

15/85

وزارة التعليم و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHÈQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

10X

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

ETUDE D'UNE INSTALLATION
DE FABRICATION DE
L'AMMONIAC

2 PLANCHES

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

M^r: BENDJEMAA

M. KESSOUM

M^r: BENDJEMAA

PROMOTION : Juin 85

L'expérience est une lampe attachée au dos ; elle permet de nous éclairer les chemins parcourus, mais au devant c'est l'obscurité.

(CONFISCIUSS : Philosophe chinois vers 240 - 230 avant J.C)

Je dédie ce travail à la mémoire de mon grand frère Omar,
à mes parents, à mes frères et soeurs, et à tous mes amis

R E M E R C I E M E N T

Que Monsieur A. BENDJEMA, Maître assistant à l'E.N.P.A mon promoteur trouve ici l'expression de mon éminente considération pour ses conseils qu'il a bien voulu me prodiguer tout au long de ce travail.

Ma gratitude va aux membres de Jury qui me font l'honneur de juger ce modeste travail.

M. KESSOUM

- T A B L E D E M A T I E R E -

I. INTRODUCTION

II. SYNTHESE DE L'AMMONIAC

- 1 - Introduction
- 2 - Obtention du mélange de synthèse
- 3 - Catalyseurs, mécanisme de la catalyse
- 4 - Propriétés chimique de l'ammoniac
- 5 - Dérivés de l'ammoniac
- 6 - Considération théorique

III. PROCÉDES INDUSTRIELS DE SYNTHESE DE L'AMMONIAC.

- 1 - Introduction
- 2 - Schéma de l'installation
- 3 - Réacteur : Conception et fonctionnement

IV. PROPRIETES PHYSIQUES DE L'AMMONIAC.

V. BILANS MATERIEL ET THERMIQUE DE L'INSTALLATION

I) BILAN MATERIEL

II) CALCUL LITTERAL

- 1 - Bilan général
- 2 - Bilan de la première condensation
- 3 - Bilan de la deuxième condensation

II. APPLICATION NUMERIQUE

B) BILAN THERMIQUE

I - CALCUL LITTERAL

- 1 - Calcul des flux thermiques dans le réacteur
- 2 - Calcul de l'échangeur de chaleur
- 3 - Calcul du réfrigérant de la première condensation
- 4 - Calcul du réfrigérant de la deuxième condensation

II. APPLICATION NUMERIQUE

I. - I N T R O D U C T I O N

De puis que Liebig eût en 1840, développé ses lois sur la fumure, l'agriculture commença à demander des quantités de plus en plus grands d'engrais azotes. Pendant le siècle dernier, les seules ressources d'azote furent d'une part, les dépôts de Salpêtre chiliens dont la mise en valeur commença vers 1830, d'autre part l'ammoniaque sous produits de la cokéfaction de la houille.

Au fur et à mesure que la consommation d'azote augmenta, il devint de plus en plus nécessaire de mettre d'azote de l'air, disponible en quantités illimités, sous une forme utilisable pour l'économie générale.

C'est au début du 20ème siècle que la première solution industrielle à été trouvé dans le procédé de fabrication de la cyanamide calcique. Ces unités de production fabriquent environ 10 000 tonnes par an d'azote et elle peut atteindre jusqu'à 35 000 tonnes par an, à la même période (1905) et en (NORVEGE) remonte également le procédé de l'arc électrique qui consiste à fixer de l'oxygène et de l'azote par le moyen de l'arc électrique (à une température de 10 000°C).

Ce fut la synthèse de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène qui apporta la solution définitive. Nerst en avait établi les conditions théoriques. HABER et LE ROSSIGNOL trouverent la voie pour une première exécution à l'échelle du laboratoire.

Ce fut le mérite de la B.A.S.F sous CARL BOSCH d'avoir mené à la perfection Technique et économique ce procédé qui dans l'histoire de la Chimie est désigné sous le nom de HABER - BOSCH, plus que tout autre, le procédé à contribué au développement de la chimie technique moderne, notamment de celui de la catalyse, de la technique de hautes pressions, de la construction d'appareils à hautes pressions d'un nouveau modèle de pompes et de compresseurs à haute pression.

A peu près 90% de la production mondiale de l'ammoniac est fabriqué par le procédé HABER - BOSCH ; qui, entre temps, a subi quelques modifications relatives à la température et à la pression (CLAUDE, CASALE).

L'Algérie en tant que producteur de pétrole et de gaz naturel est doté d'usine de fabrication d'ammoniac : complexe d'engrais azotés et d'ammoniac d'ARZEW.

II. - LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

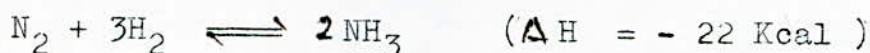
II. - 2 Introduction :

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur intense et caractéristique de formule NH_3 , il est le plus important de composés hydrogènes de l'azote, il fut découvert en 1734 par le chimiste anglais J. Priestley, l'ammoniac se forme au cours de la décomposition des substances organiques azotés.

L'ammoniac synthétique est obtenu par divers procédés tels que :

- l'extraction de l'ammoniac des eau-vannes des gaz de houille de lignite de Schiste
- à partir des nitrurs, des cyanures.
- par la Synthèse directe.

C'est la dernière méthode qui est aujourd'hui la plus utilisée. La Synthèse directe de l'ammoniac se fait à partir des éléments constituants selon la réaction suivante :



II. - 2 Obtention du mélange brut de gaz de Synthèse :

Pour la production d'une tonne d'ammoniac il faut en théorie 1975 m^3 d'hydrogène et 658 m^3 d'azote, la plupart des usines d'ammoniac ayant des capacités de 100 à plusieurs centaines de tonnes d'ammoniac par jour il est nécessaire de produire des quantités très considérable de gaz de la qualité voulue. Les exigences posées à un gaz de Synthèse prêt à être utilisé sont les suivantes :

- un minimum d'impuretés telles que CO , CO_2 , S , O_2 etc...
- une teneur aussi faible que possible en gaz inertes, tels que CH_4 et Ar
- une teneur aussi faible en huile.

II. - 2. 1 Obtention d'azote par de composition de l'air :

On obtient de l'azote à partir de l'air atmosphérique par une liquéfaction et distillation fractionnée de ce dernier. L'Air est mélange composé en volume de 78,2 % d'azote et 20,0 % d'oxygène et des gaz rares à savoir l'argon, néon, hélium, Krypton, Xenon. Pour extraire l'azote de l'air, on doit liquéfier ce dernier par le procédé de LINDE - FRÜKL ; qui consiste à une

II. - 2.2.2 Gaz de reforming ou procédé de cracking à la vapeur (STEAM - CRACKING)

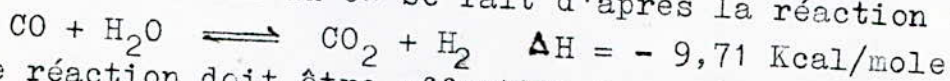
Il est utilisé pour le traitement du gaz naturel composé essentiellement du méthane ou pour celui du gaz obtenu à partir du pétrole ou de sous-produits de ce dernier, il consiste à faire réagir à haute température la vapeur d'eau sur le gaz ; le cracking s'opère selon la réaction :

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H = - 49,3 \text{ Kcal/mole}$ en présence d'un catalyseur à base de Nickel pour une température de 700 - 800°C cette réaction dépend d'un équilibre ; le pourcentage molaire d'hydrogène augmente avec la température comme il est indiqué dans le tableau suivant :

T (°C)	% H ₂	% CO
427	31,1	9,7
627	52,5	17,5
900	74,5	24,5
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮

II. 2.2.3 Gaz de conversion à la vapeur (SHIFT-CONVERSION):

La conversion du CO se fait d'après la réaction :



Cette réaction doit être effective à une température aussi basse que possible, les catalyseurs que l'on utilise sont à base de Fer, avec des activateurs ou des stabilisants comme par exemple du chrome.

II. - 2.2.4 Oxydation partielle :

Ce procédé fonctionne avec ou sans catalyseur mais toujours en marche continue .

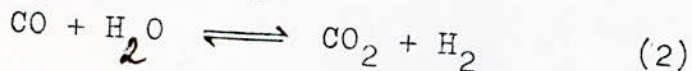
Il consiste à une combustion de l'hydrocarbure avec une quantité d'oxygène plus petite que la quantité Stochiométriquement nécessaire :

Pour le méthane, les réactions sont :

La Combustion :



Régénération de H₂



La réaction (1) dépend d'un équilibre qui est déplacé vers la droite à basse température.

La réaction (2) est exothermique ; quasi-complète elle crée des températures élevées (950 - 1250°C) ce qui désavantage la formation de l'hydrogène avec une teneur élevée.

On évite cela par la conversion catalytique du CO dans le gaz refroidi par injection d'eau en excès.

II. - 2.2.5 Obtention de l'hydrogène par électrolyse :

Ce procédé de fabrication consiste à faire l'électrolyse de l'eau alcalinisée par de la soude ou éventuellement par de carbonate de Sodium ; en utilisant les électrode de Fer ou de Nickel ; l'hydrogène recueilli est très pur (99,5 %) les quelques traces d'oxygène sont enlevés catalytiquement (Platine). Ce procédé de fabrication n'a d'intérêt que dans les régions où l'électricité est bon marché, l'énergie nécessaire pour consommée est très forte , en théorie l'énergie nécessaire pour fabriquer l'hydrogène équivalent à 1 tonne de l'ammoniac est d'environ 5800 KW h en pratique cette consommation approche 10 000 KW h.

II. - 2.3. Purification du mélange de Synthèse :

Pour la Synthèse de l'ammoniac ; on emploie un mélange ; approximativement stoechiométrique d'azote et d'hydrogène. Les gaz riches en H₂ , résultant des différentes industries ou de l'oxydation partielle de combustible contiennent de l'hydrogène (éventuellement de l'azote), du bioxyde de carbone de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène sulfureux, des gaz inertes, ces gaz peuvent en outre contenir des impuretés solides (charbon, oxyde de fer provenant des conduites, poussière de catalyseur) ou liquide (eau, huile etc...). Tous ces composés sont des poisons pour le catalyseur de Synthèse de l'ammoniac ; même s'il existent en faible concentration, la durée de vie de catalyseur dépend essentiellement de la teneur en impureté du mélange de Synthèse, ce qui rend nécessaire la purification du mélange de Synthèse.

a) désulfuration :

Le soufre est un poison de contact pour le catalyseur de Synthèse de l'ammoniac ; il se présente surtout sous forme de H_2S dont l'élimination constitue l'étape principale de la désulfuration ; les composés organiques du soufre sont le plus souvent éliminés dans les étapes de la conversion du CO et le lavage du CO_2 dans l'épuration on utilise des masses à hydroxyde de fer ; ainsi que les procédés humide par lavage à la mono, di, tri-ethanolamine à la potasse caustique et la solution alkazide.

b) Elimination de l'anhydride carbonique :

La concentration de l'anhydride carbonique est variable suivant la nature de ce gaz elle peut atteindre 30 %, il y a intérêt dans ce cas à procéder à l'épuration en deux stade :

- réduction de cette teneur d'abord aux environ de 2 %
- ensuite purification complète jusqu'à l'état de traces (teneur industrielle de l'ordre de 10 P.P.m)

Le second stade est souvent combiné avec l'enlèvement de l'oxyde de carbone.

Les procédés utilisés pour le 1^{er} Stade d'épuration sont basés sur l'emploi de liquide absorbants dont les plus importants sont l'eau, les solutions amoniacales et de carbonates alcalins.

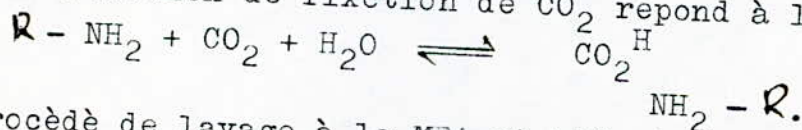
x - Lavage à l'eau :

La solubilité de l'anhydride carbonique dans l'eau s'élève lorsque la pression augmente ; et diminue lorsque la température augmente. Cette méthode à laver le gaz sous pression par de l'eau envoyée à contre-courant dans une tour comportant un garnissage (en général anneau de Raschig)

Pour 21,5 volumes de CO_2 à 25 bars et à 12° on utilise 1 volume d'eau.

xx - Lavage par la monoethanolamine (MEA) :

La réaction de fixation de CO_2 répond à l'équation :



Le procédé de lavage à la MEA et l'équipement de l'installation sont similaires à ceux que l'on utilise pour le lavage à l'eau.

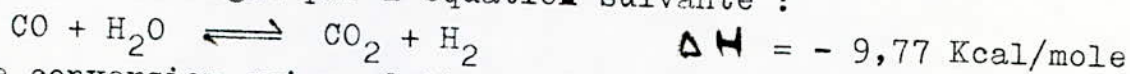
Ce genre d'absorbant à l'avantage par rapport à l'eau de présenter un pouvoir solvant plus grand pour le CO_2 et relativement moins important pour l'hydrogène et l'azote, par contre, le prix de revient de la régénération est élevé et l'absorbant lui-même coûte cher ils existent d'autres procédés de lavage :

- lavage à la solution de carbonate de potassium
- lavage à l'eau ammoniacale
- lavage à la soude.

b) Elimination du CO :

1) Conversion du CO en CO_2 :

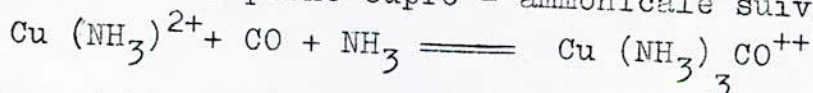
Elle est régie par l'équation suivante :



cette conversion qui produit de l'hydrogène a fait l'objet de nombreuses recherches, sur tout dans le choix du catalyseur, on opère à basse température :

2) Lavage par la liqueur de cuivre ammoniacale :

La liqueur de cuivre ammoniacale en présence d'un excès d'ammoniac a la propriété de réagir à l'oxyde de carbone pour former un sel complexe cupro - ammoniacale suivant la réaction :



Le gaz préalablement comprimé à une pression de l'ordre de 100 à 200 bars, est envoyé dans une tour d'absorption ou il est lavé à contre - courant par le liqueur cuivreux :

3) Lavage à l'azote liquide :

L'élimination du CO s'effectue, dans ce cas par le lavage du gaz à éparer dans une colonne à plateaux qui est arrosée par de l'azote liquide.

L'avantage de ce procédé est essentiellement de permettre l'obtention d'un mélange de Synthèse très pur ; le méthane et l'argon résiduels que peut contenir le gaz sont retenus par de l'azote liquide en même titre de l'oxyde de carbone.

4) Purification fine catalytique :

Elle est utilisée pour transformer en combinaisons inoffensives par réaction avec l'hydrogène les composants nuisibles

du gaz de Synthèse ou de ses constituants :



L'élimination des restes de CO et de CO₂ selon les réactions (2) et (3) est favorisée par l'augmentation de la pression ; c'est pourquoi les installations d'épuration sont en général exploitées à la pression de la Synthèse d'ammoniac on utilise comme catalyseur le nickel (vers 300 - 350°C). Ces procédés ne sont économiques que lorsqu'il s'agit de petits restes de CO, pour des teneur de CO plus importante la consommation d'hydrogène devient importante.

II. - 4 CATALYSEURS ET MECANISME DE LA CATALYSE

II. - 3.1 Catalyseurs :

La nécessité d'accroître la vitesse de la réaction à basse température par l'emploi d'agents promoteurs à fait l'objet de nombreux travaux (LARSON etc...).

Les plus importants catalyseurs sont à base de fer additionné d'oxydes de type différent (promoteurs) :

- amphotères, acides ; Al_2O_3 , TiO , SiO_2 , etc jouent un rôle important dans la structure du catalyseur
- Oxyde alcalins et alcalineux - terreux (K_2O , Na_2O , MgO ...) qui augmentent la surface de contact du catalyseur.

Les catalyseurs employés dans la Synthèse de NH_3 sont sensibles à la présence dans le gaz de Synthèse d'impuretés qui diminuent considérablement le rendement, en particulier le Soufre qui à une action inhibitrice très marquée à la concentration 0,001 %.

On distingue deux grands groupes d'inhibiteurs:

- Les uns qui provoquent une désactivation passagère, toutes les combinaisons contenant l'oxygène : H_2O , CO , CO_2 , etc...
- Les autres qui empoisonnent définitivement les catalyseurs ; comme les dérivés de Soufre qui peuvent venir du gaz brut ou de l'huile de graissage des compresseurs.

Le plus nuisible des inhibiteurs est l'oxyde de carbone qui non seulement empoisonne le catalyseur en formant le fer carbonyle, mais aussi il corrode les parois des appareils, d'où risque de nouvelle investissement.

2) Préparation du catalyseur :

La préparation du catalyseur se fait en deux phases :

- l'obtention de la masse catalytique brute
- l'activation de cette masse par réduction on obtient la masse catalytique brute par oxydation du fer fondu par un courant d'oxygène à partir d'un minerai naturel qui est la magnétite naturelle dénuée du soufre en ajoutant de promoteurs de façon à former un mélange intime.

La deuxième se fait par réduction de l'oxyde de fer en fer et qui doit être protégée par des promoteurs de l'action négative des poisons, de l'augmentation de la température. On utilise comme agent réducteur généralement l'hydrogène ou le gaz de Synthèse ;

pendant la réduction ; il se forme de cristaux de fer (constante de raieau 2,86 Å) ; un dégagement de la vapeur d'eau que l'on l'élimine pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par une augmentation de la V. V. H. du gaz de Synthèse, on pourra éliminer l'eau qui est un poison pour le catalyseur.

3) Mécanisme de la catalyse :

Le mécanisme réactionnel de la Synthèse de l'ammoniac n'a pas été expliqué de façon satisfaisante, en dépit de nombreux efforts.

En effet, aujourd'hui il y a des discussions sur les vous suivantes:

- adsorption de la molécule d'azote par le métal
- Rupture d'une liaison de la triple liaison $N \equiv N$
- Fixation de la molécule d'hydrogène
- Désorption du complexe hydrogène, dimide ou hydrogène.

