

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF



Département de Génie Chimique
FERTIAL SPA
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Modélisation et simulation d'un réacteur catalytique axial à
quatre lits avec trempe,
pour la synthèse d'ammoniac**

NEDJARI Hamida Bouchra et BEKHOUCHE Nour El Imene

Sous la direction de : M. Rabah BOUARAB Professeur ENP
Mme. Aziza MELLAK MCB ENP

Composition du jury :

Présidente	Mme. Saliha HADDOUM	MCA	ENP
Promoteurs	M. Rabah BOUARAB	Professeur	ENP
	Mme. Aziza MELLAK	MCB	ENP
Examinatrice	Mme. Fairouz Khalida KIES	MCA	ENP
Invité	M. Mohamed Bacha	Directeur technique	Fertial

ENP (2025)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF



Département de Génie Chimique
FERTIAL SPA
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Modélisation et simulation d'un réacteur catalytique axial à
quatre lits avec trempe,
pour la synthèse d'ammoniac**

NEDJARI Hamida Bouchra et BEKHOUCHE Nour El Imene

Sous la direction de : M. Rabah BOUARAB Professeur ENP
Mme. Aziza MELLAK MCB ENP

Composition du jury :

Présidente	Mme. Saliha HADDOUM	MCA	ENP
Promoteurs	M. Rabah BOUARAB	Professeur	ENP
	Mme. Aziza MELLAK	MCB	ENP
Examinatrice	Mme. Fairouz Khalida KIES	MCA	ENP
Invité	M. Mohamed Bacha	Directeur technique	Fertial

ENP (2025)

يُخصّص هذا البحث لدراسة المفاعل 105D الخاص بتوليف الأمونياك في وحدة فرتيال عنابة، وذلك من خلال نمذجة رياضية دقيقة ومحاكاة عددية باستخدام برنامج MATLAB. وتعتمد هذه المحاكاة على حل نظام من المعادلات التفاضلية العادية الصلبة (Stiff ODEs)، التي تصف تطور التراكيب المولية والخصائص الديناميكية الحرارية داخل مفاعل ثابت وذو عزل حراري (adiabatique).

تم تنفيذ الحل العددي باستخدام الخوارزمية ode15s، التي تُعد مناسبة جداً لهذا النوع من الأنظمة الصلبة الموجودة في التفاعلات التحفيزية الصناعية. وقد مكّن هذا الخيار من محاكاة دقيقة لتطور الأنواع الكيميائية مثل H_2 ، N_2 ، NH_3 عبر الأسرة التحفيزية الأربعة، مع أخذ تأثير درجات حرارة التبريد بين الأسرة، وضغط التشغيل، وفقدان الضغط بعين الاعتبار.

الكلمات المفتاحية: المفاعل 105 D، توليف الأمونياك، نمذجة رياضية، محاكاة عددية، التفاعلات التحفيزية، الأسرة التحفيزية، التبريد بين الأسرة.

Abstract

This thesis focuses on the theoretical modeling and numerical simulation of the ammonia converter 105D at the Fertial Annaba plant. The study employs a rigorous mathematical framework to simulate the behavior of a multi-bed fixed catalyst reactor under adiabatic conditions using MATLAB.

The simulation was carried out using MATLAB's ode15s solver, well-suited for stiff differential systems typical in catalytic reactors. This approach enabled the accurate prediction of mole fractions and pressure-temperature profiles across the four catalytic beds, incorporating inter-bed quenching, inlet feed rates, and pressure.

Keywords: Converter 105D, Ammonia synthesis, Mathematical modeling, Numerical simulation, Fixed-bed reactor, Adiabatic conditions, Catalytic beds, Inter-bed quenching.

Résumé

Ce mémoire est dédié à l'étude du convertisseur 105D de synthèse d'ammoniac de l'unité Fertial Annaba, à travers une modélisation mathématique rigoureuse et une simulation numérique sous MATLAB. La simulation repose sur la résolution d'un système d'équations différentielles ordinaires raides, décrivant l'évolution des fractions molaires et des profils thermodynamiques dans un réacteur à lit fixe adiabatique.

La résolution numérique a été assurée par le solveur ode15s, particulièrement adapté aux systèmes raides rencontrés dans ce type de procédé catalytique. Ce choix permet de simuler avec précision l'évolution des espèces (H_2 , N_2 , NH_3 ...) à travers les quatre lits catalytiques, en tenant compte des températures de trempe, de la pression d'opération et des pertes de charge.

Mots clés : Convertisseur 105D, Synthèse d'ammoniac, Modélisation mathématique, Simulation numérique, Réacteur à lit fixe, Réacteur adiabatique, Lits catalytiques, Températures de trempe.

Dédicace

À celle qui représente l'amour sans condition, le dévouement discret et le courage sans fin...

À celle qui a toujours été là, dans les moments difficiles comme dans les petites réussites,

qui a cru en moi même quand je doutais,

et qui a porté mes rêves avec plus de foi que moi-même :

À ma mère, ma lumière, mon soutien.

Merci pour tes sacrifices, ton amour, ta patience... Merci d'être là, toujours.

À celui dont la force et la présence m'ont donné le courage d'avancer.

À celui qui m'a encouragée sans cesse et m'a soutenue, que ce soit moralement ou matériellement,

et qui m'a appris à persévérer et à croire en mes rêves :

À mon père, mon exemple, ma force tranquille.

Que Dieu vous protège et vous garde tous les deux en bonne santé.

À ma petite sœur, mon rayon de soleil,

celle qui m'a toujours apporté de la joie, du calme et de la tendresse,

et qui m'a aidée à tenir bon par sa présence et ses gestes simples.

Merci pour ta douceur et ton amour.

À tous les enseignants que j'ai eu la chance de rencontrer,

à ceux qui m'ont transmis le savoir avec passion et patience :

Merci pour votre générosité et vos efforts.

Et enfin,

À mon binôme Bouchra,

pour sa présence rassurante, sa gentillesse,

et son aide précieuse dans les moments difficiles.

Merci du fond du cœur.

BEKHOUCHE Nour El Imene

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, fruit de plusieurs années d'efforts et de persévérance :

À ma grand-mère,

Allah yarhamha, dont les encouragements à viser la réussite résonnent encore en moi. Sa mémoire reste vivante dans mon cœur.

À ma chère mère,

Pour son amour inépuisable, sa force discrète et son soutien indéfectible. Sa foi en moi m'a portée à chaque étape de mon parcours.

À mon père,

Pilier de ma détermination, dont le soutien moral et matériel m'a appris à croire en moi, à viser haut et à persévérer.

Que Dieu vous accorde santé, paix et longue vie.

À mon frère Nouredine et à mes sœurs Nour, Farah et Dounia,

Pour leur présence, leur écoute et leur soutien constant, notamment dans les moments de doute.

À tous les membres de ma famille,

Pour leur affection sincère et leurs prières qui m'ont accompagnée tout au long de ce chemin.

À mes amis,

Pour leur amitié fidèle, leur soutien moral et les moments de joie partagés.

À tous les enseignants que j'ai eu l'honneur d'avoir,

Pour la richesse de leurs enseignements, leur engagement et leur rôle dans le développement de mes compétences et de ma pensée.

À mes chats,

Ma source quotidienne de joie, de réconfort et de tendresse. Leur simple présence a illuminé mes journées.

Et enfin,

*À mon binôme **Imene**,*

Pour son engagement, sa générosité, son calme et sa précieuse collaboration tout au long de cette belle aventure.

Bouchra Hamida NEDJARI

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Dieu Tout-Puissant de nous avoir accordé la force, la volonté, la santé et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur Rabah BOUARAB, notre encadrant, ainsi qu'à Madame Aziza MELLAK, notre co-encadrante, pour leur accompagnement constant, leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur bienveillance tout au long de la réalisation de ce mémoire. Leur encadrement rigoureux et leur souci du détail ont constitué pour nous une véritable passerelle vers le monde professionnel.

Nos sincères remerciements vont également à Monsieur Mohamed BACHA et Monsieur Ali DELLEL, pour leur aide précieuse, leur disponibilité, ainsi que pour les données et documents qu'ils nous ont généreusement transmis.

Nous remercions chaleureusement l'ensemble du personnel du complexe FERTIAL pour son accueil, sa collaboration et son soutien tout au long de notre stage.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury qui nous font l'honneur de participer à notre soutenance. Nous remercions tout particulièrement Madame S. HADDOUM, Présidente du jury, pour avoir accepté de présider cette session, ainsi que Madame F. KIES, pour avoir évalué notre travail en qualité d'examinatrice.

Nous tenons aussi à exprimer notre reconnaissance à l'ensemble du corps enseignant du département de Génie Chimique, pour la qualité des enseignements dispensés, leur rigueur, leur disponibilité et leur engagement tout au long de notre formation.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont soutenus, accompagnés ou encouragés tout au long de ce travail. Leur générosité, leur disponibilité et leurs encouragements ont été pour nous un véritable réconfort.

Table de matières

Résumé	
Dédicace	
Remerciements	
Table de matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	18
Chapitre 01 : Généralités	
Introduction	22
1.1 Propriétés physico-chimiques de l'Ammoniac	23
1.2 Propriétés physiologiques et comportement dans l'environnement.....	23
1.2.1 Propriétés physiologiques.....	23
1.2.1.1 Absorption et répartition dans l'organisme	24
1.2.1.2 Métabolisme et transformation.....	24
1.2.1.3 Élimination et excrétion	24
1.2.1.4 Irritation et toxicité.....	24
1.2.2 Comportement dans l'environnement	25
1.2.2.1 Volatilisation et transport	25
1.2.2.2 Acidification.....	25
1.2.2.3 Eutrophisation	26
1.3 Applications industrielles de l'ammoniac	26
1.3.1 Production d'engrais	26
1.3.2 Industrie des explosifs	26
1.3.3 Fabrication de polymères	26
1.3.4 Réfrigération	26
1.3.5 Production d'énergie	27
1.3.6 Carburant alternatif	28
1.4 Importance économique	28

1.4.1 Production et Commerce Mondial de l'Ammoniac	28
1.4.2 Impact Économique sur l'Agriculture et la Sécurité Alimentaire.....	28
1.4.3 Rôle dans l'Industrie Chimique et la Production de Biens	29
1.4.4 Facteurs Économiques et Enjeux Géopolitiques	29
1.5 L'ammoniac engrais	29
1.5.1 Définition d'un engrais	29
1.5.2 Intérêt des engrais.....	30
1.5.3 Les différents types d'engrais	31
1.5.3.1 Engrais minéraux.....	31
1.5.3.2 Engrais gazeux	32
1.5.3.3 Engrais organiques	32
Conclusion.....	32

Chapitre 02 : Procédé de synthèse de l'ammoniac

Introduction	34
2.1 Historique du Procédé Haber-Bosch	34
2.2 Technologie Kellogg	35
2.3 Procédé de fabrication de l'ammoniac	36
2.3.1 Préparation des matières brutes d'alimentation	36
2.3.2 Purification du gaz de synthèse	41
2.3.3 Synthèse de l'ammoniac	44
Conclusion.....	47

Chapitre 03 : Groupe Fertil d'Annaba

Introduction	49
3.1 Situation géographique	49
3.2 Origines et Création.....	49
3.3 Les unités de Fertil.....	52
3.3.1 Unité de l'eau	52
3.3.2 Unité de pomperie	52
3.3.3 Unité d'ammoniac	53
3.3.4 Unité d'acide nitrique	53
3.3.5 Unité du nitrate d'ammonium.....	53

3.3.6	Laboratoire	53
3.4	Les utilités	54
3.4.1	Section distillation	54
3.4.2	Section déminéralisation	54
3.4.3	Section dégazage	54
3.4.4	Section chaudière.....	54
3.4.5	Section air comprimé.....	55
3.4.6	Section gaz inerte	55
3.4.7	Section électricité	55
3.5	Développements Récents.....	55
	Conclusion.....	55

Chapitre 04 : catalyseurs et facteurs influençant le rendement de la synthèse

	Introduction	57
4.1	Critères de sélection des catalyseurs de synthèse de l'ammoniac	57
4.1.1	Les propriétés chimiques des réactifs et des produits.....	57
4.1.2	La cinétique chimique	57
4.1.3	Température et pression	57
4.1.4	Stabilité et durabilité	58
4.1.5	Sélectivité	58
4.1.6	Prix de catalyseur	58
4.2	Facteurs influençant l'efficacité d'un catalyseur.....	58
4.2.1	Surface active (pour les catalyseurs hétérogènes)	58
4.2.2	L'empoisonnement catalytique	59
4.2.3	Durabilité et régénération	59
4.3	Activité catalytique.....	59
4.3.1	Fréquence de rotation (TOF).....	59
4.3.2	Nombre de turnover (TON).....	60
4.4	Catalyseurs du convertisseur 105D	60
4.4.1	Caractéristiques et composition des catalyseurs.....	61
4.4.1.1	Catalyseurs à base de fer	61
4.4.1.2	Optimisation des performances et innovations récentes.....	61

4.5 Conditions opératoires de la réaction de synthèse de l'ammoniac	62
4.5.1 Pression	62
4.5.2 Température.....	63
4.5.3 Débit du gaz d'alimentation du convertisseur	63
4.5.4 Teneur en ammoniac du gaz d'entrée du convertisseur.....	63
4.5.5 Cinétique de la réaction chimique (Temkin-Pyzhew)	64
Conclusion.....	64

Chapitre 05 : Développement et simulation du modèle mathématique du réacteur de synthèse

5.1 Description du convertisseur d'ammoniac (105-D) Fertial- Annaba.....	66
5.1.1 Dimensions du convertisseur 105-D.....	67
5.2 Modélisation et simulation par MATLAB du réacteur de synthèse d'ammoniac	69
5.2.1 Modélisation du réacteur à lit fixe	70
5.2.2 Application au réacteur de synthèse d'ammoniac (lit fixe adiabatique)	70
5.2.2.1 Hypothèses du modèle.....	70
5.2.2.2 Modèle cinétique	72
5.2.2.3 Bilan de matière	73
5.2.2.3.1 Bilan matière sur une tranche de volume dV du lit catalytique.....	73
5.2.2.3.2 Bilan de matière à l'entrée de chaque lit	75
5.2.2.4 Bilan thermique	77
5.2.2.4.1 Bilan thermique sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique.....	77
5.2.2.4.2 Bilan thermique à l'entrée de chaque lit.....	78
5.2.2.5 La perte de charge	78
5.2.2.6 Détermination des paramètres	80
a. Activité.....	80
a.1. Hydrogène	80
a.2. Azote et ammoniac	81
b.Calcul de la section de passage de gaz de synthèse	81
c. Détermination de la masse volumique de la charge	81
d. Calcul de la vitesse du gaz	82
e. Constante de vitesse de la réaction	82
f. Constante d'équilibre K_a	83

g. Facteur d'efficacité	83
h. Capacité thermique spécifique	83
h.1. Capacité thermique spécifique molaire du mélange	83
h.2. Capacité thermique spécifique massique du mélange	84
h.3. Capacités thermiques molaires pures des composants	84
h.4. Cp de trempe	85
i. Chaleur de réaction du mélange	87
5.2.2.7 Simulation par MATLAB au cas design	87
5.2.2.7.1 Définition de l'Ode15s	88
5.2.2.7.2 Formulation mathématique.....	88
5.2.2.7.3 Étapes internes d'ode15s	88
5.2.2.7.4 Cas typiques d'utilisation	88
5.2.2.8 Calcul des propriétés et conditions opératoires	89
5.2.2.9 Comparaison des résultats de simulation avec les données industrielles (données design) .	91
5.2.2.10 Évolution du taux de conversion de N ₂ et de la pression à travers les lits catalytiques.....	92
Conclusion générale	95
Perspectives	97
Références bibliographiques	101
Annexes	105

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques de l'Ammoniac [8] et [5]	23
Tableau 3.1 : Capacité de chaque produit [26]	52
Tableau 4.1 : Variation du taux de conversion en fonction de la pression [34]	62
Tableau 4.2 : Variation du taux de conversion en fonction de la température [34].....	63
Tableau 5.1 : Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C [34]	67
Tableau 5.2 : Dimensions du convertisseur 105-D [34]	68
Tableau 5.3 : Hauteurs et volumes des lits catalytiques [34].....	68
Tableau 5.4 : Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur [34].....	69
Tableau 5.5 : Classification des modèles de réacteurs à lit fixe unidimensionnel [37].....	70
Tableau 5.6 : Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphériques [41].....	79
Tableau 5.7 : Débits et composition de gaz d'alimentation.....	89
Tableau 5.8 : Débits et composition de la première trempe	89
Tableau 5.9 : Débits et composition de la deuxième trempe	90
Tableau 5.10 : Débits et composition de la troisième trempe.....	90
Tableau 5.11 : Comparaison de la composition des composants à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation.....	91
Tableau 5.12 : Comparaison de la pression à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation	92

Liste des figures

Figure 1.1 : Ammoniac comme réfrigérant [12]	27
Figure 1.2 : Engrais minéral [18]	31
Figure 2.1 : Schématisation du procédé Haber-Bosch [13]	35
Figure 2.2 : Schéma de principe de production de l'ammoniac [22]	37
Figure 2.3 : Compression et désulfuration du gaz naturel [22]	38
Figure 2.4 : Reforming primaire et secondaire [22]	40
Figure 2.5 : Conversion de CO en CO ₂ (réaction de Shift) [22]	41
Figure 2.6 : Purification du gaz (Décarbonatation) [22]	42
Figure 2.7 : Procédé de méthanation [22]	43
Figure 2.8 : Compression du gaz de synthèse purifié [22]	45
Figure 2.9 : Synthèse de l'ammoniac [22]	47
Figure 3.1 : Complexe Fertial-Annaba [25]	50
Figure 3.2 : Complexe Fertial-Arzew [25]	50
Figure 3.3 : Capacités installées [26]	51
Figure 5.1 : Réacteur de synthèse d'ammoniac FERTIAL-Annaba [34]	67
Figure 5.2 : Schéma illustrant le débit d'alimentation principal ainsi que les débits de trempes injectés dans chaque lit	72
Figure 5.3 : Elément dV de lit catalytique [4]	73
Figure 5.4 : Profil du taux de conversion de l'azote le long des quatre lits catalytiques	93
Figure 5.5 : Profil de pression le long des quatre lits catalytiques	94

Liste des abréviations

Symboles

A	section de passage du gaz de synthèse (m ²)
a_i	activité du composant i
ASMIDAL	groupe industriel algérien
B	Four (101B/103B)
BDF	Backward Differentiation Formulas
C	chaudière de récupération / échangeur de chaleur
°C	degré Celsius
C_{pi}	capacité thermique molaire du composant i
C_{pmix} massique	capacité thermique massique du mélange (kJ. K ⁻¹ .kg ⁻¹)
C_{pmix} molaire	capacité thermique spécifique molaire du mélange (kJ. K ⁻¹ .kmol ⁻¹)
C_{p1}	chaleur spécifique du gaz de synthèse à la sortie du premier lit (kJ. K ⁻¹ .kmol ⁻¹)
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
C_{pq1}	chaleur spécifique du gaz de trempe 1 (kJ. K ⁻¹ .kmol ⁻¹)
C/N	rapport Carbone/Azote
D	réacteur (102D/103D/104D/105D/106D)
d_{lit}	diamètre du lit catalytique (m)
$\frac{dN_i}{dt}$	variation différentielle de la concentration du réactif i au fil du temps
dp	diamètre moyen des particules constituant le lit (m)
d_{riser}	diamètre du riser (m)
E	absorbeur (101E)
E_a	énergie d'activation moyenne (kJ.kmol ⁻¹)
EDO	équations différentielles ordinaires
F	séparateur (102F/118F/103F/...)
f	facteur de frottement
f_{NH₃} (%)	Taux de conversion en ammoniac (Teneur en ammoniac réelle/ Teneur en ammoniac de design)
f_i[*]	fugacité de référence du composant i
f_i	fugacité du composant i
F_m, ṁ	débit massique total (kg.h ⁻¹)

F_{ms}^1	débit massique total à la sortie du premier lit catalytique (kg.h ⁻¹)
F_{N2_1e}	débit molaire partiel de N ₂ à l'entrée du premier lit (kmol. h ⁻¹)
F_{N2}	débit molaire du réactif N ₂ (kmol. h ⁻¹)
F_{N2}^0	débit initial d'azote (kmol. h ⁻¹)
$F_e^1, F_e^2, F_e^3, F_e^4$	débits molaires totaux à l'entrée des lits (kmol. h ⁻¹)
$F_s^1, F_s^2, F_s^3, F_s^4$	débits molaires totaux à la sortie des lits (kmol. h ⁻¹)
F_{q1}, F_{q2}, F_{q3}	débits molaires des trempes (kmol. h ⁻¹)
GN	gaz naturel
GPL	gaz de pétrole liquéfié
GTA	Grand Turbo-Alternateur
h	heure
HTS	High Temperature Shift
ISO	International Organization for Standardization
J	compresseur
K	kelvin
K_a	constante d'équilibre
k	constante de vitesse (kmol·m ⁻³ ·h ⁻¹)
k₀	coefficient d'Arrhenius
kg	kilogrammes
kmol	kilomoles
l	hauteur du lit (m)
LTS	Low Temperature Shift
M	masse molaire moyenne du gaz (g.mol ⁻¹)
M_i	masse molaire d'un constituant i (g.mol ⁻¹)
N_{Av}	nombre d'Avogadro
NDF	Numerical Differentiation Formulas
NPK	engrais complexe contenant azote, phosphore, et potassium
P	pression totale (Pa, atm)
Pa	pascal
ppm	partie par million
Q_{1s}	quantité de chaleur en sortie du lit 1
Q_{2e}	quantité de chaleur en entrée du lit 2
Q_{q1}	quantité de chaleur transportée par le gaz de trempe 1
R	constante des gaz parfaits (8,314 J · K ⁻¹ .mol ⁻¹)

R_i	vitesse de réaction du composant i selon le modèle de Dyson (kmol · m ⁻³ · h ⁻¹)
Re	nombre de Reynolds
S	nombre de sites actifs sur le catalyseur
SONELGAZ	Société Nationale de l'Électricité et du Gaz
SSP	Super Simple Phosphate
T	température (K)
T-101	Bac de stockage
T_{1s}	température à la sortie du premier lit (K)
T_{2e}	température à l'entrée du deuxième lit (K)
TOF	fréquence de rotation
TON	nombre de turnover
u_Z	vitesse du gaz, à chaque niveau du lit catalytique (m/s)
UAN	Urée-Ammonitrate
Villar Mir	conglomérat industriel espagnol
X₁, X₂, X₃	fractions molaires (NH ₃ , H ₂ , N ₂)
X_{N₂}	conversion de l'azote
X_{N_{2f1}}	taux de conversion de N ₂ à la sortie du 1er lit
y_i	fraction molaire d'un composant i
Y_{i_1e}, Y_{i_2e}, Y_{i_3e}, Y_{i_4e}	fractions molaires d'un composant i à l'entrée des lits
Y_{i_1s}, Y_{i_2s}, Y_{i_3s}, Y_{i_4s}	fractions molaires d'un composant i à la sortie des lits
Z	facteur de compressibilité
ΔH_r	chaleur de réaction (kJ/kmol NH ₃)
ΔV	volume d'une tranche de lit catalytique (m ³)
102-EA, 102-EB	Strippers
105-D	réacteur de synthèse de l'ammoniac
105-CA, 111-CA	rebouilleurs pour 102-EA
105-CB, 111-CB	rebouilleurs pour 102-EB
110-CA, 110-CB	condenseurs de tête
α	coefficient compris entre 0,5 et 0,75
ε	porosité du lit fixe
η	facteur d'efficacité
μ	viscosité dynamique du fluide (Pa·s)
φ_i	coefficient de fugacité du composant i

ρ_{molaire}	densité molaire du gaz (mol.m^{-3})
ρ	masse volumique réelle (g.m^{-3})

Composés chimiques

Al_2O_3	oxyde d'aluminium (alumine)
Ar	argon
CaO	oxyde de calcium
CH_3SH	méthanethiol
CH_4	méthane
Cl	chlore
CO	monoxyde de carbone
CO_2	dioxyde de carbone
Cr_2O_3	oxyde de chrome
CuO	oxyde de cuivre(II)
Fe^{2+}	ion ferreux
Fe^{3+}	ion ferrique
Fe_3O_4	magnétite
Fe_2O_3	oxyde ferrique (hématite)
FeO	oxyde ferreux
H^+	ion hydrogène
H_2	dihydrogène
H_2O	vapeur d'eau
H_2S	sulfure d'hydrogène
He	hélium
HNO_3	acide nitrique
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$	monoéthanolamine (MEA)
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CO}$	carbamate de monoéthanolamine
K	potassium
K_2O	oxyde de potassium
MgO	oxyde de magnésium
N_2	diazote
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	monoéthanolamine (MEA)
NH_3	ammoniac
NH_4OH	hydroxyde d'ammonium

NH₄NO₃	nitrate d'ammonium
NH₄⁺	ion ammonium
NiO	oxyde de nickel
NO	monoxyde d'azote
NO₂	dioxyde d'azote
NO₃⁻	ion nitrate
O₂	dioxygène
P	phosphore
SiO₂	dioxyde de silicium (silice)
S	soufre
V₂O₅	pentoxyde de vanadium
ZnO	oxyde de zinc
ZnS	sulfure de zinc
ZrO₂	oxyde de zirconium (zircone)

Introduction Générale

L'industrie chimique joue un rôle déterminant dans l'économie mondiale, en assurant la transformation des matières premières en produits indispensables à notre quotidien ainsi qu'à de nombreux secteurs industriels. Au sein de cette industrie vaste et diversifiée, certains composés occupent une place stratégique de premier plan, à l'instar de l'ammoniac [1].

Reconnue comme l'une des substances pétrochimiques les plus produites à l'échelle planétaire, l'ammoniac est principalement destiné à la fabrication d'engrais azotés tels que le nitrate d'ammonium, le phosphate d'ammonium ou encore l'urée [2].

Cette polyvalence d'utilisation justifie l'importance capitale du procédé de synthèse de l'ammoniac dans l'industrie chimique moderne. Ce composé est aujourd'hui produit à travers le procédé Haber-Bosch, qui repose sur la combinaison de l'azote de l'air avec l'hydrogène extrait du gaz naturel, sous des conditions de température et de pression élevées [3].

