$$l_1 = \frac{1,289 \cdot 10^6}{72,2 \cdot 17,65} = 1012 \text{ m}$$

- zone de condensation:

$$K_2 = 70 \text{ W/m}^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{moy}} = \frac{(17 - 6,7) + (0 - 5)}{2} = 7,65^\circ\text{C}$$

$$l_2 = \frac{1,810 \cdot 10^6}{70 \cdot 7,65} = 3380 \text{ m}$$

La longueur totale nécessaire des tubes pour la condensation de l'ammoniac et le refroidissement du mélange gazeux est:

$$l = l_1 + l_2 = 1012 + 3380 = 4392 \text{ m}$$

Remarque:

Contrairement à la 1<sup>ère</sup> condensation ( qui se fait dans une colonne ordinaire) la 2<sup>e</sup> condensation est effectuée dans une colonne construite comme les tubes de synthèse. Mais dans la conception de cette colonne l'emplacement des éléments est inversé; l'échangeur de chaleur se

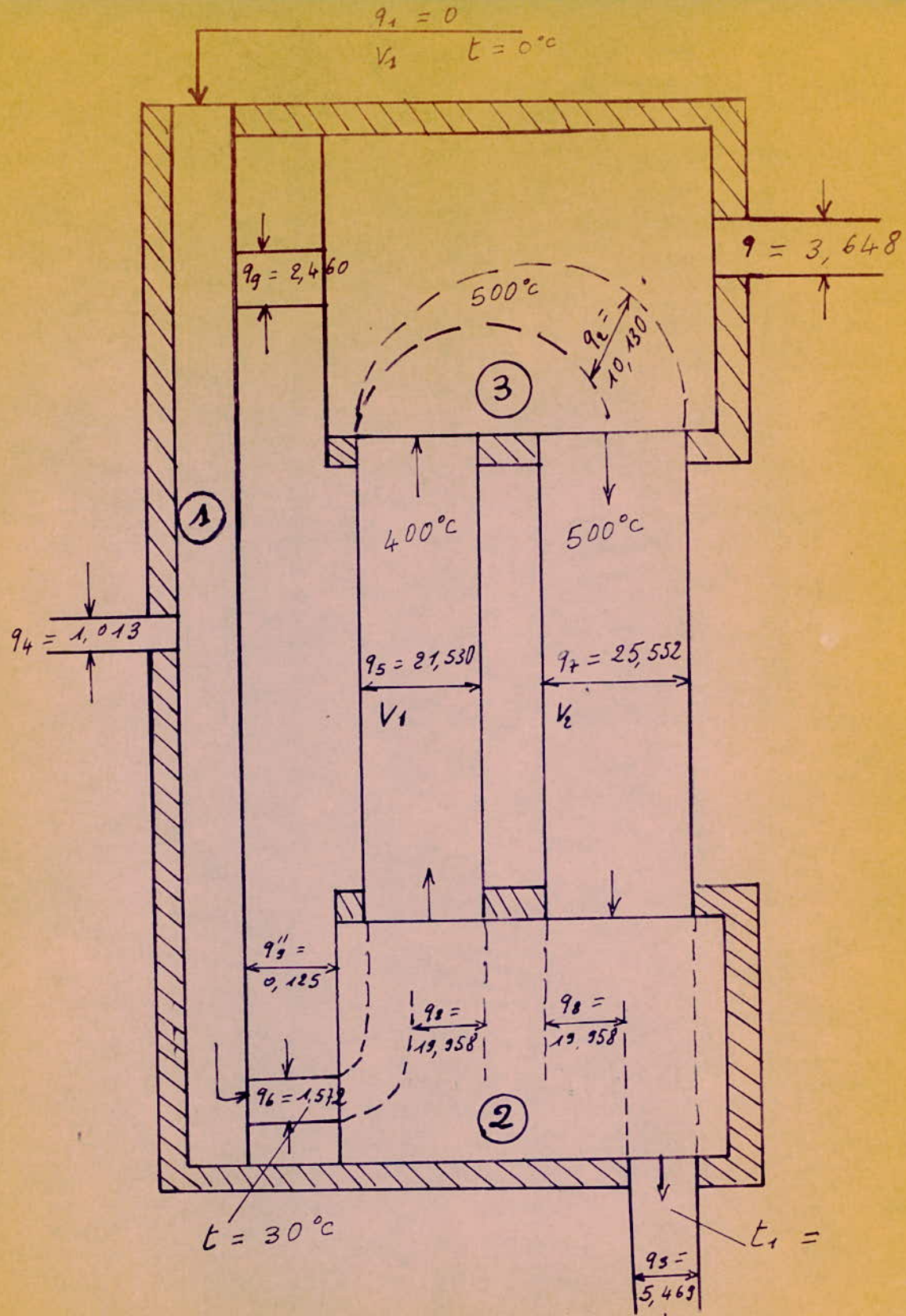


fig 4-2 Schema des flux de chaleur dans le reacteur

- ① espace annulaire
- ② échangeurs de chaleur
- ③ cuisse de catalyse

chaleur se trouve à la partie supérieure, et c'est à ce niveau que se passe la condensation. La zone de catalyse des tubes de synthèse est remplacée par un garnissage à anneaux RASHING placé au bas de l'échangeur, ce qui assure la séparation de l'ammoniac condensé du gaz qui est admis dans le réacteur.

Connaissant donc la longueur  $l$  des tubes de l'échangeur et la longueur du tube, on peut déterminer la hauteur du garnissage pour un diamètre fixé de la colonne et les dimensions d'un élément d'anneau RASHING données.

§§§§§§§§§§§§§§§§§§

Tableau récapitulatif

Flux thermique dans le réacteur		$q \cdot 10^{-6} \text{ J/s}$
Première Variante	Chaleur apportée par le gaz ( $V_1$ )	0
	Chaleur de réaction	10,4
	Chaleur perdue	1,04
	Chaleur sortant du réacteur $V_2$	9,36
	température des gaz à la sortie du réacteur	$t_1 = 195^\circ\text{C}$
	température des gaz à l'entrée de la zone de catalyse	$t_2 = 315^\circ\text{C}$
Deuxième Variante	Chaleur apportée dans le réacteur par $V_1$	0
	Chaleur de réacteur	10,4
	Chaleur sortant du réacteur avec $V_2$	5,476
	Chaleur perdue	1,04
	Chaleur à évacuer par refroidissement	3,884
	température à la sortie du réacteur	$t_1 = 113^\circ\text{C}$