II. 5. 4 Le phosphate d'ammonium :

Le phosphate d'ammonium de formule $\text{PO}_4 \text{H} (\text{N H}_4)_2$ est obtenu par neutralisation de l'ammoniac par l'acide phosphorique. Il entre dans la composition du super phosphate, des engrais complexe et mixte.

II. 5.5. L'Urée :

L'urée $(\text{NH}_2)_2 \text{CO}$ est préparée d'après le procédé de la B.A.S.F. depuis 1914 au départ de l'ammoniac et de l'anhydride carbonique selon la réaction :



il est utilisé comme engrais.

II. 5 . 6 L'acide nitrique :

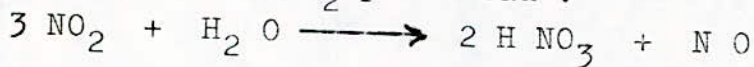
Avant la dernière guerre mondiale ; l'acide nitrique était surtout utilisé pour la fabrication d'explosifs ; trinitrotoluène (T.N.T) nitroglycerine, nitrate de cellulose. Actuellement, la plus grande partie de l'acide nitrique est consommé pour la Synthèse d'engrais agricole.

Les procédés de fabrication industrielle reposent sur les étapes suivantes :

- Oxydation direct de l'ammoniac :



- Absorption de NO_2 par l'eau :



II. 6 CONSIDERATIONS THEORIQUES :

II. 6.1 Thermodynamique de la réaction de Synthèse

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

L'ammoniac est Synthétisé à partir de ces éléments selon la réaction :



L'application de la loi d'action de masse nous donne :

$$K_p = \frac{P_{\text{N H}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \times P_{\text{N}_2}} \quad (1)$$

Ce ne fut que vers la fin de XIX^{ème} siècle que les études de H. LE CHATELIER sur les déplacements d'équilibre montrèrent la nécessité d'employer des pressions élevées pour réaliser la réaction (1), qui est exothermique (21,8 Kcal/mol), qui a lieu avec diminution de volume. Entre 1906-1908 le physicien et chimiste allemand G. E. NERST publia ses recherches sur l'équilibre entre l'azote, l'hydrogène et l'ammoniac à des températures et pressions variées jetant ainsi des bases théoriques solides pour un travail expérimental.

La grande quantité de chaleur dégagée par la réaction sert généralement à rechauffer le gaz de Synthèse qui entre dans le réacteur.

L'application de la loi de HESS pour la réaction



Nous la variation d'enthalpie ΔH_R

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_F - \sum \Delta H_P \quad (2)$$

L'indice F désigne les produits formés et P les réactifs
La variation d'enthalpie standard est :

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_F^0 - \sum \Delta H_P^0 \quad (3)$$

avec

$$\sum \Delta H_{\text{F}}^{\circ} = 2 \Delta H_{\text{NH}_3}^{\circ}$$

$$\sum \Delta H_{\text{P}}^{\circ} = \Delta H_{\text{N}_2}^{\circ} + 3 \Delta H_{\text{H}_2}^{\circ}$$

$$\text{d'où } \Delta H_{\text{R}}^{\circ} = 2 \Delta H_{\text{NH}_3}^{\circ} - \left(\Delta H_{\text{N}_2}^{\circ} + 3 \Delta H_{\text{H}_2}^{\circ} \right) \quad (4)$$

les valeurs de ΔH_i° sont données par la littérature.

Corps	: N H ₃	: N ₂	: H ₂
ΔH° Kcal/mol	: -11,4	: 0	: 0

Pour calculer ΔH_{R} à une température T on applique la loi de KIRSCHOFF.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_{\text{P}} = \sum C_{\text{P}_\text{F}} - \sum C_{\text{P}_\text{P}} \quad (5)$$

L'expression des capacités calorifiques en fonction de la température absolue est de la forme :

$$C_{\text{p}} = a + bT + cT^2 + \dots$$

l'équation (3) devient :

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_{\text{p}} = \Delta a + T \Delta b + T^2 \Delta c$$

pour la réaction (1) on a donc :

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta H)}{dT} = & \left\{ 2 a_{\text{NH}_3} - a_{\text{N}_2} - 3 a_{\text{H}_2} \right\} + T \left\{ 2b_{\text{NH}_3} - b_{\text{N}_2} - 3b_{\text{H}_2} \right\} \\ & + T^2 \left\{ 2c_{\text{NH}_3} - c_{\text{N}_2} - 3c_{\text{H}_2} \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

Les constantes a , b et c , sont données par la littérature

	: 0	: b	: c
NH ₃	: 8,04	: 7 x 10 ⁴	: 51 x 10 ⁷
N ₂	: 6,5	: 0,001	: 0
H ₂	: 6,5	: 0,0009	: 0

l'équation (6) devient après le remplacement des constantes a , b , et c .

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = -4,96 - 11,5 \cdot 10^4 T + 31 \cdot 10^7 T^2 \quad (7)$$

La variation d'enthalpie ΔH pour une température T quelconque s'obtient par intégration de l'équation (7) entre T et T

$$\Delta H_R = \Delta H^\circ - 4,96 \times (T - T_0) - 5,75 \times 10^{-4} (T^2 - T_0^2) + 17 \times 10^{-7} (T^3 - T_0^3) + \dots \quad (8)$$

L'expression ΔH_R n'est valable qu'à la pression atmosphérique.

Il existe des formules empiriques qui permet de calculer ΔH à différentes pressions et températures dont d'une est :

$$\Delta H = (0,54526 + 840,609 T^{-1} + 4,59734 \times 10^{-8} T^{-3}) P - 1,69167 - 5,34683 T - 2,525 \times 10^{-4} T^2 + 1,69167 \times 10^{-6} T^3 - 9157,09 \dots \quad (9)$$

où P est exprimée en atm et T en °K

La possibilité de réalisation d'une telle réaction est régie par la connaissance des grandeurs thermodynamiques et la constaté d'équilibre à pression constanté.

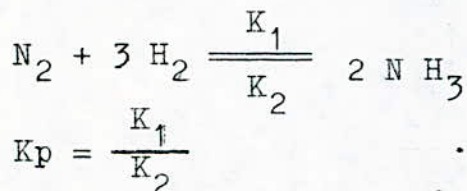
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = - RT \ln K_p \quad (10)$$

ΔG° : variation de l'énergie libre de GIBBS

ΔS° : variation d'entropie standard

K_p : constante d'équilibre

Comme K_p n'est autre que le rapport entre des constante de vitesse de la réaction réversible (Synthèse et dissociation de NH_3)



connaissent K_1 et K_2 correspond au deux réactions, on peut trouver la valeur de K_p et à l'aide de l'équation (10) ; on calcul la valeur de ΔG° .

L'équation de VANT' HOFF permet le calcul de K_p .

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

par intégration on a :

$$\ln \frac{K_p}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right\} \quad (11)$$

Pour obtenir le produit (NH_3), il faut que $K_1 > K_2$, donc $K_p > 0$ et par conséquent $\Delta G^\circ < 0$

Une équation empirique donné par TEMKIN permet de calculer la constante d'équilibre :

$$K = (0,75)^{-1,5} R \cdot 275 \cdot P \cdot K_2 \quad (12)$$

ou σ est la surface spécifique (m^2/g) du catalyseur ; ρ est la masse volumique du catalyseur.

Comme le diagramme (2), la réaction de formation de NH_3 à partir de ses éléments, est possible à basse température ; au fur et à mesure que la température s'élève ; la réaction devient plus difficile à réaliser par contre les possibilités qu'une décomposition se produise augmentent beaucoup. On pourrait donc travailler dans des conditions optimales à des basses températures ; mais la réaction étant activée thermiquement, il faut travailler à une température plus élevée à laquelle la vitesse de réaction serait acceptable ; plus la température est élevée, l'effet de la pression. Se fait moins sentir, ce qui nous pousse à chercher un compromis en travaillant à des pressions et températures modérés.

A partir de l'équation (10) on tire l'expression de K_p :

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (13)$$

ou

$$\ln K_p = \frac{2 S^\circ_{NH_3} - S^\circ_{N_2} - 3S^\circ_{H_2}}{R} - \frac{2H^\circ_{NH_3} - H^\circ_{N_2} - 3H^\circ_{H_2}}{RT}$$

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

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

$$\lg K_p = 2074,8 T^{-1} - 2,4943 \lg T - a T - 0,1836 \times 10^6 T^2 + I \quad (14)$$

ou a et I sont des constantes à P donnée dans le tableau suivant

atm :	10 :	100 :	300 :	600 :	1000 :
$10^3 a$:	0,00 :	0,1256 :	0,1256 :	1,0856 :	2,6853 :
I :	1,993 :	2,113 :	2,206 :	3,059 :	4,473 :

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

La relation entre K_f , (constante d'équilibre en considérant les fugacités) et la température est donnée par l'équation proposée par GILLESPIE et BEATIE

$$\text{Lg } K_f = - 2,691122 \text{ Lg } T - 5,519265 \times 10^{-5} T + 1,848663 \\ 10^{-7} T^2 + 2,001,6 T^{-1} + 2,6899 \quad (15)$$

L'influence de la pression de travail sur la constante d'équilibre est du étant au fait que le mélange ne se comporte pas comme un gaz idéal ; qu'à la forte concentration de volume.

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

$$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{N}_2} f_{\text{H}_2}^3} \quad (16)$$

La fugacite partielle étant liée à la pression partielle pouvant s'exprimer comme le produit de la pression totale et de la fraction molaire X_i du constituant i , la relation (16) s'écrit :

$$K_f = \frac{\gamma_{\text{NH}_3}^2}{\gamma_{\text{N}_2} \times \gamma_{\text{H}_2}^3} \times \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \times X_{\text{H}_2}^3} \cdot P^{\Delta n} \quad (17)$$

On bien en introduisant les constantes d'équilibres K_γ et K_x on a :

$$K_f = K_\gamma \cdot K_x \cdot P^{\Delta n}$$

Pour la réaction de Synthèse de l'ammoniac :



$$X_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}}$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}}$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}}$$

$$K_x = K_\gamma \cdot K_n \left(\frac{P}{n_{\text{NH}_3} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{in}}} \right)^{-2} \quad (18)$$

$$d'o\grave{u} \quad K_n = \frac{n_{NH_3}^2}{n_{N_2} \times n_{H_2}^3} = \frac{K_f}{K_r} \left\{ \frac{P}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2} + n_i} \right\}^2 \quad (19)$$

Pour la réaction de Synthèse de NH_3



$$a \text{ t } = 0 \quad 1 \quad 3 \quad 0$$

$$\text{\AA t quelconque : } 1 - x \quad 3 - 3x \quad 2x$$

Le nombre total de mole et $n = (1-x) + (3-3x) + 2x = 4-2x$
d'o\grave{u} les fractions molaires des constituants :

$$X_{NH_3} = \frac{2x}{4-2x} ; X_{N_2} = \frac{1-x}{4-2x} ; X_{H_2} = \frac{3-3x}{4-2x}$$

Si on pose $\frac{x}{2-x} = Y$; il en r\^esulte :

$$X_{NH_3} = y , X_{N_2} = 0,25 (1-y) , X_{H_2} = 0,75 (1-X_{NH_3})$$

L'\^equation (17) devient

$$K_x = K_y \frac{x^2_{NH_3}}{\left\{ 0,25(1-x_{NH_3}) \right\} \times \left\{ 0,75(1-x_{NH_3}) \right\}^3} P^{\Delta N} \quad (20)$$

Cette r\^elation nous donne une d\^ependance directe entre. La pression, la temp\^erature, et la fraction molaire de NH_3 .

II. 6.2. Cin\^etique de la Synth\^ese de l'ammoniac :

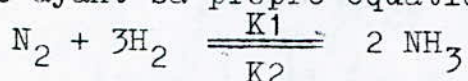
Connaitre les donn\^ees cin\^etiques d'un processus est d'une importance consid\^erable ; car cela permet d'\^elaborer directement des r\^eacteurs, de pr\^evoir l'effet que produira la modification des diff\^erents param\^etre et de choisir le domaine optimum de fonctionnement.

L'\^etude cin\^etique du processus de Synth\^ese de l'ammoniac \^a \^et\^e rendue difficile par l'existence de plusieurs param\^etres dont l'influence est encore tr\^es difficile \^a appr\^ecier ; bien que la r\^eaction soit tr\^es simple d'apparence ; les donn\^ees existantes ne peuvent pas satisfaire convenablement les exigences.

Les difficult\^es rencontr\^ees dans l'\^etude de ce processus r\^esident en premier lieu dans le fait qu'il d\^ecoule en phase h\^et\^erog\^ene, le catalyseur ayant un effet multiple.

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

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



La vitesse de réaction, s'exprime sous la forme d'une différence entre la vitesse de formation et de dissociation de NH_3 ;

$$r = r_1 - r_2.$$

TEMKIN et PYZHEV ont proposé, l'équation suivante :

$$r = K_1 P_{\text{N}_2} \left\{ \frac{P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2} \right\} - K_2 \left\{ \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \right\}^{1-\alpha} \quad \alpha = 0,5$$

Suivant ; l'hypothèse de TEMKIN ; r_1 doit refléter l'effet de l'adsorption physico - chimique que subit la molécule de N_2 à la surface de catalyseur, et r_2 ne dépend pas de la pression partielle des réactifs (réaction d'ordre 0) ; mais elle influence par la désorption de la molécule de NH_3 .

Rendement de l'ammoniac
 en fonction de la pression
 pour une V.V.H = 30.000
 à la température de 500°C
 sur catalyseur de Fer
 (d'après D.A KOUZNETOV)

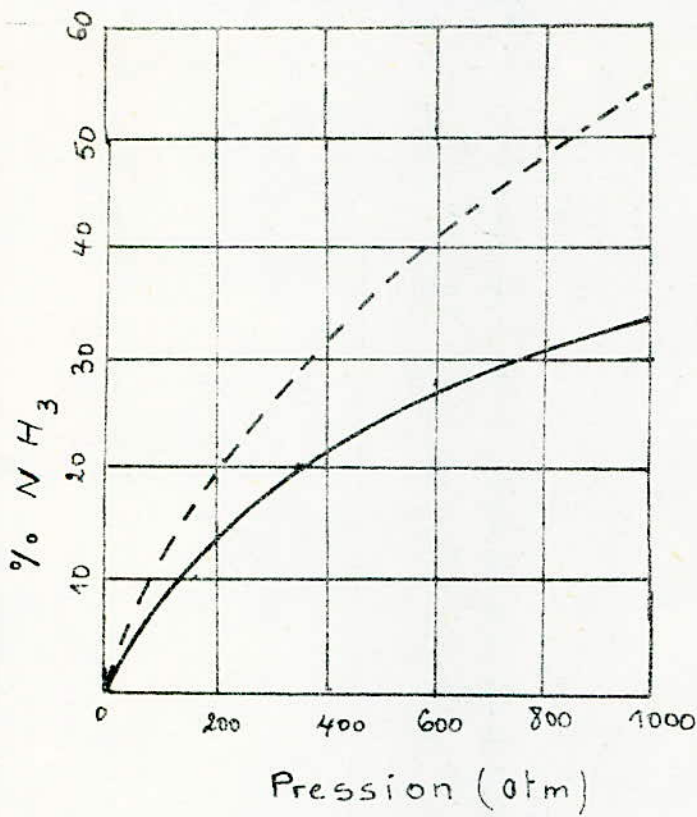
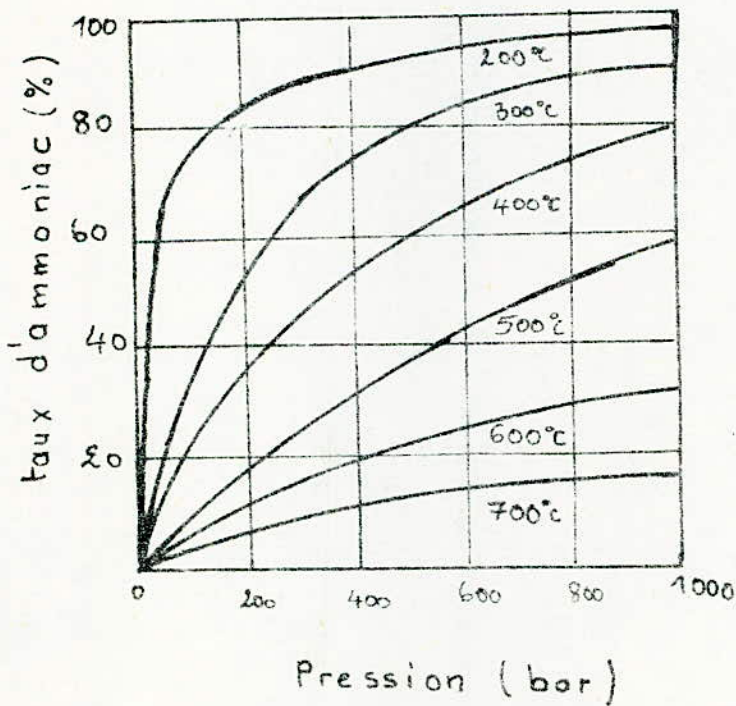


fig - 1



variation du taux de
 NH_3 dans le gaz en équi-
 libre chimique en fonction
 de la pression et de la tem-
 perature.

(d'après E.W GOMING)

fig - 2

III. - PROCÉDES INDUSTRIELS DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

III. - 1 Introduction :

L'Allemand F. HABER fut le premier à réaliser expérimentalement la Synthèse de l'ammoniac ; quelque année plus tard en 1913 la société allemande la "Badische Anilin und Soda Fabrik", pût grâce à la contribution technique de CARL BOSCH produire le premier ammoniac Synthétique à l'échelle industrielle.

Toutefois à la fin de la guerre ; les difficultés techniques pour réaliser une réaction exothermique à la pression de quelques centaines de bars étant encore énormes, malgré cela en l'espace de quelques années. G. FAUSER et L. CASALE en Italie et CLAUDE en France, réussirent par des voies différentes à réaliser la Synthèse de l'ammoniac à l'échelle industrielle.

Les procédés Italiens de Fauser et de Casale sont aujourd'hui répandus dans le monde.

III. - 2 Principaux procédés industriels :

On peut subdiviser les différents procédés, pour la production de l'ammoniac Synthétique suivant les pressions de Synthèse.

Les principaux procédés utilisés actuellement sont les suivants :

- Procédé des basses pressions (100 à 125 atm)
- Procédé à pression moyenne (250 à 300 atm)
HABER - BOSCH , FAUSER - MONTECATINI
- Procédé à haute pression (700 - 1000 atm)
G. Claude - CASALE.