Élaborée par Fritz Haber au début du XX^e siècle puis perfectionnée à l'échelle industrielle par Carl Bosch, cette méthode a permis de pallier la rareté des engrais naturels en assurant une production massive et continue d'ammoniac. Bien que cette technique requière d'importantes ressources énergétiques et des conditions opératoires exigeantes, elle demeure à ce jour la référence mondiale, contribuant de manière cruciale à la sécurité alimentaire planétaire [4].

En Algérie, cette production prend une dimension stratégique grâce aux importantes réserves nationales de gaz naturel, qui fournissent l'hydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. Dans ce contexte, le complexe FERTIAL d'Annaba s'impose comme un acteur industriel clé, en assurant une part significative de l'approvisionnement en engrais azotés tant pour le marché local que pour l'exportation.

Dans cette installation, le réacteur 105D occupe une position cruciale : c'est le cœur du processus de synthèse, où les conditions opératoires doivent être soigneusement maîtrisées afin de garantir un bon rendement et une stabilité de fonctionnement.

Le présent travail vise à développer un modèle mathématique permettant de simuler le comportement de ce réacteur. Ce modèle repose sur les équations de conservation de la masse et de l'énergie, et il est résolu par des méthodes numériques adaptées. Les propriétés physico-chimiques et les données cinétiques nécessaires à cette résolution y sont intégrées afin d'obtenir une simulation représentative du fonctionnement réel.

Afin de mener à bien cette étude, le mémoire s'articule autour des chapitres suivants :

- ***Chapitre 1 : Généralités.***
- ***Chapitre 2 : Procédé de synthèse de l'ammoniac.***
- ***Chapitre 3 : Présentation du groupe FERTIAL d'Annaba.***
- ***Chapitre 4 : Catalyseurs et paramètres influençant le rendement de la synthèse.***

↪ *Chapitre 5 : Développement et simulation du modèle mathématique du réacteur de synthèse.*

Enfin, ce travail se couronnera par une conclusion générale suivie d'une partie dédiée aux perspectives d'amélioration et de recherche.

Chapitre 01 : Généralités

Introduction

L'ammoniac, gaz incolore à l'odeur forte et piquante, est connu depuis l'Antiquité. Sa formule chimique, NH_3 , correspond à un composé naturellement libéré lors de la dégradation de matières organiques riches en azote, comme l'urine ou les déchets animaux.

Aujourd'hui, il occupe une place centrale dans de nombreux secteurs industriels. La majeure partie de sa production est dédiée à la fabrication d'engrais azotés, tels que le nitrate et le sulfate d'ammonium, essentiels pour enrichir les sols agricoles ; près de 80 % de l'ammoniac produit à l'échelle mondiale y est destiné [5].

Ce composé intervient également dans la conception de divers produits de nettoyage, où il agit comme principe actif dans de nombreuses formulations domestiques et industrielles. Les solutions d'ammoniac, généralement concentrées entre 5 et 10 %, sont largement employées pour l'entretien de surfaces comme les vitres, la porcelaine ou encore l'acier inoxydable [6].

Par ailleurs, il est largement employé comme fluide frigorigène dans les systèmes de réfrigération industriels, en particulier dans les secteurs agroalimentaire et chimique, nécessitant des installations frigorifiques de grande capacité [7].

Dans l'industrie textile, l'ammoniac liquide intervient dans le traitement des fibres de coton pour améliorer certaines caractéristiques, notamment la mercerisation, en substitut des alcalis traditionnels. Il est aussi utilisé lors du prélavage de la laine afin d'en optimiser la qualité.

Dans le domaine pharmaceutique, ce composé est principalement employé comme agent régulateur de pH ou comme tampon dans la préparation de diverses solutions. Sur le plan thérapeutique, une solution diluée d'ammoniac est parfois utilisée comme stimulant réflexe dans les sels aromatiques. De plus, elle sert de rubéfiant ou de contre-irritant, notamment pour soulager les effets de piqûres d'insectes ou de morsures [7].

Dans ce chapitre, nous aborderons les principales caractéristiques physico-chimiques de l'ammoniac, son importance économique ainsi que ses diverses applications industrielles.

1.1 Propriétés physico-chimiques de l'Ammoniac

Nous insérons dans le tableau 1.1 quelques propriétés physico-chimiques de l'ammoniac servant de fiche signalétique pour la suite de l'étude.

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques de l'Ammoniac [8] et [5]

Propriété	Valeur
Formule chimique	NH ₃
Masse molaire	17,03 g/mol
État physique à 25 °C	Gaz incolore à l'odeur piquante
Température de fusion	-77,74 °C
Température d'ébullition	-33,35 °C
Masse volumique (gaz, 15°C, 101,3 kPa)	0,729 kg.m ⁻³ (plus léger que l'air, densité relative ~ 0,6)
Masse volumique (liquide, -33,35 °C)	682,0 kg.m ⁻³
Pression de vapeur	- 0,43 MPa, 0 °C ; - 0,858 MPa, 20 °C ; - 2,035 MPa, 50 °C
Solubilité dans l'eau	À 0°C : 89,9 g/100 g d'eau À 100°C : 7,4 g/100 g d'eau
pKa : NH ₄ ⁺ aq/NH ₃	9,24
Chaleur de vaporisation	23,35 kJ.mol ⁻¹
Chaleur spécifique (25 °C)	4,7 J.K ⁻¹ . g ⁻¹
Température d'auto-inflammation	630°C
Viscosité du liquide (20 °C)	0,155 mPa.s
Point triple	- 77,7 °C ; 600 hPa
Point critique	132,25 °C ; 11,33 MPa
pKa (-33 °C)	9,24

1.2 Propriétés physiologiques et comportement dans l'environnement

1.2.1 Propriétés physiologiques

L'ammoniac est une molécule naturellement présente dans l'organisme, où elle joue un rôle fondamental dans la régulation du métabolisme des protéines ainsi que dans le maintien de l'équilibre acido-basique. Ses effets sur le corps humain varient en fonction de la voie d'exposition, de la concentration inhalée ou absorbée et de la durée de contact avec l'organisme.

1.2.1.1 Absorption et répartition dans l'organisme

Lorsqu'il est inhalé, l'ammoniac est en grande partie retenu par les voies respiratoires supérieures (nez, bouche, poumons), avec un taux de rétention compris entre **83 % et 92 %**. Toutefois, après une exposition prolongée à **500 ppm pendant 30 minutes**, cette rétention chute à **23 %**, une fois l'équilibre atteint au bout de **10 à 27 minutes**. L'ammoniac étant principalement capté par les muqueuses, son passage dans la circulation sanguine reste limité [9].

1.2.1.2 Métabolisme et transformation

L'ammoniac est un élément clé du métabolisme humain, produit en grande partie lors du processus digestif. Une fois absorbé, il est métabolisé rapidement, principalement par le foie, où il est converti en **urée et en glutamine**. Ce mécanisme permet d'éliminer efficacement son excédent et de réguler sa concentration sanguine afin d'éviter toute toxicité [9].

1.2.1.3 Élimination et excrétion

La majeure partie de l'ammoniac retenu dans les voies respiratoires est rapidement éliminée de l'organisme. Environ 70 à 80 % de l'ammoniac dissous dans les muqueuses respiratoires est rejeté sous forme inchangée dans l'air expiré, en moins de 30 minutes après l'exposition. L'ammoniac absorbé par le corps est principalement excrété par les reins sous forme d'urée et de sels d'ammonium. Une très faible quantité (moins de 1 % des 4 g produits chaque jour dans l'intestin) est éliminée par les selles ou la sueur [9].

1.2.1.4 Irritation et toxicité

Sous sa forme gazeuse, l'ammoniac est une substance **irritante et corrosive** qui peut affecter les muqueuses, la peau et les yeux. Les symptômes varient en fonction du niveau d'exposition :

- **À faible concentration** : assèchement de la gorge et du nez, légère irritation des yeux accompagnée de larmoiements.
- **À des concentrations plus élevées** : l'exposition peut provoquer des irritations cutanées, des lésions à la cornée pouvant entraîner une perte de vision, ainsi que des symptômes respiratoires tels que toux, douleurs thoraciques, difficultés à respirer et suffocation. Des spasmes des paupières (blépharospasme) peuvent également se produire.
- **En cas d'exposition prolongée** : bien que des travailleurs exposés durant **12 ans à 9,2 ppm** n'aient pas montré de troubles systémiques notables, une exposition accidentelle à des concentrations plus importantes peut provoquer des lésions respiratoires persistantes [9].

1.2.2 Comportement dans l'environnement

1.2.2.1 Volatilisation et transport

L'ammoniac (NH_3) peut passer de l'eau (sous forme ionisée NH_4^+) à l'air (sous forme gazeuse NH_3), surtout lors du stockage, de l'excrétion ou de l'épandage des effluents animaux et des engrais chimiques. Une fois dans l'atmosphère, il reste environ 3 à 4 jours avant de retomber, soit sous forme de gaz (dépôt sec), soit dissous dans la pluie (dépôt humide).

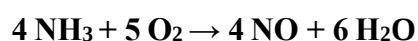
D'après une étude menée en 1996 par R. Lallemand dans les Côtes-d'Armor, environ 60 % de l'azote ammoniacal retombe dans un rayon de 100 km autour de la source, tandis que 10 % peut parcourir plus de 1 000 km. Cette dispersion contribue à acidifier les sols et à enrichir les milieux aquatiques en nutriments, provoquant leur eutrophisation [10].

1.2.2.2 Acidification

L'ammoniac (NH_3) contribue à l'acidification des sols et des eaux. Lorsqu'il est émis dans l'atmosphère, il peut réagir avec d'autres composés pour former des nitrates (NO_3^-).

L'une des principales voies de transformation est son oxydation en acide nitrique (HNO_3), selon plusieurs étapes :

1. L'ammoniac est d'abord oxydé en **monoxyde d'azote** (NO) :

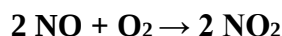


Température : ~850–950 °C

Catalyseur : platine-rhodium

Pression : atmosphérique ou légèrement supérieure

2. Le monoxyde d'azote est transformé en **dioxyde d'azote** (NO_2) :

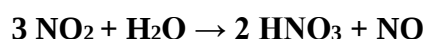


Température : ~150–600 °C

Pas de catalyseur, réaction spontanée à température modérée

Pression : modérée, pour favoriser la formation de NO_2

3. Le dioxyde d'azote réagit ensuite avec l'eau pour produire de l'**acide nitrique** :



Température : ~30–70 °C

Pression : élevée (~4–10 atm) pour augmenter le rendement

L'acide nitrique (HNO_3), très soluble dans l'eau, contribue à la formation de **pluies acides**, augmentant la concentration en ions hydrogène (H^+) dans les sols et les milieux aquatiques.

Cette acidification a des conséquences néfastes sur la biodiversité, affectant les organismes aquatiques et terrestres, ainsi que la santé des forêts. Les pluies acides, résultant de cette transformation, peuvent dégrader les infrastructures et perturber les chaînes alimentaires [11].

1.2.2.3 Eutrophisation

Lorsque l'ammoniac est libéré dans l'environnement, il peut se transformer en composés riches en azote. Bien que l'azote soit essentiel à la croissance des plantes, un apport excessif perturbe gravement l'équilibre des écosystèmes. Cette surcharge de nutriments, appelée eutrophisation, affaiblit la vitalité des forêts, réduit la qualité des cultures agricoles et entraîne une perte importante de biodiversité. De plus, l'azote en excès contribue à la pollution des rivières, des lacs et des nappes phréatiques, en favorisant la prolifération incontrôlée d'algues et d'autres organismes. Ce déséquilibre écologique nuit à la santé des milieux naturels et menace la stabilité de nombreuses espèces végétales et animales [11].

1.3 Applications industrielles de l'ammoniac

1.3.1 Production d'engrais

L'ammoniac est une matière première clé dans la fabrication de divers engrais azotés, tels que le nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium et l'urée, essentiels pour l'agriculture moderne.

1.3.2 Industrie des explosifs

L'ammoniac est utilisé dans la production d'explosifs, notamment le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , un composant principal de nombreux explosifs industriels.

1.3.3 Fabrication de polymères

Il intervient dans la production de divers polymères, y compris les plastiques et les fibres synthétiques, en servant de précurseur pour des composés tels que le nylon.

1.3.4 Réfrigération

Grâce à ses excellentes propriétés thermodynamiques, l'ammoniac est largement utilisé comme fluide frigorigène (Figure 1.1) dans les systèmes de réfrigération industrielle, offrant

une efficacité énergétique supérieure. Sa capacité de refroidissement est nettement plus élevée que celle de l'azote, lui permettant d'absorber et de libérer davantage de chaleur par unité de masse. Cette caractéristique améliore le transfert thermique et facilite le refroidissement de grands volumes d'air ou de liquide. Grâce à son pouvoir frigorifique élevé, l'ammoniac permet d'atteindre des températures plus basses tout en consommant moins d'énergie que l'azote, ce qui se traduit par une meilleure performance et une réduction des coûts énergétiques [12].



Figure 1.1 : Ammoniac comme réfrigérant [12]

Un autre avantage majeur de l'ammoniac réside dans son impact économique. Contrairement à l'azote, dont l'utilisation entraîne des coûts élevés en raison de sa consommation continue, l'ammoniac fonctionne en circuit fermé, ce qui signifie qu'il n'est pas consommé au cours du processus de réfrigération. Cette particularité, combinée à sa disponibilité et à son coût relativement bas, en fait une solution rentable pour de nombreuses applications industrielles [12].

De plus, l'ammoniac est compatible avec divers matériaux de construction couramment utilisés dans les équipements de réfrigération, tels que l'acier au carbone, l'acier inoxydable et le cuivre. Cette compatibilité simplifie la conception et la fabrication des installations, tout en réduisant les coûts de maintenance à long terme [12].

1.3.5 Production d'énergie

Dans les centrales énergétiques, l'ammoniac est principalement utilisé pour le traitement chimique de l'eau afin de prévenir la corrosion des équipements et optimiser le rendement des installations. De plus, il intervient comme fluide de travail dans certains cycles thermodynamiques spécifiques, notamment les cycles à absorption couplés à des turbines,

permettant ainsi la production simultanée de froid et d'électricité. Cette technologie favorise une utilisation plus efficace des sources de chaleur à basse température, améliorant ainsi la performance énergétique globale du système.

1.3.6 Carburant alternatif

L'ammoniac liquide est exploré comme carburant potentiel pour le secteur des transports et comme combustible pour le chauffage, en raison de sa capacité à stocker et transporter de l'hydrogène de manière plus sûre et efficace [13].

1.4 Importance économique

L'ammoniac (NH_3) est un composé chimique essentiel dont l'importance économique se manifeste à travers plusieurs secteurs clés, notamment l'agriculture, l'industrie chimique et l'énergie.

1.4.1 Production et Commerce Mondial de l'Ammoniac

1.4.1.1 Volume de production : En 2022, la production mondiale d'ammoniac était estimée à 150 millions de tonnes (Chine, Russie, États-Unis, Inde, ...), enregistrant une légère diminution de 1 % par rapport à l'année précédente [14].

1.4.1.2 Coût de production : La fabrication de l'ammoniac repose principalement sur le procédé Haber-Bosch, qui utilise l'hydrogène extrait du gaz naturel. Par conséquent, le coût de production est étroitement lié aux fluctuations des prix de l'énergie, en particulier du gaz naturel.

1.4.1.3 Exportations et importations : L'ammoniac est un produit stratégique dans le commerce international, avec des pays exportateurs majeurs fournissant des régions à forte demande en engrais, telles que l'Amérique latine et l'Afrique [5].

1.4.2 Impact Économique sur l'Agriculture et la Sécurité Alimentaire

Environ 80 % de l'ammoniac produit mondialement est destiné à la fabrication d'engrais azotés, essentiels pour maintenir des rendements agricoles élevés et assurer la sécurité alimentaire mondiale [6].

L'accès à des engrais à base d'ammoniac à des prix compétitifs permet aux agriculteurs d'optimiser leurs récoltes et de garantir une production alimentaire stable.

Certains pays à vocation agricole, mais ne produisant pas d'ammoniac, dépendent des importations et sont donc vulnérables aux fluctuations des prix sur le marché international.

1.4.3 Rôle de l'ammoniac dans l'Industrie Chimique et la Production de Biens

L'ammoniac est une matière première clé dans la production de nombreux produits industriels, notamment les plastiques, les explosifs et les produits pharmaceutiques. Les variations de son prix influencent directement le coût de production de ces matériaux.

Le nitrate d'ammonium, dérivé de l'ammoniac, est largement utilisé dans la fabrication d'explosifs pour les secteurs miniers et de la construction, rendant ces industries sensibles aux fluctuations des prix de l'ammoniac [6].

1.4.4 Facteurs Économiques et Enjeux Géopolitiques

1.4.4.1 Dépendance au gaz naturel

Étant donné que la production d'ammoniac dépend fortement du gaz naturel, les variations des prix de ce dernier affectent directement le coût de l'ammoniac [15].

1.4.4.2 Géopolitique et sécurité d'approvisionnement

Les tensions internationales et les politiques énergétiques peuvent perturber la chaîne d'approvisionnement de l'ammoniac, influençant ainsi sa disponibilité et son prix sur le marché mondial.

1.4.4.3 Évolution des réglementations

Avec des normes environnementales de plus en plus strictes, l'industrie de l'ammoniac est encouragée à adopter des pratiques plus durables, telles que la production d'« ammoniac vert » utilisant des sources d'énergie renouvelables [16].

1.5 L'ammoniac engrais

1.5.1 Définition d'un engrais

Selon la réglementation de l'Union Européenne, un engrais est une substance dont la fonction principale est d'apporter des éléments nutritifs aux plantes. Sa composition est généralement exprimée sous la forme NPK, indiquant les proportions d'azote (N), de phosphore (P) et de potassium (K) [17].

Les engrais peuvent être d'origine naturelle ou organique, comme le fumier mélangé à des déchets agricoles et des fourrages, ou encore le guano issu des excréments d'oiseaux (par exemple, la fiente de volailles). Certains amendements jouent un rôle similaire en tant que fertilisants. Dans des domaines variés tels que le jardinage, l'agriculture, l'horticulture, la sylviculture et l'aquaculture, les engrais permettent d'accélérer la croissance des plantes, d'améliorer leur développement ou de compenser d'éventuelles carences [17].

L'origine des bioengrais est soumise à un contrôle strict pour des raisons phytosanitaires. L'apport d'un engrais dans le sol est appelé **fertilisation**, et ces substances font partie des produits fertilisants. L'utilisation des engrais remonte à l'Antiquité, où des matières telles que les phosphates d'os (calcinés ou non), l'azote issu des déchets animaux et humains, ainsi que le potassium provenant des cendres, étaient empiriquement incorporés aux sols [17].

1.5.2 Intérêt des engrais

Les engrais regroupent aussi bien des substances pures que des mélanges destinés à enrichir les cultures en nutriments, principalement dans les secteurs de l'agriculture, de la sylviculture et de l'horticulture. En complément de la chaleur, de la lumière, de l'air et de l'eau, les plantes nécessitent des minéraux essentiels à leur croissance et à leur développement [17].

Les nutriments du sol ne sont pas toujours disponibles sous une forme ou en quantité optimale. Ils peuvent être naturellement insuffisants, déplacés par lessivage ou encore fortement prélevés par les récoltes. La fertilisation permet alors de compenser ces déficits et d'éviter les carences nutritionnelles [17].

Contrairement aux humains, qui ont besoin de vitamines et d'acides aminés, les plantes synthétisent elles-mêmes les substances essentielles à leur métabolisme. Elles n'exigent qu'une douzaine d'éléments chimiques, à condition que ceux-ci soient sous une forme assimilable. Par exemple, l'azote peut être apporté sous forme d'urée, de nitrates, de composés d'ammonium ou d'ammoniaque pure, avec une efficacité équivalente [17].

La fertilisation joue ainsi un rôle clé en améliorant l'apport nutritif des plantes, en favorisant leur croissance, en augmentant le rendement des cultures, en optimisant leur qualité et en préservant la fertilité des sols sur le long terme [17].

1.5.3 Les différents types d'engrais

Les engrais se distinguent selon leur forme (solide ou liquide) et leur mode d'action (libération rapide, libération lente, dépôt). Trois grandes catégories existent :

1.5.3.1 Engrais minéraux

Les engrais minéraux contiennent généralement des éléments fertilisants sous forme de sels (hormis certaines exceptions comme les engrais ammoniacaux liquides). Ils sont obtenus par extraction minière ou par des procédés chimiques à forte consommation énergétique, comme le procédé Haber-Bosch. Certains minéraux, tels que les sels de potassium et la chaux, peuvent être utilisés directement [17].

Ces engrais ont révolutionné l'agriculture en augmentant considérablement la productivité. L'un des premiers chercheurs à les étudier fut Carl Sprengel il y a environ 200 ans [17]. Cependant, la production d'engrais azotés synthétiques pose un problème écologique en raison de leur forte consommation d'énergie. À l'inverse, les engrais organiques, utilisés avec des méthodes agricoles appropriées, contribuent à enrichir le sol en humus et à améliorer sa qualité [17].

Les engrais minéraux sont disponibles sous forme de granulés, de poudre ou de solution liquide (Figure 1.2).



Figure 1.2 : Engrais minéral [18]

1.5.3.2 Engrais gazeux

L'apport de dioxyde de carbone (CO_2) est une pratique importante en horticulture sous serre et en aquariophilie. En serre, une carence en CO_2 peut survenir lorsque la ventilation est insuffisante, notamment en hiver. Les plantes, ayant besoin de carbone pour leur croissance, bénéficient alors d'un enrichissement en CO_2 , souvent fourni sous forme de gaz de pétrole liquéfié (GPL) ou issu de la combustion du propane ou du gaz naturel.

L'effet bénéfique dépend du degré de carence en CO_2 ainsi que de l'intensité lumineuse disponible pour la photosynthèse. En aquariophilie, des kits spécifiques permettent d'injecter du CO_2 dans l'eau pour favoriser la croissance des plantes aquatiques [17].

1.5.3.3 Engrais organiques

Les engrais organiques contiennent des éléments fertilisants liés à des composés organiques réduits à base de carbone. Lorsqu'ils sont partiellement oxydés, comme dans le compost, les minéraux fertilisants sont adsorbés sur des substances telles que les acides humiques, ce qui leur confère une action prolongée et une moindre élimination par lixiviation. Leur vitesse d'action est mesurée par le rapport **C/N (Carbone/Azote)** [17].

Ces engrais proviennent souvent de déchets agricoles (fumier, compost, ...), bien qu'ils puissent aussi être d'origine animale, végétale ou synthétique, à l'exemple de : jus d'algues, farine animale et de poisson, guano, urée, restes de plantes compostées, boues d'épuration, vinasse, ... [17].

Conclusion

L'ammoniac occupe une place essentielle dans divers domaines industriels, notamment en agriculture, où il est indispensable à la fabrication d'engrais. Sa production dépend étroitement des variations des prix de l'énergie, en particulier du gaz naturel. De ce fait, l'ammoniac se révèle être un produit stratégique, vital à la fois pour les secteurs industriels et pour la stabilité de la sécurité alimentaire à l'échelle mondiale.

Chapitre 02 : Procédé de synthèse de l'ammoniac

Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons les différents procédés impliqués dans la préparation du gaz naturel avant son utilisation dans la synthèse de l'ammoniac. Nous détaillons les ajustements nécessaires à sa transformation, ainsi que l'importance de comprendre les mécanismes sous-jacents afin d'assurer une production d'ammoniac optimale et conforme aux exigences industrielles.

2.1 Historique du Procédé Haber-Bosch

À la fin du XIX^e siècle, l'un des principaux défis scientifiques était de convertir l'azote atmosphérique (N₂) en une forme assimilable par les plantes, car bien que cet élément soit essentiel à leur croissance, il est inutilisable sous sa forme gazeuse. À cette époque, l'agriculture reposait principalement sur des fertilisants naturels tels que le guano et les nitrates chiliens, dont les réserves étaient limitées. La demande croissante en engrais nécessitait donc une solution industrielle capable de produire de l'ammoniac (NH₃), base des engrais azotés [13].

➤ Les découvertes de Fritz Haber (1909)

En 1909, le chimiste allemand Fritz Haber (1868-1934) a réalisé une avancée majeure en réussissant à synthétiser de l'ammoniac à partir de diazote et de dihydrogène ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, $\Delta H_{300} = -46,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette réaction chimique, qui se déroule à haute température (300- 550°C) et sous forte pression (100- 300 bars), nécessite un catalyseur à base de fer pour améliorer son rendement [13].

➤ Obtention du diazote et du dihydrogène

La première étape consiste à obtenir les deux réactifs nécessaires :

L'azote (N₂) : Principal composant de l'air, il est relativement facile à extraire par distillation fractionnée de l'air liquide.

L'hydrogène (H₂) : Généralement obtenu à partir du méthane (CH₄), le principal constituant du gaz naturel. Sa fabrication passe par plusieurs étapes, dont le reformage catalytique du méthane à la vapeur d'eau, qui génère du monoxyde de carbone (CO) et du dihydrogène (H₂). Le monoxyde de carbone est ensuite converti en dioxyde de carbone et en hydrogène supplémentaire via la réaction du gaz à l'eau [13], Figure 2.1.

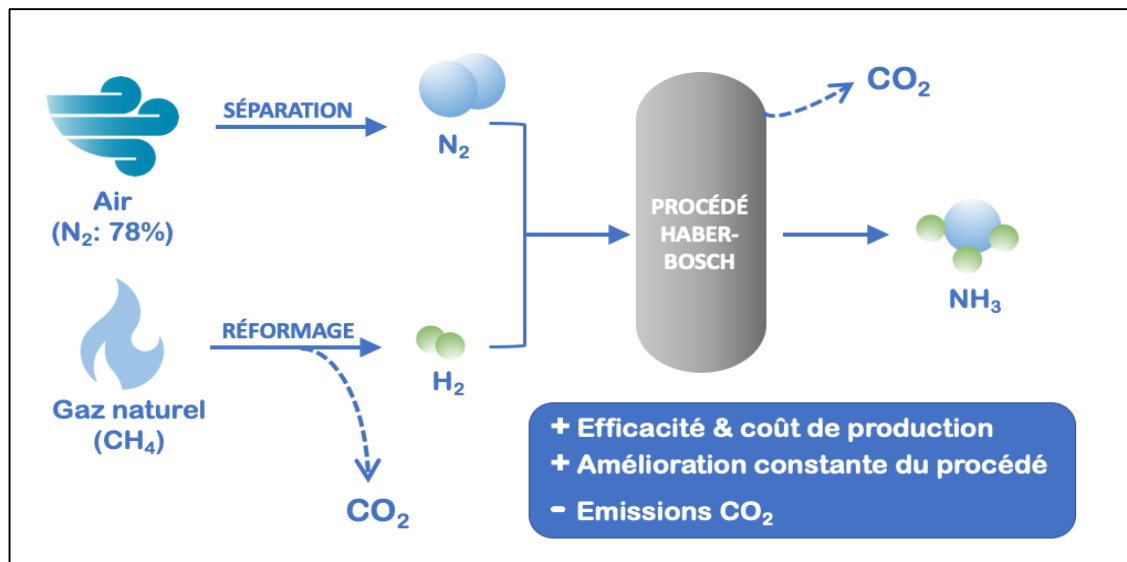


Figure 2.1 : Schématisation du procédé Haber-Bosch [13]

Bien que l'expérience de Haber ait été une percée significative en laboratoire, de nombreux défis techniques restaient à relever pour produire de l'ammoniac à grande échelle.

