



2ex

وزارة التعليم و البحث العلمي

Ministere de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique



Université des Sciences et de la Technologie

⤵ HOUARI BOUMEDIENE ⤵

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Genie - Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Sujet: **ETUDE THÉORIQUE D'UNE
INSTALLATION DE FABRICATION DE
L'AMMONIAC**

PROPOSÉ PAR :

M. OBRETE NOV. T

Professeur à l'E.N.P.A

ÉTUDIÉ PAR :

D. NEGGAZ

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة التعليم و البحث العلمي

Ministere de l'Enseignement et de la Recherche Scientifique



Université des Sciences et de la Technologie

\\ HOUARI BOUMEDIENE /

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Genie - Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDE

Sujet: **ETUDE THÉORIQUE D'UNE
INSTALLATION DE FABRICATION DE
L'AMMONIAC**

PROPOSÉ PAR :

MR. OBREtenov. T
Professeur à l'EN.P.A

ÉTUDIÉ PAR :

D. NEGGAZ

JUIN 1983

الاجتهاد

أغنم هذه الساحة لأهدي هذا العمل النبيل
إلى

كل السائرين لم يبالوا جهداً لأيفادى
به ولم يطنوا عالياً بتوجيهاتهم الشديدة
التي كانت لي جنة ووجاء من المنلال
إلى آخر ربيع من هذا المشوار
أما أتذكارنا أو أوصدقاء تأبروا من
من أول مقعد أخذت إلى آخره بأرحمت
دومك أنسكيان فلذة الكبد "الوالدة" التي لم تلج
باب الهناء إلا بعد ما شيعتني، آخر هذا المشوار
إليها أقول ما لا تفي الكلمات به، ها أنا آخذ من آلاء
.. وأن ينمركم الله فلا غالب لكم.
- صدق الله العظيم -

ج. نقشاز

MEMBRES DU JURY:

PRESIDENT: Monsieur BENDJEMA . A

Maitre-Assistant à L'E.N.P.A.

EXAMINATEURS: - Monsieur OBRETENOV .T.

Professeur à L'E.N.P.A.

- MMe ~~BENJEMEN~~ .A.

DERRICHE

Chargée de Cours à L'E.N.P.A.

- Monsieur LYAKOV

Professeur à L'E.N.P.A. .

- Mme YAGOUG . F .

Maitre-Assistante à L'E.N.P.A.

REMERCIEMENTS

Que monsieur Z. OBRETE NOV, professeur à l'E.N.P.A., mon promoteur trouve ici l'expression de mon éminente considération pour ses conseils judicieux et fructueux qu'il a bien voulu me prodigué au long de ce modeste travail.

Ma gratitude aux membres du jury qui me font l'honneur de juger mon modeste travail.

Que Messieurs Kouchih Mahdi, Amri Rachid et Laichi Hamid trouvent ici mon plus vif et sincère remerciement, qui ont bien voulu se charger de la dactylographie de ce travail et qui l'on fait avec une gentillesse et une compétence dont je leur suis grés.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous les professeurs de l'U.S.T.H.B. - (E.N.P.A.) ayant contribué à ma formation en particulier ceux du département de génie-chimique.

D. NEGGAZ

TABLE DE MATIERES

I-INTRODUCTION

II-TECHNOLOGIE DE FABRICATION DE L'AMMONIAC.

II-1:Introduction.

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

II-3:Catalyseurs, mécanisme de la catalyse.

II-4:Dérivés de l'ammoniac.

II-5:Considérations théoriques.

II-6:Considérations sur le taux de transformation.

III-PROCEDES INDUSTRIELS DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC.

III-1:Introduction.

III-2:Schéma de l'installation.

III-3:Circulation des gaz.

III-4:Circuit liquide.

III-5:Séparation de l'ammoniac formé.

III-6:Conception et fonctionnement du réacteur.

IV-PROPRIETES DE L'AMMONIAC.