Dans notre étude on s'intéresse au procédé des moyennes pressions, dont le premier en date est celui de HABER - BOSCH monté initialement à l'usine d'OPPAU de la "B.A.S.F"

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

III. 3. Schéma de l'installation:

Généralement une installation de Synthèse de l'ammoniac, comprend un compresseur pour l'introduction du mélange $H_2 - N_2$ qui est consommé dans la réaction , un réacteur contenant un catalyseur et généralement des dispositifs de régulation de la

température, des dispositifs pour séparer l'ammoniac formé des gaz qui n'ont pas réagis (la séparation est généralement obtenue par condensation de l'ammoniac, réalisée par refroidissement plus ou moins poussé, suivant la pression exercée), un organe de circulation pour le recyclage des gaz qui n'ont pas réagi, après la séparation de l'ammoniac.

Un schéma type de l'installation de synthèse avec deux phases de séparation (condensation à l'eau et à l'ammoniac) est donné par la figure.

Il comprend :

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

Une pompe de circulation qui couvre les pertes de pression hydrodynamique produites le long du circuit ainsi que celles due à la formation et à la séparation de l'ammoniac.

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

III. - 3.1. Le Circuit gazeux :

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

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

Le passage unique d'une quantité déterminée de gaz de synthèse à travers l'espace de catalyse ne permet de transformer qu'une fraction de l'hydrogène et de l'azote en ammoniac, il est donc nécessaire de ramener le gaz non transformé après séparation de

L'ammoniac formé dans la tour de synthèse, en d'autres termes d'instituer un recyclage ; ce recyclage est actuellement général pour tous les procédés utilisés.

Le gaz à la sortie du tube de synthèse est sous pression de 300 atm et sa température décroît à 40 - 50°C. Dans ces conditions de pression et de température ; une partie de l'ammoniac se liquéfie, et le passage du mélange liquide - gaz dans un premier séparateur permet de séparer l'ammoniac liquide du gaz ; le mélange gazeux est ensuite admis dans une pompe de circulation pour réajuster sa pression à 300 atm.

Après ce réajustement de la pression du gaz en circulation, il y a croissement de ce dernier avec le gaz de synthèse frais, et l'ensemble passe à travers un filtre avant d'atteindre un réfrigérant où la température est de 0°C et la pression 300 atm, la presque totalité de l'ammoniac est liquéfiée et retenue dans un deuxième séparateur, le gaz riche en azote et hydrogène est ensuite admis dans le tube de synthèse et le cycle reprend de nouveau, la quantité de gaz frais étant très importante (25%), l'alimentation se fait à l'aide de turbo-compresseurs à plusieurs étages. Le gaz frais est introduit avant la deuxième séparation ; ceci pour remplacer d'une part la partie retenue par la première séparation et d'autre part pour que les traces de CO₂, H₂O qui y sont comprises, de même que l'huile provenant du compresseur soient retenues par l'ammoniac liquéfiée dans le réfrigérant basse température, la majeure partie de l'huile est retenue par le filtre, ces poisons sont aussi loin du catalyseur, pour éviter l'échauffement dû à la compression, on assure un refroidissement du compresseur par un système de réfrigération à eau incorporée.

Séparation de l'ammoniac :

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

Pour des calculs plus précis ; il faut tenir compte de la différence entre la pression partielle de NH₃ et la tension de vapeur de NH₃ pure.

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

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

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

Selon les usages de l'ammoniac vaporisée dans les séparateurs va à l'usine de l'acide nitrique et d'engrais ou stockée sous forme liquide.

Influence des gaz inertes :

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

Au cours du processus (Synthèse ; séparation recyclage) la teneur de ces gaz inertes augmente, et ils diminuent d'autant la pression partielle des éléments actifs ainsi le rendement espace - temps des courbes de catalyse ; comme le montre le tableau () ces gaz inertes sont relativement solubles dans l'ammoniac liquide ; quand la teneur du gaz frais en gaz inertes n'est pas trop élevée , il s'établit dans le circuit un niveau de gaz inertes auquel les quantités amenées sont éliminées ; dissoutes dans l'ammoniac liquide. En pratique il y a toujours de petites quantité de gaz qui s'échappent par le manque d'étanchéité de l'appareil, au presse - étoupes au appareils d'analyse si bien que la concentration de gaz inertes est également limitée, si la solubilité dans l'ammoniac liquide et la détente involontaire ne suffisent pas à maintenir le niveau de gaz inerte à une valeur acceptable, on laisse s'échapper un peu de gaz de cycle (Purge) avant l'introduction du gaz frais; Cette purge diminue naturellement le rendement en ammoniac et augmenté la quantité du gaz frais nécessaire du fait de l'élévation de la température et l'abaissement de la pression de l'ammoniac, il se produit une desorption des gaz retenus lors de la séparation

le recyclage de ces gaz désorbés est fonction de la pureté des gaz de synthèse, car plus la teneur en méthane et en argon est élevée, les gaz désorbés sont utilisés comme gaz de chauffage ; de même que le gaz de purge.

Composition moyenne (%) des gaz du circuit de l'installation de synthèse.

Lieu de détermination	NH ₃	H ₂	N ₂	Gaz Inertes
à l'entrée du tube	3,2	70,35	23,45	3
à la sortie du tube	16	60,45	20,15	3,4
Après la 1ère phase de séparation	6,95	67,01	22,34	3,7
à l'entrée du gaz frais	-	74,85	24,95	0,2
Avant la 2ème phase de séparation	5,5	68,625	22,875	3

Tableau

La figure représente un schéma d'installation de synthèse de l'ammoniac sous pression moyenne :

- 1 - Injecteur
 - 2 - Colonne de synthèse
 - 3- Chaudière pour la production de vapeur
 - 4 - Condenseur
 - 5 - Séparateur
 - 6 - Vanne pour "purger"
 - 7 - Compresseur de circulation
 - 8 - Filtre
 - 9 - Colonne de condensation
 - 10 - Evaporateur d'ammoniac
 - 11 - Bac de stockage de l'ammoniac liquide
 - 12 - Compresseur à plusieurs étages pour l'alimentation.
-

III. 4. LE REACTEUR

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

III. 4.1 Conception :

La réalisation des tubes de synthèse a soulevé les plus grosses difficultés techniques. Les tubes modernes sont construits de telle façon qu'ils réalisent un régime thermique à peu près constant, ce qui conduit à un accroissement sensible de la productivité, de la vie du catalyseur et des intervalles entre les séparations. Dans les conditions de la réaction (300 atm, 500°C) l'hydrogène diffuse au travers de l'acier en le décarburant avec formation d'hydrocarbures et en le rendant fragile ; il en résulte au début de la mise en application du procédé de très dangereuses explosions cette difficulté a été vaincue par une construction spéciale des tubes à catalyse. Ce sont d'énormes tubes d'acier hauts de 14 m d'un diamètre extérieur de 1,15 m et d'une épaisseur de 175 mm.

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

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

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

- l'échangeur de chaleur placé à la partie inférieure permettant ainsi le réchauffage du mélange ($3H_2 + N_2$) entrant en réaction au dépens des gaz ayant sur le catalyseur qui se trouve ainsi refroidi.
- la zone de réaction dans laquelle se trouve le catalyseur situé à la partie supérieure du tube.

Les différentes parties constituantes du corps intérieur sont montées de telle sorte que les opérations de montage et de démontage puissent être facilement exécutés.

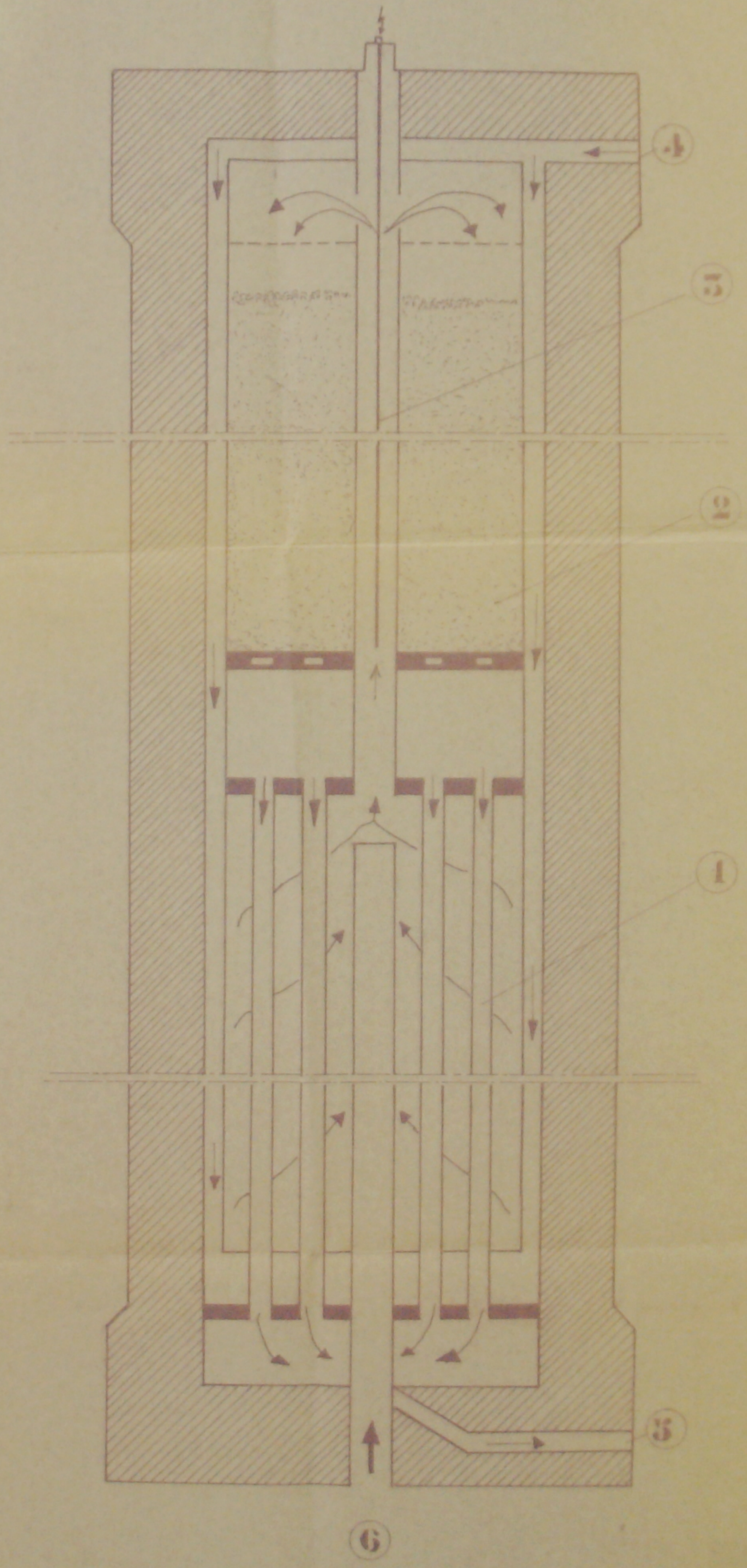
L'échangeur de chaleur intérieur est tubulaire et ne diffère d'habitude. D'un tube à l'autre qu'éventuellement par le mode de fixation des tuyaux dans la plaque de distribution.

REACTEUR A UN SEUL LIT DE CATALYSEUR

- 1 Echangeur de chaleur
- 2 Catalyseur
- 3 Chauffage Electrique

- 4 - Entree des Gaz
- 5 - Sortie des Gaz
- 6 - By-pass de l'échangeur

PC01585
Avant p. 44



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

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

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

a) Tubes à catalyseur disposé en lits :

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

b) Tubes à caisse de catalyse en échangeur de chaleur :

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

- Catalyseur disposé entre les tuyaux :

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

- Catalyseur disposé entre les tuyaux :

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

Les brusques variations de la température du catalyseur et des parois du réacteur sont évitées, l'échange de chaleur est maximal. Les tubes avec circulation en contre - courant différent entre eux par la circulation du gaz dans l'échangeur de chaleur inférieur par le mode d'étanchage des différents compartiments du corps intérieur.

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

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

Dans ces dernières années, on a proposé de nombreuses modifications et variantes de construction qui combinent les caractéristiques des types classiques déjà mentionnés.

De tel réacteur est appelé tube de synthèse à garnissage 'CHIAP - DATZ' un deuxième courant pénètre à la partie supérieure.

III. 4.2. Fonctionnement :

L'une des principales opérations en vue d'augmenter la productivité du réacteur est la préparation du catalyseur.

Pour amorcer la réaction, on élève petit à petit la température par chauffage électrique (résistance, chauffante dans l'axe central du réacteur) et ce dans le but d'avoir une meilleure réduction du catalyseur. Une fois la température de réaction atteinte (indiqué par un accroissement brusque de la quantité d'eau de la réaction du catalyseur) on augmente la vitesse volumique horaire (V.V.H.) et en même temps petit à petit la température l'accroissement de la V.V.H. étant limité par la capacité de chauffage électrique, il est nécessaire que dès les premières couches de catalyseur ont été réduites d'augmenter la pression pour qu'une faible partie du gaz de synthèse soit transformée en ammoniac, pour fournir la chaleur nécessaire à maintenir le processus de synthèse déjà amorcée pour un démarrage plus rapide de la synthèse de l'ammoniac, on peut utiliser des masses-catalytiques combinées dans lesquelles la première couche est formée par un catalyseur plus facile à réduire. Le catalyseur étant très actif au début, on règle la vitesse de volume de telle sorte que l'on opère à une température minimale assurant la stabilité du réacteur, ceci durant les premiers jours de l'opération pour éviter une surchauffe.

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

La stabilisation du catalyseur est effectuée après un refroidissement de ce dernier et de tube par passage du gaz de synthèse

avec une faible quantité d'oxygène (0,2 %) ou de l'air à des pressions de 3 à 5 atm pendant 8 à 10 h, à la fin ou fait passer durant 3 heures un courant d'air et le catalyseur est considéré comme stabilisé quand aucun processus exothermique ne se produit plus.

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

Dans les réacteurs à catalyseur disposée en lits, la présence de l'ammoniac dans le gaz de refroidissement (la teneur optimale dépendant de la température) conduit à des productivités spécifiques plus grandes. Ce fait apparemment en contradiction avec la loi d'action de masse peut s'expliquer par un accroissement de la capacité calorifique du gaz qui contient de l'ammoniac ; donc par une élimination plus rapide de chaleur de réaction les caisses à plusieurs lits permettant une répartition uniforme de la température ; plus le nombre de lits augmente, mais la pratique montre que ces meilleurs résultats sont obtenus avec les caisses à trois lits. Au fur et à mesure que le nombre de lits augmente pour les mêmes dimensions du tube la quantité de catalyseur qui peut y être introduite diminue et par conséquent la productivité baisse.

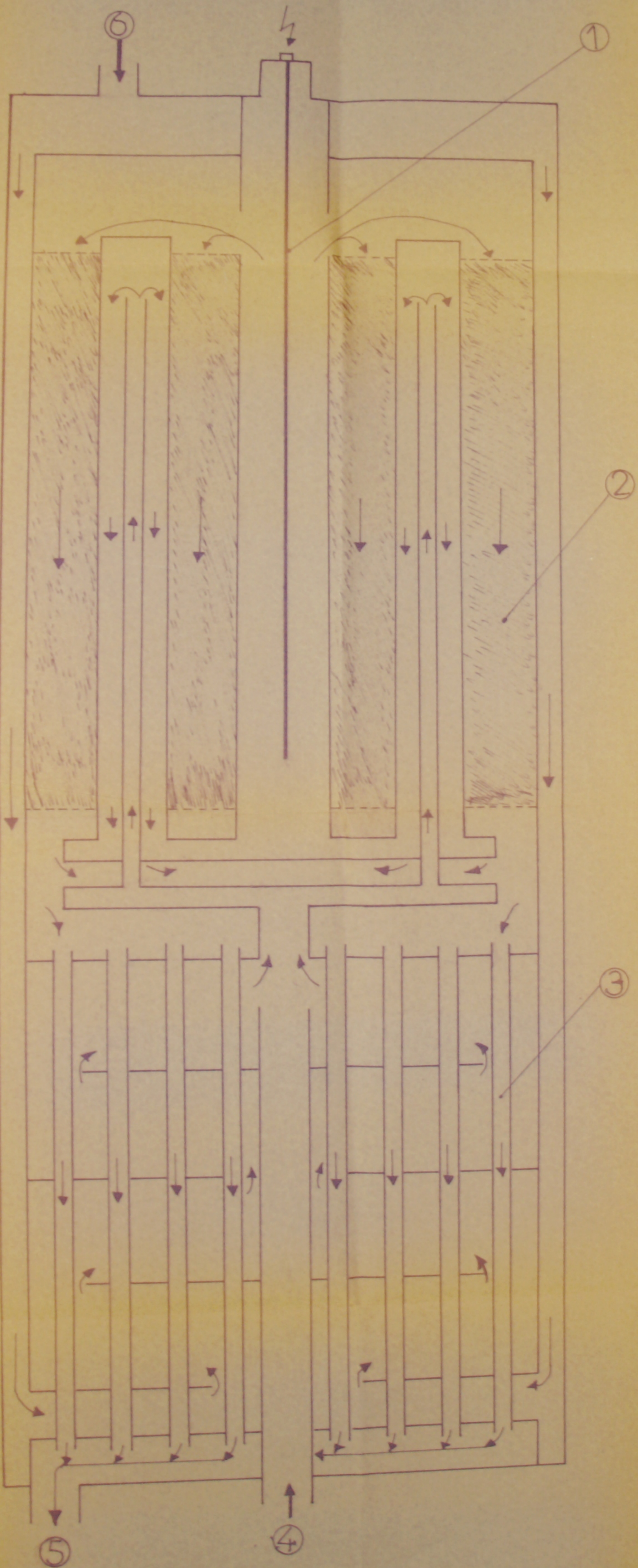
Dans les réacteurs à circulation radiale les pertes de pression dans la zone de réaction sont faibles ce qui permet aussi d'emploi de granules plus petites de catalyseur pour lesquelles la constante de vitesse de réaction s'accroît sans consommation supplémentaire d'énergie.