➤ L'industrialisation par Carl Bosch (1913)

Transformer l'expérience de Haber en un procédé industriel viable nécessitait des solutions d'ingénierie complexes. Carl Bosch (1874-1940), ingénieur chimiste chez BASF, a relevé ce défi en développant des réacteurs capables de supporter les conditions extrêmes de pression et de température. Il a également perfectionné les catalyseurs et mis en place des systèmes de purification des gaz. En 1913, BASF a inauguré la première usine utilisant le procédé Haber-Bosch, marquant ainsi le début de la production industrielle d'ammoniac [19].

2.2 Technologie Kellogg

La production d'ammoniac repose sur plusieurs procédés aux principes similaires, mais qui se distinguent par leurs technologies spécifiques. À l'unité **FERTIAL**, c'est la technologie développée par **KELLOGG** qui est utilisée.

Dans les années 1960, le constructeur **M.W. Kellogg** a profondément transformé le procédé de fabrication de l'ammoniac. Grâce à ses innovations, la capacité de production des unités industrielles a doublé, passant de **500 à 1 000 tonnes par jour**. Ce progrès a rencontré un succès considérable, si bien qu'à l'époque, près des deux tiers des nouvelles installations en étaient équipées. Bien que depuis d'autres technologies plus performantes aient vu le jour, il reste pertinent d'examiner celle de **Kellogg**, qui présentait plusieurs avancées majeures par rapport aux procédés plus anciens :

- **La pression de synthèse** a été réduite de 35 MPa à 14 MPa, rendant le procédé plus efficace et plus sûr.
- **Le diamètre des réacteurs** a été porté de 1,5 mètre à 3 mètres, facilitant le traitement de volumes plus importants.
- **Les composants internes du réacteur (internes)** étaient fixes et installés en permanence, avec une ouverture d'accès limitée à 1 000 mm. À l'inverse, les anciennes conceptions utilisaient des internes démontables, dont l'ouverture était aussi large que le diamètre du réacteur, ce qui facilitait l'entretien. Dans la technologie Kellogg, cet espace réduit abritait un échangeur de chaleur destiné à optimiser les performances thermiques du processus.
- **Le nombre de lits de catalyseur** est passé de deux à quatre, avec une trompe intermédiaire, permettant une meilleure conversion du gaz.
- **Le compresseur de synthèse**, auparavant alternatif et alimenté par un moteur électrique, a été remplacé par un compresseur centrifuge entraîné par une turbine à vapeur, améliorant ainsi la continuité et l'efficacité du procédé.

Grâce à ces améliorations, la technologie **Kellogg** s'est imposée comme une référence dans l'industrie, notamment pour sa **grande fiabilité**. Toutefois, bien que robuste et efficace, elle présentait une **consommation énergétique plus élevée** que les procédés plus récents qui lui ont succédé [20].

2.3 Procédé de fabrication de l'ammoniac

La production d'ammoniac à partir du gaz naturel repose sur une série d'étapes visant à extraire et purifier les composants nécessaires (Figure 2.2).

2.3.1 Préparation des matières brutes d'alimentation

a) Compression et désulfuration du gaz naturel (102-D)

Le gaz naturel utilisé comme matière première contient souvent des traces de soufre, qui peuvent encrasser les catalyseurs à base de nickel et de cuivre. Afin de préserver leur efficacité, la teneur en soufre doit être réduite à un seuil inférieur à 0,5 ppm. Le gaz naturel, introduit sous une pression de 19 bars et une température de 42°C, est compressé jusqu'à 41 bars dans le compresseur 102-J après élimination de toute impureté liquide grâce au séparateur 116-F, avant d'être préchauffé à 399°C et dirigé vers le réacteur de désulfuration (102-D).

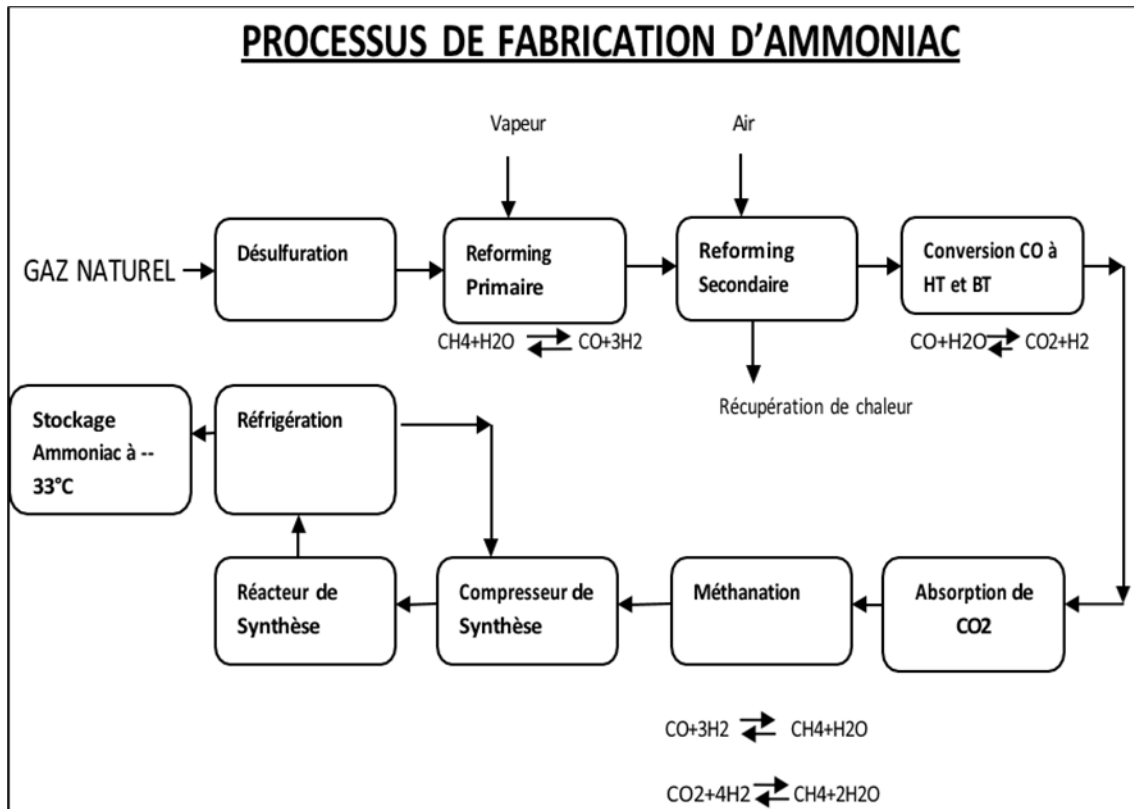
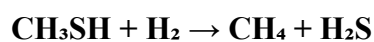


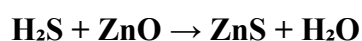
Figure 2.2 : Schéma de principe de production de l'ammoniac [22]

Ce réacteur (102-D) est composé de deux lits catalytiques fixes :

Premier lit : Transforme les composés soufrés en sulfure d'hydrogène (H_2S), selon la réaction suivante :



Deuxième lit : L'oxyde de zinc (ZnO) élimine le sulfure d'hydrogène (H_2S), selon la réaction:



A la sortie du réacteur de désulfuration, la concentration en soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm, rendant le gaz apte à alimenter l'unité de reformage [21], Figure 2.3.

b) Reformage

Le processus de **reformage** est conçu pour extraire l'hydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. Ce procédé se déroule à haute température et basse pression, en présence de vapeur d'eau. Il se divise en deux phases essentielles : le **reformage primaire** et le **reformage secondaire**.

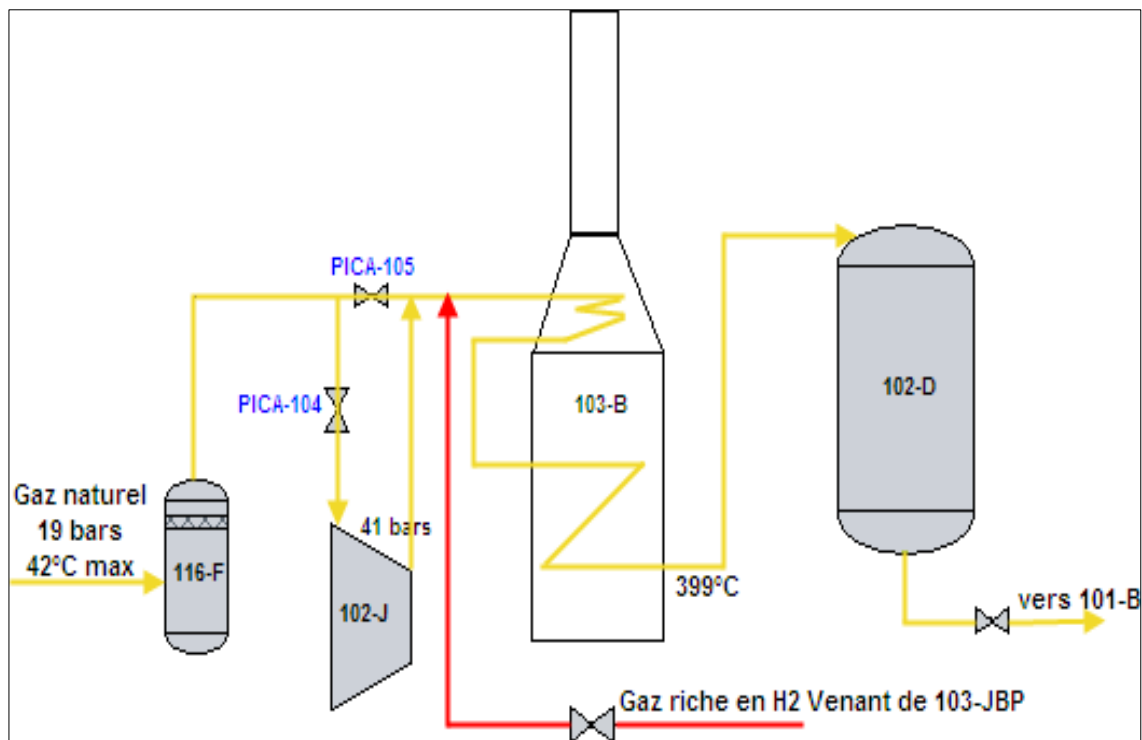


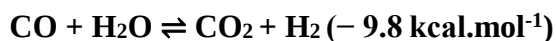
Figure 2.3 : Compression et désulfuration du gaz naturel [22]

- **Reformage primaire (Four 101-B) :** Le gaz désulfuré est d'abord mélangé à de la vapeur d'eau sous une pression moyenne de 40-41 bars, dans un rapport vapeur/gaz naturel de 3/1. Ce mélange est ensuite chauffé à 524 °C par les gaz chauds issus de la convection, avant d'être distribué dans les **378 tubes** du four de reformage. Ces tubes contiennent un catalyseur à base de nickel, d'un volume de 15,29 m³, supporté par un matériau réfractaire et fourni sous forme d'anneaux *Raschig*, favorisant les réactions suivantes :

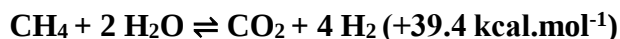
Réaction de reformage du méthane (endothermique) :



Conversion du CO en CO₂ (exothermique) :



Réaction globale :



La chaleur nécessaire à ces réactions endothermiques est fournie par 200 brûleurs répartis en 10 rangées, alimentés par du gaz naturel et de l'oxygène de l'air. Lors de la descente du mélange à travers les tubes catalytiques, sa température passe de 524°C à environ 822°C. Les sorties des tubes forment un collecteur dans la chambre de combustion, rejoignant la colonne montante de sortie avant de quitter le fourneau, où la température atteint 847°C. À la sortie du

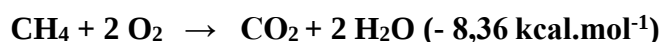
four, le gaz partiellement transformé (contenant encore 9,58 % de CH₄) est dirigé vers le réacteur de reformage secondaire [21].

- **Reformage secondaire (Réacteur 103-D) :** Le gaz issu du reformage primaire, encore riche en méthane non converti (environ 9,58 %), entre dans le réacteur de reformage secondaire 103-D, où un reformage plus poussé est réalisé.

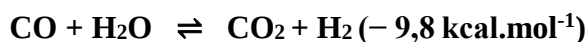
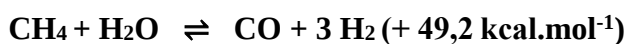
Pour cela, de l'air de procédé, fourni par le compresseur 101-J, ainsi qu'une vapeur d'eau supplémentaire préchauffée à 468 °C dans la section de convection du four primaire, sont introduits dans la chambre de combustion du réacteur 103-D.

Ce mélange favorise la poursuite des réactions grâce à deux lits catalytiques fixes, permettant ainsi une meilleure conversion du méthane restant (Figure 2.4) :

Premier lit (volume de 5,03 m³, catalyseur à base de Cr₂O₃/Al₂O₃) :



Deuxième lit (volume de 24,31 m³, catalyseur à base de NiO) :



Ces réactions génèrent un mélange contenant du CO, du CO₂ et de l'hydrogène (H₂). L'introduction d'azote par l'air permet également de respecter le rapport H₂/N₂ nécessaire à la synthèse de l'ammoniac.

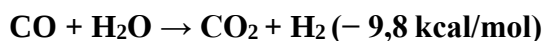
Le gaz, avec un taux de CH₄ réduit à **0,33 %**, est refroidi à **371°C** grâce à deux chaudières de récupération (101-C et 102-C), puis dirigé vers la phase suivante : la **conversion du CO en CO₂** (21).

c) Conversion de CO en CO₂ – Réaction Shift (104-D)

L'objectif de cette étape est de transformer le CO restant en CO₂ en utilisant de la vapeur d'eau et un catalyseur spécifique. Ce processus se déroule en deux phases :

- **Première section : Haute Température (HTS)**

Dans cette phase, le taux de CO est réduit de **12,96 % à 3,11 %** via la réaction :



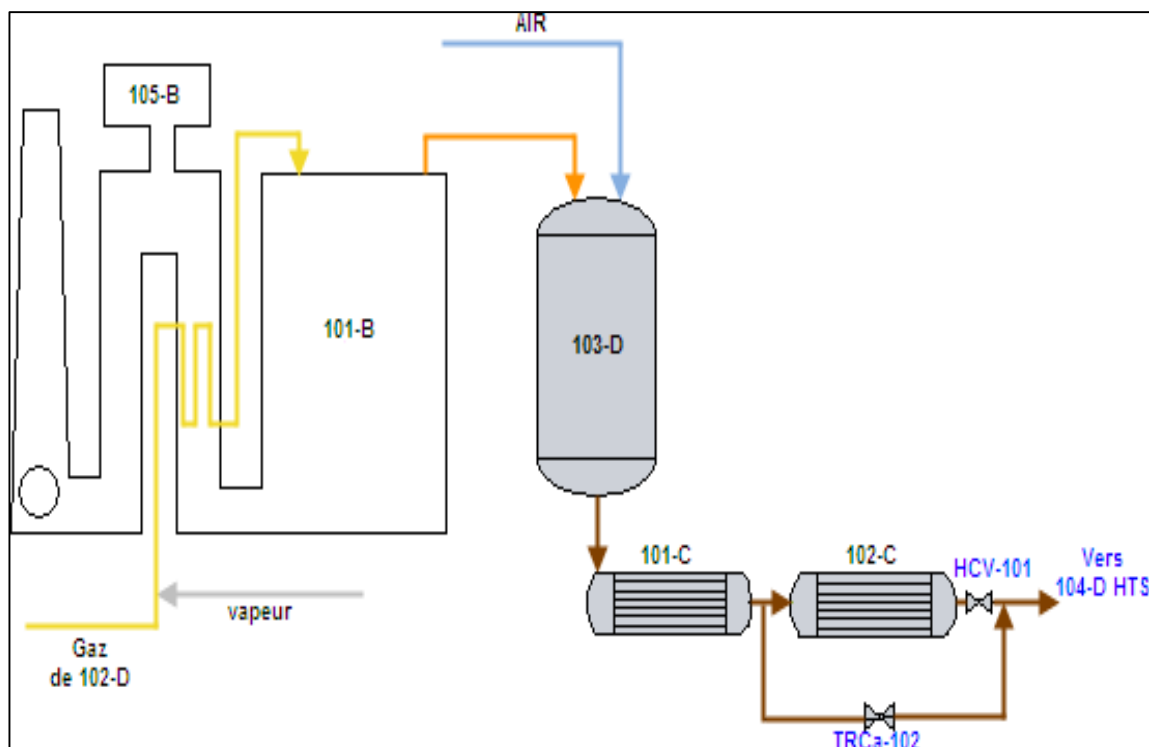


Figure 2.4 : Reforming primaire et secondaire [22]

Le catalyseur utilisé est un mélange de Fe_2O_3 et $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (volume de $58,3 \text{ m}^3$). Le gaz sortant, à une température de 431°C , est ensuite refroidi à 215°C à l'aide de deux chaudières de récupération (103-C et 104-C), avant d'être dirigé vers la deuxième phase.

➤ Deuxième section : Basse Température (LTS)

Dans cette section, le taux de CO est réduit davantage, passant de **3,11 % à 0,5 %**. Deux lits catalytiques sont employés :

Premier lit : Adsorbant à base d'oxyde de zinc (ZnO) (volume de $16,6 \text{ m}^3$), utilisé pour éliminer le soufre résiduel : $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$

Deuxième lit : Catalyseur à base de CuO et $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, où se poursuit la conversion du CO en CO_2 selon la réaction : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Le support en **alumine** (Al_2O_3) confère au catalyseur une **bonne stabilité thermique**, permettant de maintenir son efficacité à haute température.

L'effluent sort à 230°C et est refroidi à 177°C à l'aide du condensat provenant du séparateur 102F. Le gaz de procédé, composé d'environ 30 % de vapeur et 70 % de gaz sec, est ensuite abaissé à 127°C en récupérant de la chaleur pour les rebouilleurs des strippers de CO_2 105-CA et 105-CB, Figure 2.5.

Il est ensuite refroidi à 63 °C avec de l'eau déminéralisée dans le 106-C, avant d'être dirigé vers le séparateur de gaz brut 102-F.

Ce refroidissement est indispensable pour optimiser l'étape suivante : l'absorption du CO_2 , favorisée par une température basse et une pression élevée.

Dans le séparateur 102-F, une séparation s'opère entre le gaz de procédé et le condensat. Le gaz extrait est ensuite dirigé vers la section d'absorption du CO₂ (absorbeur 101-E), en traversant un tamis anti-entraînement pour éviter toute contamination. De plus, un raccordement vers l'atmosphère est prévu sur la ligne de sortie du gaz pour permettre une évacuation sécurisée si nécessaire. Quant au condensat, il est prélevé directement du 102-F par la pompe 106-J afin de refroidir l'effluent provenant du convertisseur de shift LTS 104-D. Ce même condensat joue également un rôle d'appoint dans le système de monoéthanolamine, utilisé dans les strippers de CO₂ (102-EA/EB), assurant ainsi le bon fonctionnement du processus de purification [21].

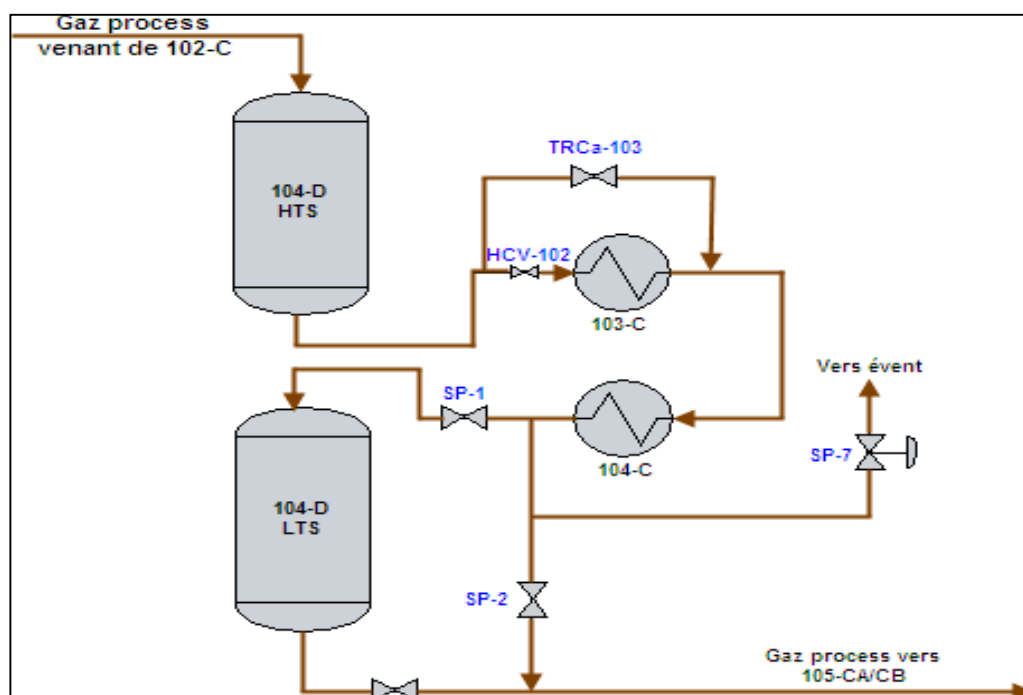


Figure 2.5 : Conversion de CO en CO₂ (réaction de Shift) [22]

2.3.2 Purification du gaz de synthèse

Dans cette étape du procédé, le gaz de synthèse brut en provenance de l'unité 102F, sous une pression de 27 bars et à une température de 63°C, subit un traitement visant à éliminer le dioxyde de carbone ainsi que les traces résiduelles d'oxyde de carbone. L'objectif est d'obtenir un gaz de synthèse composé principalement d'hydrogène et d'azote, avec un niveau de pureté

élevé [21].

d) Décarbonatation

La décarbonatation a pour rôle de faire chuter la concentration en CO₂, qui passe de 18,5 % à seulement 0,01 %. Cette opération se déroule dans l'absorbeur **101E**, où une solution de monoéthanolamine (**MEA**) concentrée à 20 % en poids est utilisée, Figure 2.6.

Le gaz, riche en CO₂, est injecté à la base d'une colonne équipée de **20 plateaux perforés**. C'est là que se déroule l'absorption en flux contre-courant, selon la réaction :



Une fois le dioxyde de carbone extrait, le gaz appauvri en CO₂ s'échappe par le sommet de la colonne 101E. Il passe ensuite par le séparateur 118F avant d'être dirigé vers la section de méthanisation.

Le MEA chargé en CO₂, recueilli à la base de l'absorbeur, est régénéré dans deux strippers distincts, **102EA** et **102EB**, chacun comportant **17 plateaux**.

Chaque unité de stripping est équipée d'un condenseur de tête (110CA pour 102EA et 110CB pour 102EB), de deux rebouilleurs (105CA et 111CA pour 102EA, 105CB et 111CB pour 102EB) ainsi que d'un vaporisateur de MEA (113C).

Le dioxyde de carbone libéré au sommet du stripper passe par le condenseur 110C, où les traces de solution de MEA entraînées avec le gaz sont condensées. Ces condensats sont ensuite récupérés et renvoyés dans le circuit depuis le bac de reflux 103F. Finalement, le CO₂ purifié est évacué dans l'atmosphère [21].

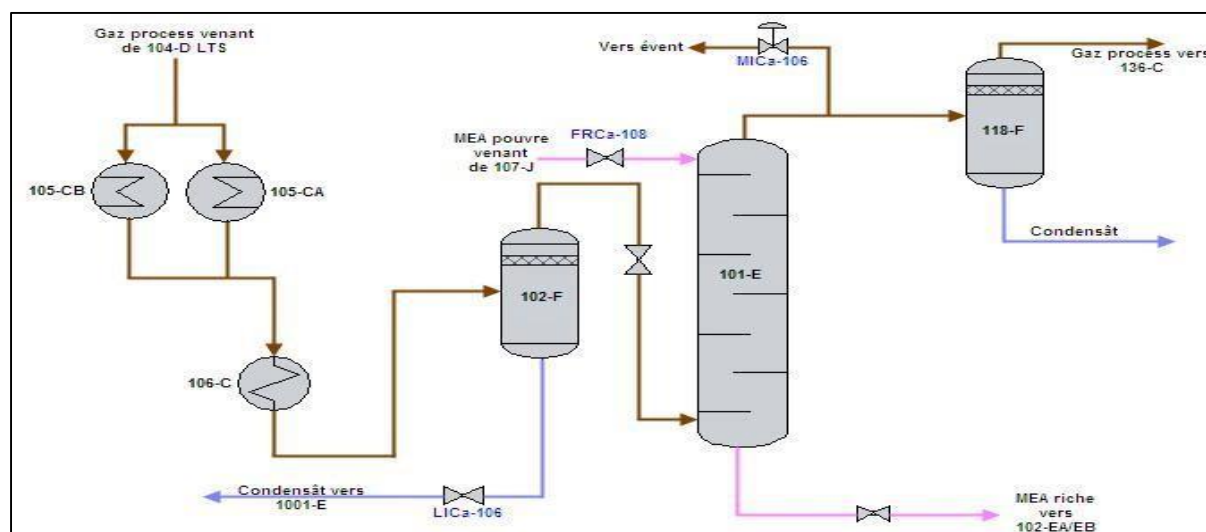


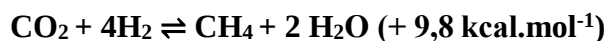
Figure 2.6 : Purification du gaz (Décarbonatation) [22]

e) Méthanation du gaz de synthèse (106-D)

À cette étape, le gaz provenant de la section de décarbonatation, pauvre en dioxyde de carbone, est préchauffé pour éliminer les dernières traces de composés oxygénés. Ce processus s'effectue dans un réacteur catalytique à base d'oxyde de nickel ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), conçu pour réduire les oxydes de carbone à des niveaux inférieurs à 10 ppm.