V/BILANS MATERIEL ET THERMIQUE DE L'INSTALLATION.

A-BILAN MATERIEL.

I-CALCUL LITTERAL.

I-1:Bilan général.

I-2:Bilan de la première séparation.

I-3:Bilan de la deuxième séparation.

II-APPLICATION NUMERIQUE.

II-1:Bilan général;

II-2:Bilan de la première séparation.

II-3:Bilan de la deuxième séparation.

B-BILAN THERMIQUE.

I-CALCUL LITTERAL.

I-1:Calcul des flux thermiques dans le réacteur:

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

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

I-4:Calcul du réfrigérant de la deuxième condensation;

II-APPLICATION NUMERIQUE.

VI-Stockage ET TRANSPORT DE L'AMMONIAC.

VII-CONCLUSION.

(7/7)

INTRODUCTION

Si l'azote atmosphérique n'a pas un rôle dans la respiration des êtres vivants, les produits Azotés ont retrouvé leur part de lion dans la structure de tous les êtres vivants et dans la grande diversité de fabrication dont on retrouve la synthèse de l'ammoniac et d'autres plus modestes comme la fabrication des pigments.

L'ammoniac doit sa grande importance industrielle surtout à son utilisation dans la préparation des sels d'ammonium, employés en tant qu'engrais et dans la synthèse de l'acide nitrique, ce qui a pour cause l'expansion rapide de la demande mondiale pour les composés azotés; entre 1957-1958 et 1962-1963 la capacité mondiale en azote augmente de 6,3 millions de tonnes, en 1963-1964 la production atteint 16,5 millions de tonnes soit 6 % de plus qu'en 1962-1963 ce qui a dépassé toutes les prévisions spécialement pour la CHINE et les autres marchés Asiatiques (20).

Le résultat a été une expansion des exportations Européennes et Japonaises vers ses pays où la production locale ne s'est pas développée à un taux assez rapide pour satisfaire les besoins croissants.

Ce qui a fait nécessaire de mettre l'azote de l'air disponible en quantité illimitée sous formes utilisables pour l'économie générale (dans l'atmosphère 78 % en volume d'azote).

La forte liaison $N \equiv N$, nécessite pour la rompre une pression et température beaucoup importantes et même bien choisies et notamment des catalyseurs sélectifs.

Au début du 20ème Siècle la première solution industrielle a été trouvée dans le procédé de fabrication de la cyanamide calcique, les unités de production dans ce domaine ont une production d'environ 10 000 tonnes par an d'azote qui a augmenté par la suite jusqu'à atteindre 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).

En 1929 cette méthode a cédé la place à une nouvelle méthode de la synthèse de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote qui a apporté la solution définitive, c'est en 1913 que le B.A.S.F. a eut le mérite sous la direction de CARL-BOSH de mener à la perfection technique et économique de ce procédé connu sous le nom de HABER-BOSH, ce dernier a contribué un développement de la technique des hautes pressions, notamment de celui de la catalyse, de la construction d'appareils à haute pression d'un nouveau modèle, ainsi que de pompes et de compresseurs à haute pression (100-1000 Atm), il est

devenu par la suite beaucoup plus économique que ceux cités ci-dessus, tel que le procédé de l'arc électrique qui nécessite une puissance de 60 000 KWH par tonne d'azote c'est pour cela que ce dernier (procédé à arc électrique) a présenté pendant de longues années un grand intérêt pour les pays qui disposaient de force hydraulique à bon marché, par contre le procédé de la synthèse de l'ammoniac par l'azote combiné nécessite 20 fois moins cette quantité d'énergie (même moins), c'est ainsi que certains pays producteurs de pétrole et de gaz naturel (comme notre pays) s'est doté d'usine de fabrication de l'ammoniac : complexe d'engrais azotés et d'ammoniac d'ARZEW.