L'exploitation des réacteurs CHIAPZ-DATZ a montré que par une élimination poussée de la chaleur de réaction on peut augmenter de beaucoup la productivité.

Quand le gaz introduits par le deuxième courant froid représentent 20 % de la quantité totale, la productivité du tube est de 35 % supérieure à celle d'avant modification et pour une valeur de 30 % (deuxième courant) l'accroissement de la productivité atteint 70 % pour la même quantité de gaz de recyclage.

RÉACTEUR à circulation en Equi-Courant

1. Chauffage électrique
2. Catalyseur
3. Échangeur de chaleur
4. By-Pass de l'échangeur
5. Sortie Des GAZ
6. Entrée Des GAZ



PC0595
A/06/3A

III. 4.3. Conclusion :

Deux phénomènes caractéristiques de corrosion jouent un rôle dans la construction des convertisseurs d'ammoniac, l'un est l'attaque de l'hydrogène chaud sous pression sur le carbone contenu dans l'acier ; elle provoque une destruction de la structure et par conséquent diminue la résistance et la solidité du métal. Cet inconvénient peut être pallié par les alliages notamment avec le chrome et le molybdène. Le deuxième aspect de la corrosion est la nitruration qui se présente notamment dans les aciers au chrome et qui rend le matériau cassant.

CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE CERTAINS TYPES DE TUBES DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC. (MATASA Page 19)

Paramètres : type de tube	Pression : (Atm)	Tempéra- : ture (°C)	NH ₃ : % Molaire	Dimension : du tube. ∅, H (mm)	Quantité : de cata- lyseur (en M ³)
HABER- BOSCH type nouve	320-325	530-560	-	∅=1100 H=12800	2,5 en lits
T. V. A	300	500	16	1270x15300 1880x17800	10,26 31,15
Claude	1000 900-1000	600 620-660	- 20 - 22	100x2100 ∅ex=1200 H =7000	- 0,5 en tubes.
CASALE	600	610-630	18	1200x15000	0,3-0,5
N.E.C	250-325	500-530	14	∅ex=1650 H =13500	5
GHIAP DATZ	250-300	520-550	11 - 13	850x14000	1,5 environ

IV - Propriétés physiques de l'ammoniac :

- Poids moléculaire : 17,03g ; NH_3 est associé à l'état liquide.
- Densité : poids du litre normal de NH_3 gaz est de 0,7714g
- Paramètres critiques :
 - $T_c = 132,4^\circ\text{C}$
 - $P_c = 111,5 \text{ atm}$
 - $V_c = 0,235 \text{ g/cm}^3$
- Point d'ébullition : $- 33,35^\circ\text{C}$ (760 torr)
- Point de fusion : $- 77,77^\circ\text{C}$ (42,5 torr)
 - Chaleur de fusion : 1837 cal/mol.deg
 - Chaleur de vaporisation :
 - $L = 32,938 (133 - t)^{\frac{1}{2}} - 0,589 (133 - t)$ (cal/g)
 - Chaleur spécifique : N H_3 liquide
 - $C_p = 0,7498 - 1,36 \cdot 10^{-4}t + 4,0263(1-t)^{\frac{1}{2}}$ (cal/g°C)
 - Chaleur molaire : (de 300 à 2000°K) : NH_3 gaz
 - $C_p = 5,92 + 8,963 \times 10^{-3} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2$
exprimé en (Cal/g °C)
 - Enthalpie de formation à 25°C :
 - $\Delta H^\circ_f (298^\circ \text{K}) = - 11,0 \text{ K cal/mole.}$
 - Energie libre de formation 25° C :
 - $\Delta G^\circ_f (298^\circ \text{K}) = - 3,976 \text{ Kcal/mole}$
 - Entropie normale :
 - $\Delta S^\circ (298^\circ \text{K}) = - 45,94 \text{ Kcal/mol. deg}$
 - Viscosité (liquide à 25° C) : 0.00135 poise
 - Température d'inflammation :
 - (917 - 1000°C), selon composition du mélange
 N H_3 - Air (23 - 57 % vol)
 - Limites d'explosion :
 - Selon l'espace et source d'allumage pour le mélange
 $\text{NH}_3 - \text{O}_2$: (13,5 - 82 % Vol) (1atm, température ambiante);
pour le mélange NH_3 - Air : (15,5 - 28,2 % vol) (1atm,
température ambiante) ; (14,5 - 29,5 % vol) (1atm,t=100°C)
 - Propriétés physiologiques :
 - En mélange à air : dose létale après une demi-heure à une
heure : 1,5 - 2,7g/m³. Supportable sans suites : 0,18g/m³.
limite de toxicite (MAK) : 100 m³/Nm³ air;

Propriétés de l'ammoniac liquide :

(Tab IV 1)

Température (°C)	-33,35	-14	-5	0	+5	+15	+35
Tension de vapeur NH ₃ (atm)	1,00	2,332	3,502	4,238	5,089	7,187	13,32
Chaleur de vaporisation NH ₃ liq (Kcal/kg)	326,8	131,5	305,6	301,5	297,3	288,3	268,3
Chaleur Spécifique (Kcal/Kg)	1,067	1,083	1,093	1,099	1,105	1,118	1,152
Densité NH ₃ Liq	0,681	0,658	0,645	0,638	0,631	0,617	0,587

Solubilité de NH₃ dans l'eau : (Tab IV 2)

Température (°C):	10	20	30	40	50
% (Pds) NH ₃ en Solution aqueuse saturée	40,0	34,2	28,5	23,7	18,5

Solubilité de gaz dans NH₃ : (Tab IV 3)

T(°C)	GAZ : N ₂	H ₂	CH ₄	Ar
0	14,70	18,96	60,0	25,00
25	33,95	32,92	103,00	43,10

Tension de Vapeur de NH₃ liquide : (Tab IV 4)

T (°C):	-33,35	-10	0	10	20	30	40	50
T _v (atm)	1,00	2,966	4,379	6,271	8,741	11,895	15,85	20,72

V - BILANS MATERIEL ET THERMIQUE DE L'INSTALLATION

Données de base :

- Production annuelle de 120 000 t/an d'ammoniac soit $(12 \cdot 10^7 \text{ Kg/an})$
- pression de travail : $P = 300 \text{ atm.}$
- Température de travail : $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$
- Vitesse volumique horaire : $V.V.H = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$
- Volume du catalyseur : $V_2 = 4,8 \text{ m}^3$
- Concentration désirée d'ammoniac à la sortie du réacteur quand le catalyseur est frais : $x'_1 = 18 \%$
- Concentration désirée d'ammoniac à la sortie du réacteur quand le catalyseur est épuisé : $x_1 = 12 \%$
- Concentration des gaz frais inertes (CH_4, Ar) = $0,2 \%$
- Concentration des gaz inertes admis en circulation = 3%
- Le nombre de jours d'exploitation $J = 350 \text{ j/an.}$

A) BILAN MATERIEL

I Calcul littéral :

I.1 Bilan général.

I.1.1. Détermination du débit volumique à l'entrée du réacteur.

Soit Q_1 le débit volumique du gaz qui entre dans le bloc de synthèse et soit W la vitesse volumique horaire (V.V.H.) qui est définie comme étant le rapport du volume du catalyseur V_2 exprimé en m^3 et par unité de temps.

$$W = \frac{Q_1}{V_2} \cdot \text{d'où } Q_1 = V_2 \cdot W \quad (1)$$

I.1.2. Détermination de la composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur :

Connaissant la pression totale P du mélange gazeux exprimé en (KN/m^2) et sa température T exprimée en $(^\circ\text{K})$, l'équation empirique de LARSON et BLACK nous donne la concentration du mélange gazeux en ammoniac X_1 :

$$\text{Log } X_1 = 4,1858 + \frac{59,8788}{P_1 / 2} - \frac{1099,544}{T} \quad (2)$$

$$Q^{\text{ent}} = \frac{X_1}{100} \cdot Q_1$$

Si on désigne par X_2 , X_3 respectivement la concentration en gaz inertes et en gaz de synthèse ($N_2 + 3H_2$) dans le mélange gazeux ou à : $X_1 + X_2 + X_3 = 100$

d'où la concentration en gaz de Synthèse

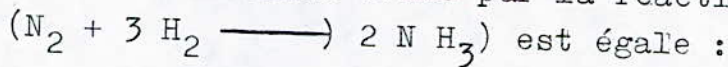
$$X_3 = 100 - (X_1 + X_2) \quad (4)$$

I.1.3. Calcul du débit volumique du gaz sortant du réacteur (catalyseur frais):

A la sortie du réacteur, on désire avoir 18 % D'ammoniac. Désignons par Q_2 le débit volumique du mélange gazeux à la sortie du réacteur ; la quantité de gaz sortie est égale à :

$$Q^{\text{sor}} = 0,18 Q_2 \quad (5)$$

la quantité d'ammoniac formé par la réaction



$$Q_{NH_3} = Q_{\text{sortie}} - Q_{\text{entrée}} = 0,18 Q_2 - \frac{X_1}{100} Q_1 \quad (6)$$

En se basant sur le fait que :

ce qui entre + ce qui se crée = ce qui sort + ce qui

d'où $Q_1 = Q_2 + Q_{NH_3}$ s'accumule

$$\Rightarrow Q_2 = Q_1 - Q_{NH_3} = Q_1 - \left(0,18 - \frac{X_1}{100} Q_1 \right)$$

$$\text{d'où } Q_2 = Q_1 \frac{100 + X_1}{118} \quad (7)$$

I.1.4. Détermination de Q_1^{sortie} $Q_1^{\text{NH}_3}$ et Q_2^{1} (Catalyseur é-

puisé)
de la même façon du cas précédent et en se basant sur le fait que le pourcentage d'ammoniac à la sortie du convertisseur est 12 % on obtient :

$$Q' = 0,12 Q_2' \quad (8)$$

et par la même façon on trouve :

$$Q'_{NH_3} = 0,12 Q_2' - 0,01 X_1 Q_1 \quad (9)$$

$$Q_2^{\text{1}} = Q_1 \frac{100 + X_1}{112} \quad (10)$$

I.1.5. Calcul de la composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur :

⊕ Cas du catalyseur frais :

A la sortie, le mélange est composé de 18 % D'ammoniac et X'_2 de gaz inertes, et enfin de X'_3 gaz de synthèse, on a :

$$X'_2 Q_2 = X_2 Q_1 \Rightarrow X'_2 = X_2 \frac{Q_1}{Q_2}$$

en combinant cette relation avec la relation (5) on obtient :

$$X'_2 = X_2 \frac{118}{100+X_1} \quad (11)$$

d'autre part : $X'_2 + X'_3 + 18 = 100$

$$\text{d'où } X'_3 = 84 - X_2 \frac{118}{100+X_1} \quad (12)$$

⊕ Cas du catalyseur épuisé :

de la même façon on obtient :

$$X'_2 = X_2 \frac{192}{100+X_1} \quad (13)$$

$$\text{et } X'_3 = 88 - X_2 \frac{192}{100+X_1} \quad (14)$$

I.1.6. la productivité du réacteur :

Le débit volumique maximum d'ammoniac formé dans le tube de synthèse par la réaction : $(N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3)$ dans le cas où le catalyseur est frais est :

$$Q_{NH_3}^{\max} = (0,16 Q_2 - \frac{X_1}{100} Q_1) \quad (15)$$

le débit massique $G_{NH_3}^{\max}$ est égale

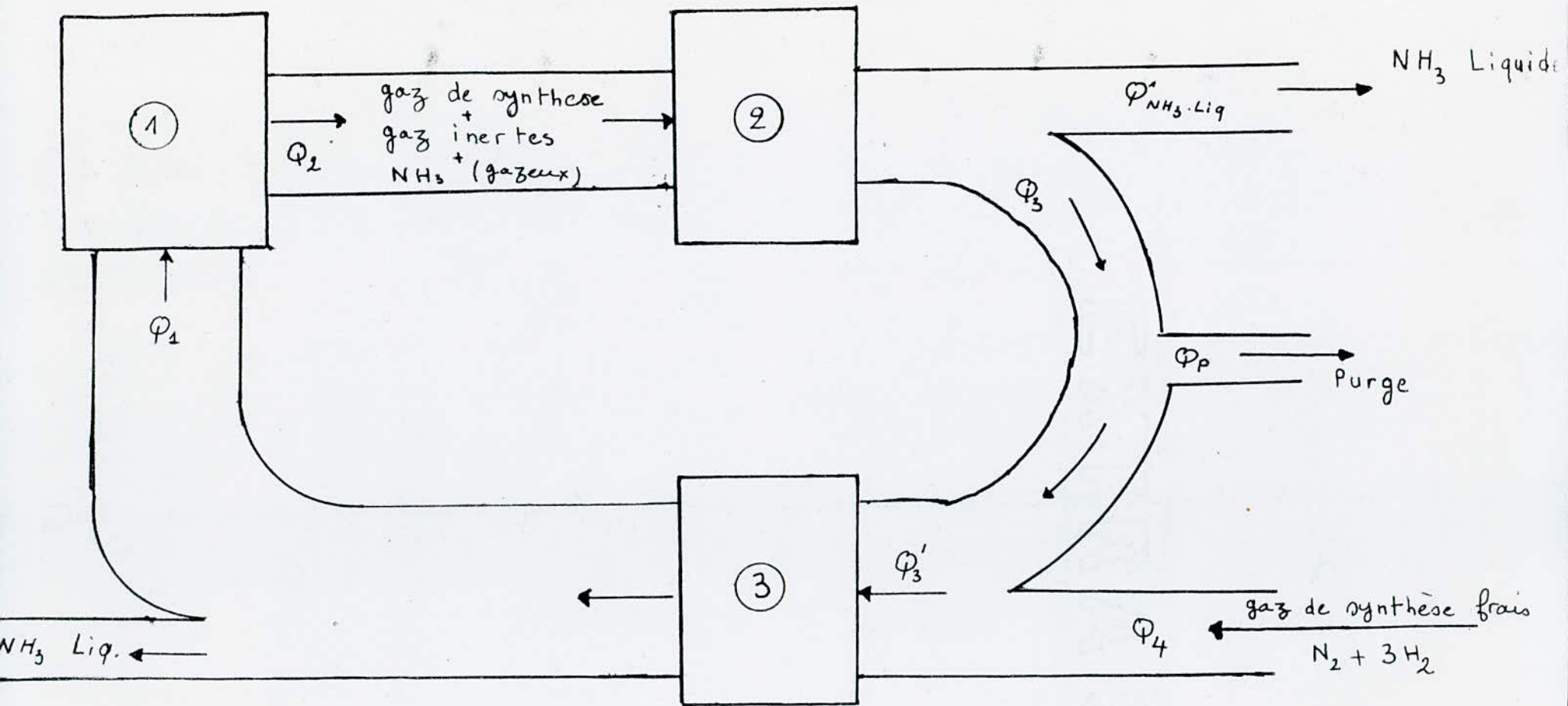
$$G_{NH_3}^{\max} = 0,77 Q_{NH_3}^{\max} \quad (16)$$

la productivité est liée à l'état du catalyseur, elle est maximale quand le catalyseur est frais, et minimale quand le catalyseur est épuisé, dans ce dernier cas le débit massique minimum est :

$$G_{NH_3}^{\min} = 0,77 Q_{NH_3}^1 \quad (\text{Kg/h}) \quad (17)$$

la productivité moyenne du réacteur est définie par :

$$\bar{G}_{NH_3} = \frac{G_{NH_3}^{\max} + G_{NH_3}^{\min}}{2} = 0,385 (Q_{NH_3} + Q_{NH_3}^1) \quad (18)$$



Schema de Bilan materiel pour la synthese de l'ammoniac

- ① reacteur
- ② premiere separation
- ③ deuxieme separation

I. 2. Bilan de la première séparation :

On veut calculer dans ce cas, la quantité d'ammoniac liquéfiée y compris les gaz dissout (gaz de synthèse + inertes).

I.2.1. Recette :

A la sortie du réacteur, la quantité du mélange gazeux est Q_2 , avec une concentration de 18 % en NH_3 , X_2' en gaz inertes et X_3' en gaz de synthèse.

I.2.2. Dépense :

Si on désigne par Q_3 , $Q_{NH_3}^1$; Q_{in}^1 et Q_{GS}^1 respectivement ; le débit volumique du mélange gazeux qui soit du 1ère séparateur, le débit de l'ammoniac pure, le débit des gaz inertes et de synthèse dissout dans l'ammoniac liquéfiée, le bilan matériel s'écrit :

$$Q_2 = Q_3 + Q_{NH_3}^1 + Q_{in}^1 + Q_{GS}^1$$

$$\text{d'où } Q_3 = Q_2 - (Q_{NH_3}^1 + Q_{in}^1 + Q_{GS}^1) \quad (19)$$

I.2.3. Calcul des quantités des gaz dissouts dans l'ammoniac liquéfiée :

Le tableau nous donne les solubilités exprimé en Nm^3/kg des gaz inertes et du gaz de synthèse dans NH_3 liquide à $P = 300 \text{ atm}$ et $t = 25^\circ C$.