Le gaz traverse d'abord plusieurs échangeurs thermiques, où il est progressivement chauffé à 111°C dans l'échangeur 136-C, par récupération de chaleur des gaz de refoulement du compresseur 103-J, puis à 316°C dans le préchauffeur 104-C, grâce à l'effluent chaud provenant de la section HTS, Figure 2.7.

Les réactions principales qui s'y déroulent sont :



Le gaz de synthèse ainsi purifié, composé principalement d'hydrogène (H_2) et d'azote (N_2) dans un rapport de 3/1, contient également **1,34 % de gaz inertes** (méthane, argon et hélium).

En sortie de réacteur, le gaz, chauffé à 359°C par la chaleur libérée des réactions exothermiques, subit un refroidissement progressif à travers plusieurs échangeurs thermiques (114-C, 115-C, 142-C) jusqu'à 38°C . Il est ensuite dirigé vers le séparateur (104-F) pour éliminer l'eau formée [21].

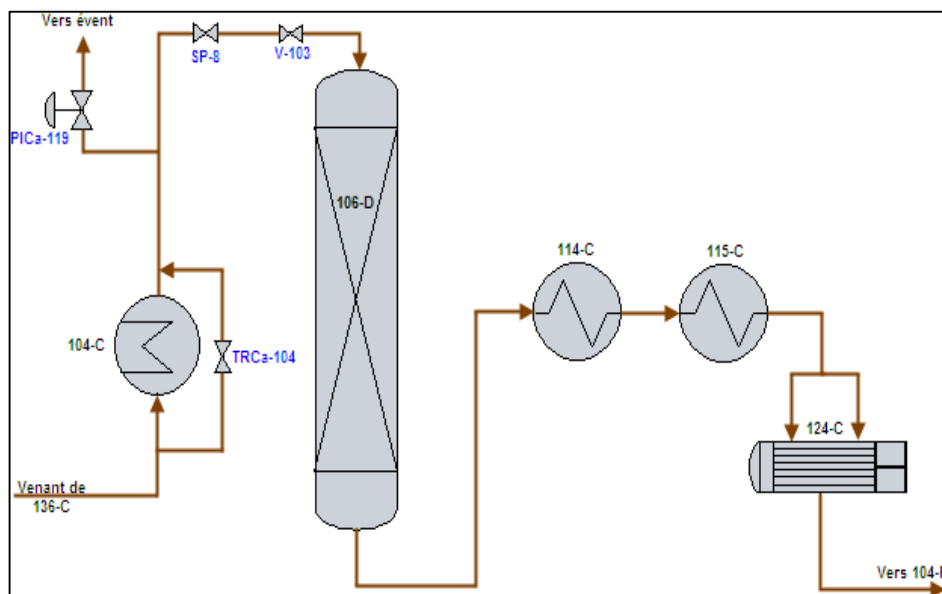


Figure 2.7 : Procédé de méthanation [22]

2.3.3 Synthèse de l'ammoniac

Le processus de synthèse de l'ammoniac dans l'unité **Fertial-Annaba** se décompose en trois étapes principales :

f) Compression du gaz de synthèse purifié

Le gaz de synthèse purifié, en provenance du séparateur **104-F**, est d'abord dirigé vers la section basse pression du compresseur **103-J**. À ce stade, il entre à une pression de **24,5 bars** et une température de 38 °C, puis subit une compression qui le porte à **63 bars** et 187 °C. La chaleur générée au cours de ce processus est dissipée en faisant circuler le gaz à travers les échangeurs 136-C, suivis du réfrigérant intermédiaire 116-C. Ensuite, il poursuit son parcours vers le réfrigérant intermédiaire du compresseur 129-C pour un refroidissement supplémentaire.

Une fois abaissée à 8 °C, la température du gaz permet son passage par le séparateur 105-F. À partir de là, il est acheminé vers le deuxième étage du compresseur, où il se mélange avec le gaz recyclé provenant de la réaction de synthèse de l'ammoniac. Ce mélange se fait à une pression de 134 bars et une température de 43 °C.

Lorsque ce gaz comprimé atteint une pression de 150 bars et une température de 70 °C, il est refroidi à 35 °C grâce à un échangeur thermique, le 124-C, utilisant de l'eau comme fluide caloporteur. À ce stade, le flux est divisé en deux courants distincts :

- Le premier est dirigé vers l'échangeur 120-C, où il est refroidi à -9 °C grâce à un échange thermique avec le gaz issu du ballon de séparation 106-F.
- Le second courant subit d'abord un refroidissement à 19 °C dans l'échangeur 117-C, via un échange avec de l'ammoniac à 13 °C, avant d'être encore abaissé à -2 °C dans l'échangeur 118-C grâce à un contact avec de l'ammoniac à -7 °C.

Les deux flux sont ensuite réunis, formant un mélange à une température de -6 °C. Ce mélange passe enfin par un dernier cycle de refroidissement dans l'échangeur 119-C, où il est abaissé à -23 °C par échange thermique avec de l'ammoniac (21), Figure 2.8.

(NH₃), remonte ensuite à travers une colonne centrale située au cœur du réacteur avant de passer par l'échangeur **122-C**.

À la sortie du convertisseur, le gaz est progressivement refroidi grâce à deux échangeurs de chaleur : le **123-C**, où il est refroidi par la vapeur d'eau, et le **121-C**, où il est mis en contact avec du gaz de synthèse, jusqu'à atteindre une température de **43 °C**. À ce stade, il est divisé en deux flux distincts :

- Une partie est renvoyée vers le deuxième étage du compresseur **103-J** pour être recyclée.
- L'autre partie subit un refroidissement supplémentaire dans les échangeurs **139-C** et **125-C**, atteignant ainsi **-23 °C**.

L'ammoniac sous forme liquide est alors récupéré dans les séparateur **108-F** et **107-F**. Les gaz incondensables issus des deux séparateurs sont quant à eux réutilisés comme combustibles dans le reformage primaire (**101-B**). Pendant ce temps, le liquide est refroidi davantage jusqu'à **-33,3 °C**, puis acheminé vers le bac de stockage **T101** après son passage par le séparateur **112-F**.

Les vapeurs d'ammoniac provenant du séparateur **112-F** sont comprimées dans le compresseur **105-J** ensuite condensées dans le condenseur **127-C** et accumulées dans le ballon **109-F** où les gaz inertes sont enlevés après passage à travers l'échangeur **126-C**. le NH₃ liquide du fond de **109-F** est détendu dans le ballon de flash **110-F** jusqu'à 5,9 bars (effectif) et 13,3°C. Le liquide du fond du ballon **110-F** traverse les échangeurs **117-C**, **126-C** et **129-C** pour refroidir les charges chaudes qui les traversent. Les vapeurs produites dans **117-C** retournent au ballon **111-F** avec la charge liquide du ballon **110-F** où elles seront détendues jusqu'à 2,2 bars (effectif) et -7,2°C.

Les gaz issus de la détente passent dans le premier étage du compresseur **105-J** alors que le liquide est divisé en deux parties. Une partie refroidie les gaz de synthèse dans l'échangeur **118- C** et l'autre partie est détendue et refroidie à **-33,3°C** dans le ballon **112-F** avant d'être pompée vers le bac de stockage **T-101** (21), Figure 2.9.

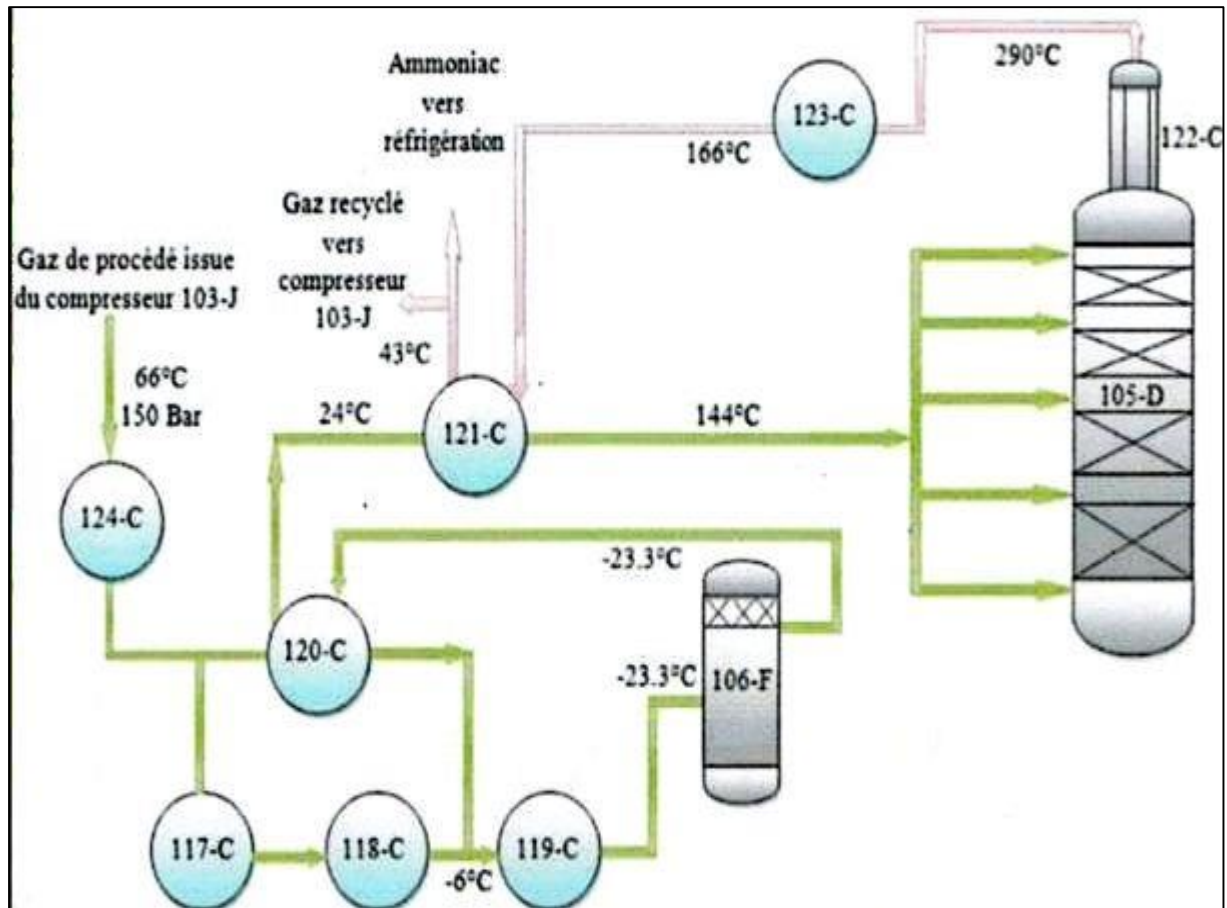


Figure 2.9 : Synthèse de l'ammoniac [22]

Conclusion

En conclusion, l'ensemble des étapes préalables à la production d'ammoniac, tels que la compression, la purification et le reformage du gaz naturel, sont déterminantes pour obtenir une réaction chimique optimale. Chaque processus contribue à affiner la qualité du gaz de synthèse et à garantir une performance élevée du système global. Une gestion rigoureuse de ces étapes permet de répondre aux exigences techniques et économiques de la production d'ammoniac à grande échelle, tout en assurant la durabilité du processus industriel.

Chapitre 03 : Groupe Fertial d'Annaba

Introduction

Dans le cadre de cette étude, il est essentiel de comprendre le contexte industriel dans lequel s'inscrit le sujet. Ce chapitre est consacré à la présentation détaillée du complexe FERTIAL d'Annaba, un acteur majeur dans la production de fertilisants en Algérie. Nous aborderons tout d'abord sa situation géographique stratégique, avant de retracer les étapes de sa création et de son évolution. Nous décrirons ensuite ses capacités de production, les différentes unités qui composent l'usine, les utilités indispensables à son fonctionnement ainsi que les développements récents qui témoignent de son dynamisme et de son engagement envers la modernisation industrielle. Cette présentation permettra de mieux situer l'étude dans son environnement technique et opérationnel.

3.1 Situation géographique

L'usine se situe à 4 km à l'est de la ville d'Annaba. Elle est limitée par Oued Seybouse à l'ouest et la cité Sidi Salem à l'est, la mer méditerranée au Nord, la route nationale n°44 et la plaine de Annaba au sud, avec une surface de 1 030 000 m² [23].

3.2 Origines et Création

En 1967, la SONATRACH décide de construire un complexe d'engrais phosphatés à Annaba. Les unités de production d'acide sulfurique, d'acide phosphorique et une gamme d'engrais entrent en production en 1972. En 1975, un complexe d'engrais azotés est créé, avec la participation de Creusot-Loire Industrie, Krebs (France) et Kellog (Etats-Unis), et commence sa production en 1984. L'unité d'ammoniac Kellog démarre en 1987. Avec la restructuration des entreprises publiques en 1984, toutes ces unités sont intégrées sous la nouvelle entité ASMIDAL, qui devient une société par actions en 1996.

En 2005, un accord de partenariat est conclu entre ASMIDAL et le groupe espagnol Villar Mir, donnant naissance à FERTIAL. Dans cet accord, le groupe Villar Mir détient 66% des parts, tandis qu'ASMIDAL en conserve 34%. Depuis lors, FERTIAL a investi plus de 100 millions de dollars dans la réhabilitation et la modernisation de l'unité d'Annaba.

Fertial accorde une grande importance à l'hygiène, à la sécurité et à la qualité de ses produits. Elle met en œuvre des mesures et des politiques rigoureuses conformes à la certification ISO 9001 de la qualité, ISO 14001 de l'environnement, ISO 45001, ISO 50001 de l'énergie et ISO 17025 laboratoires d'étalonnage et d'essais, garantissant un environnement de

travail sûr pour ses employés et la sécurité des produits qu'elle fabrique. Parallèlement, l'entreprise s'engage à satisfaire sa clientèle en écoutant attentivement leurs besoins et leurs attentes (Figures 3.1 et 3.2) [24].



Figure 3.1 : Complexe Fertial-Annaba [25]



Figure 3.2 : Complexe Fertial-Arzew [25]

Le complexe FERTIAL d'Annaba est composé de deux zones de production :

- **Zone Sud**

Cette zone a été mise en exploitation en 1969 en coopération avec la société française Krebs, elle a commencé la production en 1972.

Dédiée à la production d'engrais phosphatés, elle comprend l'unité SSP (super simple phosphate), acide phosphorique PO5 et l'unité NPK, spécialisée dans la fabrication de divers

engrais.

- **Zone Nord**

Cette zone a été créée en 1975 en coopération avec la société Creusot Loire Kellogg et Krebs. Elle a débuté la production en 1982 (unité acide nitrique et nitrate d'ammonium).

Destinée à la production d'engrais phosphatés, elle comprend une unité d'ammoniac, de nitrate d'ammonium, d'acide nitrique, une centrale utilité II et une installation de manutention et de stockage.

Fertial dispose de deux sites de production, Annaba et Arzew, destinés à la fabrication d'ammoniac et d'engrais azotés et phosphatés, avec une capacité de production annuelle d'un million de tonnes d'ammoniac. Une partie de cette production est réutilisée pour la production d'une large gamme d'engrais azotés et phosphatés.

Les exportations, qui sont de l'ordre de 74% de la production globale, font de Fertial un leader incontesté dans le bassin méditerranéen et deuxième dans le monde arabe, derrière l'Arabie Saoudite. La société des fertilisants d'Algérie occupe par ailleurs une confortable septième place au niveau mondial, (Figure 3.3 et Tableau 3.1) [23].

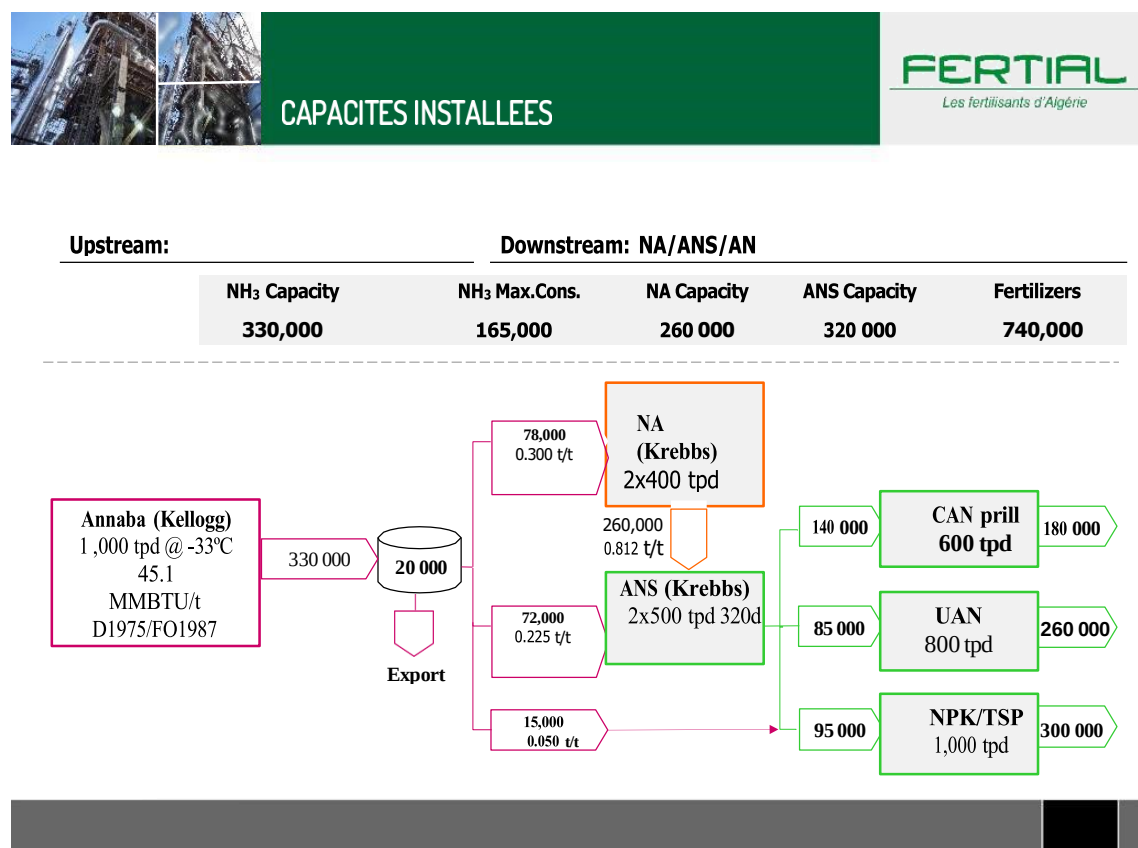


Figure 3.3 : Capacités installées [26]

Tableau 3.1 : Capacité de chaque produit [26]

Unité	Capacité (Tonne.An ⁻¹)	Année de démarrage
Ammoniac	330 000	1987
Acide Nitrique	260 000	1984
Nitrate /Can	330 000	1984 / 2009
NPK	300 000	1972
UAN	260 000	2003
SSP	280 000	2000

3.3 Les unités de Fertial

3.3.1 Unité de l'eau

L'eau joue un rôle essentiel au sein du complexe FERTIAL. Elle est utilisée comme agent chimique dans la fabrication des acides des engrais, comme solvant pour diverses matières, ainsi que comme fluide de refroidissement et de chauffe. Le complexe étant situé en bord de mer, cette eau est prélevée, puis traitée avant utilisation. Toutefois, les impuretés et sels dissous peuvent entraîner l'encrassement des équipements, tandis que les gaz favorisent la corrosion. De plus, les matières colloïdales perturbent l'électrolyse. Afin de prévenir ces problèmes, l'eau subit un traitement préalable comprenant plusieurs étapes : distillation, déminéralisation, dégazage, ainsi que la production de vapeur et d'énergie électrique [27].

3.3.2 Unité de pomperie

Située en bord de mer, cette unité permet d'acheminer l'eau de mer vers les unités de production pour le refroidissement, ainsi que vers la section de production d'eau distillée. Elle est composée d'un bassin, de canalisations et de pompes. L'eau y subit une injection de chlore à trois niveaux : au niveau de la canalisation, à l'entrée du bassin et à l'intérieur même du bassin. Cette chloration vise à éliminer les algues et les microorganismes. L'eau passe ensuite par une filtration en trois étapes :

- **À l'entrée du bassin** : décantation,
- **Au niveau du bassin** : élimination des particules de grande taille,
- **Dans les tamiseurs rotatifs** : élimination des moules.

Après filtration, l'eau est dirigée vers un bassin d'aspiration où elle subit une chloration supplémentaire avant d'être refoulée vers les unités à l'aide de six pompes [27].

3.3.3 Unité d'ammoniac

FERTIAL produit 1 000 tonnes par jour d'ammoniac liquide en utilisant trois matières premières principales : le gaz naturel (GN), la vapeur d'eau et l'air. L'entreprise dispose de deux unités de production : l'une utilisant le procédé « CHIMICO » (NH₃ I), et l'autre le procédé « KELLOGG » (NH₃ II) [27].

3.3.4 Unité d'acide nitrique

FERTIAL possède une unité de production d'acide nitrique d'une capacité annuelle de 240 000 tonnes. La production repose sur la réaction entre l'air atmosphérique et l'ammoniac, en présence d'un catalyseur à base de platine-rhodium. Le procédé se déroule en quatre étapes : une compression de l'air atmosphérique, une évaporation, une absorption du dioxyde d'azote et une combustion des gaz d'échappement [27].

3.3.5 Unité du nitrate d'ammonium

Le nitrate d'ammonium est produit sous forme de granulés à 34,5 % d'azote, destinés à un usage hospitalier et à la fabrication d'explosifs. La capacité de production annuelle atteint 250 000 tonnes. La synthèse repose sur la réaction entre la vapeur d'ammoniac surchauffée et l'acide nitrique en solution aqueuse :



La chaleur dégagée entraîne l'évaporation d'une partie de l'eau, portant la concentration en nitrate à 87 %. Les dernières traces d'eau sont éliminées dans les hydrateurs. Le nitrate concentré est ensuite dirigé vers le pulvérisateur de granulation. En traversant la tour, les gouttelettes se solidifient et se transforment en granulés, recueillis à la base de la tour, puis transportés vers le refroidisseur par un convoyeur. Enfin, les granulés sont enrobés et envoyés à l'ensachage [27].

3.3.6 Laboratoire

Le laboratoire assure le contrôle de conformité des produits semi-finis et finis, selon les normes exigées par l'entreprise. Il surveille également la composition du gaz en divers points du processus afin de détecter d'éventuelles anomalies dans les procédés de séparation et de purification.

Les analyses du gaz de procédé sont effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) permettant de déterminer sa composition. Les résultats sont directement transmis par e-mail à la salle de contrôle pour d'éventuelles corrections [27].

3.4 Les utilités

Les utilités ont pour mission de fournir aux unités de production les fluides indispensables à leur fonctionnement, à savoir :

- **Eau de mer** : issue de la section pomperie eau de mer.
- **Eau distillée** : obtenue à la section dessalement eau de mer.
- **Eau déminéralisée** : produite dans la section déminéralisation.
- **Eau de chaudière** : générée par la section dégazage thermique.
- **Vapeur** : produite dans la section chaudière.
- **Énergie électrique** : fournie par la section turbo-alternateur.
- **Air pneumatique** : produit par la section air comprimé.

3.4.1 Section distillation

Cette section comprend quatre blocs de distillation. L'eau de mer, acheminée depuis la section pomperie, y subit une distillation sous vide. Ce procédé permet d'abaisser le point d'ébullition de l'eau en dessous de 100°C afin d'éviter la précipitation des sulfates, qui se produit à 120°C [28].

3.4.2 Section déminéralisation

Bien que l'eau distillée soit épurée, elle contient encore des traces de matières minérales et organiques. Cette section a pour but d'éliminer ces impuretés afin d'obtenir une eau de haute pureté. Le processus repose sur l'utilisation de trois ballons à résines, qui retiennent efficacement les contaminants restants [28].

3.4.3 Section dégazage

Même après l'élimination des sels, l'eau contient encore des gaz dissous, notamment l'oxygène (O_2) et le dioxyde de carbone (CO_2). L'élimination de l' O_2 est essentielle, en particulier pour l'eau destinée à l'alimentation des chaudières, afin de prévenir la corrosion. Le dégazage est généralement réalisé par injection de vapeur et peut être effectué sous vide, à pression atmosphérique ou sous pression [28].

3.4.4 Section chaudière

Le complexe dispose de quatre chaudières capables de produire 40 tonnes de vapeur par heure à une pression de 40 bars. Cette vapeur est indispensable pour l'alimentation des turbines, qui entraînent les machines tournantes et assurent le bon déroulement des processus industriels [28].

3.4.5 Section air comprimé

L'air comprimé, nécessaire au fonctionnement des appareils pneumatiques, est généré par trois compresseurs volumétriques. Une fois produit, cet air est déshydraté et déshuilé avant d'être distribué aux unités [28].

3.4.6 Section gaz inerte

Le gaz inerte est obtenu par décarbonatation et dessiccation des fumées issues de la combustion du gaz naturel. Il est utilisé pour le soufflage des conduites ainsi que pour prévenir l'oxydation des catalyseurs et des équipements à l'arrêt [28].

3.4.7 Section électricité

Le grand turbo-alternateur (GTA) de 15 MW assure la production d'énergie électrique nécessaire aux besoins de sécurité en cas de coupure du réseau SONELGAZ [28].

3.5 Développements Récents

En 2024, FERTIAL a franchi des étapes cruciales pour le développement du secteur des fertilisants en Algérie. Avec des stocks stratégiques atteignant 110 000 tonnes d'ammoniac et 102 000 tonnes d'engrais, l'entreprise se positionne comme un acteur clé dans l'approvisionnement des agriculteurs, essentiel pour soutenir la croissance agricole nationale. La remise en service de l'unité de production d'urée-ammonitrate (UAN), après plus de cinq ans d'arrêt, renforce la capacité de production industrielle de FERTIAL et répond à une demande croissante sur les marchés national et international. Ces développements témoignent de la volonté de FERTIAL de renforcer sa position sur le marché des fertilisants et de contribuer activement au développement agricole de l'Algérie [29].