En 1925 la méthode d'arc électrique a donné une production mondiale d'azote de 100 000 tonnes (quantité maximale). En 1937 et à l'aide du procédé HABER-BOSH la production mondiale atteint 4 000 000 tonnes en arrivant à 1980 cette production mondiale (sans U.R.S.S.) était de 80 000 000 tonnes.

Bien qu'aucun procédé nouveau n'ait été introduit dans la synthèse d'ammoniac ces dernières années, la tendance a été vers l'adoption des procédés utilisant des moyennes de l'ordre de 300 à 350 atm. Les seuls perfectionnements sont :

- L'apparition de nouveaux catalyseurs.
- Les changements dans le design du réacteur qui se traduisent par une meilleure économie en vapeur.
- Utilisation de systèmes de récupération de vapeur afin de profiter de la chaleur des gaz produits.
- Amélioration dans la fabrication des compresseurs.
- Augmentation de la taille des réacteurs.

Dans le cadre précis du sujet nous avons donné un schéma d'une nouvelle installation qui travaille à une pression de 320 atm et une température de 500°C et une production de 800 000 tonnes par an. Et à partir de ces données de base que nous avons fait un bilan matériel et thermique pour le bloc de synthèse partie la plus importante dans l'installation.

II - TECHNOLOGIE DE FABRICATION DE L'AMMONIAC

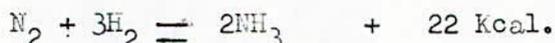
II-1: INTRODUCTION :

La fabrication d'ammoniac synthétique a évolué au fur et à mesure que la consommation des produits azotés s'est accrue, il est obtenu par divers procédés tels que :

- L'extraction de l'ammoniac des eaux-vannes, des gaz de houille de lignite de schiste.
- A partir des nitrures, des cyanures.
- La synthèse directe etc.....

Toutes ces méthodes de synthèse de l'ammoniac à l'exception de la dernière sont en voie de disparition.

La synthèse directe de l'ammoniac se fait à partir des éléments constituants selon la réaction suivante :



Le développement de ce procédé a été laborieux au début à cause des difficultés techniques qui surpassaient les connaissances de l'époque.

Grâce aux recherches poussées, aux grandes dépenses et investissements faits par l'Allemagne pour perfectionner ce procédé, celle-ci a pu obtenir à O.P.P.A.U, avant la dernière guerre mondiale, les quantités d'ammoniac nécessaire à la fabrication des explosifs.

Les recherches ne sont pas bornées toutefois à améliorer ces procédés découverts depuis longtemps, mais elles ont fait appel à des voies modernes ou à des moyens techniques nouveaux suivant la valeur de la pression et de la température ainsi que l'origine des gaz de synthèse. (14).

Années	1903	1940	1961/62	1962/63	1963/64	1964/65	1965/66	1966/67
Azote (milliers de tonnes)	352	4892	14351	16005	18222	20267	22452	24952

Consommation mondiale des composés azotés (M.A.T.A.S.A. p. 18)

II - 2 Obtention du mélange brut de gaz de synthèse :

Pour la production d'une tonne d'ammoniac il faut en théorie 1975 m³ d'hydrogène et 658 m³ d'azote (2).

La plupart des usines d'ammoniac ayant des capacités de 100 à plusieurs centaines de tonnes d'ammoniac par jour, il est nécessaires de produire des quantités très considérables de gaz de la qualité voulue (2). Les exigences posées à un gaz de synthèse prêt à être utilisé sont les suivantes :

- Un minimum d'impuretés telles que CO, CO₂, + O₂, S, As, P etc...
- Une teneur aussi faible que possible en gaz inertes tels que CH₄ et Ar.
- Une teneur aussi faible que possible en huile (2).

Il est très difficile de remplir ces conditions de pureté maximale du gaz de synthèse si l'on veut en même temps le produire à un prix acceptable. Le choix de la production du gaz joue un rôle important dans l'économie générale d'une installation de synthèse.