	température à l'entrée de la zone de catalyse	$t_2 = 400^\circ\text{C}$
Longueur des tubes de l'échangeur de chaleur		$l = 4738 \text{ m}$



Tableau récapitulatif (suite)

Première	Chaleur reçue par l'eau de refroidissement	$Q = 6,6 \cdot 10^6 \text{ J/s}$
	Débit massique de l'eau de refroidissement	$G_{\text{H}_2\text{O}} = 131 \text{ kg/s}$
Condensation	température de l'eau à l'entrée du réfrigérant	$t_e = 23^\circ\text{C}$
	température de l'eau à la sortie	$t_s = 35^\circ\text{C}$
	longueur des tubes de réfrigération	$l = 3312 \text{ m}$
Deuxième	Chaleur reçue par l'ammoniac de refroidissement	$Q = 3,099 \cdot 10^6 \text{ J/s}$
	Débit massique de l'ammoniac de refroidissement	$G_{\text{NH}_3} = 4,5 \text{ kg/s}$
Condensation	température de l'ammoniac de refroidissement à l'entrée	$t_e = -5^\circ\text{C}$
	température de l'ammoniac à la sortie	$t_s = 15^\circ\text{C}$
	longueur des tubes de réfrigération	$l = 4392 \text{ m}$

## VI CONCLUSION

La littérature disponible n'étant pas très spécialisée dans le domaine de la grande technologie industrielle, nous proposons dans ce projet un schéma de calcul de bilans matériel et thermique d'une installation de synthèse de l'ammoniac; schéma obtenu par assemblage des différentes portions trouvées dans les ouvrages utilisés.

lors de ce travail nous avons surtout insisté sur la partie littérale qui est la plus importante, vu qu'il ne s'agit pas d'une comparaison entre deux méthodes de calcul. Cette méthode de calcul proposée pour ce procédé industriel de synthèse de l'ammoniac est applicable aux autres procédés avec quelques modifications, tels que la suppression de la 2<sup>e</sup> condensation pour les hautes pressions les positions de la purge et de l'appoint du gaz frais etc ...

Les constantes thermodynamiques, thermiques des gaz sont généralement donnés à 1 atm, et les formules de conversion pour les pressions élevées ne sont pas rencontrées pour toutes les constantes précitées, on procède alors par interpolation ou par extrapolation .

Cette étude théorique n'est pas tout à fait complète, du fait qu'elle n'englobe pas une ligne technologique complète (qui partirait par exemple du gaz naturel à l'ammoniac).