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en lumière l'ampleur et l'organisation du complexe industriel FERTIAL d'Annaba. Grâce à une implantation géographique avantageuse et à un développement technologique constant, cette unité joue un rôle stratégique dans le secteur des fertilisants en Algérie et au sein du bassin méditerranéen. La diversité de ses unités de production, appuyée par des installations de soutien telles que les utilités, garantit une production efficace et continue de différents types d'engrais. Les récents investissements et projets de modernisation démontrent la volonté de l'entreprise de maintenir un haut niveau de compétitivité, de qualité et de durabilité.

Chapitre 04 : Catalyseurs et facteurs influençant le rendement de la synthèse d'ammoniac

Introduction

La synthèse industrielle de l'ammoniac repose sur un équilibre délicat entre conditions opératoires, choix du catalyseur et optimisation du procédé. Le rôle du catalyseur est fondamental pour surmonter les barrières énergétiques de la réaction $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, naturellement lente malgré des conditions de température et de pression élevées. Ce chapitre s'intéresse aux critères de sélection des catalyseurs, aux facteurs influençant leur efficacité, ainsi qu'à leurs propriétés cinétiques. Une attention particulière est portée au catalyseur utilisé dans le convertisseur 105D de l'unité de synthèse, en abordant ses caractéristiques, sa composition, et sa disposition dans le réacteur. Enfin, les conditions opératoires de la réaction sont étudiées afin de comprendre leur impact sur le rendement et la performance catalytique.

4.1 Critères de sélection des catalyseurs de synthèse de l'ammoniac

Le choix d'un catalyseur adapté à une réaction chimique est essentiel pour améliorer le rendement, réduire les coûts et optimiser le temps de réaction. Plusieurs critères doivent être pris en compte pour sélectionner le catalyseur le plus efficace, notamment les propriétés chimiques des réactifs et des produits, la cinétique de la réaction, les conditions de température et de pression, la stabilité du catalyseur ainsi que sa sélectivité [30].

4.1.1 Les propriétés chimiques des réactifs et des produits

Il est important d'analyser les propriétés chimiques des réactifs et des produits, car le catalyseur doit être capable d'interagir avec les espèces réactives afin d'accélérer la réaction et d'orienter la formation des produits souhaités. La nature des liaisons chimiques et des groupes fonctionnels présents influence donc directement le choix du catalyseur [30].

4.1.2 La cinétique chimique

La cinétique chimique joue un rôle clé, car certains catalyseurs sont plus adaptés aux réactions rapides, tandis que d'autres sont plus efficaces pour des réactions plus lentes. Le bon choix dépendra donc de la vitesse de réaction recherchée [30].

4.1.3 Température et pression

La température et la pression sont des paramètres déterminants, car les catalyseurs fonctionnent souvent dans des plages spécifiques de ces conditions. Il est donc essentiel de choisir un catalyseur compatible avec les conditions opératoires optimales de la réaction [30].

4.1.4 Stabilité et durabilité

Certains catalyseurs peuvent perdre leur efficacité au fil du temps en raison de réactions secondaires ou de phénomènes d'empoisonnement. Il est donc préférable d'opter pour un catalyseur capable de résister aux conditions de réaction sur une longue période [30].

4.1.5 Sélectivité

Le catalyseur doit accélérer uniquement la réaction souhaitée en favorisant la conversion d'une fraction du réactif A en produit désiré P. La formation des sous-produits doit rester limitée, même lorsque le taux de conversion est élevé. En général, l'équilibre entre l'activité et la sélectivité du catalyseur dépend de la température de la réaction ainsi que des pressions partielles à l'intérieur du réacteur. Une réaction indésirable fréquemment observée est le dépôt de coke, qui entraîne une diminution de l'activité du catalyseur et détermine souvent la fréquence des régénérations [30].

4.1.6 Prix de catalyseur

Le prix d'un catalyseur qui, n'intervient que pour une faible part dans la fabrication, s'évalue souvent par le rapport du coût du catalyseur à la tonne produite. Cependant, qui détient le catalyseur détient le procédé. Il n'est donc pas du tout étonnant que de nombreux aspects de la catalyse restent secrets.

En résumé, le choix du catalyseur doit être fait en tenant compte de l'ensemble de ces critères afin d'optimiser la réaction tout en garantissant un bon rendement et une efficacité maximale.

4.2 Facteurs influençant l'efficacité d'un catalyseur

4.2.1 Surface active (pour les catalyseurs hétérogènes)

Lorsqu'un catalyseur est de nature hétérogène, son activité se limite aux particules situées à sa surface, car ce sont elles qui entrent en contact direct avec les réactifs. Afin d'optimiser son efficacité, il est essentiel d'augmenter sa surface active. Cela peut être réalisé en réduisant la taille de ses particules ou en employant un support poreux, ce qui maximise les zones de contact avec les réactifs. En conséquence, le nombre d'interactions catalytiques s'accroît, favorisant ainsi une réaction plus rapide et un meilleur rendement global du catalyseur.

4.2.2 L'empoisonnement catalytique

S'ils ont contribué à réduire la pollution dans les villes, les convertisseurs catalytiques ont un inconvénient : les catalyseurs hétérogènes peuvent être "empoisonnés" par des impuretés qui bloquent les sites actifs. Le platine et le rhodium sont "empoisonnés" par les composés de plomb contenus dans l'essence au plomb. Les voitures équipées de ce type de convertisseur catalytique ne doivent donc pas utiliser d'essence au plomb. L'empoisonnement catalytique réduit l'efficacité et augmente le coût du processus.

4.2.3 Durabilité et régénération

Un catalyseur efficace doit présenter une stabilité suffisante pour supporter les conditions de réaction sans se dégrader rapidement. Il doit également être capable d'être réutilisé plusieurs fois sans perdre en performance, ce qui garantit une utilisation prolongée et réduit les coûts liés à son remplacement ou à son renouvellement [31].

4.3 Activité catalytique

L'efficacité d'un catalyseur repose en grande partie sur la force de **chimisorption** des réactifs à sa surface. Pour qu'une réaction ait lieu, les réactifs doivent être **suffisamment adsorbés** sur le catalyseur afin de faciliter leur transformation. Toutefois, une liaison trop forte risque de **bloquer** ces réactifs sur la surface, empêchant ainsi d'autres molécules de venir réagir. Dans le cadre des **réactions d'hydrogénation**, des études ont montré que l'activité catalytique suit une tendance croissante des métaux du **groupe 5 au groupe 11** du tableau périodique, avec une activité particulièrement élevée pour les éléments situés entre les **groupes 7 et 9**. Pour évaluer cette activité de manière quantitative, on utilise deux paramètres fondamentaux : la **fréquence de rotation (TOF)** et le **nombre de turnover (TON)** [32].

4.3.1 Fréquence de rotation (TOF)

La **fréquence de turnover (TOF)** correspond au **nombre de cycles catalytiques effectués par unité de temps**. Autrement dit, elle reflète la vitesse à laquelle un catalyseur transforme les réactifs en produits. Elle est déterminée selon la relation suivante (4.1) :

$$\text{TOF} = \frac{N_{Av}}{S} \cdot \frac{dN_i}{dt} \quad (4.1)$$

Où : $\frac{dN_i}{dt}$ représente la **variation différentielle** de la concentration du réactif ii au fil du temps, N_{Av} est le **nombre d'Avogadro**, S correspond au **nombre de sites actifs** disponibles sur le catalyseur.

Il est essentiel de noter que la TOF n'a de sens que **dans un cadre expérimental bien défini**, avec des **conditions de réaction et des concentrations de réactifs précises**. Ainsi, pour qu'une valeur de TOF soit interprétable et comparable, il est nécessaire de spécifier **la méthode de mesure des sites actifs, les concentrations des espèces impliquées et les paramètres expérimentaux utilisés** [32].

4.3.2 Nombre de turnover (TON)

Le **nombre de turnover (TON)** est un indicateur clé de la **stabilité et de la durabilité** d'un catalyseur. Selon **Kozuch et Martin** (32), le TON reflète la **capacité du catalyseur à fonctionner sur le long terme**. Il représente le **nombre total de cycles réactionnels** qu'un site catalytique peut réaliser avant d'être totalement désactivé [32].

Mathématiquement, il est obtenu par l'intégration de la TOF sur toute la durée de vie du catalyseur, selon l'équation suivante (4.2):

$$\text{TON} = \int_0^{\infty} \text{TOF}(t) dt \quad (4.2)$$

Cela signifie que pour évaluer expérimentalement le TON, il faut suivre l'évolution de l'activité catalytique **jusqu'à la désactivation complète du catalyseur**. Cette donnée est essentielle pour juger de la performance d'un catalyseur sur le long terme et optimiser son utilisation dans des procédés industriels [32].

4.4 Catalyseurs du convertisseur 105D

Le catalyseur de synthèse fourni par **JM** est une formulation innovante à base de **magnétite multiprotéinée**, spécialement conçue pour être utilisée dans les **convertisseurs d'ammoniac**. Il est livré sous forme **pré-réduite et oxydée**, garantissant une meilleure efficacité lors de son utilisation [33] [34].

4.4.1 Caractéristiques et composition des catalyseurs

4.4.1.1 Catalyseurs à base de fer

L'élément actif principal des catalyseurs industriels est le **fer sous sa forme cristalline α** , obtenu après **réduction de la magnétite (Fe_3O_4)**. Pour améliorer sa stabilité thermique et mécanique, des **additifs métalliques oxydés** sont incorporés à la formulation [33] [34]. Sa performance repose sur plusieurs paramètres :

- **Rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$** : Ce ratio correspond à la proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, qui est **naturellement de 0,5 dans la magnétite pure**. Une légère augmentation de FeO accroît la surface active après réduction. Ainsi, le rapport optimal se situe **entre 0,5 et 0,6**, soit une teneur en **FeO comprise entre 31 et 35 % en masse**.
- **Les promoteurs**, qui se divisent en deux catégories : (1) **oxydes structuraux** (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZrO_2). Ces composants influencent directement la **morphologie du catalyseur**. Par exemple, l'**oxyde d'aluminium (Al_2O_3)** réduit le diamètre des pores et la taille des cristaux de fer, ce qui renforce la **stabilité thermique** mais peut légèrement diminuer l'activité catalytique. Une concentration idéale en **Al_2O_3 d'environ 3 % en masse** permet de maximiser la surface active, atténuant ainsi cette perte d'activité, (2) **oxydes basiques** (K_2O , CaO). Ces éléments améliorent l'**activité catalytique**, mais rendent le matériau plus sensible au **vieillissement**. De plus, ils le rendent vulnérable à des **polluants tels que H_2O , CO_2 et CO** , ce qui peut altérer ses performances sur le long terme.

L'interaction entre ces différents additifs est complexe et nécessite des études approfondies pour optimiser la formulation. Le procédé de fabrication du catalyseur consiste en un **mélange et une fusion sous atmosphère inerte** des oxydes de fer et des additifs. Après broyage, les particules obtenues, d'une taille variant **de 1,5 à 20 mm**, sont chargées dans le réacteur et subissent une réduction **in situ** sous un flux d'hydrogène à température contrôlée [33] [34].

4.4.1.2 Optimisation des performances et innovations récentes

Un élément clé dans la conception des catalyseurs est leur **stabilité lors de la réduction**, car ce processus peut être long et complexe. Pour gagner du temps, une **pré-réduction** est souvent réalisée avant le remplissage du réacteur.

Afin d'optimiser la synthèse de l'ammoniac à des **pressions plus basses (8-10 MPa)** et ainsi limiter la consommation d'énergie due à la compression, il est essentiel de disposer de **catalyseurs hautement actifs**, capables de fonctionner à des températures plus modérées.

Les catalyseurs de dernière génération, intégrant de l'oxyde de cobalt comme promoteur, répondent parfaitement à ces exigences. Grâce à leur haute activité, ils permettent de réduire la température et la pression en boucle, entraînant ainsi d'importantes économies d'énergie.

L'utilisation du catalyseur KATALKO JM 35-8, pré-réduit, offre plusieurs avantages : une réduction significative du temps d'activation, diminuant ainsi les arrêts de production, et une production minimale d'eau lors de l'activation, limitant les risques liés à l'élimination des sous-produits tels que les alcools.

En combinant efficacité, stabilité et économies d'énergie, ces catalyseurs de nouvelle génération constituent une avancée majeure pour les procédés de synthèse de l'ammoniac [33] [34].

4.5 Conditions opératoires de la réaction de synthèse de l'ammoniac

4.5.1 Pression

La synthèse de l'ammoniac entraîne une réduction du volume gazeux, ce qui signifie qu'une pression plus élevée favorise la formation du produit en déplaçant l'équilibre vers la droite. Elle accélère également la réaction et améliore la conversion. Cependant, cela entraîne aussi une augmentation de la puissance nécessaire au compresseur de gaz de synthèse. À l'inverse, une pression plus faible réduit le rendement en ammoniac par passage en déplaçant l'équilibre dans le sens inverse, Tableau 4.1 [35].

Tableau 4.1 : Variation du taux de conversion en fonction de la pression [34]

T=439°C, H₂/N₂ = 3.05			
P(bars)	120	140	144
f_{NH3}	92.5	97	97.5

L'augmentation de la pression facilite la production d'ammoniac en favorisant l'équilibre réactionnel vers la formation du produit. Ainsi, pour compresser les 4 moles de gaz initiales en 2 moles de produit, il est préférable d'appliquer une pression élevée tout en maintenant les autres paramètres constants. Cependant, si un autre facteur venait à être modifié, cela pourrait influencer le taux de conversion. Par exemple, une hausse de la concentration en gaz inertes

dans le circuit de synthèse diminue la pression des réactifs actifs, ce qui engendre une perte de charge et, par conséquent, une réduction du taux de conversion de l'ammoniac.

4.5.2 Température

Une température plus élevée entraîne un déplacement de l'équilibre vers la gauche, réduisant ainsi la production d'ammoniac par passage et accélérant l'usure du catalyseur en raison du frittage. À l'opposé, une température plus basse favorise la réaction et augmente le rendement en ammoniac, bien qu'elle ralentisse la cinétique de réaction. Afin de concilier ces effets opposés, le réacteur est conçu avec plusieurs lits catalytiques successifs, entre lesquels un refroidissement est appliqué, Tableau 4.2 [34].

Tableau 4.2 : Variation du taux de conversion en fonction de la température [34]

P=140 bars, H₂/N₂ = 3.05						
T(°C)	439	442	450	466	500	550
f_{NH3}	97	87.8	83.3	66.6	50	21.16

Dans la plage de température du réacteur de synthèse, comprise entre 430 °C et environ 570 °C, une élévation de la température entraîne une diminution du taux de conversion, à condition que les autres paramètres restent constants. En raison du caractère exothermique de la réaction, l'équilibre chimique est atteint rapidement. Cependant, si l'excès de chaleur n'est pas dissipé, l'ammoniac produit risque de se décomposer aux alentours de 650 °C, correspondant à sa température d'auto-inflammation.

4.5.3 Débit du gaz d'alimentation du convertisseur

Une augmentation du débit du gaz d'alimentation diminue le temps de séjour du mélange gazeux dans les lits catalytiques, ce qui réduit le rendement instantané. Toutefois, cette hausse du débit entraîne une multiplication du nombre de passages du gaz dans le réacteur, compensant la baisse de rendement par passage et augmentant ainsi la production globale d'ammoniac [34].

4.5.4 Teneur en ammoniac du gaz d'entrée du convertisseur

Une concentration élevée d'ammoniac dans le gaz d'entrée diminue la pression partielle de l'hydrogène (H₂) et de l'azote (N₂), ce qui déplace l'équilibre de la réaction vers la gauche et réduit ainsi l'efficacité de conversion en ammoniac [34].

4.5.5 Cinétique de la réaction chimique (Temkin-Pyzhev)

La réaction spontanée entre l'hydrogène et l'azote pour former de l'ammoniac étant lente, quelle que soit la température ou la pression appliquée, un catalyseur à base de fer est indispensable pour atteindre des taux de conversion acceptables dans des délais industriels.

De nombreuses recherches ont permis d'approfondir la compréhension du mécanisme moléculaire de cette réaction catalytique et d'en établir des modèles quantitatifs. Le processus repose sur l'adsorption chimique dissociative de l'azote sur des sites actifs du catalyseur, ce qui déclenche une série de réactions successives conduisant à la synthèse de l'ammoniac. Étant donné que la catalyse se déroule sur une surface hétérogène, l'isotherme de **Temkin** sert de base à l'élaboration des équations de vitesse [20]. La vitesse de réaction est donnée par l'équation suivante (4.3) :

$$r_R = k \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{m-1} X_3 \left(\frac{X_2^3}{X_1^2}\right) \cdot \gamma_3 \left(\frac{\gamma_2^3}{\gamma_1^2}\right)^m \left[k_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 - \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} \cdot \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2^3 \gamma_3} \right] \quad (4.3)$$

Avec: r_R : vitesse de réaction (en $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), k : constante de vitesse (en $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), m : exposant constant, X : fractions molaires (X_1 : fraction molaire en NH_3 ; X_2 : fraction molaire en H_2 ; X_3 : fraction molaire en N_2), γ : coefficients d'activité (avec les mêmes indices que X) et K_0 : constante d'équilibre.

Conclusion

L'efficacité de la synthèse de l'ammoniac dépend fortement du choix du catalyseur, de ses propriétés physico-chimiques et des conditions de fonctionnement du procédé. Les catalyseurs à base de fer, largement utilisés dans l'industrie, doivent combiner activité, sélectivité, stabilité et résistance aux conditions sévères du procédé. Grâce à une formulation optimisée et à l'ajout de promoteurs, les catalyseurs modernes permettent d'atteindre des rendements élevés tout en réduisant la consommation énergétique. Le convertisseur 105D illustre parfaitement cette synergie entre conception catalytique et optimisation du réacteur. Ainsi, une maîtrise fine des paramètres opératoires et des matériaux catalytiques constitue un levier essentiel pour améliorer la performance globale du procédé Haber-Bosch.

**Chapitre 05 :
Développement et
simulation du modèle
mathématique du réacteur
de synthèse**

5.1 Description du convertisseur d'ammoniac (105-D) Fertial- Annaba

Le réacteur 105-D utilisé dans l'unité NH_3 de FERTIAL repose sur la technologie américaine KELLOGG. Il s'agit d'un réacteur à trempe conçu pour maximiser le rendement de la synthèse de l'ammoniac tout en offrant une grande flexibilité d'exploitation.

Ce réacteur se compose d'une enveloppe sous pression renfermant une section catalytique cylindrique, laissant un espace annulaire parcouru par le gaz de synthèse froid. Ce flux vertical entre l'enveloppe et la paroi de la zone catalytique permet un premier refroidissement de la charge avant son passage dans l'échangeur thermique situé au sommet du réacteur.

La section catalytique contient quatre lits de catalyseurs à base de fer, disposés en série et séparés par des grilles-écrans. La charge gazeuse, préalablement réchauffée grâce à un échangeur thermique (122C) utilisant l'effluent chaud du dernier lit, traverse successivement les lits, où l'azote et l'hydrogène réagissent sous une pression de 138 à 145 bars pour former de l'ammoniac. Le lit supérieur, de plus faible volume, limite la montée en température initiale, tandis que les lits suivants, de tailles croissantes vers le bas, sont adaptés à la diminution progressive du gradient thermique.

Afin d'optimiser le contrôle de la température et le taux de conversion, un système d'injection de gaz d'appoint (dit gaz de trempe) est intégré entre les lits, comme il est indiqué dans la figure 5.1. Ce dispositif permet d'ajuster finement la température dans chaque zone de réaction, tout en offrant une grande souplesse opérationnelle, notamment lorsque le catalyseur vieillit et que la réaction doit être partiellement déplacée vers les lits inférieurs.

Enfin, l'effluent chaud en sortie du réacteur est valorisé thermiquement pour réchauffer l'eau d'alimentation de la chaudière haute pression, permettant ainsi une récupération maximale de la chaleur issue de la réaction exothermique [21].

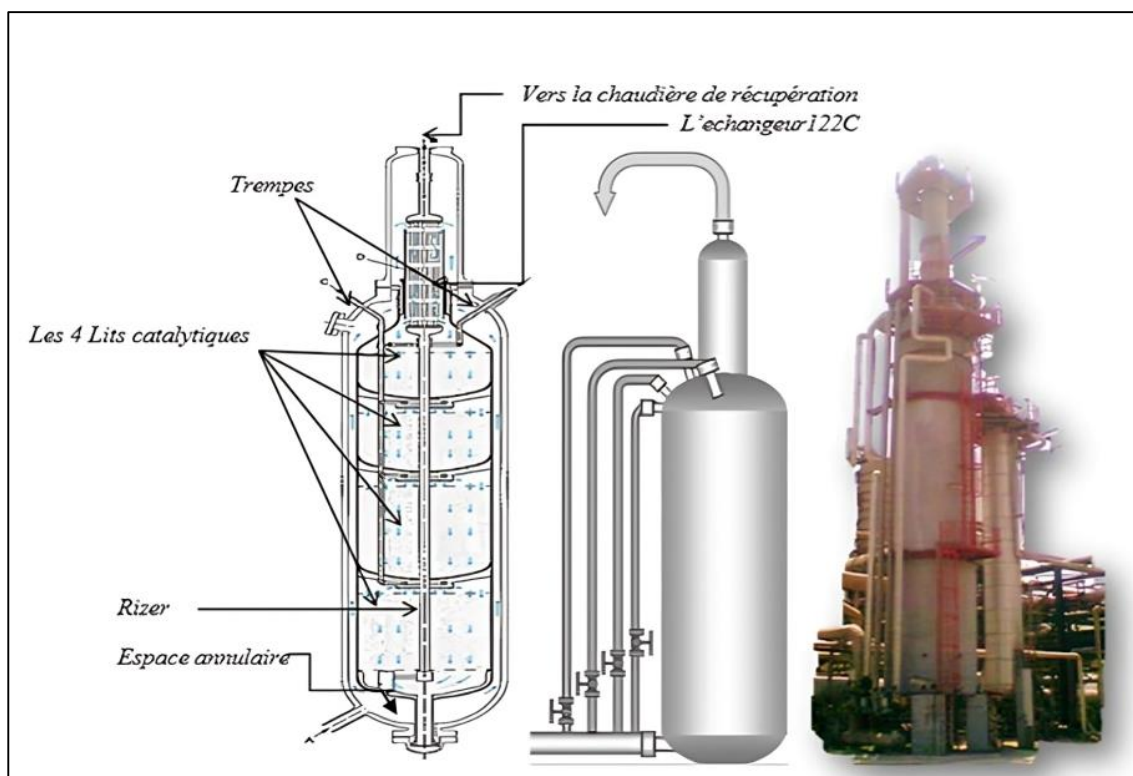


Figure 5.1 : Réacteur de synthèse d'ammoniac FERTIAL-Annaba [34]

5.1.1 Dimensions du convertisseur 105-D

Les caractéristiques de l'échangeur, du réacteur, ainsi que des lits catalytiques et du catalyseur sont synthétisées dans les tableaux 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4.

a) Echangeur

Tableau 5.1 : Dimensions et conditions opératoires de l'échangeur 122C [34]

	Tube	Calandre
Débit (kg.h ⁻¹)	286 647	191 573
Température d'entrée (°C)	480	144
Température de sortie (°C)	290	427
Pression de service (bars)	138,3	143,7
Nombre de passes	1	1
Fluide	Gaz de synthèse	Gaz de synthèse
Diamètre intérieur (mm)	1 118	-
Epaisseur (mm)	2 × 60	-
Hauteur(mm)	7 584	-

b) Réacteur**Tableau 5.2 : Dimensions du convertisseur 105-D [34]**

Fond intérieur	
Diamètre extérieur (mm)	3 506
Epaisseur (mm)	2× 60
Rayon (mm)	1 594
Diamètre de l'entrée du réacteur (mm)	600
Diamètre de la vidange (mm)	508 (intérieur)
Diamètre intérieur du réacteur (mm)	3 188
Epaisseur (mm)	2×59
Hauteur (mm)	7 584
Tube central (mm)	Diamètre = 355,6
Hauteur totale du réacteur (mm)	25 365
Nature des métaux (mm)	Acier inox.

c) Les lits catalytiques**Tableau 5.3 : Hauteurs et volumes des lits catalytiques [34]**

	Hauteur en mm	Distribution du catalyseur (m ³)
1^{er} lit	1 651	9,16
2^{ème} lit	2 057	11,94
3^{ème} lit	2 947	17,85
4^{ème} lit	3 759	25,25

d) Le catalyseur

Le catalyseur C73 est de l'oxyde de fer ; type magnétite (Fe₂O₄).

Tableau 5.4 : Caractéristiques physiques et chimiques du catalyseur [34]

Caractéristiques physiques		
Type	C73-1-01	C73-2-01
Dimensions, mm	Granules 6 – 12	Granules 6 - 12
Densité (Kg.m ⁻³)	2700 ± 150	2700 ± 150
Composition chimique (% , poids)		
FeO	30 – 37	30 – 37
Fe ₂ O ₃	65 – 58	65 – 58
Fe libre	< 0,5	< 0,5
Fe total	67 – 69	67 – 69
Al ₂ O ₃	2,0 – 3, 0	3,0 – 4,0
K ₂ O	0,5 – 0, 8	0,7 – 0,9
CaO	0,7 – 1, 2	1,0 – 1,3
SiO ₂	< 0,4	< 0,4
P	< 0,015	< 0,015
S	< 0,001	< 0,001
Cl	< 0,002	< 0,002
Fe ⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺	0,45 – 0,65	0,45 – 0,65

5.2 Modélisation et simulation par MATLAB du réacteur de synthèse d'ammoniac - Fertial– Annaba

La modélisation est souvent définie comme une technique permettant de représenter un système réel par l'intermédiaire d'un modèle simplifié, plus accessible à analyser et à manipuler. Elle s'apparente à une méthode d'identification indirecte, dans laquelle l'étude du système ne se fait pas directement sur l'objet réel, mais plutôt à travers sa reproduction conceptuelle. Ce modèle peut prendre différentes formes, qu'il soit mathématique, physique ou graphique, et joue un rôle clé dans la compréhension, la conception ainsi que le contrôle des procédés industriels.

En génie des procédés, modéliser revient à établir un **ensemble d'équations mathématiques** basé sur des données expérimentales, permettant de formaliser les relations qui existent entre les entrées et les sorties d'un procédé [36]. Ce travail de modélisation offre ainsi une vision structurée du comportement du système, facilitant son analyse et son optimisation.