On sait que le gaz de synthèse contient (25% N_2 , 75% H_2), d'où la solubilité des gaz de synthèse dans NH_3 liquide

$$S_{GS} = (0,25 \times 33,95 + 0,75 \times 33,92) 10^{-3} = 33,18 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3/kg$$

et les gaz inertes (CH_4 , Ar) : 0,2% CH_4 et 0,8% ar

$$S_{in} = (0,8 \times 103 + 0,2 \times 43,10) 10^{-3} = 91,02 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3/kg$$

à la sortie du réacteur ; les quantités Q_{in}^1 de gaz inertes et Q_{GS}^1 de gaz de synthèse dissoutes dans la quantités d'ammoniac liquide sont proportionnelle à leurs pression partielles dans

le mélange gazeux sortant du réacteur

$P_i = X_i P$; P_i = pression partielle du constituant i dans le mélange gazeux

P : pression totale du mélange gazeux

$$\text{d'où : } P_{in} = 0,01 X_2' P \text{ et } P_{GS} = 0,01 X_3' P$$

et par conséquent on obtient la quantité du gaz inerte exprimé en Nm^3/h .

$$Q_{in}^1 = S_{in} \times 0,01 X_2' G_{NH_3}^1 \quad \text{ou bien}$$

$$Q_{in}^1 = 70,08 \cdot 10^{-5} X_2' Q_{NH_3}^1 \quad (20)$$

et de la même façon on obtient la quantité du gaz de synthèse du gaz inerte exprimé en $N, m^3/h$.

$$Q_{in}^1 = S_{in} \times 0,01 \times X_2' \cdot G_{NH_3}^1 \quad \text{ou bien}$$

$$Q_{in}^1 = 70,08 \cdot 10^{-5} \times X_2' \cdot Q_{NH_3}^1 \quad (20)$$

et de la même façon on obtient la quantité du gaz de synthèse exprimé en Nm^3/h .

$$Q_{GS}^1 = 25,55 \cdot 10^{-5} \times X_3' \times Q_{NH_3}^1 \quad (21)$$

donc la quantité totale de gaz dissoute dans l'ammoniac liquéfiée est :

$$Q_{in}^1 + Q_{GS}^1 = 10^{-5} \cdot Q_{NH_3}^1 (70,08 X_2' + 25,5 X_3')$$

pour la commodité des calcul on pose :

$$b = 70,08 X_2' + 25,5 X_3' \quad \text{on a :}$$

$$Q_{in}^1 + Q_{GS}^1 = 10^{-5} \cdot Q_{NH_3}^1 \cdot b \quad (22)$$

I.2.4. Bilan de l'ammoniac :

La concentration (z_1) du mélange gazeux en ammoniac à la sortie du première séparateur est donnée par la formule de LARSON et BLACK :

$$\log z_1 = 4,1858 + \frac{59,8788}{P^{1/2}} - \frac{1099,544}{T}$$

DANS le cas ou le catalyseur est frais le bilan matériel pour l'ammoniac s'écrit

$$0,18 Q_2 = Q_{NH_3}^1 + 0,01 z_1 Q_3$$

$$d'où \quad Q_3 = \frac{0,18 Q_2 - Q_{NH_3}^1}{0,01 z_1} \quad (23)$$

par identification des deux relations (22) et (23) on obtient la quantité de l'ammoniac après 1ère séparation

$$Q_{NH_3}^1 = \frac{1 - 18/z_1}{\psi} Q_2 \quad (24)$$

$$\text{ou } G_{NH_3}^1 = 0,77 \frac{(1-18/z_1)}{\psi} Q_2 \quad (25)$$

$$\text{avec } \psi^1 = 1 + 10^{-5} b - 100/z_1$$

la quantité de gaz sortant du premier séparateur est :

$$Q_3 = Q_2 - Q_{NH_3}^1 (1 + 10^{-5} b)$$

I. 3. Bilan de la deuxième séparation :

On désire calculer dans cette étape, le bilan de la purge, les volumes retenues dans le deuxième séparateur et les volumes du mélange gazeux à la sortie.

I.3.1. Bilan de la purge :

Désignons par Q_3 , Q_p et Q'_3 respectivement par le débit du gaz qui sort du 1ère séparateur ; le débit du gaz retiré par la purge et le débit volumique après la purge ; un simple bilan matériel nous donne : $Q'_3 = Q_3 - Q_p$ (Nm^3/h) (26)

I.3.2. Recette :

A l'entrée du deuxième séparateur, la quantité du mélange gazeux est Q'_3 avec une concentration Z'_1 (%) en ammoniac et Z'_2 (%) de gaz inertes et Z'_3 (%) de gaz de synthèse.

I.3.3. Dépense :

Désignons par $Q_{\text{NH}_3}^2$, Q_{in}^2 et Q_{GS}^2 respectivement de débit volumique de l'ammoniac pure, débits volumique des gaz inerte et de gaz de synthèse dissouts dans l'ammoniac liquéfiée;

Et désignons par Q_4 le débit volumique de l'installation en gaz de synthèse, le bilan matériel de la deuxième condensation s'écrit sous la forme suivante :

$$Q'_3 = (Q_1 - Q_4) + Q_{\text{NH}_3}^{(2)} + Q_{\text{in}}^{(2)} + Q_{\text{GS}}^{(2)} \quad (24)$$

en utilisant l'aquation (26) on obtient la rélation suivant :

$$Q_1 - Q_3 = Q_4 - \left\{ Q_{\text{NH}_3}^{(2)} + Q_{\text{in}}^{(2)} + Q_{\text{GS}}^{(2)} + Q_p \right\} \quad (28)$$

I.3.4. Calcul des quantités des gaz dissouts dans l'ammoniac liquide :

Le tableau (IV3) donne la solubilité de ces gaz à $P = 300 \text{ atm}$ et $t = 0^\circ\text{C}$, la solubilité exprimé en Nm^3/Kg est : pour le gaz de synthèse :

$$S_{\text{G.S}} = 17,895 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{Kg}.$$

et les gaz inertes :

$$S_{\text{in}} = 53,0 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{Kg}.$$

en passant par le deuxième séparateur, une certaine quantité $G_{NH_3}^{(2)}$ d'ammoniac se liquéfie.

Désignons par Z_2' et Z_3' les compositions respectives de gaz inertes et de gaz de synthèse à l'entrée du 2^{ème} séparateur. d'où les quantités exprimées en Nm^3/h de gaz inertes et de gaz de synthèse :

$$Q_{in}^{(2)} = 40,81 \cdot 10^{-5} Z_2' \quad Q_{NH_3}^{(2)} \quad (29)$$

$$\text{et } Q_{GS}^{(2)} = 13,78 \cdot 10^{-5} Z_3' \quad Q_{NH_3}^{(2)} \quad (30)$$

la quantité totale est :

$$Q_{in}^{(2)} + Q_{GS}^{(2)} = 10^{-5} Q_{NH_3}^{(2)} \left\{ 40,81 Z_2' + 13,78 Z_3' \right\}$$

pour la commodité du calcul on pose :

$$\alpha_1 = 10^{-5} (40,81 Z_2' + 13,78 Z_3')$$

la relation précédente devient

$$Q_{in}^{(2)} + Q_{GS}^{(2)} = \alpha_1 Q_{NH_3}^{(2)} \quad (31)$$

I.3.5. Bilan de l'ammoniac :

- La quantité d'ammoniac dans le mélange gazeux sortant du 2^{ème} séparateur est égale à $X_1 Q_1$
- La quantité d'ammoniac liquéfiée dans le deuxième séparateur est $Q_{NH_3}^{(2)}$
- La quantité d'ammoniac éliminée par la purge est $Z_1 Q_p$.

Le bilan matériel relatif à l'ammoniac s'écrit :

$$Q_{NH_3}' = Z_1 Q_p + \alpha_1 Q_1 + Q_{NH_3}^{(2)} \quad (32)$$

$$\text{d'où } Q_p = \frac{Q_{NH_3}' - \alpha_1 Q_1 - Q_{NH_3}^{(2)}}{Z_1} \quad (33)$$

La combinaison des équations (28), (31) et (33) nous donne la relation :

$$Q_4 + X_2 Q_{NH_3}^{(2)} = Q_1 \left(1 - X_1/Z_1 \right) - Q_3 + \frac{Q_{NH_3}^{(2)}}{Z_1}$$

c'est l'équation (34).

I.3.6. Bilan des gaz inertes :

D'après les hypothèses de basse ; la teneur du gaz frais en gaz inertes est 0,2 %.

Le bilan matériel relatif aux gaz inertes s'écrit :

$$2 \cdot 10^{-3} Q_4 + Q'_{in} = Q_{in}^{(2)} + Z_2 Q_p + X_2 Q_1$$

et en remplaçant $Q_{in}^{(2)}$ par son expression donnée par l'équation (29) dans cette expression ; on obtient la quantité de gaz retiré par la purge

$$Q_p = (0,2 Q_4 + 100 Q'_{in} - 40,81 \cdot 10^{-3} Z'_2 \cdot Q_{NH_3}^{(2)} - 3Q_1) / Z_1 \quad (35)$$

I.3.7. Calcul des quantités des gaz frais et de l'ammoniac liquide obtenue par la deuxième condensation :

En identifiant les expressions (33) et (35) on obtient l'expression du débit volumique de l'installation en gaz de synthèse :

$$Q_4 (1 + \alpha_2 \epsilon_2) = Q_1 \left(1 - \frac{X_1}{Z_1} - \alpha_2 \epsilon_1 \right) + Q'_{NH_3} \left(\alpha_2 \epsilon_4 + \frac{100}{Z_2} \right) - \alpha_2 \epsilon_3 Q'_{in} - Q_3 \quad (36)$$

avec :

$$\alpha_1 = \frac{X_1/Z_1 - 3/Z_2}{\delta}, \quad \alpha_2 = \frac{0,2/Z_2}{\delta}, \quad \alpha_3 = \frac{100/Z_2}{\delta}$$

$$\alpha_4 = \frac{100/Z_1}{\delta}, \quad \text{et } \delta = (40,81 \cdot 10^{-3} \times \frac{Z'_2}{Z_2}) - \frac{100}{Z_1}$$

P A R T I E - A

II APPLICATION NUMERIQUE

II. 1. Bilan général :

II.1.1. Détermination du débit volumique du gaz à l'entrée du réacteur :

$$(1) \quad Q_1 = V_c \cdot W = 4,3 \times 30\,000 = 144.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

II.1.2. calcul de la composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur :

$$P = 300 \text{ atm} = 3,0 \cdot 10^4 \text{ KN/m}^2 \text{ et } T = 298^\circ \text{ K.}$$

l'application de l'équation (2) nous donne $\lg X_1 = 0,841$ d'où

$$X_1 = 6,9 \%$$

La quantité d'ammoniac à l'entrée du réacteur d'après (3)

$$Q^{\text{ent}} = 9936 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

La concentration en gaz inerte admis en circulation est 3% d'où la concentration en gaz de synthèse est d'après (4) :

$$X_3 = 100 - (6,9 + 3) = 90,1 \%$$

$$\% G_S = 90,1 \%. \text{ Soit } (67,57 \% \text{ en } H_2 \text{ et } 22,52 \% \text{ en } N_2)$$

II.1.3. Calcul du débit volumique du gaz sortant du réacteur :

- Catalyseur frais :

. Le débit du gaz sortant du réacteur est :

$$Q_2 = 13\,045,4 \text{ Nm}^3/\text{h} .$$

La quantité d'ammoniac synthétisée dans le réacteur est d'après l'équation (6)

$$Q_{NH_3} = 13\,545 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

- Catalyseur épuisé :

Le débit du gaz sortant du réacteur est :

$$Q'_2 = 137\,442 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

et la quantité d'ammoniac ainsi formé est d'après l'équation(9)

$$Q'_{NH_3} = 6557,04 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

II.1.4. Calcul de la composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur :

- Catalyseur frais :

La composition des gaz inertes est d'après (11) :

$$X'_2 = 3,31 \%$$

et celle du gaz de synthèse est d'après (12)

$$X_3' = 78,68 \%$$

A la sortie du réacteur le mélange gazeux est composé de 18,01 % d'ammoniac, 3,31 % des gaz inertes et 78,68 % de gaz de synthèse.

- Catalyseur épuisé :

$$X_2' = 3,15 \% \text{ de gaz inertes}$$

$$X_3' = 84,85 \% \text{ de gaz de synthèse}$$

A la sortie du réacteur, le mélange gazeux contient 12 % d'ammoniac ; 84,85 % de gaz de synthèse et 3,15 % de gaz inertes.

II.1.5. La productivité du réacteur :

La quantité d'ammoniac formé est :

$$Q_{\text{NH}_3}^{\text{Max}} = 13545,72 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (catalyseur frais)}$$

$$Q_{\text{NH}_3}^{\text{Min}} = 6557,04 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (catalyseur épuisé).}$$

ou en débit massique :

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{Max}} = 10430 \text{ Kg/h}$$

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{Min}} = 5048 \text{ Kg/h.}$$

La productivité moyenne de réacteur est :

$$\bar{G}_{\text{NH}_3} = 7739 \text{ Kg/h} \text{ où } \bar{Q}_{\text{NH}_3} = 10051 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

- T A B L E A U R E C A P I T U L A T I F -

Entrée du réacteur	
débit volumique $Q_1 = 144\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$	
Composition :	Ammoniac : $X_1 = 6,9\ \%$
	Gaz inerte : $X_2 = 3\ \%$
	Gaz de synthèse ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) $X_3 = 90,1\ \%$

Sortie du réacteur		
	Catalyseur frais	Catalyseur épuisé
Débit Vol. :	$Q_2 = 130454\ \text{Nm}^3/\text{h}$	$Q'_2 = 137442\ \text{Nm}^3/\text{h}$
Débit Vol. de NH_3 :	$Q_{\text{NH}_3} = 13545\ \text{Nm}^3/\text{h}$	$Q'_{\text{NH}_3} = 6557,04\ \text{Nm}^3/\text{h}$
Composition :	$\text{NH}_3 : X'_1 = 18\ \%$	$\text{NH}_3 : X'_1 = 12\ \%$
	$\text{G.I.} : X'_2 = 3,31\ \%$	$\text{G.I.} : X'_2 = 3,15\ \%$
	$\text{G.S.} : X'_3 = 78,68\ \%$	$\text{G.S.} : X'_3 = 84,85\ \%$

CONCLUSION :

Le mélange gazeux qui sort du réacteur avec un débit volumique Q_2 , passe dans un premier séparateur où une quantité $Q_{\text{NH}_3}^1$ de l'ammoniac se liquéfie en entraînant avec elle des quantités Q_{in}^1 et Q_{GS}^1 respectivement de gaz inertes et de gaz de synthèse et un mélange gazeux Q_3 .

Le mélange gazeux passe par la "Purge" (pour diminuer la quantité des inertes dans ce mélange), il en sort une quantité Q_3^i après soutirage d'une quantité Q_p , on vérifie que

$$Q_3 = Q_3^i + Q_p.$$

Le mélange gazeux qui sort de la "Purge" additionné avec du gaz frais entre dans un deuxième séparateur, où une certaine quantité d'ammoniac est liquéfiée et il sort un débit volumique (Q_1) du mélange gazeux qui entre dans le convertisseur.

II.2. BILAN DE LA PREMIERE SEPARATION

II.2.1. Recette :

Le débit volumique du gaz qui sort du tube de synthèse est $Q_2 = 130454 \text{ Nm}^3/\text{h}$, avec 18 % de NH_3 , 3,31 % de gaz inertes et 78,68 % de gaz de synthèse.

II.2.2. Dépense :

a) Bilan de l'ammoniac :

La composition (Z_1) de l'ammoniac qui sort du premier séparateur, est donnée par l'équation de "LARSON et BLACK"

$$P = 300 \text{ atm} = 3 \cdot 10^4 \text{ KN/m}^2 \text{ et } T = 313^\circ\text{K}$$

$$\text{Log } Z_1 = 1,0186 \text{ d'où } Z_1 = 10,44 \%$$

Le calcul des constantes b et ψ donne

$$b = 2238,73 \text{ et } \psi = -8,556$$

d'où la quantité d'ammoniac après première séparation :

$$Q_{\text{NH}_3}^1 = 11041 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ où } G_{\text{NH}_3}^1 = 8501 \text{ Kg/h}$$

et la quantité du gaz sortant du premier séparateur :

$$Q_3 = 119165,82 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$

Les quantités de gaz inertes (Q_{in}^1) et de gaz de synthèse (Q_{GS}^1) dissoutes dans l'ammoniac liquide sont données par les équations (20) et (21) :

$$Q_{\text{in}}^1 = 25,61 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$

$$Q_{\text{GS}}^1 = 221,95 \text{ Nm}^3/\text{h}.$$

II.2.3. calcul des quantités et des compositions du gaz à la sortie du premier séparateur :

Le débit du mélange gazeux à la sortie du premier séparateur est $Q_3 = 119165 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

La quantité des gaz inertes est :

$$Q_{\text{in}}^1 = 0,01 X_2' Q_2 - Q_{\text{in}}^1 = 4292 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$\text{avec une concentration } Z_2 = \frac{Q_{\text{in}}^1}{Q_3} \times 100 = 3,6 \%$$

La quantité de gaz de synthèse est :

$$Q_{\text{GS}}^1 = 0,01 X_3' Q_2 - Q_{\text{GS}}^1 = 102419 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$\text{avec une concentration } Z_3 = \frac{Q_{\text{GS}}^1}{Q_3} \times 100 = 85,94 \%$$

et la quantité de l'ammoniac est :

$$Q'_{\text{NH}_3} = Q_3 - (Q'_{\text{in}} + Q'_{\text{GS}}) = 12454 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

avec une concentration : $Z_1 = \frac{Q'_{\text{NH}_3}}{Q_3} \times 100 = 10,44 \%$

C'est la même valeur trouvée par la formule empirique de "LAKSON et BLACK" ce qui justifie la validité de notre méthode de calcul.

Conclusion :

D'après les résultats rassemblés dans les deux tableaux, on constate que la composition des gaz inertes dans le mélange gazeux augmente de 3 % à l'entrée du réacteur à 3,31 % à sa sortie et enfin à 3,6 % à la sortie du premier séparateur, d'où la nécessité de "purger" juste à la sortie du premier séparateur, si non on aura une diminution de la pression partielle des éléments actifs ainsi que le rendement espace - temps des courbes de catalyse.

Tableau récapitulatif des résultats du bilan de la
première condensation

Recette		:	Dépense	
Q_v (Nm ³ /h)	X_i (%)	:	Q_v (Nm ³ /h)	Z_i (%)
NH ₃ gazeux $Q_{NH_3} = 23481$	18	:	NH ₃ gazeux $Q'_{NH_3} = 12454$	10,44
Gaz inerte $Q_{in} = 4318$	3,31	:	Gaz inerte $Q_{in} = 4292$	3,6
Gaz de synthèse $Q_{GS} = 102641$	78,68	:	Gaz de synthèse $Q'_{GS} = 102419$	85,94
		:	NH ₃ liquéfiée $Q^1_{NH_3} = 11041$	97,81
		:	G. I dissouts $Q^1_{in} = 25,61$	0,22
		:	G. S dissout $Q^1_{GS} = 221,95$	1,96
130454	100	:	130454	

II. 3. Bilan de la deuxième séparation :

II.3.1. Calcul du débit Q_4 :

On calcul Q_4 à l'aide de la relation (36) :

$$Q_4 (1 + \alpha_2 \epsilon_2) = Q_1 \left(1 - \frac{X_1}{Z_1} - \alpha_2 \epsilon_1\right) + Q'_{\text{NH}_3} \left(\alpha_2 \epsilon_4 + \frac{100}{Z_2}\right) - \alpha_2 \epsilon_3 Q'_{\text{in}} - Q_3$$

$$Q_1 = 144\,000 \text{ Nm}^3/\text{h} ; Q'_{\text{in}} = 4292 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_3 = 119165 \text{ Nm}^3/\text{h} ; Q'_{\text{NH}_3} = 12434 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

a) Calcul de Z'_2 et Z'_3

à la sortie du premier séparateur on a Z_2 (%) des gaz inertes et Z_3 (%) de gaz de synthèse

à l'entrée du deuxième séparateur ; la quantité de gaz frais représente généralement 25 % du mélange gazeux total dont 0,05 % sont des gaz inertes.