La méthode, la plus simple, qui serait la production d'azote pur et d'hydrogène et le mélangeage de ces deux gaz composants est en général éliminée pour des raisons économiques, et il faut utiliser des méthodes plus compliquées.

II - 2.1 : Obtention d'azote pur par décomposition de l'air :

Des recherches laborieuses, ont été poursuivies intensément et qui ont conduit à l'obtention d'azote pur par décomposition de l'air atmosphérique partout et en quantité illimitée.

L'azote est extrait de l'air atmosphérique soit par liquifaction et distillation fractionnée soit en fixant l'oxygène par la combustion du charbon où l'hydrogène.

L'air est un mélange composé en volume de 78, 2% d'azote et 20,8% d'oxygène et des gaz rares à savoir l'argon 0,982 % néon, helium, krypton, xénon. Pour extraire l'azote de ce mélange gazeux (air) il est avantageux de liquifier ce dernier par le principe de LINDE-FRUKL (destiné surtout à la production d'oxygène). Qui utilise la compression à 200 atm et la détente sans travail extérieur jusqu'à 40 atm soit par le procédé G. CLAUDE qui met en oeuvre la détente avec un travail extérieur comme source de froid pour liquifier l'air comprimé à 40 atm.

L'air étant liquifié, la différence des points d'ébullition de l'azote (-195,8°C) et de l'oxygène (-182,5°C) permet leur séparation par distillation fractionnée dans les colonnes à plateaux, de cette façon on obtient l'oxygène gazeux et de l'azote gazeux à 99% de pureté.

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

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

Pour une installation de décomposition de l'air qui est utilisée uniquement pour produire de l'azote pur il faut pour un mètre cubique compter environ 0,2 Kwh quantité variable suivant la grandeur et la disposition de l'installation(2).

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

Lorsqu'on dispose de l'hydrogène en quantité excédentaire il est possible d'unir l'oxygène de l'air et de l'hydrogène.

II - 2-2 : Production de l'hydrogène pur par électrolyse:

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

La teneur de l'hydrogène ainsi obtenu est 99,9 % et celle de l'oxygène est de 99,7%, si l'on désire obtenir des gaz plus purs il est nécessaire de les faire passer sur un catalyseur à base de platine : les traces d'oxygène dans l'hydrogène et inversement s'unissent au gaz en excès pour former de l'eau.

Ce procédé d'obtention d'hydrogène est considéré comme non économique est conditionné par le prix de l'énergie électrique.

En effet pour une tonne d'ammoniac, on utilise en général 12.000 Kwh pour l'électrolyse ; en voit donc que les installations d'électrolyse ne peuvent être économiques que là où l'on dispose de courant très bon marché. Toutefois les installations d'électrolyse d'eau ont pris récemment une nouvelle importance en relation avec la production d'eau lourde. Dans l'électrolyseur il y a enrichissement en HDO, car sa vitesse de décomposition est plus faible que celle de l'eau.

Par un transfert approprié de l'électrolyte d'un électrolyseur à un autre on peut donc obtenir une préconcentration considérable de HDO dans l'électrolyte (2).

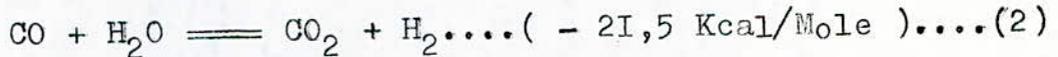
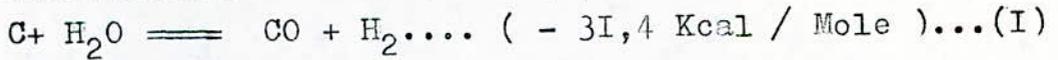
II-2-3 : Obtention simultanée d'hydrogène et d'azote:

La découverte de nouveaux gisements de gaz naturel, le développement des industries pétrochimiques et de transformation des produits pétroliers, ainsi que la consommation concurrente du coke dans l'industrie métallurgique ont orienté le développement des procédés d'obtention du gaz de synthèse vers des nouvelles sources, cette orientation est justifiée par les possibilités plus simples et plus économiques de transformation et par un plus bas prix de revient des matières premières (14).