5.2.1 Modélisation du réacteur à lit fixe

La classification la plus couramment adoptée pour les modèles de réacteurs à lit fixe adiabatique a été proposée par Froment [37]. Elle répartit les modèles en deux grandes catégories : les modèles hétérogènes et les modèles pseudo-homogènes. Ces derniers ne prennent pas explicitement en compte la présence du catalyseur, contrairement aux modèles hétérogènes qui établissent des équations de conservation distinctes pour le fluide et pour le catalyseur solide [37]. Dans chaque groupe, les modèles sont classés selon le degré de complexité des phénomènes pris en compte, comme illustré dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Classification des modèles de réacteurs à lit fixe unidimensionnel [37]

Modèles pseudo-homogènes	Modèles hétérogènes
PH1 = Modèle de base, idéal	HT1 = PH1+ résistance externe
PH2 = PH1 + dispersion axiale	HT2 = PH2 + modèle à gradient interne et externe HT2 = HT1+ résistance interne

5.2.2 Application au réacteur de synthèse d'ammoniac (lit fixe adiabatique)

5.2.2.1 Hypothèses du modèle

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser le **modèle pseudo-homogène PH2**, qui correspond à un modèle idéal intégrant l'effet de dispersion axiale. Bien que le réacteur à lit fixe catalytique constitue un système intrinsèquement hétérogène (phase fluide + phase catalytique solide), le recours à un modèle pseudo-homogène s'avère pertinent et justifié pour plusieurs raisons.

Cette méthode permet de simplifier les équations mathématiques tout en conservant leur pertinence physique, en intégrant les limitations diffusio-réactives dans la loi de vitesse plutôt que dans les équations de conservation.

Enfin, avec ce modèle, on ajoute les **hypothèses** suivantes, adaptées au fonctionnement du convertisseur de synthèse d'ammoniac :

- Le fonctionnement est supposé en **régime permanent** [39].
- L'écoulement du gaz est assimilé à un écoulement piston, c'est-à-dire que les variations de température et de concentration ne s'effectuent que dans la direction axiale du lit, tandis que les effets radiaux sont négligés [39].
- La masse volumique du mélange réactionnelle à chaque hauteur z est calculée en appliquant la loi des gaz parfaits.
- La viscosité du gaz est considérée constante tout le long du réacteur. Elle est estimée à partir des conditions d'entrée du premier lit.
- L'effet de refroidissement du gaz à travers l'enveloppe du réacteur est négligé.
- Le lit est adiabatique et fonctionnant à l'état d'équilibre.
- La pression du gaz de trempe est supposée égale à celle du gaz principal sortant du lit précédent, et ce à chaque point d'injection,
- Les effets de la résistance à la pénétration dans le catalyseur, le gradient de température et la concentration de catalyseur à l'intérieur ont été incorporés dans l'équation de vitesse par un coefficient d'efficacité [39].
- La pression en sortie du lit catalytique est égale à la pression en entrée du lit catalytique suivant .

Ces hypothèses permettent de développer un modèle mathématique unidimensionnel fondé sur les équations de conservation de la masse et de l'énergie appliquées à un élément différentiel du réacteur. Bien qu'il reste plus simple que les modèles hétérogènes, ce modèle pseudo-homogène permet néanmoins de prédire avec une bonne précision le comportement global du réacteur, tout en restant facile à implémenter et à résoudre numériquement.

La figure 5.2 permet de visualiser clairement l'organisation du réacteur adoptée dans cette modélisation, en montrant le débit d'alimentation principal ainsi que les apports successifs de gaz de trempe entre les différents lits catalytiques.

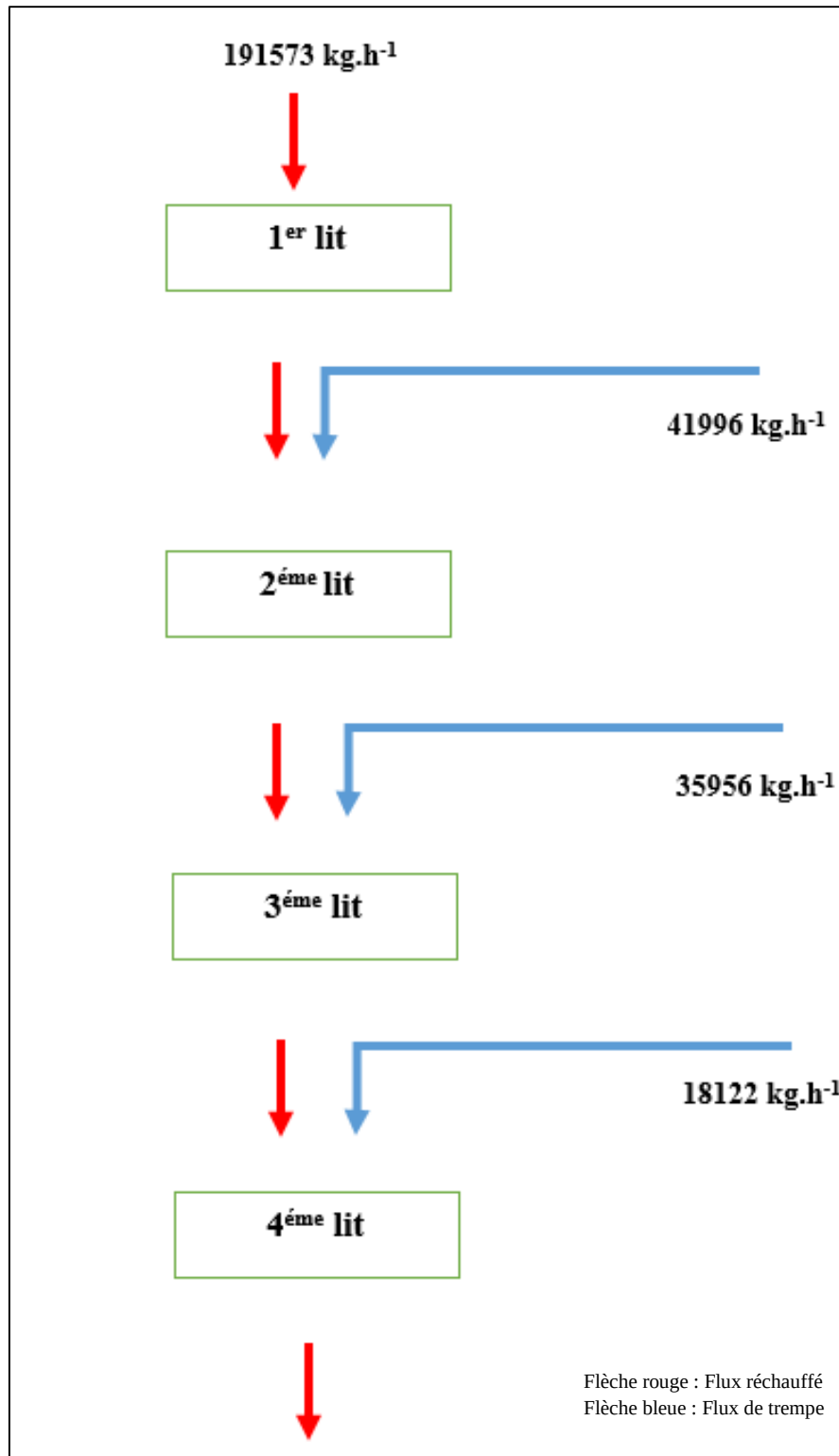


Figure 5.2 : Schéma illustrant le débit d'alimentation principal ainsi que les débits de trempes injectés dans chaque lit

5.2.2.2 Modèle cinétique

Pour calculer la vitesse de réaction, **Dyson et Simon** ont modifié l'équation originale de **Temkin-pyzhev** pour exprimer la vitesse de synthèse de l'ammoniac en kilo moles d'ammoniac formées par mètre cube de lit catalytique et par heure, selon la relation suivante [38]. :

$$R_{NH_3} = 2K [K_a^2 a_{N_2} (\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2})^\alpha - (\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3})^{1-\alpha}] \quad (5. 1)$$

Où :

R_{NH_3} : vitesse de réaction selon Dyson (en kmol.m⁻³.h⁻¹)

k : constante de vitesse (kmol.m⁻³.h⁻¹)

K_a : constante d'équilibre

a_i : activité du composant i

α : coefficient compris entre 0,5 et 0,75. On prend $\alpha=0.58$.

Les équations de vitesse des réactifs ont été établies en fonction de la stœchiométrie de la réaction. Elles sont liées entre elles par la relation suivante :

$$-R_{N_2} = -\frac{1}{3} R_{H_2} = \frac{1}{2} R_{NH_3} \quad (5. 2)$$

Ici, R_{N_2} et R_{H_2} correspondent aux vitesses de consommation des réactifs, tandis que R_{NH_3} représente la vitesse de formation du produit.

5.2.2.3 Bilan de matière

5.2.2.3.1 Bilan matière sur une tranche de volume dV du lit catalytique

On considère dans un premier temps que c'est un écoulement piston. Ce qui permet d'écrire pour un élément de volume de réacteur dV, un bilan molaire pour un constituant i [39] :

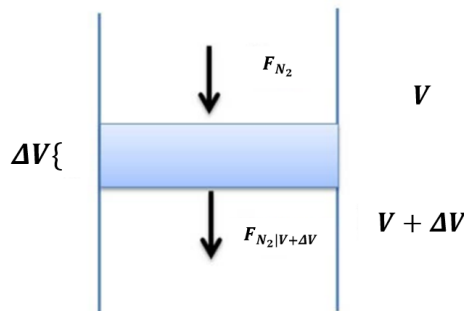


Figure 5.3 : Élément dV de lit catalytique [4]

L'accumulation = flux d'entrée – flux de sortie + production (ou consommation)

Dans un régime permanent Il n'y aura aucune accumulation comme le système a été considéré pour être dans un état stable [39] :

L'azote est considéré comme un composant de référence :

$$F_{N_2}|_V - F_{N_2}|_{V+\Delta V} + R_{N_2} \eta dV = 0 \quad (5.3)$$

Avec :

F_{N_2} : Le débit molaire du réactif N_2 (kmol. h^{-1})

ΔV : le volume d'une tranche de lit catalytique (m^3)

η : L'efficacité du catalyseur

$$\begin{aligned} -F_{N_2}|_{\Delta V} + R_{N_2} \eta dV &= 0 \\ \rightarrow F_{N_2}|_{\Delta V} &= R_{N_2} \eta dV \end{aligned}$$

Divisant les deux côtés de l'équation par dV et $\Delta V \rightarrow 0$ on obtient :

$$\frac{dF_{N_2}}{dV} = R_{N_2} \eta \quad (5.4)$$

Et on a :

La conversion de N_2 est calculée comme suit :

$$X_{N_2} = \frac{F_{N_2}^0 - F_{N_2}}{F_{N_2}^0}$$

En dérivant par rapport à dV :

$$\frac{dX_{N_2}}{dV} = \frac{-1}{F_{N_2}^0} \frac{dF_{N_2}}{dV}$$

Alors, en remplaçant dans l'équation 5.2 on obtient :

$$\frac{dF_{N_2}}{dV} = -F_{N_2}^0 \frac{dX_{N_2}}{dV} = \frac{-1}{2} R_{NH_3} \eta$$

Donc :

$$\frac{dX_{N_2}}{dV} = \frac{R_{NH_3} \eta}{2F_{N_2}^0}$$

On a: $dV = A dl$

$$\frac{dX_{N_2}}{dl} = \frac{R_{NH_3} \eta A}{2F_{N_2}^0} \quad (5.5)$$

Avec :

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

l : hauteur du réacteur/lit (m).

5.2.2.3.2 Bilan de matière à l'entrée de chaque lit

- Méthode de calcul de : $F_s^1, F_e^2, F_e^3, F_e^4$

$T_{1e} = 673 \text{ K}$: température d'entrée du premier lit catalytique.

$P_{1e} = 143,7 \text{ bars}$: pression d'entrée du premier lit catalytique.

A la sortie du premier lit catalytique, nous avons :

$$F_s^1 = F_e^1 - 2 \cdot F_{N2_{1e}} \cdot X_{N2f1} \quad (5.6)$$

F_e^1 : débit molaire total à l'entrée du premier lit catalytique en kmol.h^{-1}

$F_{N2_{1e}}$: débit molaire partiel de l'azote à l'entrée du premier lit catalytique en kmol.h^{-1}

X_{N2f1} : taux de conversion de N_2 à la sortie du premier lit catalytique.

$$F_{ms}^1 = F_s^1 \sum Y_{i_{1s}} M_i \quad (5.7)$$

F_{ms}^1 : débit massique total à la sortie du premier lit catalytique kg.h^{-1}

$Y_{i_{1s}}$: fraction molaire d'un constituant i à la sortie du premier lit catalytique.

M_i : masse molaire d'un constituant i .

A l'entrée du deuxième lit catalytique, on aura :

$$F_e^2 = F_s^1 + F_{q1} \quad (5.8)$$

F_e^2 : débit molaire total à l'entrée du deuxième lit catalytique en kmol.h^{-1}

F_s^1 : débit molaire total à la sortie du premier lit catalytique en kmol.h^{-1}

F_{q1} : débit molaire de la première trempe en kmol.h^{-1}

A l'entrée du troisième lit catalytique, il y aura :

$$F_e^3 = F_s^2 + F_{q2} \quad (5.9)$$

F_e^3 : débit molaire total à l'entrée du troisième lit catalytique en kmol.h^{-1}

F_s^2 : débit molaire total à la sortie du deuxième lit catalytique en kmol.h^{-1}

F_{q2} : débit molaire de la deuxième trempe en kmol.h^{-1}

A l'entrée du quatrième lit catalytique, nous avons :

$$F_e^4 = F_s^3 + F_{q3} \quad (5.10)$$

F_e^4 : débit molaire total à l'entrée du quatrième lit catalytique en kmol.h^{-1}

F_s^3 : débit molaire total à la sortie du troisième lit catalytique en kmol.h^{-1}

F_{q3} : débit molaire de la troisième trempe en kmol.h^{-1}

- **Détermination des fractions molaires des différents constituants : Y_{i_1s} , Y_{i_2e}**

A la sortie du premier lit catalytique, nous considérons :

$$Y_{H_2_1s} = \frac{(Y_{H_2_1e} - 3X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})}{(1 - 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})} \quad (5.11)$$

$$Y_{N_2_1s} = \frac{Y_{N_2_1e}(1 - X_{N_2f1})}{(1 - 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})} \quad (5.12)$$

$$Y_{NH_3_1s} = \frac{(Y_{NH_3_1e} + 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})}{(1 - 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})} \quad (5.13)$$

$$Y_{CH_4_1s} = \frac{Y_{CH_4_1e}}{(1 - 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})} \quad (5.14)$$

$$Y_{Ar_1s} = \frac{Y_{Ar_1e}}{(1 - 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})} \quad (5.15)$$

$$Y_{He_1s} = \frac{Y_{He_1e}}{(1 - 2X_{N_2f1} \cdot Y_{N_2_1e})} \quad (5.16)$$

A l'entrée du deuxième lit catalytique, nous considérons :

$$Y_{H_2_2e} = \frac{(F_{1s} \cdot Y_{H_2_1s} + F_{q1} \cdot Y_{H_2_1e})}{F_{2e}} \quad (5.17)$$

$$Y_{N_2_2e} = \frac{(F_{1s} \cdot Y_{N_2_1s} + F_{q1} \cdot Y_{N_2_1e})}{F_{2e}} \quad (5.18)$$

$$Y_{NH_3_2e} = \frac{(F_{1s} \cdot Y_{NH_3_1s} + F_{q1} \cdot Y_{NH_3_1e})}{F_{2e}} \quad (5.19)$$

$$Y_{Ar_2e} = \frac{(F_{1s} \cdot Y_{Ar_1s} + F_{q1} \cdot Y_{Ar_1e})}{F_{2e}} \quad (5.20)$$

$$Y_{CH_4_2e} = \frac{(F_{1s} \cdot Y_{CH_4_1s} + F_{q1} \cdot Y_{CH_4_1e})}{F_{2e}} \quad (5.21)$$

$$Y_{He_2e} = \frac{(F_{1s} \cdot Y_{He1s} + F_{q1} \cdot Y_{He_1e})}{F_{2e}} \quad (5.22)$$

Où :

Y_{i_1e} : fraction molaire d'un constituant i à l'entrée du 1^{er} lit catalytique.

Y_{i_2e} : fraction molaire d'un constituant i à l'entrée du 2^{ème} lit catalytique.

5.2.2.4 Bilan thermique

5.2.2.4.1 Bilan thermique sur une tranche d'épaisseur dz du lit catalytique

Un réacteur fonctionne en marche adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Les termes d'échange sont nuls : $Q = 0$.

Le bilan d'énergie est effectué sur le même élément que celui considéré pour le bilan de matière.

La forme générale du bilan d'énergie est la suivante [39].

Accumulation = énergie entrante – énergie sortante + énergie générée par la réaction – énergie consommée

En régime permanent, l'accumulation est nulle. De plus, aucune énergie n'est consommée, donc le terme d'énergie consommée est également nul.

Ainsi, on a [39] :

0 = énergie entrante – énergie sortante + énergie générée (énergie générée = production)

$$0 = \dot{m} C_{pmix\ massique} T|_V - \dot{m} C_{pmix\ massique} T|_{V+\Delta V} + (-\Delta H_r) R_{NH_3} \eta dV \quad (5.23)$$

$$\dot{m} C_{pmix\ massique} (T|_{V+\Delta V} - T|_V) = (-\Delta H_r) R_{NH_3} \eta dV \quad (5.24)$$

Divisant par dV et passant à la limite $\Delta V \rightarrow 0$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(-\Delta H_r) R_{NH_3} \cdot \eta}{\dot{m} C_{pmix\ massique}}$$

$$\frac{dT}{dl} = \frac{(-\Delta H_r) R_{NH_3} \cdot \eta \cdot A}{\dot{m} C_{pmix\ massique}} \quad (5.25)$$

Où :

$\dot{m}$: débit massique total (kg.h⁻¹)

$C_{pmix\ massique}$: Capacité thermique massique du mélange (kJ.K⁻¹.kg⁻¹)

ΔH_r : chaleur de réaction (kJ. kmol⁻¹ de NH₃)

5.2.2.4.2 Bilan thermique à l'entrée de chaque lit

Prenons l'exemple de la trempe 1 (c'est-à-dire l'entrée du deuxième lit catalytique) : le gaz de synthèse, quittant le premier lit à une température élevée T_{1s} , est refroidi par injection d'un gaz de trempe à température T_{q1} . Le mélange atteint ensuite une température d'équilibre $T_{eq} = T_{2e}$ avant d'entrer dans le second lit.

Q_{1s} : Quantité de chaleur en sortie du lit 1

Q_{q1} : Quantité de chaleur transportée par le gaz de trempe 1

Q_{2e} : Quantité de chaleur en entrée du lit 2

$$Q_{1s} = F_s^1 C_{p1} T_{1s} \quad (5.26)$$

$$Q_{q1} = F_{q1} C_{pq1} T_{q1} \quad (5.27)$$

A l'équilibre thermique :

$$Q_{2e} = Q_{1s} = Q_{q1} \quad F_{1s} C_{p1} (T_{1s} - T_{2e}) = F_{q1} C_{pq1} (T_{2e} - T_{q1})$$

Avec : C_{p1} : chaleur spécifique du gaz de synthèse à la sortie du premier lit ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)

C_{pq1} : chaleur spécifique du gaz de trempe 1 ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)

F_{1s} : débit molaire total à la sortie du premier lit catalytique ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)

F_{q1} : débit molaire de la première trempe ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$).

$$T_{2e} = \frac{F_s^1 C_{p1} T_{1s} + F_{q1} C_{pq1} T_{q1}}{F_s^1 C_{p1} + F_{q1} C_{pq1}} \quad (5.28)$$

5.2.2.5 La perte de charge

Dans le cadre de l'étude des écoulements monodimensionnels à travers un lit fixe de particules, les pertes de charge désignent la diminution progressive de la pression du fluide due aux interactions visqueuses et aux effets inertiels générés par la structure poreuse du milieu. Ces pertes traduisent la résistance que le fluide doit surmonter pour traverser les interstices formés entre les particules solides [40].

La modélisation de ce phénomène repose classiquement sur l'équation généralisée d'Ergun, qui combine les contributions des régimes incompressible, unidirectionnel et à travers un lit homogène, s'écrit comme suit :

Cette formulation, valable pour un écoulement laminaire et turbulent [40].

$$\frac{dP}{dl} = - \mu \nabla^2 u = a \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\mu u}{d_p^2} - b \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \cdot \frac{\rho u^2}{d_p} \quad (5.29)$$

$\frac{dP}{dl}$, représente le gradient de pression le long de l'axe principal de l'écoulement (Pa. m⁻¹),

ϵ est la porosité du lit fixe (sans unité),

μ désigne la viscosité dynamique du fluide (Pa. s),

ρ est la masse volumique du fluide (kg. m⁻³),

d_p est le diamètre moyen des particules constituant le lit (m),

$u(l)$ correspond à la vitesse superficielle locale du fluide dans la direction de l'écoulement (m.s⁻¹).

Cette expression permet de rendre compte à la fois des effets linéaires associés aux forces visqueuses (premier terme) et des effets quadratiques liés aux forces d'inertie (second terme), offrant ainsi une description unifiée du comportement du fluide à travers des milieux poreux.

On peut transformer cette équation sous la forme :

$$\frac{dP}{dl} = -f \cdot \frac{\rho u^2}{d_p} \quad (5.30)$$

Avec f , facteur de frottement (ou coefficient de friction), calculé à partir de corrélations. Ces dernières peuvent se mettre sous la forme suivante [41] :

$$f = \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \cdot \left(a + \frac{b(1-\epsilon)}{Re} \right) \quad (5.31)$$

Avec **a** et **b** sont des coefficients dépendent du régime d'écoulement et pour un lit homogène constitué par des particules sphériques de dimensions similaires (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 : Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphériques [41]

$\frac{Re}{(1-\epsilon)} < 500$ (On prend les coefficients d'Ergun 1952)	$1000 < \frac{Re}{(1-\epsilon)} < 5000$ (On prend les coefficients de Handly and Heggs 1968)
a 1.75	a 1.24
b 150	b 368

Le nombre de Reynolds Re , se calcule selon la relation 5.32 :

$$Re = \frac{d_p \cdot u \cdot \rho}{\mu} \quad (5.32)$$

Où, d_p étant le diamètre moyen des particules du catalyseur (0,009 m)

$$u = 0.28 \text{ m. h}^{-1}$$

$$\rho_{\text{molaire}} = 2503 \text{ mol. m}^{-3}$$

$$\rho = \rho_{\text{molaire}} = 25.9811 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\mu = 3.06 \cdot 10^{-5} \text{ N.S.m}^{-2}$$

$$\epsilon = 0.21$$

Ce qui donne $Re = 2139.62$ et $\frac{Re}{(1-\varepsilon)} = \frac{2139.62}{1-0.21} = 2708.3797$

D'après les valeurs de $\frac{Re}{(1-\varepsilon)}$ obtenus, on va prendre les coefficients de Handley & Heggs [41]:

$$f = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \left(1.24 + \frac{368(1-\varepsilon)}{Re}\right)$$

5.2.2.6 Détermination des paramètres

Afin de pouvoir résoudre les équations issues du modèle élaboré, il a d'abord fallu identifier un certain nombre de constantes et de paramètres. Leur détermination s'est faite selon la démarche suivante :

a. Activité

Les activités des composants intervenant dans l'équation de la vitesse de la réaction de synthèse ont été exprimées en termes de fugacité, selon [41] :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (5.33)$$

Avec :

f_i^* : Fugacité de référence du composant i, prise à 1 atm.

La fugacité du composant i (f_i) peut être déterminée à partir de l'expression du coefficient adimensionnel de fugacité :

$$\phi_i = \frac{f_i}{P_i} \Rightarrow f_i = \phi_i P_i = \phi_i y_i P \quad (5.34)$$

D'où :

$$a_i = f_i = y_i \phi_i P \quad (5.35)$$

Avec :

y_i : Fraction molaire de composant i vapeur

P : Pression totale (atm)

ϕ_i : Coefficient de fugacité du composant i

Les coefficients de fugacité ϕ_i des différents composants sont déterminés comme suit :

a.1. Hydrogène ;

ϕ_{H_2} s'obtient de la relation 5.36 de Cooper (1967) et Shawn & Wones (1964),

$$\phi_{H_2} = e^{\left[e^{(-3.8402T^{0.125} + 0.541)} \cdot P - e^{(-0.1263T^{0.5} - 15.980)} \cdot P^2 + 300e^{(-0.011901T - 5.941)} \left(\frac{-P}{e^{300} - 1} \right) \right]} \quad (5.36)$$

a.2. Azote et ammoniac ;

les corrélations de Cooper (1967) et Newton (1935) ont été ajustées selon les expressions suivantes [42] :

$$\phi_{N_2} = 0.93431737 + 0.3101804 \cdot 10^{-3} T + 0.295896 \cdot 10^{-3} P - 0.2707279 \cdot 10^{-6} T^2 + 0.4775207 \cdot 10^{-6} P^2 \quad (5.37)$$

$$\phi_{NH_3} = 0.1438996 + 0.2028538 \cdot 10^{-2} T - 0.4487672 \cdot 10^{-3} P - 0.1142945 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.2761216 \cdot 10^{-6} P^2 \quad (5.38)$$

Avec :

T en kelvins (K)

P en atmosphères (atm).

b. Calcul de la section de passage de gaz de synthèse

La section A est estimée à partir de la section du lit catalytique et de celle du riser (relation 5.39) :

$$A = \frac{\pi d_{lit}^2 - \pi d_{riser}^2}{4} \quad (5.39)$$

Avec :

d_{lit} : diamètre du lit catalytique (m)

d_{riser} : diamètre du riser (m)

$$A = \frac{\pi(3,188 - 2 \cdot 0,059)^2 - \pi \cdot 0,3556^2}{4} = 7,299 \text{ m}^2$$

c. Détermination de la masse volumique de la charge

D'après notre hypothèse, on utilise la loi des gaz parfaits :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5.40)$$

En adoptant cette approche, on peut exprimer la densité molaire du gaz à une hauteur donnée z dans le lit comme suit :

$$\rho_{molaire} = \frac{P}{R \cdot T} \quad (5.41)$$

Avec :

- P : pression du gaz (Pa)
- R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- ρ_{molaire} : densité molaire du gaz (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le débit volumique peut être lié au débit molaire par l'expression suivante :

$$\text{Débit volumique} = \frac{\text{débit molaire}}{\rho_{\text{molaire}}} = \frac{F}{\rho_{\text{molaire}}} \quad (5.42)$$

Pour évaluer la masse molaire moyenne du mélange réagissant, on utilise la formule pondérée :

$$M = \sum_{i=1}^6 y_i M_i \quad (5.43)$$

La masse volumique réelle ρ du gaz s'obtient alors en multipliant la densité molaire par la masse molaire moyenne :

$$\rho = \rho_{\text{molaire}} \cdot M \quad (5.44)$$

Avec :

ρ : masse volumique réelle ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)

M : masse molaire moyenne du gaz ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

d. Calcul de la vitesse du gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

La vitesse du gaz, à chaque niveau du lit catalytique, peut être obtenue à partir du débit volumique selon la formule :

$$u_z = \frac{\text{débit volumique}}{\text{section de passage (A)}} = \frac{F}{\rho_{\text{molaire}} \cdot A} \quad (5.45)$$

Où :

F : débit molaire ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

e. Constante de vitesse de la réaction

La constante de vitesse de la réaction a été déterminée à l'aide de la loi d'Arrhenius, en se basant sur les paramètres fournis pour la réaction de synthèse par Dashti (2006).