La pression partielle des gaz inertes est :

$$P_{\text{in}} = Z'_2 P = \frac{N_{\text{in}}}{\sum_i n_i} P$$

avec $N_{\text{in}} =$ nombre de moles des inertes = $Z_2 + 0,05$

$\sum_i N_i =$ nombre total de moles du mélange gazeux soit 125 moles.

$$\text{donc } P_{\text{in}} = \frac{Z_2 + 0,05}{125} \times 100 \cdot P = Z'_2 P$$

$$\text{D'où } Z'_2 = \frac{Z_2 + 0,05}{125} \times 100 = 2,92 \%$$

de la même façon pour Z'_3 on trouve

$$Z'_3 = \frac{Z_3 + 24,95}{125} \times 100 = 88,71 \%$$

b) Calcul des constantes : α_1 , α_2 ; ϵ_i et δ :

$$- \alpha_1 = 10^{-5} (40,81 Z'_2 + 13,78 Z'_3) = 0,0134$$

$$- \alpha_2 = \frac{100}{Z_1} - 1 - \alpha_1 = 8,565$$

$$- \delta = \frac{40,81 \times 10^{-3}}{Z_2} - \frac{100}{Z_1} = 9,545$$

$$- \epsilon_1 = \frac{X_1/Z_1 - 3/Z_2}{\delta} = 0,018$$

- δ

$$- \epsilon_2 = \frac{0,2}{\delta} Z_2 = 0,0058$$

$$- \epsilon_3 = \frac{100}{\delta} Z_2 = 2,910$$

$$- \epsilon_4 = \frac{100}{\delta} Z_1 = 1,003$$

d'où la valeur du débit volumique de d'installation en gaz frais est :

$$Q_4 = 29444 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

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

$$R = \frac{Q_1}{Q_4} = \frac{144\,000}{29444} = 5$$

II.3.2. Bilan de l'ammoniac liquide :

La quantité d'ammoniac liquéfiée est donnée par l'aquation suivante :

$$Q_{\text{NH}_3}^{(2)} = \epsilon_1 Q_1 + \epsilon_2 Q_4 + \epsilon_3 Q_{\text{in}}^{(2)} - \epsilon_4 Q_{\text{NH}_3}^{(2)}$$

$$Q_{\text{NH}_3}^{(2)} = 2429 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ soit } G_{\text{NH}_3}^{(2)} = 1870 \text{ Kg/h}$$

II.3.3. Bilan de la purge :

Le débit volumique purgé est donné par la relation (33).
d'où $Q_p = 89 \text{ Nm}^3/\text{h.}$

II.3.4. Calcul des quantités de gaz dissouts dans l'ammoniac liquide :

Les quantités de gaz inertes et de gaz de synthèse sont données par les relations (29) et (30) :

$$Q_{\text{in}}^{(2)} = 2,89 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{GS}}^{(2)} = 29,69 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

Le débit volumique du mélange gazeux après la purge est

$$Q_3' = Q_3 - Q_p = 119076 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

d'autre part la quantité de l'ammoniac qui sort par purge est : $Q_p^{\text{NH}_3} = Z_1 Q_p = 9,29 \text{ Nm}^3/\text{h.}$

B) BILAN THERMIQUE

I. Calcul litteral :

Pour simplifier les calculs, on décompose l'installation en plusieurs parties qui sont :

- 1) Le réacteur qui est constitué d'un échangeur de chaleur dans sa partie inférieure et une caisse de catalyse dans sa partie supérieure.
- 2) Chaudière pour la récupération de chaleur.
- 3) Echangeur de chaleur
- 4) Colonne de la 1ère condensation.
- 5) Colonne de la 2ème condensation qui comprend
 - un échangeur de chaleur à NH_3
 - un réfrigérant à NH_3

I.1. Calcul des flux thermiques dans le convertisseur :

I.1.1. Hypothèses de base :

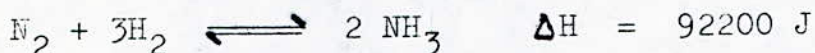
- Le débit volumique (Q_1) du mélange gazeux entrant dans le réacteur est :
 $Q_1 = 144\ 000 \text{ Nm}^3/\text{h} = 40 \text{ Nm}^3/\text{s}$
- La température de ce mélange gazeux à l'entrée du tube de synthèse est $t = 25^\circ\text{C}$.
- La température à l'entrée de l'échangeur de chaleur (dans le réacteur) est de $t = 75^\circ\text{C}$.
- Le débit volumique Q_2 du mélange gazeux qui sort du réacteur est $Q_2 = 130454 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $36,23 \text{ Nm}^3/\text{s}$.
- La quantité d'ammoniac obtenue par la réaction ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$) est $Q_{\text{NH}_3} = 13545 \text{ Nm}^3/\text{h} = 3,76 \text{ Nm}^3/\text{s}$.
- Désignons par t_1 : température du mélange gazeux à la sortie de l'ensemble réacteur - chaudière, et par t_2 = température du mélange gazeux à l'entrée de la caisse de catalyse.
- La température du mélange gazeux sortant de l'échangeur de chaleur (dans le réacteur) est de 400°C .
- Les pertes de chaleur dans le réacteur sont supposés de 10%.

• Nomenclature :

- Désignons par t_2 la température à l'entrée de la zone de catalyseur (valeur déterminée par le calcul).
- ϕ_1 : Flux de chaleur du mélange gazeux entrant dans le réacteur.
- ϕ_2 : Flux de chaleur de la réaction de synthèse.
- ϕ_3 : Flux de chaleur du mélange sortant du réacteur.

- ϕ_4 : Flux de pertes de chaleur à l'intérieur du réacteur due à l'échange de chaleur avec l'extérieur.

I.1.2. Calcul de la chaleur de réaction de synthèse :



l'enthalpie de formation (ΔH) est fonction de la température et la pression suivant la relation :

$$\Delta H_{(T.P)} = \left\{ \begin{array}{l} 9840 + (2,4 \cdot 10^{-3} + 3,48 T^{-1} + 1,89 \cdot 10^{-6} T^{-3}) P \\ + 2,24 T + 10,57 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,17 \cdot 10^{-6} T^3 \end{array} \right\} 4,1868 \quad (1)$$

Le flux de chaleur de la réaction de synthèse est :

$$\phi_2 = Q_{\text{NH}_3} \cdot \Delta H_{(T.P)} = 3,76 \cdot \Delta H_{(T.P)} \quad (2)$$

le flux de chaleur à l'intérieur du réacteur est :

$$\phi_R = \phi_1 + \phi_2 \quad (3)$$

en faisant un bilan thermique ou :

$$\phi_R = \phi_1 + \phi_2 = \phi_3 + \phi_4 \quad (4)$$

$$\text{comme } \phi_4 = 0,1 \phi_R \quad (5)$$

en combinant les équations (4) et (5) on déduit le flux de chaleur du mélange gazeux sortant du réacteur :

$$\phi_3 = 0,9 \phi_R \quad (6)$$

I.1.3. Détermination des températures t_1 et t_2 :

Le tableau suivant nous donne l'enthalpie des gaz à une pression donnée et différentes températures

GAZ	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃
t (°C)	Enthalpies : (Kj/moles)			
0	0	0	0	0
100	2900	2870	3660	3620
200	5820	5800	7940	7500
300	8750	8800	12800	11800
400	11670	11820	18200	16340
500	14650	14980	24180	21170

Calcul de t₁ :

De flux de chaleur sortant du reacteur est donné par l'expression suivante :

$$\phi_3 = Q_2 C_{v_1} t_1$$

C_{v₁} = Chaleur spécifique volumique du mélange gazeux à l'entrée du réacteur exprimé en KJ/Kmoles

$$C_{v_1} = \frac{\sum C_{v_i} X_i}{\sum X_i} = \frac{C_v^{NH_3} X_1' + C_v^{in} X_2' + C_v^{GS} X_3'}{X_1' + X_2' + X_3'}$$

$$\phi_3 = \frac{10^{-3}}{22,4} Q_2 C_{v_1} t_1 \quad (\text{Kj/s}) \quad (7)$$

Par identification des relations (6) et (7) on déduit la température t₁ :

$$t_1 = \frac{0,9 \times 22,4}{10^3 C_{v_1} Q_2} \phi_R = \frac{20,16 \cdot 10^{-3}}{Q_2 \cdot C_{v_1}} \phi_R$$

comme Q₂ = 36,23 Nm³/s :

$$t_1 = \frac{5,48 \cdot 10^{-4}}{C_{v_1}} \phi_R \quad (8)$$

- Calcul de t_2 :

Désignons par ϕ_5 : le flux de chaleur du mélange gazeux qui entre dans la caisse de catalyse :

$$\phi_5 = \frac{10^3}{22,4} Q_1 C_{v_2} t_2 \quad (9)$$

En se référant au schéma des flux de chaleur dans le réacteur ; on fait les bilan thermiques suivants :

$$\phi_6 + \phi_8 = \phi_{10} + \phi_5 \implies \phi_5 = \phi_6 + \phi_8 + \phi_{10}$$

$$\text{et : } \phi_7 = \phi_3 + \phi_8 \implies \phi_8 = \phi_7 - \phi_3$$

$$\text{finalement : } \phi_5 = \phi_6 + \phi_7 - \phi_3 - \phi_{10} \quad (10)$$

- Calcul des flux ϕ_6 ; ϕ_7 et ϕ_{10} :

Le flux de chaleur ϕ_6 du mélange gazeux entrant dans l'échangeur de chaleur est :

$$\phi_6 = \phi_{\text{NH}_3} + \phi_{\text{in}} + \phi_{\text{H}_2} + \phi_{\text{N}_2} \quad (11)$$

avec $\phi_i = h_i g_i$ où h_i : enthalpie du constituant i et g_i le débit molaire du constituant i .

La température du mélange gazeux à l'entrée de l'échangeur de chaleur est 75°C , à l'aide du tableau () on tire par interpolation l'enthalpie de chaque constituant (i) dans le mélange gazeux à la température $t = 75^\circ\text{C}$

$$\text{soit : } h_{75} = h_0 + \frac{h_{100} - h_0}{100-0} \cdot (75-0)$$

$$\text{d'où : } h_{75} = 0,75 h_{100} \quad (12)$$

le flux (ϕ_7) à la sortie de la caisse de catalyse est déterminé de la même façon à $t = 500^\circ\text{C}$,

pour le calcul de ϕ_9 et ϕ_{10} on doit trouver deux équation :

$$\text{équation 1 : } \phi_1 + (\phi_9 + \phi_{10}) = \phi_4 + \phi_6 \quad (13)$$

$$\text{équation 2 : } \phi_{10} = 0,05 (\phi_6 + \phi_4) \quad (14)$$

Elle traduit les pertes de chaleur entre l'échangeur de chaleur et l'espace entre corps est de 5 %.

connaissant ϕ_6 , ϕ_7 , ϕ_3 et ϕ_{10} on calcul ϕ_5 par l'expression (10), et ensuite par l'équation (9) on évalue la température t_2 :

I 1.4. Etude Cinétique :

Pour faire une comparaison entre la vitesse de réaction à l'entrée et à l'intérieur du réacteur, c'est à dire entre 500°C et t_2 , on doit connaître le coefficient de température qui est défini comme étant l'augmentation de température de 10°C qui correspond à une augmentation de la vitesse de la réaction de 2 à 4 fois.

$$V_{t_1} = V_2 \gamma^{\frac{t_1 - t_2}{10}}$$

d'autre part la vitesse de la réaction est proportionnelle à sa constante k_t

$$\text{d'où } k_{t_1} = k_{t_2} \gamma^{\frac{t_1 - t_2}{10}} \quad \text{ou}$$

$$\log \frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} = \frac{t_1 - t_2}{10} \log \gamma$$

comme $t_1 = 500^{\circ}\text{C}$ on a

$$\log \frac{k_{500}}{k_{t_2}} = \frac{500 - t_2}{10} \log \gamma \quad (15)$$

cette équation est très utilisée en pratique.

I.1.4. Calcul de la quantité de vapeur surchauffée :

Le mélange gazeux qui sort du tube de synthèse est refroidi par l'intermédiaire d'une chaudière à vapeur qui utilise ainsi la grande quantité de chaleur dégagée par la réaction exothermique pour la production de vapeur d'eau qui est utilisée dans l'usine pour la conversion du CO (STEAM REFORMING)

la quantité de vapeur d'eau G_{v_p} est donnée par la relation :

$$G_{v_p} = \frac{\phi' \cdot 36 \cdot 10^{-1}}{4.2 (100 - t_e) + L + 1.808 (t - 100)} \quad (16)$$

où

t_e = température de l'eau à l'entrée de la chaudière
($t = 20^{\circ}\text{C}$)

L = Chaleur latente de vaporisation de l'eau :

ϕ' = flux de chaleur cédé par le mélange gazeux pour passer de $t_1 = 400^{\circ}\text{C}$ à $t_2 = 200^{\circ}\text{C}$

$$\phi' = \phi_S - \phi_e = \sum_{i=1}^n h_i^{t_1} g_i - \sum_{i=1}^n h_i^{t_2} g_i \quad (17)$$

I.2. Calcul de la longueur totale des tubes de l'échangeur de chaleur :

Les tubes les plus couramment utilisés pour la construction des échangeurs de chaleur ont un diamètre extérieur

$$D = 9. 10^{-3} \text{ m et un diamètre intérieur}$$

$$d = 6. 10^{-3} \text{ m.}$$

le coefficient globale de transfert de chaleur est donné par la relation :

$$K = \frac{\pi}{\frac{1}{h_1 d} + \frac{1}{h_2 D} + \frac{1,15}{\lambda} \log \frac{D}{d}} \quad (18)$$

où

h_1 : le coefficient de transfert par convection de l'intérieur du tube vers sa paroi.

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

λ : coefficient de transfert par conduction à travers les parois du tuyau.

le coefficient de transfert par convection est calculé à l'aide du nombre de Nusselt : $Nu = \frac{h.L}{D}$ où L : longueur de la conduite et D son diamètre.

Nu est lié par une corrélation au nombre de Reynolds (Re) et au nombre de Prandtl (Pr) suivant le régime d'écoulement à savoir laminaire ou turbulent.

- Régime turbulent $Re > 10^4$:

$$Nu = 0.0023 Re^{0,8} Pr^n \quad n = 0,3 - 0,4$$

- Régime laminaire $Re < 2100$:

$$Nu = 1,85 \left(\frac{U}{\mu_s} \right)^{0,4} \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{D}{L} \right)^{1/3} \quad (19)$$

μ_s = viscosité du fluide à la température de la paroi.

L = longueur de la conduite

pour le calcul de la longueur totale L des tubes de l'échangeur, on écrit la relation : $\phi = K \Delta t_m \tau . L$

K = coefficient d'échange globale.

τ = le temps de transfert de chaleur = 1

Δt_m = moyenne arithmétique des écarts de température entre les deux extrémités du tube :

$$\Delta t_m = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{100 + (t_1 - 75)}{2}$$

On peut déterminer le nombre N de tube si on connaît L.

I.3. Calcul du réfrigérant de la première condensation :

I.3.1. Hypothèses de base :

- le débit volumique du mélange gazeux à l'entrée du premier condenseur :

$$Q_2 = 32,23 \text{ Nm}^3/\text{s}$$

- température du gaz à l'entrée du première condenseur est $t_1 = 162^\circ\text{C}$

- température du gaz à la sortie du condenseur est $t_3 = 40^\circ\text{C}$

- température de l'eau de réfrigération à l'entrée du réfrigérant est $t_e = 20^\circ\text{C}$

- température de l'eau à la sortie est $t_s = 35^\circ\text{C}$.

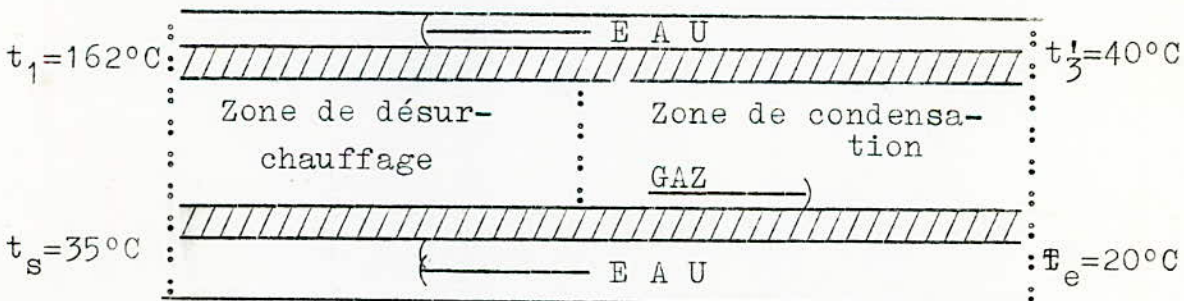
- le débit massique de l'ammoniac liquéfiée est $G_{\text{NH}_3}^1 = 2,36 \text{ kg/s}$

- chaleur latente de condensation de l'ammoniac $L_A = 1050 \text{ kJ/kg}$

- composition de l'ammoniac dans le mélange gazeux entrant dans le premier condenseur : $X_1 = 18 \%$

- le débit volumique du mélange gazeux sortant du premier condenseur : $Q_3 = 33,10 \text{ Nm}^3/\text{s}$

I.3.2. schéma du régime thermique de la première condensation :



I.3.3. Détermination de la température de rosée :

Elle est déterminée par la formule empirique de LARSON et BLACK:

$$\log \% \text{NH}_3 = 4.1858 + \frac{59.8788}{P^{1/2}} - \frac{1099,54}{T}$$

I.3.4. Calcul des flux de chaleur sortants de la zone désurchauffage et de condensation :

Le flux de chaleur à la sortie de la zone de désurchauffage ϕ_d est donné par la relation :

$$\phi_d = c_v Q_2 \Delta t_1 \quad (20)$$

C_v = chaleur spécifique molaire

Q_2 = débit volumique du mélange gazeux qui sort du réacteur

Δt_1 = différence entre la température de rosée et la température d'entrée = $t_3 - t_r$

le flux de chaleur à la sortie de la zone de condensation est :

$$\phi_c = \phi_c^{(1)} + \phi_c^{(2)} + \phi_c^{(3)} \quad (20)$$

où

- $\phi_c^{(1)}$: flux de chaleur lors de la condensation de l'ammoniac
= $L_A G_{NH_3}^{(1)} = 1050 G_{NH_3}^{(1)}$

- $\phi_c^{(2)}$: flux de chaleur lors de refroidissement du mélange gazeux de t_r à t'_3 , il est égale à
 $\frac{10^3}{22,4} C_v \cdot Q_3 \cdot \Delta t_2$ où $\Delta t_2 = t_r - t'_3$.