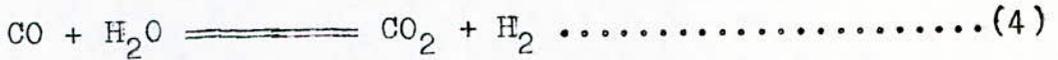
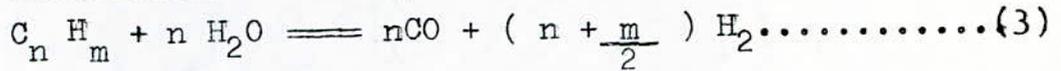
On décrira ici désormais des procédés qui ont pour but de fabriquer l'hydrogène ou des mélanges qui en contiennent. Les matières premières sont pratiquement toutes les substances combustibles, telles que le coke, la houille, le lignite, le charbon de bois, le bois, la tourbe, le pétrole, les fractions de pétrole le gaz naturel, le gaz résiduaire de raffinerie et le gaz de cokerie.

Les réactions caractéristiques sont les suivantes: (15)

a) Gazeification du carbone : (8)



b) Dissociation d'un hydrocarbure:



En raison des équilibres, aussi bien en (a) qu'en (b) une partie seulement du CO peut être transformée à la vapeur d'eau en $CO_2 + H_2$. cette réaction est donc continuée dans une installation spéciale de conversion du CO. De cette façon le carbone des matières premières est transformé plus au moins complètement en CO_2 et éliminé sous cette forme du gaz de synthèse (2).

Les tableaux (II-2-3) donnent un aperçu des étapes de fabrication pour la meilleure compréhension des procédés qui seront encore décrits, on citera dès maintenant deux diagrammes caractéristiques concernant la production d'ammoniac, l'un à partir du Coke (ce qui rapproche du cas idéal du carbone pur) Fig(II-2-3-I) et l'autre au départ du gaz naturel (ce qui rapproche du cas idéal du méthane pur) Fig(II-2-3-2). (2).

II-2-3-I : Dissociation des hydrocarbures.

Les trois principaux procédés classés d'après le mode d'apport de chaleur sont :

a)- l'oxydation partielle .

b)- Le steam - REFORMING (traitement à la vapeur d'eau).

c)- Le SHIFLT conversion (Conversion à la vapeur).

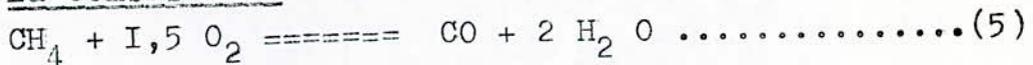
a)- OXYDATION PARTIELLE:

Ce procédé fonctionne avec ou sans catalyseur mais toujours en marche continue (2).

Il consiste à une combustion de l'hydrocarbure avec une quantité d'oxygène plus petite que la quantité stoechiométrique ment nécessaire à la combustion complète (19).

Pour le méthane, les réactions principales sont:

La combustion:



Régénération: de H_2 :

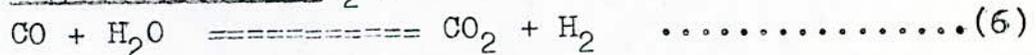


Tableau [II-2-3]. Etapes de La fabrication Du GAZ De Synthèse [2].