Elle s'écrit sous la forme suivante [43]:

$$K = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.46)$$

Où :

k_0 correspond au coefficient d'Arrhenius, évalué à $8,849.10^{14}$

E_a représente l'énergie d'activation moyenne, soit $4,481.40765 \text{ kJ. kmol}^{-1}$

R est la constante universelle des gaz, égale à $8,314 \text{ kJ. kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

f. Constante d'équilibre K_a

La constante d'équilibre a été déterminée à l'aide de l'expression proposée par Gillespie et Beattie (1930) [42]:

$$\log_{10} K_a = -2.691122 \log_{10} T - 5.519265 \cdot 10^{-5} T + 1.848863 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{2001.6}{T} + 2.6899 \quad (5.47)$$

g. Facteur d'efficacité

La relation empirique permettant d'estimer le facteur d'efficacité en fonction de la température et du taux de conversion a été proposé par Dyson et Simon. Elle s'exprime par l'équation suivante [42] :

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 X + b_3 T^2 + b_4 X^2 + b_5 T^3 + b_6 X^3 \quad (5.48)$$

Dans cette formule, X désigne le taux de conversion de l'azote (N_2), tandis que les b_i sont des constantes spécifiques déterminées expérimentalement [42].

Les valeurs numériques de ces coefficients ont été établies pour trois niveaux de pression distincts, comme l'indique le tableau 2 (Voir annexe).

Étant donné que la pression dans notre cas d'étude se situe aux alentours de 140 à 150 atm, il est cohérent d'utiliser les paramètres correspondant à une pression de 150 atm pour les calculs et les simulations.

h. Capacité thermique spécifique

h.1. Capacité thermique spécifique molaire du mélange ($\text{kJ. K}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$)

La capacité thermique molaire du mélange gazeux peut être calculée en utilisant la formule donnée dans la relation 5.49 :

$$C_{p_{\text{mix molaire}}} = \sum_{i=1}^6 y_i C_{p_i} \quad (5.49)$$

Où $C_{p_{\text{mix molaire}}}$ représente la capacité thermique spécifique molaire du mélange, et C_{p_i} la capacité thermique molaire du composant i .

h.2. Capacité thermique spécifique massique du mélange (kJ. K⁻¹.kg⁻¹)

Pour obtenir la capacité thermique massique du mélange, il suffit de diviser la capacité thermique molaire par la masse molaire moyenne du mélange, ce qui permet d'écrire la relation suivante [44] :

$$C_{p_{\text{mix massique}}} = \frac{C_{p_{\text{mix molaire}}}}{\sum_{i=1}^6 y_i \cdot M_i} \quad (5.50)$$

h.3. Capacités thermiques molaires pures des composants (kJ. K⁻¹.kmol⁻¹)

Les capacités thermiques pures des composants peuvent être obtenues à partir les expressions suivantes [45]:

$$C_{p_{(H_2)}} = 4.184 (6.952 - 0.04576 \cdot 10^{-2} T + 0.09563 \cdot 10^{-5} T^2 - 0.2079 \cdot 10^{-9} T^3) \quad (5.51)$$

$$C_{p_{(N_2)}} = 4.184 (6.903 - 0.03753 \cdot 10^{-2} T + 0.1930 \cdot 10^{-5} T^2 - 0.6861 \cdot 10^{-9} T^3) \quad (5.52)$$

$$C_{p_{(NH_3)}} = 4.184 (6.5846 - 0.61251 \cdot 10^{-2} T + 0.23663 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.5981 \cdot 10^{-9} T^3 + [96.1678 - 0.067571P + (-0.2225 + 1.6847 \cdot 10^{-4} P) T + (1.289 \cdot 10^{-4} - 1.0095 \cdot 10^{-7} P) T^2]) \quad (5.53)$$

$$C_{p_{(CH_4)}} = 4.184 (4.750 + 1.200 \cdot 10^{-2} T + 0.3030 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.630 \cdot 10^{-9} T^3) \quad (5.54)$$

$$C_{p_{(Ar)}} = 4.184(4.9675)$$

$$C_{p_{(He)}} = 20.768$$

Où P en atmosphères (atm).

h.4. Cp de trempe

Pour obtenir la valeur de $C_p^{\text{réel}}$ à pression constante d'un gaz réel, nous avons considéré qu'un gaz réel ne se comporte pas comme un gaz idéal, notamment aux hautes pressions. La différence entre les deux comportements est traduite par le facteur de compressibilité Z , qui reflète les écarts dus aux interactions moléculaires. La capacité calorifique réelle est donc obtenue en partant de la valeur idéale, corrigée par un terme tenant compte de la non-idéalité à travers Z . Ainsi, nous avons commencé par calculer le $C_p^{\text{idéal}}$ de chaque gaz à l'aide de la formule de Shomate.

Dans cette étude, la température a été maintenue constante à 417 K pour les trois trempes analysées. En revanche, la pression varie selon la trempe considérée :

- ↪ **Première trempe** : $P = 143.21$ bars
- ↪ **Deuxième trempe** : $P = 142.39$ bars
- ↪ **Troisième trempe** : $P = 140.89$ bars

Pour déterminer la capacité calorifique réelle $C_p^{\text{réel}}$ de chaque gaz dans ces conditions, il est nécessaire de prendre en compte les effets de non-idéalité du gaz. Ceux-ci sont représentés par le facteur de compressibilité Z , obtenu à partir des diagrammes de compressibilité réduite, en fonction de la température réduite T_r et de la pression réduite P_r .

Ainsi, pour chaque gaz et pour chaque trempe, on calcule le facteur Z , qui permet d'ajuster la capacité calorifique en tenant compte des écarts au comportement du gaz parfait.

En revanche, la capacité calorifique idéale $C_p^{\text{idéal}}$ est obtenue à partir de l'équation de Shomate, qui ne dépend que de la température. Puisque la température est identique pour les trois trempes (417 K), les valeurs de $C_p^{\text{idéal}}$ restent inchangées entre les trempes.

✓ Cp idéal à 417 K

La capacité calorifique idéale $C_p^{\text{idéal}}$ est obtenue à partir de l'équation de Shomate [46].

$$C_p^{\circ}(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad (5. 55)$$

Où :

C_p° en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$

a) Azote N_2

$A = 28.98641$	$B = 1.853978\text{e-}2$	$C = -9.647459\text{e-}6$	$D = 16.63537\text{e-}9$	$E = 0$
----------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------	---------

$C_p(N_2) \approx 29.1 \text{ (kJ. K}^{-1}.\text{kmol}^{-1}\text{)}$

b) Hydrogène H_2

A = 33.066178	B = -11.363417e-2	C = 11.432816e-5	D = -2.772874e-9	E = -0.158558e5
---------------	-------------------	------------------	------------------	-----------------

$C_p(H_2) \approx 28.6 \text{ (kJ. K}^{-1}.\text{kmol}^{-1}\text{)}$

c) Méthane CH_4

A = -0.703029	B = 108.4773 e-2	C = -42.52157 e-5	D = 5.862788 e-9	E = 0.678565 e5
---------------	------------------	-------------------	------------------	-----------------

$C_p(CH_4) \approx 49.0 \text{ (kJ. K}^{-1}.\text{kmol}^{-1}\text{)}$

d) Ammoniac NH_3

A = 19.99563	B = 49.77119e-2	C = -15.37599e-5	D = 1.921168e-8	E = 0.189174e5
--------------	-----------------	------------------	-----------------	----------------

$C_p(NH_3) \approx 39.8 \text{ (kJ. K}^{-1}.\text{kmol}^{-1}\text{)}$

✓ Méthode d'estimation pratique de $C_{p\text{réel}}$ (simplifiée)

En pratique, si nous ne disposons pas de modèle numérique ou de logiciel, on peut approcher le comportement réel comme suit [47] [48]:

$$C_{p, \text{réel}} \approx Z \cdot C_{p, \text{idéal}} \quad (5. 56)$$

Ce n'est pas rigoureusement exact, mais c'est une bonne approximation pour une estimation à haute pression, surtout si Z est modéré (0.8 –1.2).

🔪 Première trempe (P =143.21 bars)

Le facteur Z est estimé à partir des diagrammes basés sur les coordonnées Tr et Pr (Voir annexe : figure 1, tableaux 3,4). Les valeurs typiques estimées de Z sont de **1.05** pour N_2 , 1 pour H_2 , 0,95 pour CH_4 et 0,85 pour NH_3 . Ce qui par voie de conséquence, conduit aux valeurs des C_p réel (relation 5. 56) : 30.55 kJ. K^{-1} . $kmol^{-1}$ pour N_2 , 28.60 kJ. K^{-1} . $kmol^{-1}$ pour H_2 , 46.55 kJ. K^{-1} . $kmol^{-1}$ pour CH_4 et 33.83 kJ. K^{-1} . $kmol^{-1}$ pour NH_3 .

↪ Deuxième trempe (P=142.39 bars)

Le facteur Z est estimé à partir des diagrammes basés sur les coordonnées Tr et Pr. Les valeurs typiques estimées de Z sont de **1.05** pour N₂, 1 pour H₂, 0,95 pour CH₄ et 0,84 pour NH₃. Ce qui conduit, en vertu de la relation 5. 56 aux valeurs des Cp réel : **30.55 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour N₂, **28.60 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour H₂, **46.55 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour CH₄ et **33.43 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour NH₃.

↪ Troisième trempe (P=140.89 bars)

Le **facteur Z** est estimé à partir des diagrammes basés sur les coordonnées Tr et Pr. Les **valeurs typiques estimées de Z** sont de **1.04** pour N₂, 1 pour H₂, 0,94 pour CH₄ et 0,83 pour NH₃. Ce qui nous amène, en vertu de la relation 5. 56 aux valeurs des Cp réel : **30.26 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour N₂, **28.60 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour H₂, **46.06 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour CH₄ et **33.03 kJ. K⁻¹. kmol⁻¹** pour NH₃.

i. Chaleur de réaction du mélange (kJ.kmol⁻¹)

Pour le calcul de la chaleur de réaction dans le cas des réactions fortement exothermiques, Mahfouz et al. [49] ont proposé une expression spécifique. Cette dernière a été retenue dans notre étude car elle s'adapte particulièrement bien à la synthèse de l'ammoniac, une réaction caractérisée par une forte libération de chaleur [49]. L'enthalpie de réaction ΔH_r (exprimée en kJ/kmol) est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta H_r = 4.184 \left\{ - \left[0.54526 + \frac{840.609}{T} + 459.734 \cdot \frac{10^6}{T^3} \right] P - 5.34685 T - 0.2525 \cdot 10^{-3} T^2 + 1.69167 \cdot 10^{-6} T^3 - 9157.09 \right\} \quad (5. 57)$$

Où P en atmosphères (atm).

5.2.2.7 Simulation par MATLAB au cas design :

Dans notre travail, nous avons utilisé le solveur ODE15s pour déterminer les compositions du gaz de synthèse à l'entrée et à la sortie de chaque lit catalytique, en tenant compte de conditions bien définies de pression et de température. Ce choix s'explique par la nature complexe de notre modèle cinétique, qui inclut des vitesses très complexes, ce qui rend le système raide. Le solveur ODE45, bien que couramment utilisé pour des systèmes standards, s'est révélé inadapté ici en raison de problèmes de convergence et de temps de calcul élevé. L'ODE15s, conçu pour gérer ce type de système raide, s'est donc imposé comme la méthode la plus stable et efficace pour résoudre nos équations différentielles.

5.2.2.7.1 Définition de l'Ode15s

Ode15s est un **solveur numérique implicite** pour la résolution des équations différentielles ordinaires (EDO) **raides**. Il est basé sur les **formules de différentiation rétrogrades** (BDF – *Backward Differentiation Formulas*) ou, lorsque c'est plus efficace, sur la méthode **NDF** (*Numerical Differentiation Formulas*) [50].

Une équation **raide** est une EDO dans laquelle certaines composantes changent très vite alors que d'autres changent lentement, ce qui cause des instabilités si on ne choisit pas un solveur adapté.

5.2.2.7.2 Formulation mathématique

Une EDO générale a la forme [51] :

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0 \quad (5.58)$$

Dans une méthode **explicite** (comme *ode45*), on évalue simplement $f(t, y)$ pour calculer $y(t + \Delta t)$. Mais *ode15s* est **implicite**, donc la valeur de y_{n+1} est définie par une **équation non linéaire** [51] :

$$Y_{n+1} = \sum_{j=0}^K \alpha_j y_{n-j} + h \cdot \beta f(t_{n+1}, y_{n+1}) \quad (5.59)$$

Où : α_j, β sont des coefficients BDF (*Backward Differentiation Formula*), h est le pas de temps et y_{n+1} est trouvé en **résolvant une équation non linéaire** à chaque pas, souvent par **Newton-Raphson**

5.2.2.7.3 Étapes internes d'ode15s

À chaque itération (pas de temps), *ode15s* **estime un pas de temps** adapté à la raideur et à l'erreur locale, **forme une équation implicite** à résoudre, **résout cette équation non linéaire** via Newton-Raphson et met à jour la solution y_{n+1} et passe au pas suivant [50] [52] .

5.2.2.7.4 Cas typiques d'utilisation

Ode15s est largement utilisé dans les réactions rapides, la **simulation de réacteurs catalytiques**, **les réseaux enzymatiques**, la **modélisation de procédés industriels** (raffinage, synthèse de l'ammoniac), ... [50]

5.2.2.8 Calcul des propriétés et conditions opératoires

↳ **Débit d'alimentation** : les résultats du débit d'alimentation sont présentés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Débits et composition de gaz d'alimentation

Alimentation avec $F_m=191573 \text{ Kg.h}^{-1}$					
Composant	y_i	M_i (g.mol ⁻¹)	$y_i.M_i$ (g.mol ⁻¹)	F (kmol.h ⁻¹)	F (kmol/s)
N2	0,21	28,01	5,88	3872,66	1,08
H2	0,6335	2,02	1,28	11682,51	3,25
CH4	0,1005	16,04	1,61	1853,34	0,51
He	0,0042	4,00	0,02	77,45	0,02
Ar	0,0313	39,95	1,25	577,21	0,16
NH3	0,0205	17,03	0,35	378,04	0,11
Total	1		10,39	18441,21	5,12
$F(\text{kmol.h}^{-1})$			18441,21		

$$M_{\text{Alimentation}} = \sum_{i=1}^6 y_i M_i = 10,39 \text{ g.mol}^{-1},$$

Débit massique d'alimentation du réacteur = 191573 kg.h⁻¹,

$$F = \frac{191573}{10,39 \cdot 10^{-3} \cdot 3600} = 5,12 \text{ kmol. s}^{-1}$$

↳ **Débits molaires des trempes** : Au cas design les vannes de trempe sont ouvertes à 100% donc les débits sont égaux aux débits totaux des conduites et ses valeurs sont calculés dans les tableaux 5.8- 5.10.

Tableau 5.8 : Débits et composition de la première trempe

Trempe 1 avec $F_{q1}=41996 \text{ Kg.h}^{-1}$					
Composant	Y_i	M_i (g.mol ⁻¹)	$y_i.M_i$ (g.mol ⁻¹)	F_{q1} (kmol.h ⁻¹)	F_{q1} (kmol.s ⁻¹)
N2	0,21	28,01	5,88	848,95	0,24
H2	0,6335	2,02	1,28	2561,00	0,71
CH4	0,1005	16,04	1,61	406,28	0,11
He	0,0042	4,00	0,02	16,98	0,00
Ar	0,0313	39,95	1,25	126,53	0,04
NH3	0,0205	17,03	0,35	82,87	0,02
Total	1		10,39	4042,62	1,12
$F_{q1}(\text{kmol.h}^{-1})=$			4042,62		

Masse molaire : 10,39 g. mol⁻¹,

Débit massique : 41996 kg. h⁻¹,

Débit molaire (F_{q1}) : 1,12 kmol. s⁻¹.

Tableau 5.9 : Débits et composition de la deuxième trempe

Trempe 2 avec F _{q2} = 35956 kg.h ⁻¹					
I	y _i (fraction molaire)	M _i (g.mol ⁻¹)	y _i .M _i (g.mol ⁻¹)	F _{q2i} (kmol.h ⁻¹)	F _{q2i} (kmol.s ⁻¹)
N ₂	0,21	28,01	5,88	726,85	0,20
H ₂	0,6335	2,02	1,28	2192,67	0,61
CH ₄	0,1005	16,04	1,61	347,85	0,10
He	0,0042	4,00	0,02	14,54	0,00
Ar	0,0313	39,95	1,25	108,34	0,03
NH ₃	0,0205	17,03	0,35	70,95	0,02
Total	1		10,39	3461,20	0,96
F _{q2} (kmol.h ⁻¹)			3461,2		

Masse molaire : 10,39 g.mol⁻¹,

Débit massique : 35956 kg.h⁻¹,

Débit molaire (F_{q2}) : 0,96 kmol.s⁻¹

Tableau 5.10 : Débits et composition de la troisième trempe

Trempe 3 avec F _{q3} =18122 Kg.h ⁻¹					
Composant	Y _i	M _i (g.mol ⁻¹)	y _i .M _i (g.mol ⁻¹)	F _{q3} (kmol.h ⁻¹)	F _{q3} (kmol.s ⁻¹)
N ₂	0,21	28,01	5,88	366,34	0,10
H ₂	0,6335	2,02	1,28	1105,12	0,31
CH ₄	0,1005	16,04	1,61	175,32	0,05
He	0,0042	4,00	0,02	7,33	0,00
Ar	0,0313	39,95	1,25	54,60	0,02
NH ₃	0,0205	17,03	0,35	35,76	0,01
Total	1		10,39	1744,46	0,48
F _{q3} (kmol.h ⁻¹)=			1744,46		

Masse molaire : 10,39 g. mol⁻¹,

Débit massique : 18122 kg. h⁻¹,

Débit molaire (F_{q3}) : 0,48 kmol. s⁻¹.

5.2.2.9 Comparaison des résultats de simulation avec les données industrielles (données design)

↳ Comparaison de la composition des composants à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

Le tableau 5.11 présente une comparaison entre la composition des substances obtenue expérimentalement (cas design) à la sortie du réacteur et celle issue des résultats de la simulation.

Tableau 5.11 : Comparaison de la composition des composants à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

Constituants de gaz de synthèse	Composition en % molaire			
	Entrée du 1 ^e lit catalytique	Sortie du 4 ^e lit catalytique (Données)	Sortie du 4 ^e lit catalytique (Simulation)	Erreur relative (%)
H ₂	63,35	54,90	54,85	0,09
N ₂	21	18,18	18,15	0,17
NH ₃	2,05	12	12,06	0,5
CH ₄	10,05	11,03	11,04	0,09
Ar	3,13	3,43	3,44	0,29
He	0,42	0,46	0,46	0

L'analyse des erreurs relatives entre les résultats de simulation et les données industrielles à la sortie du quatrième lit catalytique montre une bonne cohérence globale. Les écarts observés sont faibles (< 5%), ce qui indique que le modèle utilisé pour la simulation est fiable et représentatif du comportement réel du réacteur. Pour les principaux constituants H₂ et N₂, les erreurs relatives sont respectivement de 0,09 % et 0,17 %, ce qui témoigne d'une bonne précision du modèle sur les réactifs. La différence sur la teneur en NH₃, qui constitue le produit principal de la réaction, est légèrement plus élevée (0,5 %), mais reste très acceptable dans le cadre d'une simulation de procédé. Ce léger écart peut s'expliquer par des incertitudes de mesure industrielles.

Les gaz inertes (CH₄, Ar, He) montrent des erreurs très faibles (inférieures à 0,3 %), ce

qui confirme que leur comportement, essentiellement passif dans la réaction, est bien simulé.

✎ **Comparaison de la pression et la perte de charge à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation :**

Le tableau 5.11 compare les paramètres de pression mesurés et simulés entre l'entrée du premier lit catalytique et la sortie du quatrième. On observe une légère différence entre la perte de charge simulée (5 bars) et la donnée réelle (7,7 bars), ce qui peut s'expliquer par des simplifications du modèle ou des incertitudes expérimentales. La pression simulée à la sortie reste néanmoins proche de la valeur mesurée, validant globalement la cohérence de la simulation.

Tableau 5.12 : Comparaison de la pression à la sortie du réacteur avec les résultats de la simulation

	Entrée du 1^e lit catalytique	Sortie du 4^e lit catalytique (Donnée)	Sortie du 4^e lit catalytique (Simulation)
Pression (bars)	143,7	136	138,70
Perte de charge ΔP (bars)		7,7	5

5.2.2.10 Évolution du taux de conversion de N₂ et de la pression à travers les lits catalytiques

La figure 5.4 montre l'évolution du taux de conversion de l'azote le long des quatre lits catalytiques. Le taux de conversion de l'azote (N₂) évolue de manière croissante le long du réacteur à lits fixes. Dans chaque lit catalytique, la réaction de synthèse de l'ammoniac consomme une fraction significative de N₂, en particulier dans les zones amont, où les réactifs sont abondants et la température initiale favorable. Toutefois, à mesure que les produits s'accumulent et que l'équilibre chimique est approché, la conversion supplémentaire devient de plus en plus limitée. Entre les lits, les trempes de refroidissement permettent de restaurer un gradient thermique favorable à la formation d'ammoniac, relançant temporairement l'avancement de la réaction dans le lit suivant.

Globalement, la conversion suit une tendance croissante par paliers décroissants, tendant asymptotiquement vers la limite imposée par l'équilibre thermodynamique. Cette stratégie en plusieurs lits avec trempes permet d'optimiser l'utilisation du catalyseur tout en maximisant la conversion globale dans les conditions imposées de température et de pression.

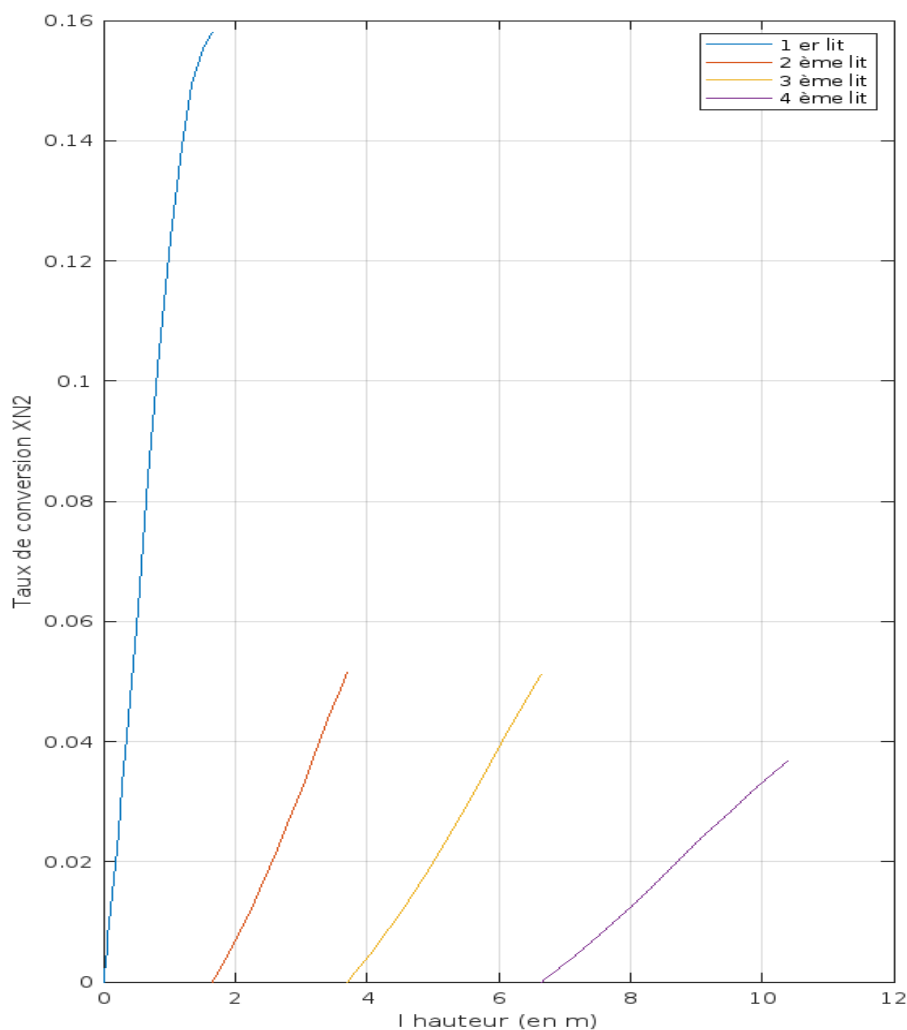


Figure 5.4 : Profil du taux de conversion de l'azote le long des quatre lits catalytiques

L'évolution de la pression le long du réacteur à lits catalytiques fixes (figure 5.5) suit un profil décroissant, principalement dicté par les pertes de charge inhérentes à l'écoulement gazeux à travers le milieu poreux formé par les particules de catalyseur. Dans chaque lit, la chute de pression résulte essentiellement du frottement entre le gaz de synthèse et les particules de catalyseur, selon les lois empiriques d'Ergun. Ce phénomène est plus marqué en amont du réacteur, où les débits molaires sont plus élevés et la densité du gaz plus importante du fait de la température encore modérée.

Entre les lits catalytiques, le refroidissement est assuré par l'injection directe d'un flux de gaz froid, selon le principe de la trempe (quenching). Cette méthode permet une réduction rapide de la température sans échange thermique indirect. Toutefois, l'introduction de ce gaz supplémentaire engendre elle aussi une perturbation locale de l'écoulement, accompagnée d'une perte de charge supplémentaire, notamment liée aux phénomènes de mélange, à l'augmentation temporaire de la vitesse d'écoulement, et aux effets de turbulence. Ces pertes s'ajoutent à celles générées dans les lits catalytiques eux-mêmes.