- $\phi_c^{(3)}$: flux de chaleur due au refroidissement de l'ammoniac liquifié jusqu'à 25°C, il est égale à $C_{NH_3} \cdot G_{NH_3}^1 \cdot \Delta t_3$
où $\Delta t_3 = t_r - 25$.

l'équation (20) devient :

$$\phi_c = 44,64 C_v \cdot Q_3 \cdot \Delta t_2 + G_{NH_3}^1 \left\{ C_{NH_3} \cdot \Delta t_3 + 1050 \right\} \quad (21)$$

le flux de chaleur reçu par le réfrigérant est :

$$\phi_{reçu} = \phi_d + \phi_c \quad (22)$$

I.3.5. Calcul de la quantité d'eau de réfrigération :

Le flux de chaleur cédé par le mélange gazeux à l'entrée du premier condenseur est reçu par l'eau de réfrigération :

$$Q_{reçu} = G_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \cdot \Delta t_4$$

d'où la quantité d'eau de réfrigération :

$$G_{H_2O} = \frac{\phi_{reçu}}{C_{H_2O} \cdot \Delta t_4} \quad (33)$$

C_{H_2O} = chaleur spécifique de l'eau

$$\Delta t_4 = t_s - t_e$$

I.3.6. Calcul de la longueur des tubes de réfrigération :

- Zone de désurchauffage :

la longueur de cette zone est donnée par la formule :

$$L_1 = \frac{\phi_d}{K_1 \Delta t_{ml}} \quad (34)$$

K_1 = coefficient globale de transfert de chaleur :

Δt_{ml} = moyenne logarithmique des écarts de températures des deux fluides (gaz - eau)

$$\Delta t_{ml} = \frac{(t_3 - t_s) - (t_r - t'_r)}{\ln \frac{t_3 - t_s}{t_r - t'_r}} \quad (35)$$

- Zone de condensation :

sa longueur est donnée par l'équation :

$$L_2 = \frac{\phi_c}{K_2 \Delta t_{ma}} \quad (36)$$

où

K_2 = coefficient de transfert globale relatif à la zone de condensation

Δt_{ma} = moyenne arithmétique des écarts de températures des deux fluides.

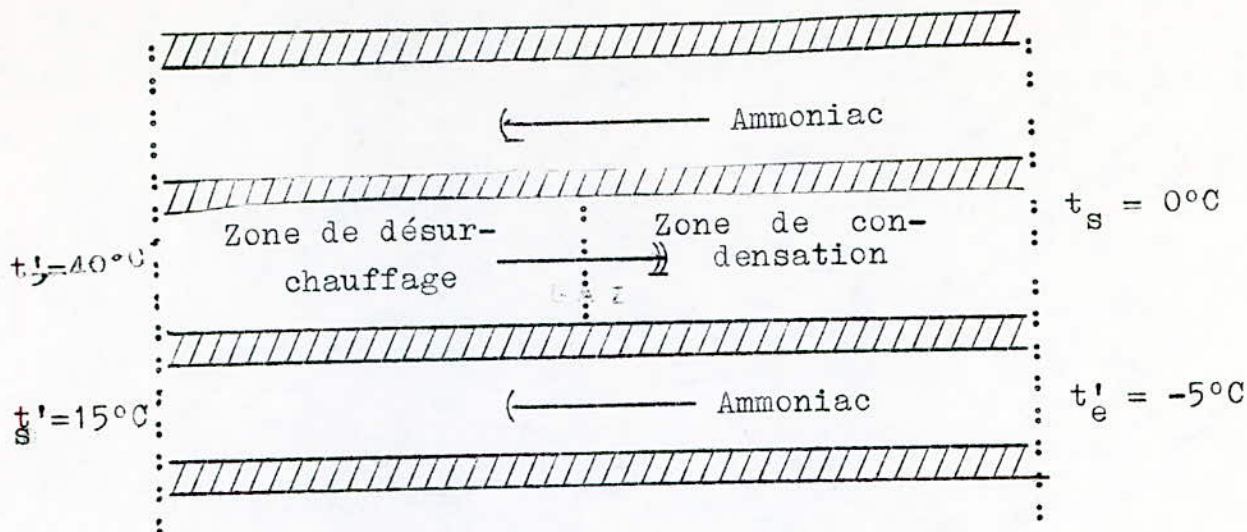
La longueur totale des tubes de réfrigération est $L = L_1 + L_2$.

I.4 Calcul du réfrigérant de la deuxième condensation :

I.4.1. Hypothèses de base :

- le débit volumique du mélange gazeux à l'entrée du deuxième condenseur est $Q_3' = 33,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$
- température du gaz à l'entrée du deuxième séparateur $t_3' = 40^\circ\text{C}$
- température du mélange gazeux à la sortie du deuxième séparateur est $t_s = 0^\circ\text{C}$
- température de l'ammoniac du réfrigération à l'entrée est $t'_e = 5^\circ\text{C}$
- température de l'ammoniac du réfrigération à la sortie est $t'_s = 15^\circ\text{C}$
- Quantité d'ammoniac condensée est $G_{\text{NH}_3}^{(2)} = \text{Kg/h} = 0,51 \text{ Kg/s}$
- Chaleur latente de condensation de l'ammoniac est $L_c = 120 \text{ Kj/kg}$
- Composition de l'ammoniac dans le mélange gazeux entrant dans le deuxième séparateur est $Z_1' = 8,54\%$

I.4.2. Schéma du régime thermique de la deuxième condensation :



I.4.3. Calcul de la température de rosée :

Elle est déterminée à l'aide de la formule empirique de LARSON et BLACK :

$$\log \% \text{NH}_3 = 4,1858 + \frac{59,8788}{P^{1/2}} - \frac{1099,544}{T}$$

I.4.4. Calcul des flux de chaleur :

- Zone de desurchauffage :

$$\phi'_d = C_v \cdot Q'_3 \cdot \Delta t' \quad (37)$$

- Zone de condensation :

Le flux de chaleur sortant de la zone de condensation est :

$$\phi'_c = G_{\text{NH}_3}^{(2)} (L_c + C_{\text{NH}_3} \Delta t'_3) + C_v Q_1 \Delta t_2 \quad (38)$$

le flux de chaleur reçu par le réfrigérant est :

$$\phi'_r = \phi'_d + \phi'_c \quad (39)$$

I.4.5. Calcul de la quantité d'ammoniac de réfrigération :

Le flux de chaleur cédé par le refroidissement du mélange gazeux est reçu par l'ammoniac, c'est à dire :

$$\phi'_r = G_{\text{NH}_3} \times C_{\text{NH}_3} \Delta t'_4$$

d'où la quantité d'ammoniac de réfrigération :

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{\phi'_r}{C_{\text{NH}_3} \cdot \Delta t'_4} \quad (40)$$

ou en débit volumique :

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{G_{\text{NH}_3}}{0,77} \quad (41)$$

la température de l'ammoniac au point de rosée est :

$$t'_r = t'_e + \frac{\phi'_c}{C_{\text{NH}_3} \times G_{\text{NH}_3}} \quad (42)$$

I.4.5. Calcul de la longueur des tubes de réfrigération :

- Zone de désurchauffage :

sa longueur est donnée par la relation :

$$L_1 = \frac{\phi'_d}{K_1 \times \Delta t_{ml}} \quad (43)$$

K_1 = coefficient global de transfert de chaleur

Δt_{ml} = moyenne logarithmique des écarts de températures entre des deux fluides :

$$\Delta t_{ml} = \frac{(t'_3 - t'_s) - (t_r - t'_r)}{\ln \frac{t'_3 - t'_s}{t_r - t'_r}} \quad (44)$$

- Zone de condensation :

sa longueur est donnée par la relation :

$$L_2 = \frac{\phi_c}{K_2 \cdot \Delta t_{ma}} \quad (45)$$

avec K_2 = coefficient globale de transfert de chaleur relatif à cette zone

Δt_{ma} = moyenne arithmétique des écarts de températures

$$\Delta t_{ma} = \frac{(t_s - t'_e) + (t_r - t'_r)}{2} \quad (46)$$

donc la longueur totale des tubes de réfrigération à ammoniac est :

$$L = L_1 + L_2 \quad (47)$$

II.1. Calcul des flux thermiques dans le réacteur :

II.1.1. Calcul de flux de chaleur (ϕ_2) de la réacteur de synthèse:

L'équation (1) nous donne la valeur de l'enthalpie de cette réacteur à $T = 773^\circ \text{ K}$ et $P = 300 \text{ atm} = 3 \cdot 10^4 \text{ KN/m}^2$

$$\Delta H = 52287 \text{ J/mole.}$$

le flux de chaleur ϕ_2 est donné par (2)

$$\phi_2 = 196,6 \text{ KJ/s}$$

II.1.2. Calcul des flux ϕ_1 , et ϕ_3 , et ϕ_5 :

Le flux de chaleur du mélange gazeux à l'entrée du réacteur est :

$$\phi_1 = \frac{10^3}{22,4} Q_1 C_v^e t_e = Q_1 \cdot C_v^e \cdot t_e$$

C_v^e est la capacité calorifique du mélange gazeux.

$$C_v = \frac{\sum C_{vi} \times X_i}{\sum X_i}$$

à l'entrée du réacteur le mélange gazeux contient 6,9 % de NH_3 , 3 % de gaz inertes (0,6 % C H_4 et 2,4 % ar) et 90,1% de gaz de synthèse, sa capacité calorifique est

$$C_v^e = 1,32 \text{ KJ/Nm}^3 \text{ }^\circ\text{C}$$

à la sortie du réacteur le mélange gazeux contient 18 % de NH_3 , 3,31 % de gaz inertes et 78,68 % de gaz de synthèse sa capacité calorifique est :

$$C_v^1 = 1,34 \text{ KJ/Nm}^3 \text{ }^\circ\text{C}$$

d'où le flux de chaleur ϕ_1 entrant du réacteur

$$\phi_1 = Q_1 \cdot C_v^e \cdot t_e = 1320 \frac{\text{Kj}}{\text{s}}$$

le flux de chaleur ϕ_3 sortant du réacteur

$$\phi_3 = Q_2 \cdot C_v^s \cdot t_1 = 0,9 (\phi_1 + \phi_2) \Rightarrow t_1 = 163^\circ\text{C}$$

la température à l'entrée de la caisse de catalyseur est donnée par l'équation suivante :

$$\phi_5 = Q_1 \cdot C_v^e \cdot t_2 \text{ avec } \phi_5 = \phi_6 + \phi_7 - \phi_3 - \phi_{10}$$

calculons les flux ϕ_6 , ϕ_7 , ϕ_3 et ϕ_{10} .

le flux ϕ_6 est donné par la relation (11)

$$\phi_6 = \phi_{\text{NH}_3} + \phi_{\text{in}} + \phi_{\text{H}_2} + \phi_{\text{N}_2}$$

où

$$\phi_{\text{NH}_3} = 0,75 \times \frac{3620}{22,4} \times 0,069 \times 40 = 334,53 \text{ Kj/s}$$

$$\phi_{\text{in}} = 0,75 \times \frac{3660}{22,4} \times 0,03 \times 40 = 147 \text{ Kj/s}$$

$$\phi_{\text{H}_2} = 0,75 \times \frac{2900}{22,4} \times 0,01 \times 40 = 2624 \text{ Kj/s}$$

$$\phi_{\text{N}_2} = 0,75 \times \frac{2870}{22,4} \times 0,01 \times 40 = 865,8 \text{ Kj/s}$$

d'où le Flux $\phi_6 = 3971 \text{ Kj/s}$

de la même façon on calcul ϕ_7 ;

$$\phi'_{\text{NH}_3} = 0,18 \times 36,23 \times \frac{21170}{22,4} = 6163,30 \text{ Kj/s}$$

$$\phi'_{\text{in}} = 0,0331 \times 36,23 \times \frac{24180}{22,4} = 1294,50 \text{ Kj/s}$$

$$\phi'_{\text{H}_2} = 0,5901 \times 36,23 \times \frac{14650}{22,4} = 1398,45 \text{ Kj/s}$$

$$\phi'_{\text{N}_2} = 0,1967 \times 36,23 \times \frac{14980}{22,4} = 4765,80 \text{ Kj/s}$$

d'où le flux $\phi_7 = 26206,09 \text{ Kj/s}$

le flux ϕ_4 est donné par la relation (5)

$$\phi_4 = 151,66 \text{ Kj/s}$$

déterminons maintenant ϕ_9 et ϕ_{10} :

l'équation (13) nous donne :

$$\phi_9 + \phi_{10} = 2802,66 \text{ Kj/s}$$

l'équation (14) nous donne la valeur de ϕ_{10}

$$\phi_{10} = 206 \text{ Kj/s}$$

d'où la valeur de ϕ_5 : flux de chaleur à l'entrée de la caisse de catalyse est :

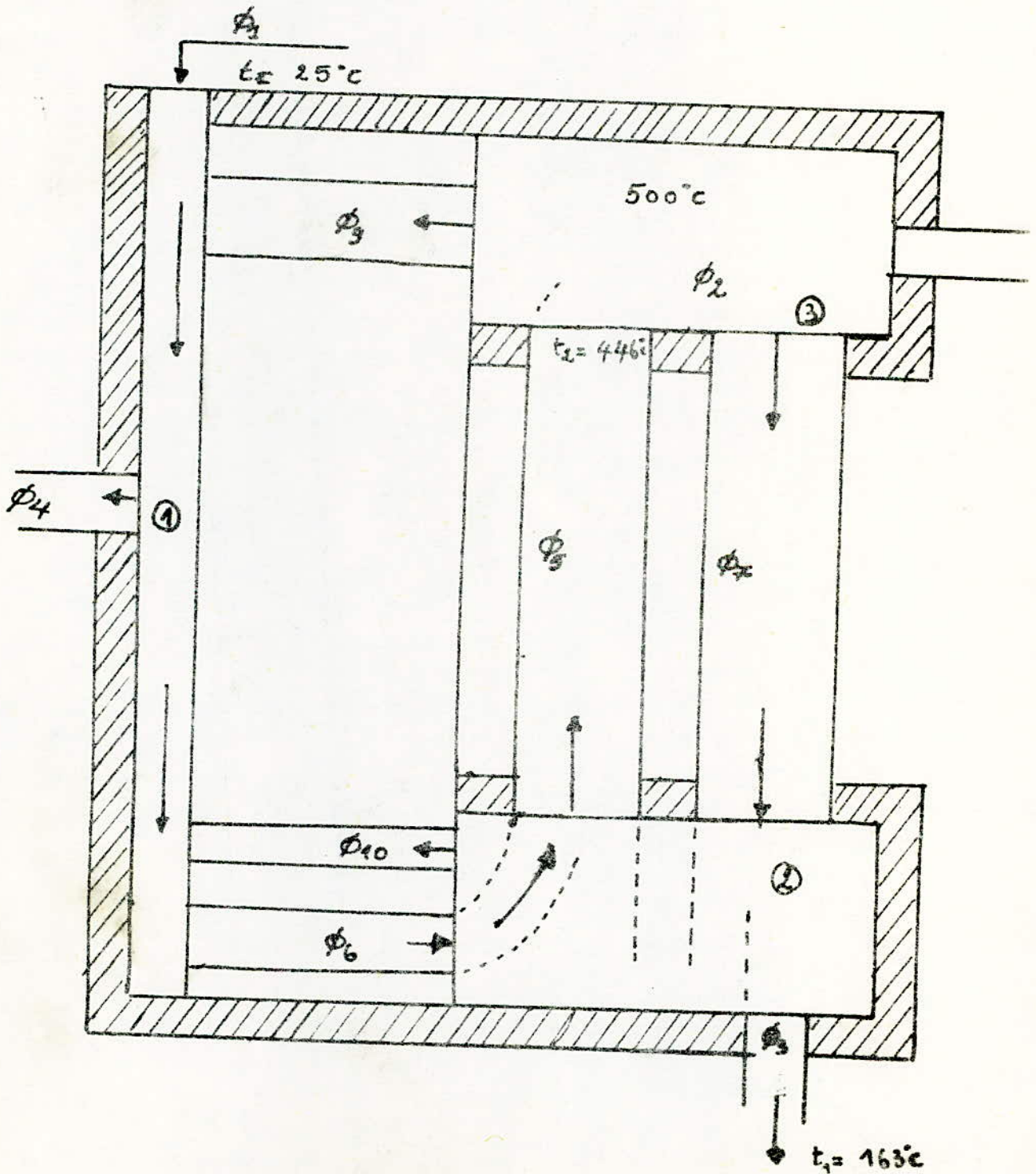
$$\phi_5 = 23905 \text{ Kj/s}$$

et par conséquent on détermine la température t_2 à l'entrée de la caisse de catalyse par la relation (9)

$$t_2 = \frac{\phi_5}{C_v^s \cdot Q_1} = 446 \text{ }^\circ\text{C}$$

Schéma des flux thermiques dans le réacteur

- ① Espace annulaire
- ② Echangeur de chaleur
- ③ Caisse de catalyse



II.1.3. Etude cinétique :

D'après l'équation (5) et en choisissant

$$\theta = 3$$
$$\text{Log } \frac{K_{500}}{K_{t_2}} = 2,57 \implies K_{500} = 377 K_{t_2}$$

En conclusion on voit que la constante de vitesse à 500°C c'est à dire à l'intérieur de la caisse de catalyse est 377 fois plus grande que la vitesse à 446°C c'est à dire à l'entrée de la caisse de catalyse ; ce qui justifie les faibles rendements des premières couches de catalyseur pour éviter cela on dispose le catalyseur en plusieurs lits, dans ces derniers années on a réalisé des appareils qui utilise la couche fluidisée du catalyseur ; dans ce cas le catalyseur est sous forme de fines poussières, la surface de contact entre le gaz et le catalyseur est très fortement augmentée ; en outre, le régime thermique de la marche du processus étant plus régulier.