Etape de La fabrication	Procédés appropriés.
Production De GAZ	<ul style="list-style-type: none"> - séparation des hydrocarbures. - gazéification des combustibles solides. - gazéification des combustibles liquides.
Désulfuration	<ul style="list-style-type: none"> - Purification du GAZ de cokerie. - Purification du GAZ à l'eau. - Désulfuration organique.
Conversion du CO en H ₂	Conversion du CO.
Elimination du CO ₂	Lavage avec: eau sous pression, soude caustique, lessive, solution de monoéthanolamine (M.E.A). Ou eau sure de (ALCAZIDE), carbonate de potassium, eau ammoniacale.
Elimination Du CO Résistant	<ul style="list-style-type: none"> - Lavage à la solution de Cuivre - Lavage à l'azote liquide.
Epuration finale catalytique	Méthanisation, Installations DEOXO.

145 t/jour de coke (85%).

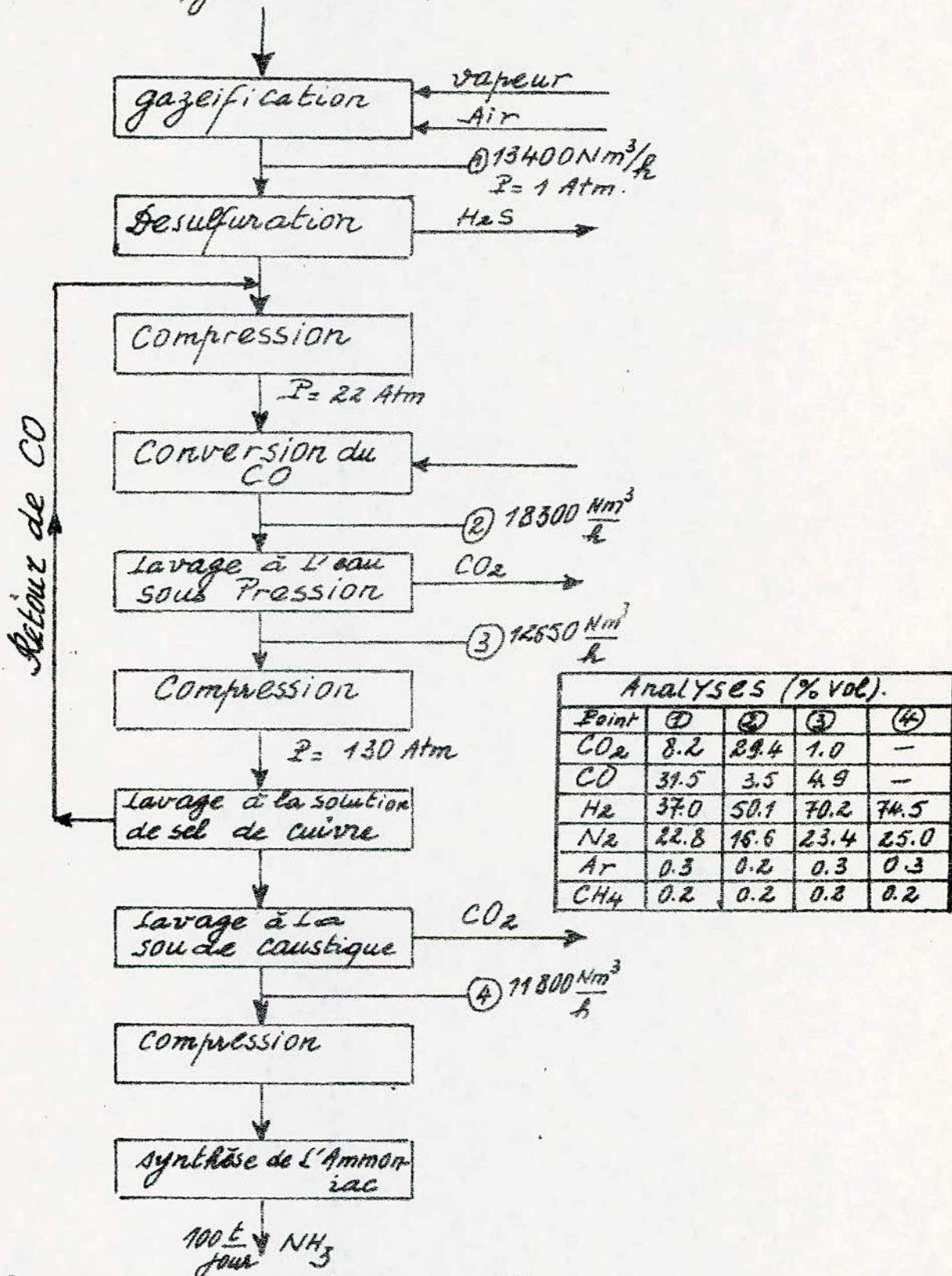


Fig. II. 2. 3-1. Diagramme de la Synthèse d'Ammoniac au départ du COKE (WINNACKER - 3265).