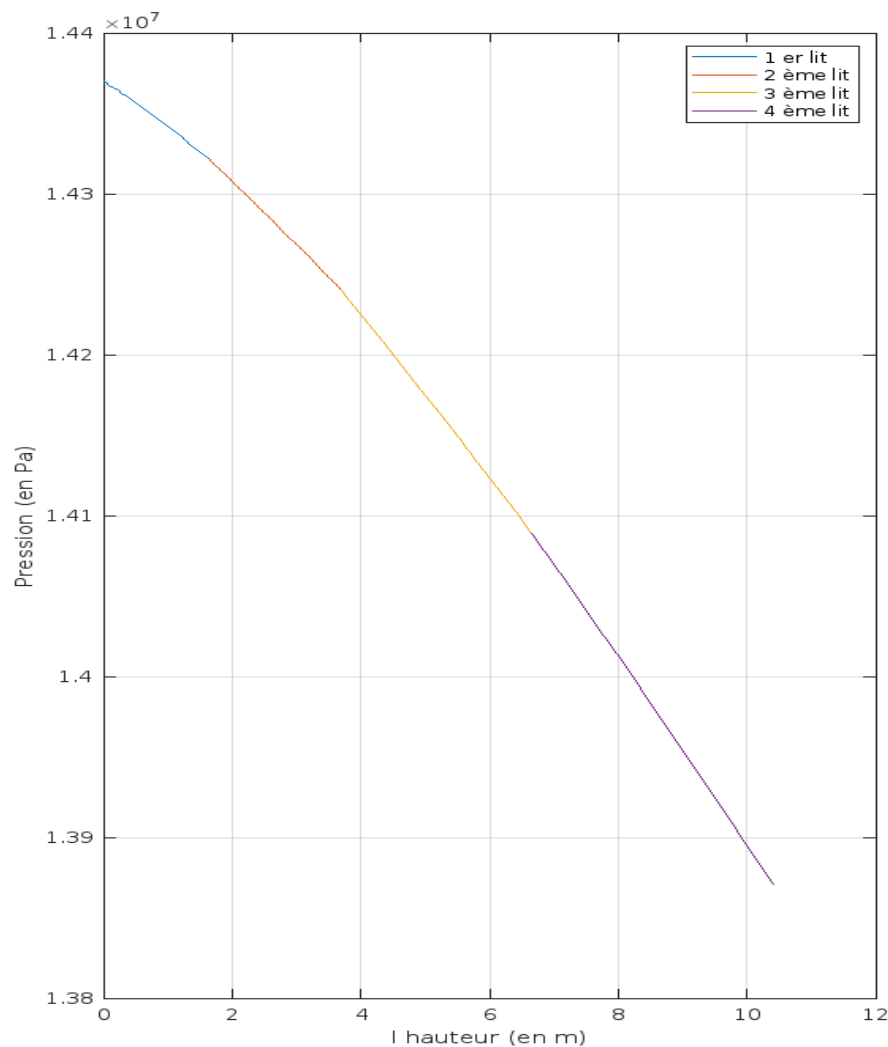


Figure 5.5 : Profil de pression le long des quatre lits catalytiques

Globalement, la pression chute de manière continue et quasi-linéaire tout au long du réacteur, passant de 143,7 bars en entrée à 138,7 bars en sortie, avec une diminution totale de 5 bars sur l'ensemble du système. Cette baisse progressive est légèrement modulée par l'évolution des conditions physiques (température, viscosité, composition) et reflète la nature dissipative de l'écoulement en lit fixe. Le contrôle précis de cette perte de pression est essentiel pour garantir une bonne répartition des flux, maintenir une conversion efficace, et éviter toute instabilité dans la réaction de synthèse de l'ammoniac.

Conclusion générale

Ce projet de fin d'étude a porté sur l'étude du procédé industriel de synthèse de l'ammoniac, en prenant comme cas d'étude l'unité de production du complexe Fertial d'Annaba. L'objectif principal était de comprendre le déroulement du procédé, depuis le traitement du gaz naturel jusqu'à la récupération de l'ammoniac liquide, tout en analysant les performances réelles de l'unité.

Un volet essentiel de ce travail a consisté à effectuer une simulation du réacteur de synthèse en recalculant les compositions molaires à l'entrée et à la sortie de chaque lit. Cette approche nous a permis de comparer les résultats simulés avec les données fournies par l'entreprise, et ainsi d'évaluer les écarts éventuels entre la modélisation théorique et le fonctionnement réel. Cette confrontation a offert une meilleure compréhension du comportement du procédé et de ses limites potentielles.

L'analyse a montré que la précision des données opératoires ainsi que la rigueur du suivi des paramètres industriels sont déterminantes pour garantir un rendement conforme aux spécifications du procédé. Par ailleurs, la simulation s'est révélée être un outil pertinent pour vérifier la cohérence des données et identifier les points d'amélioration dans la gestion du procédé.

En définitive, ce projet de fin d'étude met en évidence l'importance d'un suivi technique rigoureux et de l'appui de la simulation pour mieux maîtriser les procédés chimiques industriels. Il constitue une contribution utile à l'optimisation de la production d'ammoniac dans un contexte où les performances économiques et énergétiques sont devenues prioritaires.

Perspectives

Le procédé Haber-Bosch, utilisé pour la synthèse de l'ammoniac, repose sur une réaction exothermique opérant à haute pression et nécessitant un contrôle thermique précis. Afin d'améliorer son rendement, de nouvelles technologies de réacteurs catalytiques ont émergé, notamment le réacteur radial-axial. Ce type de réacteur, qui combine un écoulement axial à l'entrée et un écoulement radial à travers les lits catalytiques, représente une proposition pertinente pour optimiser les performances globales du procédé, notamment en termes de rendement, d'efficacité énergétique et de sécurité opérationnelle.

L'intérêt principal de la géométrie radial-axiale réside dans sa capacité à éviter les zones mortes et les points chauds qui peuvent nuire à l'activité catalytique. En offrant un parcours plus court pour les gaz réactifs à travers le lit catalytique, ce design favorise une dissipation thermique plus efficace, renforcée par l'intégration d'échangeurs inter-lits. Cette configuration contribue également à réduire les pertes de charge, ce qui améliore l'efficacité énergétique du procédé.

Les résultats industriels observés dans des unités modernisées, telles que le convertisseur 105-D de Fertil Annaba, confirment l'efficacité du design radial-axial. Le taux de conversion d'ammoniac peut atteindre jusqu'à 16,2 % par cycle. Par ailleurs, la consommation énergétique spécifique a été réduite de manière significative, passant de 9,9 à 7,8 Gcal/tonne après la modernisation. Ces performances se traduisent par un gain de productivité supérieur à 25 %, tout en augmentant la durée de vie du catalyseur et la fiabilité de l'installation.

La transition vers cette nouvelle technologie s'est accompagnée d'un passage d'une boucle de synthèse humide à une boucle sèche, permettant une meilleure pureté du gaz, une réduction des phénomènes de corrosion et une stabilité accrue du catalyseur. Cette évolution illustre l'intégration stratégique de solutions techniques avancées pour répondre aux défis actuels de l'industrie : augmentation de la demande, réduction de l'empreinte environnementale, amélioration de la compétitivité énergétique.

Enfin, plusieurs tendances confirment que l'adoption des réacteurs radial-axial dans les unités d'ammoniac pourrait devenir une norme à long terme. D'une part, les réglementations environnementales de plus en plus strictes poussent à l'utilisation de procédés plus propres et plus efficaces. D'autre part, la raréfaction du gaz naturel incite à maximiser le rendement de conversion. Par ailleurs, l'émergence de nouveaux catalyseurs, tels que les formulations pré-réduites (comme l'AnoMax®-10 RS), exige des conditions opératoires thermiquement bien maîtrisées, parfaitement assurées par ce type de réacteur.

Le réacteur radial-axial constitue bien plus qu'une simple évolution technique ; il s'agit d'un levier stratégique de modernisation industrielle, centré sur la performance durable. Grâce à son efficacité dans la gestion des flux, de la chaleur et du catalyseur, il s'impose comme une référence incontournable dans la synthèse moderne de l'ammoniac. Ce projet d'intégration de réacteurs radial-axial n'est d'ailleurs pas une simple hypothèse : il a été concrètement proposé par KBR, société d'ingénierie de renommée internationale, dans le cadre du projet de modernisation de l'unité d'ammoniac de Fertial Annaba. Cette recommandation s'appuie sur les performances prouvées de cette technologie en matière de rendement, de fiabilité et d'efficacité énergétique. L'expérience positive observée à l'usine Fertial renforce ainsi la pertinence de cette solution et ouvre la voie à son intégration généralisée dans l'industrie chimique lourde.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] INDUSTRIE, SODIM. Qu'est-ce que l'industrie chimique ? SODIM Industrie. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.sodim-industrie.fr/qu-est-ce-qu-l-industrie-chimique/>
- [2] AZARHOOSH, M. J., FARIVAR, F. et ALE EBRAHIM, H. Simulation and Optimization of a Horizontal Ammonia Synthesis Reactor Using Genetic Algorithm. RSC Advances, 23 janvier 2014.
- [3] AKPA, JACKSON GUNORUBON et NWOKOMA, Raphael. Simulation of an ammonia synthesis converter. Canadian Journal of Pure and Applied Sciences, juin 2014.
- [4] YI, THIAN JUN. Kinetic Parameter Estimation of Ammonia Synthesis Using Hybrid Dynamic Global and Local Combined Particle Swarm Optimization. Tronoh, Malaisie : s.n., 2013.
- [5] ROUWANE, ASMAA. Ammoniac. Techniques de l'Ingénieur. [En ligne]. 10 janvier 2018. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/ammoniac-j6135/>
- [6] ATAMAN CHEMICALS. Ammoniac. [En ligne]. s.d. Disponible sur : https://www.atamanchemicals.com/ammonia_u25298/?lang=FR
- [7] CALCULCEE. Comment fonctionne une installation frigorifique à l'ammoniac (NH₃) ? [En ligne]. 20 mars 2024. Disponible sur : <https://www.calculcee.fr/article/installation-frigorifique-ammoniac/>
- [8] SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. Ammoniac. L'élémentarium. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://lelementarium.fr/product/ammoniac/>
- [9] CNESST. Fiche explicative. REPTox. [En ligne]. 19 juillet 2023. Disponible sur : <https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/pages/fiche-explicative.aspx>
- [10] PIQUOT, JEAN-FRANÇOIS. L'ammoniac : un polluant acide de l'air, des sols, et des eaux superficielles. Splann !, 2021.
- [11] BLAVIER, KATRIEN, DEBROCK, GERALDINE. Fiche produit – Ammoniac. Bruxelles Environnement. [En ligne]. Janvier 2011. Disponible sur : https://document.environnement.brussels/opac_css/doc_num.php?explnum_id=5276
- [12] PALINOX. 5 avantages de l'ammoniac comme réfrigérant. [En ligne]. 13 juillet 2021. Disponible sur : <https://palinox.com/fr/5-avantages-de-lammoniac-comme-refrigerant>
- [13] RICHEL, AURORE. L'ammoniac liquide : un carburant vert pour le secteur du transport ? Chem4us. [En ligne]. 8 septembre 2020. Disponible sur : <https://www.chem4us.be/energie/lammoniac/>
- [14] LAYLA. Transformer la production d'ammoniac. STRIVE by STX. [En ligne]. 22 mars

2024. Disponible sur : <https://stxgroup.com/strive/fr/articles/transformer-la-production-dammoniac/>
- [15] HAN, MAGGIE FIELD et HAGAN. Que faut-il pour produire de l'hydrogène et de l'ammoniac à faibles émissions ? Clean Air Task Force. [En ligne]. 5 mai 2023. Disponible sur : <https://www.catf.us/fr/2023/05/what-does-take-make-low-emission-hydrogen-ammonia>
- [16] ENERGY NEWS. Ammoniac Vert : le Futur du Carburant Décarboné. [En ligne]. 25 juin 2021. Disponible sur : <https://energynews.pro/ammoniac-vert-le-futur-du-carburant-decarbone>
- [17] AQUAPORTAIL. Engrais. [En ligne]. 20 septembre 2022. Disponible sur : <https://www.aquaportail.com/dictionnaire/definition/7219/engrais>
- [18] SNEB ENGRAIS. Qu'est-ce qu'un engrais minéral ? [En ligne]. 22 décembre 2022. Disponible sur : <https://www.sneb-engrais.fr/blog/53-quest-ce-quun-engrais-mineral.html>
- [19] DEMARQUEST, G., AOURIRI, I. Comprendre le procédé Haber-Bosch et son rôle dans la sécurité alimentaire mondiale. Ngenesis. [En ligne]. 7 juillet 2023. Disponible sur : <https://www.ngenesis.com/comprendre-le-procede-haber-bosch-et-son-role-dans-la-securite-alimentaire-mondiale-idriss-aouriri>
- [20] KAISER, VICTOR, FILIPPI, ERMANNO, HENRI. Calcul des réacteurs catalytiques - Synthèse d'ammoniac. Saint-Denis : Techniques de l'Ingénieur, 1999.
- [21] KELLOG. Manuel d'instructions opératoires pour une usine d'ammoniac de 1000 tonnes par jour volume1. 1972.
- [22] FERTIAL. Schéma P&ID. Fertial, Algérie : s.n.
- [23] OUKIL, ANFAL. Amélioration du rendement de récupération de l'ammoniac au niveau de la section RDC. Université BADJI-MOKHTAR Annaba, 2019, p. 20. Mémoire de fin d'étude.
- [24] FERTIAL. Histoire. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.fertial-dz.com/histoire.html>
- [25] ECHOUROUK. Annaba-based "Fertial" Company Refutes Charges Pertaining To Safety Measures. Echorouk Online. 18 février 2018.
- [26] KREBS. Manuel opératoire de Nitrate d'ammonium. Annaba : s.n., 1985.
- [27] FERTIAL. Fertial-Annaba. Annaba : s.n., 2014.
- [28] MADENE, MOHAMED, RERRIBALLAH, Zakarya. Vérification des performances du réacteur de synthèse d'ammoniac par simulation. Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Boumerdes : s.n., 2023, pp. 9-10. Mémoire de fin d'étude.
- [29] GAÏDI, M. F. Production d'engrais et d'ammoniac : Fertial, un acteur clé pour le développement du secteur de l'agriculture. El Watan, 29 septembre 2024.
- [30] LISTE.NET. Comment choisir un catalyseur chimique adapté à une réaction spécifique ? [En ligne]. 01 juin 2023. Disponible sur : <https://www.liste.net/comment-choisir-un-catalyste->

[chimique-adapte-a-une-reaction-specifique](#)

- [31] STUDYSMARTER. Catalyseur en chimie : Cours et explications. [En ligne]. 24 février 2025. Disponible sur : <https://www.studysmarter.fr/resumes/physique-chimie/chimie/catalyseur/>
- [32] ORTEGA, CARLOS. TOF and TON calculations. LinkedIn. [En ligne]. 27 juin 2020. Disponible sur : <https://www.linkedin.com/pulse/tof-ton-calculations-carlos-ortega/>
- [33] —. Modélisation et simulation par action anticipée rétroaction.
- [34] KBR. Fertial Supplemental Training Slides. Annaba : s.n., 2019.
- [35] MEDIACHIMIE. Comment fabriquer des engrais avec de l'air ? La synthèse de l'ammoniac. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.mediachimie.org/sites/default/files/FR-reactions-ammoniac.pdf>
- [36] BOUKAFOUSSA, MANEL, MEKKI, MEROUA. Les techniques d'optimisation appliquées à la commande de réacteur chimique. Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed – IMSI, 2024.
- [37] FROMENT, GILBERT F., BISCHOFF, KENNETH. Chemical Reactor Analysis and Design. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 1979.
- [38] NADIRI, MOGHADDAM, FOLKE, JAN, HOLGER, RULAND, SHU, BO, FERNANDES, RAVI, SCHLÖGL, ROBERT, ULRIKE. Ammonia synthesis rate over a wide operating range: from experiments to validated kinetic models. 2024.
- [39] UKPAKA, CHUKWUEMEKA PETER, IZONOWEI, TIRILAGHA. Model prediction on the reliability of fixed bed reactor for ammonia production. Chemistry International, 2017.
- [40] SCIENCEDIRECT TOPICS. Ergun Equation – an overview. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/ergun-equation>
- [41] GUICHARD, AURELIE. Etude expérimentale et modélisation d'échangeur compact multifonctionnel en réaction catalytique. 2007, pp. 29-30.
- [42] DYSON, D. C., SIMON, J. M. A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst. Scribd. [En ligne]. 1968. Disponible sur : <https://fr.scribd.com/document/853547982/dyson-simon-2002-kinetic-expression-with-diffusion-correction-for-ammonia-synthesis-on-industrial-catalyst>
- [43] DASHTI, A., KHORSAND, K., AHMADI MARVAST, M., KAKAVAND, M. Modeling and Simulation of Ammonia Synthesis Reactor. Bratislava, Slovaquie : VÚRUP, 2006, Petroleum & Coal.
- [44] GOSSE, JEAN. Grandeurs molaires, massiques, volumiques. Techniques de l'Ingénieur. [En ligne]. 10 juin 1990. Disponible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/caracterisations-thermodynamiques-42341210/constantes-thermodynamiques-k535/grandeurs-molaires-massiques-volumiques->

[k535niv10001.html](https://www.nist.gov/pml/data/srdb/csl/k535niv10001.html)

[45] SHAMIRI, AHMAD, ALIABADI, NIA. Modeling and performance improvement of an industrial ammonia. Chemical Engineering Journal Advances, 2021.

[46] MALLARD, P.J., LINSTROM, W.G. NIST Standard Reference Database Number 69. NIST Chemistry WebBook. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

[47] POLING, BRUCE E., PRAUSNITZ, JOHN M., O'CONNELL, JOHN P. The Properties of Gases and Liquids. 5^e édition. New York: McGraw-Hill, 2001.

[48] YAWS, CARL L. Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons. William Andrew Publishing (Elsevier), 2009.

[49] SUHAN, MD. BURHAN KABIR, HEMAL, MD. NAIMUR RAHMAN, CHOUDHURY, M.A.A. SHOUKAT, MAZUMDER, MD. ALI AKKAS. Optimal design of ammonia synthesis reactor for a process industry. Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 20 août 2020.

[50] MATHWORKS. ode15s – Solve stiff differential equations and DAEs. MATLAB Documentation – Release R2021a. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.mathworks.com/help/releases/R2021a/matlab/ref/ode15s.html>

[51] —. Choose an ODE Solver. MATLAB Documentation – Release R2021a. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.mathworks.com/help/matlab/math/choose-an-ode-solver.html>

[52] —. ode45 – Solve nonstiff differential equations – medium order method. MATLAB Documentation. [En ligne]. s.d. Disponible sur : <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/ode45.html>

[53] MEUNIER, FRANCIS. Aide-mémoire thermodynamique de l'ingénieur : énergétique, environnement. Paris : Dunod, 2004.

Annexes

Annexe 1

Tableau 1 : Expressions des fractions molaires des composants du mélange en fonction du taux de conversion de l'azote [3]

Composant	Quantité initiale	Quantité qui reste	Fraction molaire
N ₂	$F_{ie} \cdot Y_{N_2_{ie}}$	$F_{ie} \cdot (Y_{N_2_{ie}} - X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})$	$\frac{Y_{N_2_{ie}}(1 - X_{N_2})}{(1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}$
H ₂	$F_{ie} \cdot Y_{H_2_{ie}}$	$F_{ie} \cdot (Y_{H_2_{ie}} - 3X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})$	$\frac{(Y_{H_2_{ie}} - 3X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}{(1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}$
CH ₄	$F_{ie} \cdot Y_{CH_4_{ie}}$	$F_{ie} \cdot Y_{CH_4_{ie}}$	$\frac{Y_{CH_4_{ie}}}{(1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}$
Ar	$F_{ie} \cdot Y_{Ar_{ie}}$	$F_{ie} \cdot Y_{Ar_{ie}}$	$\frac{Y_{Ar_{ie}}}{(1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}$
He	$F_{ie} \cdot Y_{He_{ie}}$	$F_{ie} \cdot Y_{He_{ie}}$	$\frac{Y_{He_{ie}}}{(1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}$
NH ₃	$F_{ie} \cdot Y_{NH_3_{ie}}$	$F_{ie} (Y_{NH_3_{ie}} + 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})$	$\frac{(Y_{NH_3_{ie}} + 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}{(1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})}$
Total	F_{ie}	$F_{ie} \cdot (1 - 2X_{N_2} \cdot Y_{N_2_{ie}})$	1

Tableau 2 : Coefficients de l'équation du facteur d'efficacité en fonction de la pression [42]

P (atm)	b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆
150	-17.539096	0.07697849	6.900548	- 1.082790 · 10 ⁻⁴	-26.42469	4. 927648 . 10 ⁻⁸	38.93727
225	-8.21225534	0.03774149	6. 190112	-5.354571 · 10 ⁻⁵	-20.86963	2.379142. 10 ⁻⁸	27.88403
300	-4.6757259	0.02354872	4.687353	-3.463308 · 10 ⁻⁵	-11.28031	1.540881. 10 ⁻⁸	10.46627

Tableau 3 : Les valeurs de la température critique, pression critique et le facteur acentrique de chaque gaz

Gaz	T _c (K)	P _c (atm)	Ω
N ₂	126.2	33.5	0.037
H ₂	33.2	12.8	-0.216
CH ₄	190.6	45.99	0.011
NH ₃	405.5	111.3	0.250

Tableau 4 : Les valeurs de la température réduite et pression réduite de chaque gaz

Gaz	T _r	P _r
N ₂	417 / 126.2 ≈ 3.31	P / 33.5 ≈ P_r
H ₂	417 / 33.2 ≈ 12.56	P / 12.8 ≈ P_r
CH ₄	417 / 190.6 ≈ 2.19	P / 45.99 ≈ P_r
NH ₃	417 / 405.5 ≈ 1.03	P / 111.3 ≈ P_r

Tableau 5 : Comparaison entre ode15s et ode45

Critère	ode45	ode15s
Type de méthode	Explicite (Runge-Kutta de Dormand-Prince, ordre 4/5)	Implicite (BDFs / NDFs, ordre variable 1 à 5)
Problèmes ciblés	Problèmes non raides	Problèmes raides ou avec EDA (équations différentielles algébriques)
Stabilité	Moins stable pour les problèmes raides	Très stable pour les problèmes raides
Temps de calcul	Plus rapide pour des systèmes simples et non raides	Plus lent mais plus fiable pour les systèmes raides
Calcul du Jacobien	Non requis	Requis (calculé automatiquement ou fourni par l'utilisateur)
Nombre d'évaluations de fonction	Élevé (car pas de réutilisation des valeurs précédentes)	Réduit grâce aux méthodes implicites et adaptatives
Tolérance aux grandes variations	Faible : nécessite petits pas de temps	Bonne : adapte le pas selon la raideur
Exemples typiques d'utilisation	Mécanique classique, population, thermique lent	Réactions chimiques rapides, réacteurs catalytiques, systèmes dynamiques complexes
Syntaxe d'appel	ode45(@f,tspan,y0)	ode15s(@f,tspan,y0)

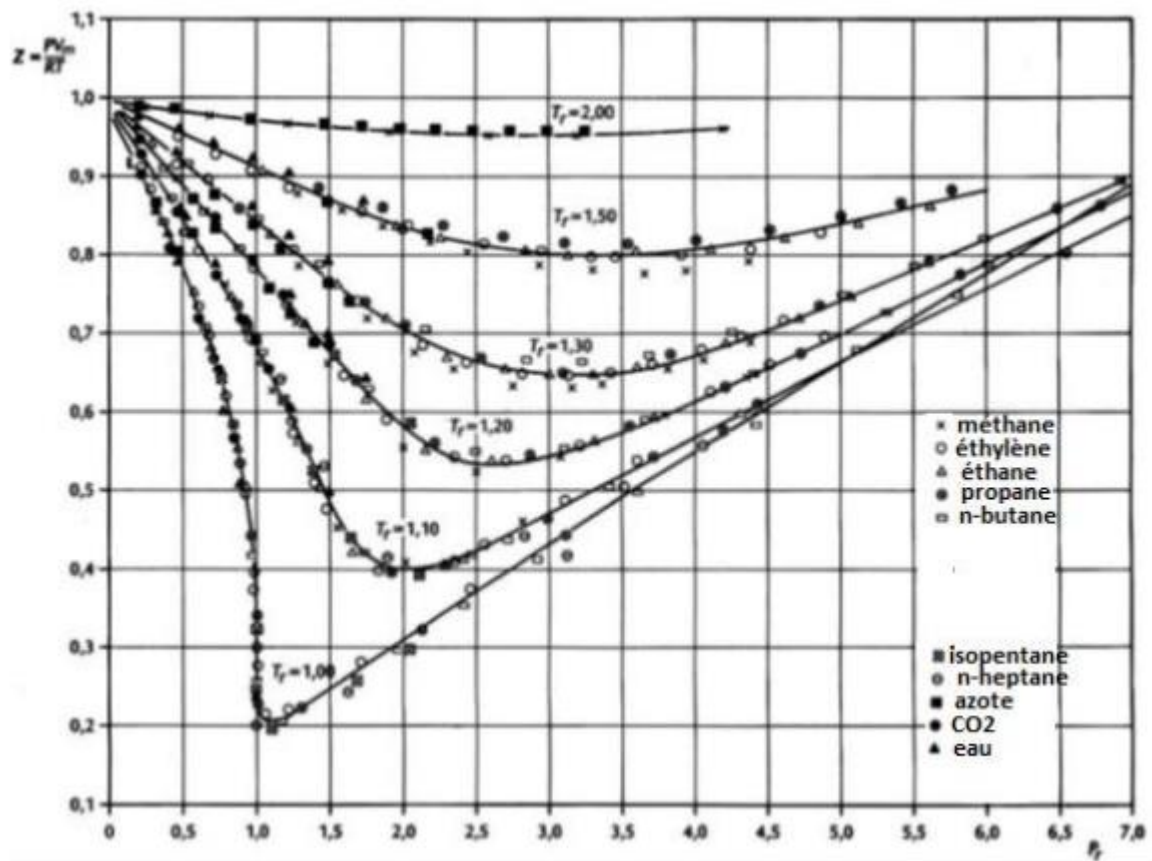


Figure 1 : Variation du facteur de compressibilité Z en fonction de la pression réduite P_r pour différentes températures réduites T_r [53]