II.1.4. Calcul de la quantité de la vapeur d'eau surchauffé :

1) Calcul de ϕ'

Le flux de chaleur ϕ' est donné par relation (17)

$$\phi_s = 20649 \text{ Kj/s}$$

$$\phi_e = 10094 \text{ Kj/s}$$

$$\text{d'où } \phi' = 20649 - 10094 = 10555 \text{ Kj/s}$$

2) Calcul de G_{vp} :

Elle est donnée par l'équation (16)

$$\text{on trouve : } G_{V_i} = 13252 \text{ Kg/h.}$$

I.2. Calcul de la longueur totale des tubes de l'échangeur de chaleur :

Le coefficient globale de transfert de chaleur K est donné par la relation (18).

$$D = 9 \cdot 10^{-3} \text{ m} ; d = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$h_1 = 5475 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C} , h_2 = 3940 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\lambda_1 = 18,5 \text{ Kcal/h m}^\circ\text{C} = 21,6 \text{ W/m}^\circ\text{C}$$

on trouve :

$$K = 47 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

$$\Delta t_m = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{100 + (t_1 - 75)}{2} = 93 \text{ } ^\circ\text{C}$$

la longueur totale des tubes est :

$$L = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_m}$$

Avec $Q = \phi_8 =$ flux de chaleur reçu par le mélange gazeux à l'intérieur de l'échangeur.

$$\phi_8 = \phi_5 - \phi_6 = 19934 \text{ Kj/s}$$

le calcul nous donne :

$$L = 4560 \text{ m}$$

II.3. Calcul du réfrigérant de la première condensation :

II.3.1. Calcul de la température de rosée :

En appliquant la formule de LARSON et BLACK, avec $\% \text{NH}_3 = 18 \%$ et $P = 3 \cdot 10^4 \text{ KN/m}^2$; on trouve $t_r = 62 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.3.2. Calcul des flux de chaleur sortant de la zone de surchauffage et de condensation :

Le flux ϕ_d est donné par la relation (20).

$$\phi_d = C_v^s \cdot Q_2 \cdot \Delta t_1 = 1,34 \times 36,23 (163-62) = 4903 \text{ Kj/s}$$

pour la zone de condensation :

$$\phi_c = L_A G_{\text{NH}_3}^1 + C_v^s Q_3 \Delta t_2 + C_{\text{NH}_3} G_{\text{NH}_3}^1 \Delta t_3$$

le calcul donne $\phi_2 = 2877 \text{ Kj/s}$

Le flux de chaleur reçu par le réfrigérant est :

$$\phi_r = \phi_d + \phi_c = 7780 \text{ Kj/s}$$

II.3.3. Calcul de la quantité d'eau de réfrigération :

La quantité d'eau de réfrigération est donné par la relation (33) ; le calcul donne

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7790}{4,2 \times (35-20)} = 123 \text{ Kg/s}$$

soit : $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 445 \cdot \text{Nm}^3/\text{h}$.

la température de l'eau au point de rosée de l'ammoniac est :

$$t'_e = t_e + \Delta t = 20 + \frac{2877}{4,2 \times 123} = 25,56 \text{ }^\circ\text{C}$$

II.3.4. Calcul de la longueur des tubes de réfrigération :

- Zone de désurchauffage :

Le coefficient globale de transfert de chaleur relatif à cette zone est $K_1 = 72,2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$

Δt_{ml} est calculée à l'aide de l'équation (35)

$$\Delta t_{ml} = 72,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

La longueur de la zone de désurchauffage est donnée par l'équation (34)

$$L_1 = 936,6 \text{ m}$$

- Zone de condensation :

Le coefficient globale de transfert de chaleur relatif à cette zone est $K_2 = 70 \text{ W/m}^\circ\text{C}$.

$$\Delta t_{ma} = 28,22 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La longueur de la zone de condensation est donnée par l'équation (36)

$$L_2 = 1456,4 \text{ m}$$

La longueur totale des tubes de réfrigération à eau est :

$$L = L_1 + L_2 = 2393 \text{ m}.$$

II.4. Calcul du réfrigérant à ammiac :

II.4.1. Détermination de la température de rosée :

Elle est donnée par la formule de LARSON et BLACK.

$$P = 3 \cdot 10^4 \text{ KN/m}^2 ; \quad \% \text{ NH}_3 = 8,37$$

on obtient $T_r = 304 \text{ } ^\circ\text{K}$ soit $31,68^\circ\text{C}$

II.4.2. Calcul des flux de chaleur sortant du réfrigérant :

⊕ Zone de désurchauffage :

$$C_v = 1,37 \text{ kJ/Nm}^3$$

$$Q_3^! = 33,10 \text{ Nm}^3/\text{s} \quad , \quad \Delta t_1^! = 40 - 31,68 = 8,32 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\phi_d^! = 377,20 \text{ kJ/s}$$

⊕ Zone de Condensation :

$$\phi_c^{(1)} = G_{\text{NH}_3}^{(2)} \cdot L_c = 0,51 \times 1200 = 623,44 \text{ kJ/s}$$

$$\phi_c^{(3)} = C_{\text{NH}_3} \cdot G_{\text{NH}_3}^{(2)} \cdot \Delta t_3^! = 4,6 \times 0,51 \times 31 = 74,32 \text{ kJ/s}$$

$$\phi_c^{(2)} = C_y \cdot Q_1 \cdot \Delta t_2 = 1,37 \times 40 \times 30 = 1808,4 \text{ kJ/s}$$

donc $\phi'_c = \phi'_c(1) + \phi'_c(2) + \phi'_c(3) = 2506,16 \text{ kJ/s}$

le flux de chaleur total reçu par le réfrigérant est

$$\phi'_r = \phi'_c + \phi'_d = 2883,44 \text{ kJ/s}$$

II.4.3. Calcul de la quantité d'ammoniac de réfrigération :

Elle est donnée d'après l'équation (40)

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{\phi'_r}{C_{\text{NH}_3} \cdot \Delta t'_4} = \frac{2883,44}{34,4 \times 20} = 4,19 \text{ kg/s}$$

ou en débit volumique : $\phi_{\text{NH}_3} = 19593 \text{ Nm}^3/\text{h}.$

II.4.4. Calcul de la longueur des tubes de réfrigération :

⊕ Zone de désurchauffage :

$K_1 = 72,2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, la moyenne logarithmique des écart de température est donnée par (44)

$$\Delta t_{ml} = 21,24 \text{ }^\circ\text{C}$$

la longueur relatif de cette zone est d'après (43) :

$$L_1 = 246 \text{ m.}$$

⊕ Zone de Condensation :

$$K_2 = 70,0 \text{ W/ m}^\circ\text{C} ,$$

$$\Delta t_{ma} = 12,09 \text{ }^\circ\text{C}$$

la longueur de cette zone est donnée d'après l'équation (45)

$$L_2 = \frac{\phi'_c}{K_2 \cdot \Delta t_{ma}} = \frac{2506,16}{70 \times 12,09} = 2961,3 \text{ m}$$

la longueur total est :

$$L = 2961,3 + 248 = 3207,31 \text{ m}$$

Tableau récapitulatif

1 ^{ere} condensation.	Chaleur reçue par l'eau de refroidissement ϕ	7780 kg/s
	Débit massique de l'eau de refroidissement : G_{H_2O}	123 kg/s
	Température de l'eau à l'entrée du réfrigérant (t_e)	20°C
	Température de l'eau à la sortie du réfrigérant (t_s) :	35°C
	Longueur des tubes de réfrigération (L) :	2393 m
2 ^{eme} condensation	Chaleur reçue par l'ammoniac de refroidissement : ϕ'	2813 kg/s
	Débit massique de l'ammoniac de refroidissement G_{NH_3}	4,19 kg/s
	Température de l'ammoniac à l'entrée du réfrigérant : t'_e	-5°C
	Température de l'ammoniac à la sortie du réfrigérant : t'_s	15°C
	Longueur des tubes de réfrigération (L) :	3207 m

CONCLUSION :

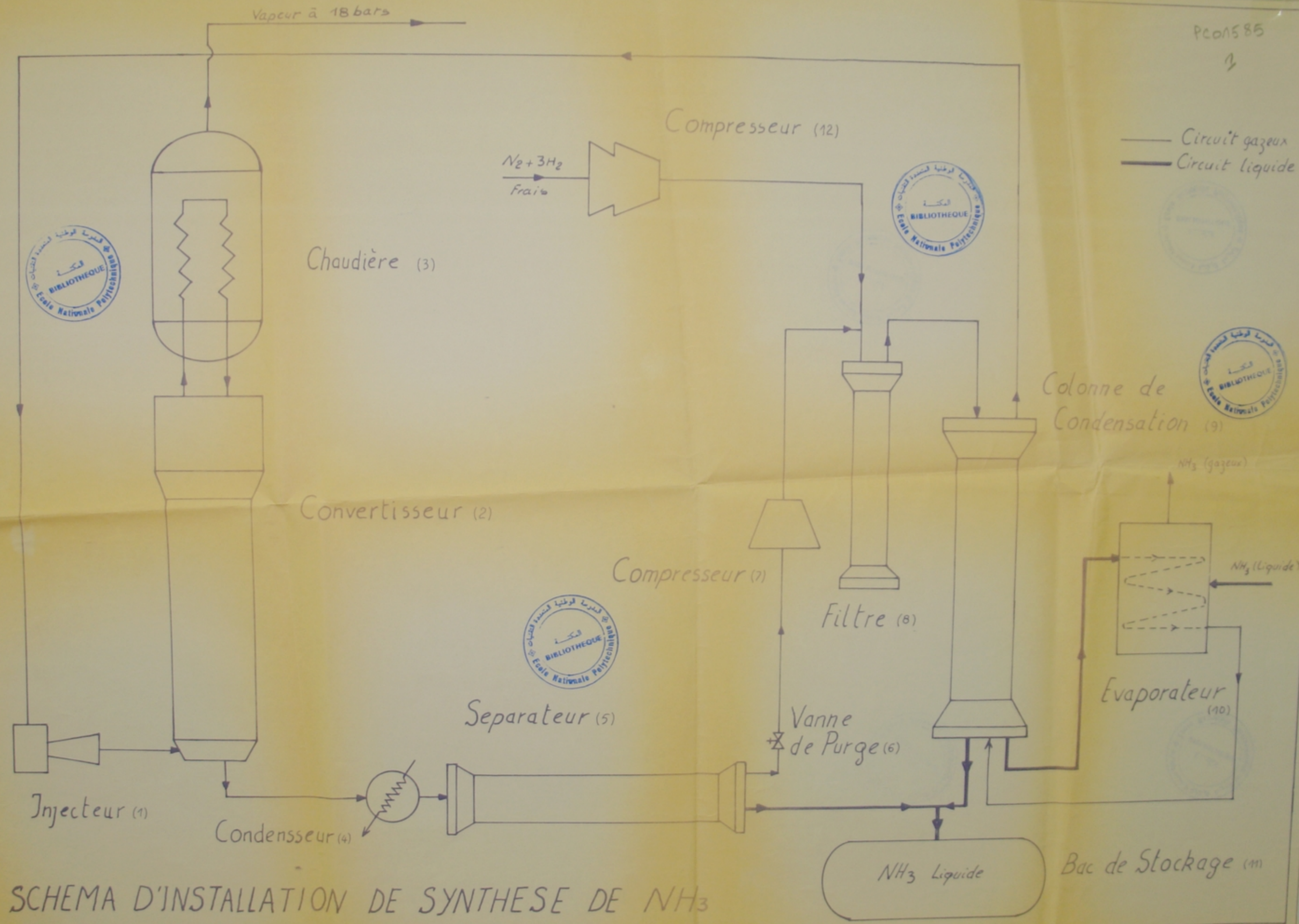
On a proposé dans ce projet un schéma de calcul de bilans matériel et thermique d'une installation de synthèse de l'ammoniac. Lors de ce travail on a surtout insisté sur la partie littéraire qui est la plus importante. Cette méthode de calcul proposée pour ce procédé industriel de synthèse de l'ammoniac est applicable aux autres procédés avec quelques modifications tels que la suppression de la 2ème condensation pour les hautes pressions, les positions de la purge et l'appoint du gaz frais etc...

Les grandeurs thermodynamiques ; thermiques des gaz sont généralement données à 1 atm, et les formules de conversion pour les pressions élevées ne sont pas rencontrées pour tous ces grandeurs, on procède alors par interpolation ou par extrapolation.

Cette étude théorique n'est pas toute à fait complète, du fait qu'elle n'englobe pas une ligne complète, et que le calcul des bilans n'était pas soutenu par un calcul économique, mais faute de données économiques on a pas entamer cette phase qui est de première importance dans l'industrie chimique.

- B I B L I O G R A P H I E -

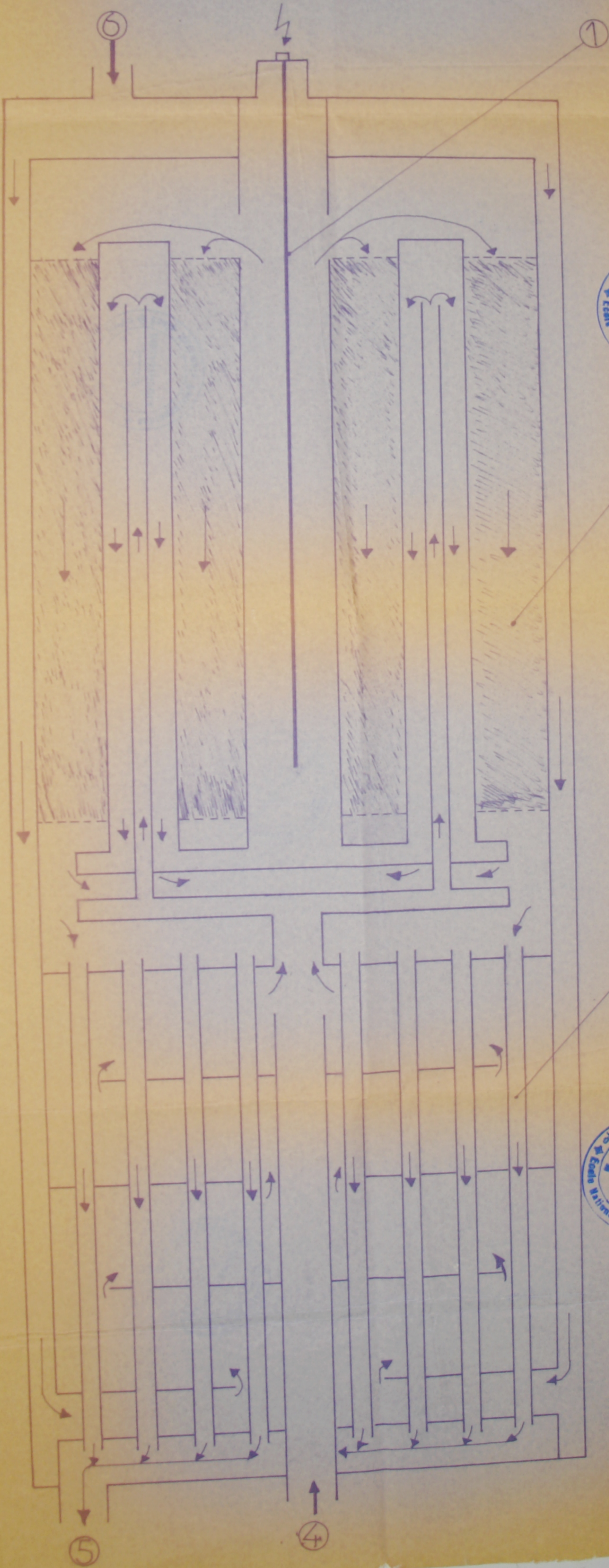
- (1) K. WINNACKER et L. KÜCHLER : Technologie minérale
deuxième partie. Editions EYROLLES (1964)
- (2) S.E CHITOUR - Raffinage du pétrole
Tome 1,2 ENPA Alger 1982
- (3) CLAUDIUS et EUGENIA MATASA : l'Industrie
Moderne des produits azotés. DUNOD paris (1968)
- (4) P. WUITHIER : le pétrole, Raffinage et Génie chimique
Tome 1,2 Edition Technip
- (5) MITTASCH. A : Geschichte der Ammoniaksynthese
Edition Weinheim Verlag chimie 1951
- (6) Encyclopedie internationale de Science et des techniques
volume 1 et 4 ; Edition Presse de la Cité 1972.
- (7) I.P MOUKHLENOV et DA KOUZNETZOV : Technologie Chimique
générale : Editions - MOSCOU (1969)
- (8) J. MOURE : Chimie physique Editions DUNOD (1969)
- (9) V. KIKEEV : Cours de chimie physique Edition MIR
MOSCOU (1975)
- (10) S.E. CHITOUR : Cours de FEN 115 tome 1 ENPA 1976
- (11) Comings E.W : Hight Pressure Technology
New York (1956)
- (12) F. KKEITH : Thermodynamique et transfert de chaleur
Editions DUNOD (1966)
- (13) D. NEGGAZ : Etude theorique d'une installation de
Synthèse de l'ammoniac (Thèse)
ENPA (Juin 1983)



SCHEMA D'INSTALLATION DE SYNTHESE DE NH_3

RÉACTEUR à circulation en Equi-Courant

1. Chauffage électrique
2. Catalyseur
3. Échangeur de chaleur
4. By-Pass de l'échangeur
5. Sortie Des GAZ
6. Entrée Des GAZ



PC01585
21