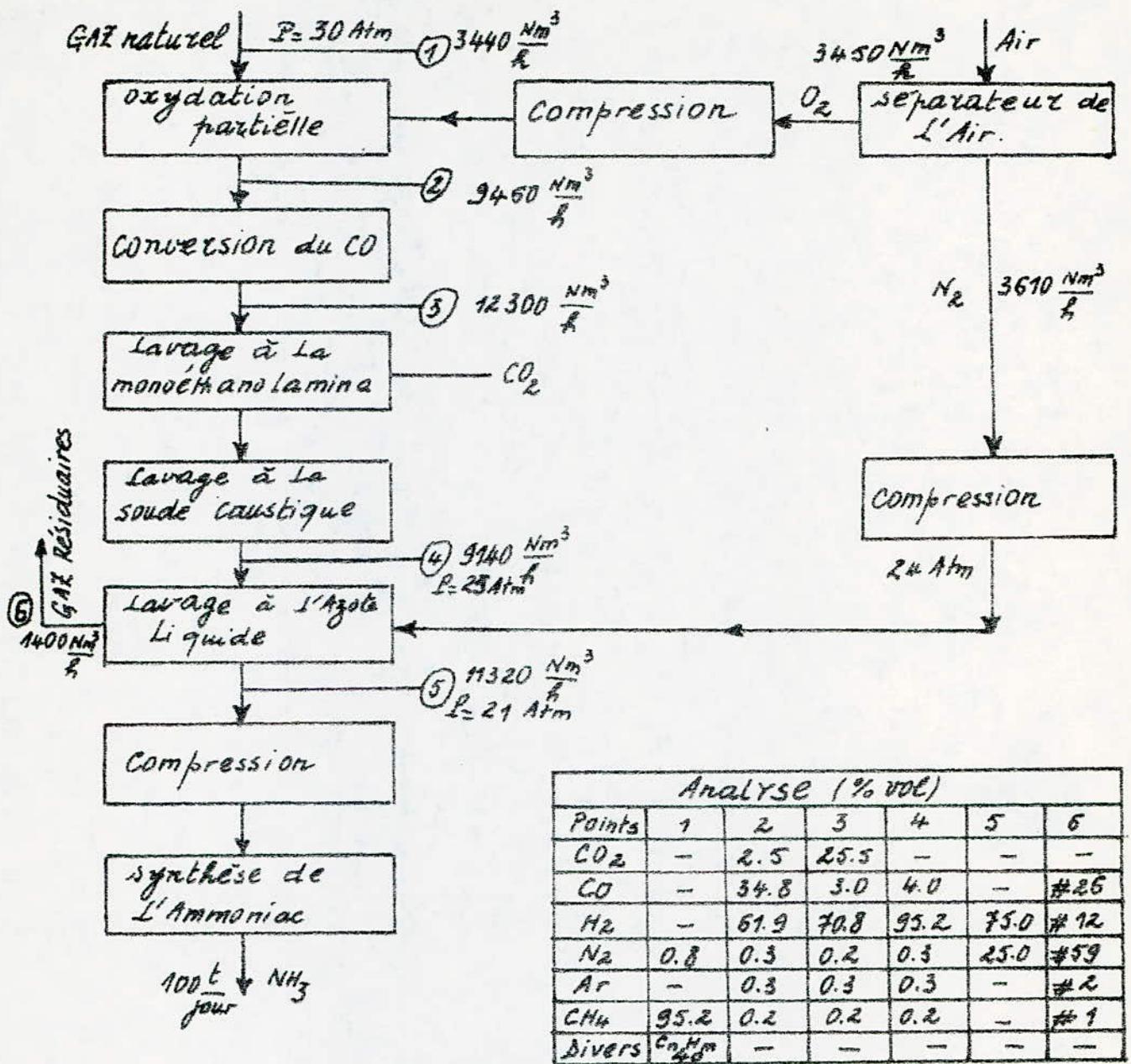


fig. II. 2. 3. 2. Diagramme de La Synthèse d'Ammoniac au départ de GAZ naturel.

La décomposition :



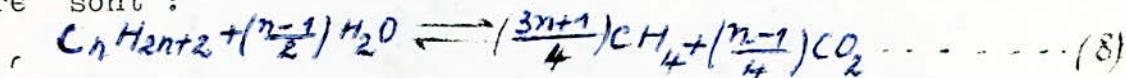
La réaction (6) dépend d'un équilibre qui est déplacé vers la droite à basse température.

La réaction (5) est exothermique est exentropique, quasi-complète, elle crée des températures élevées (950-1250°C) ce qui désavantage la formation de l'hydrogène avec une teneur élevée.

Ce fait est évité par la conversion catalytique du CO dans le gaz refroidi par injection d'eau en excès.

b) Steam-Reforming.

Les réactions caractéristiques en partant d'un hydrocarbure saturé sont :



La réaction (9) dépend d'un équilibre et elle est endothermique. Le pourcentage molaire d'hydrogène augmente avec la température comme il est indiqué dans le tableau ci-dessous.

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

Cette réaction est effectuée en présence d'un catalyseur qui est le nickel (Ni) avec un promoteur, à une pression (15-25 bars) est une température de l'ordre de 850 °C avec 2 à 3 fois la quantité stœchiométrique d'eau. Dans ces conditions on peut avoir 95% H₂.

C) - SHIFT CONVERSION (conversion à la vapeur).

La conversion du CO se fait d'après l'équation :



Le volume ne changeant pas dans la réaction, l'équilibre est indépendant de la pression on a donc l'équilibre suivant:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}}$$