La production de 400000t d'ammoniac par an soit 1143t par jour nécessite une installation d'une grande capacité, par conséquent une main d'oeuvre importante. Mais la continuité et la complexité des processus qui, interviennent dans la fabrication de l'ammoniac synthétique imposent et facilitent en même temps l'application des systèmes automatiques de contrôle et de conduite.

Cette étude serait complète si le calcul des bilans matériel et thermique était soutenu par un calcul économique. Mais faute de données économiques, nous avons jugé utile de ne pas entamer cette phase qui est de première importance dans le cas d'une comparaison entre deux procédés de production.

\$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K.WINNACKER et L.KÜCHLER:Genie chimique tome I I<sup>ère</sup> partie: Ed EYROLLES(1963)
- (2) K.WINNACKER et L.KÜCHLER:Technologie minérale tomeIII 2<sup>ème</sup> partie Ed EYROLLES(1964)
- (3) CL.et EU.MATASA:L'industrie moderne des produits azotés DUNOD(1968)
- (4) S.E.CHITOUR:Cours de FEN II5 tomeI ENPA Alger 1976
- (5) P.PASCAL:Nouveau traité de chimie minérale tomeX  
( Ed MASSON & C<sup>ie</sup>.
- (6) G.CHAMPETIER(Que sais-je) La grande industrie chimique minérale:Presses Universitaire de France.
- (7) P.BAUD:Traité de chimie industrielle tomeI 4<sup>ème</sup> Ed MASSON & C<sup>ie</sup> 1951.
- (9) Techniques de l'ingénieur J<sub>4</sub> : J.CAZI et collaborateurs J 3050 au J 3056-I,6
- (8) Techniques de l'ingénieur J<sub>I</sub>:J.VIDAL J IO60 - 3 J IO6I-I
- (10) Techniques de l'ingenieur J<sub>6</sub>:H.BURGUBURU J 6020-62I P.HOCH et R.BOULITROP J IOIO-3
- (II) Encyclopedie internationale des sciences et des techniques tomeI Groupe des presses de la cité.
- (12) **СПРАЧНИК АЗОЧКА** tome I et II МОСКВА 1967 (Manuel de l'azote)
- (13) P.CARRE:Précis de technologie de chimie industrielle tome2 5<sup>e</sup> Ed J.B.BAILLIERE & Fils 1953.
- (14) A. .КАСАТКИН: *основные процессы и аппараты химической технологии* МОСКВА 1960.  
(Les procédés et appareils fondamentaux de la technologie chimique).
- (15) B.гоцев et collaborateurs:les calculs de technologie des substances non organiques SOFIA 1970.

- (I6) J.F.SACADURA:Initiation aux transferts thermiques  
(CAST INSA de LYON) technique et documentation.
- (I7) B.BARIOU et M.KERFANTO:Technologie, introduction au genie  
chimique tomeI DUNOD I97I.
- (I8) P.WUITHIER:Le petrole,raffinage et genie chimique  
tomeII Technip.
- (I9) V.KAFAROV:Methodes cybernetiques et technologie chimique  
MIR MOSCOU .
- (20) J.H.PERRY:Chemical Engineers' handbook 4<sup>th</sup> Ed.  
Mc GRAW-HILL book Company.
- (2I) S.E.CHITOUR:Chimie-physique des phenomenes de surface  
ENPA Alger I979.
- (22) VACLAV SEBOR:Chem.Frumysl I5(8),456-6I (I965)CZECH  
(Prague):Cite de Chemical Abstract Volume64 January,3  
and february,28 I966.

§§§§§§§§§§§§§§§§§§§§§§

## SOMMAIRE

	Pages
I INTRODUCTION	I
II ASPECT THEORIQUE DE LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC	4
2-1 <i>Introduction</i>	4
2-2 Obtention des gaz de synthèse	4
2-3 Synthèse de l'ammoniac	13
III PROCÉDES <b>INDUSTRIELS</b> DE LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC	28
3-1 Réalisations industrielles	28
3-2 Réacteur: conception et fonctionnement	35
IV BILAN MATÉRIEL	41
A - CALCUL LITTÉRAL	41
4-1 Bilan général	41
4-2 Bilan de première condensation	43
4-3 Bilan de deuxième condensation	46
B - APPLICATION NUMÉRIQUE	49
V BILAN THERMIQUE	56
A - CALCUL LITTÉRAL	56
5-1 Flux thermiques dans le réacteur	56
5-2 Calcul de la longueur des tubes de l'échan- geur de chaleur	64
5-3 Calcul du réfrigérant de première condensation	66
5-4 Calcul du réfrigérant de deuxième condensation	69
B - APPLICATION NUMÉRIQUE	74
VI CONCLUSION	84
VII BIBLIOGRAPHIE	85