Cette réaction doit être effectuée à une température aussi basse que possible, de façon que K_p soit aussi petit que possible. On utilise les catalyseurs au Fer (Fe), contiennent également des activants ou des stabilisants, le plus souvent du chrome. (2)

II-2-3 -3 : La gazeification des combustibles solides:

Le procédé de la gazeification consiste à la combustion du charbon, du lignite, du coke dans des gazogènes à gros débit.

Le gaz ainsi obtenu renferme environ 2/3 d'azote moins de 1/3 CO avec une petite quantité de CO₂ et de H₂ qui est éliminé à l'eau de manière à pouvoir réaliser finalement les proportions d'azote et d'hydrogène convenant à la synthèse de l'ammoniac.

II-2-4: Le traitement ultérieur des gaz bruts:

II -2-4-I: La désulfuration:

Le soufre est un poison de contact pour les catalyseurs de la synthèse de l'ammoniac, il doit être éliminé quantitativement au cours des processus de purification des gaz. Le soufre se présente sous forme d'hydrogène sulfuré.

La désulfuration consiste donc en général à éliminer H₂S. Les combinaisons organiques du soufre sont le plus souvent éliminées dans les étapes de la conversion du CO et le lavage du CO₂ en même temps que ces deux corps.

Pour l'épuration on utilise des masses à hydroxyde de fer et la voie humide par lavage à la monoéthanolamine (MEA) à la potasse caustique et à la solution alkazide(2).

II-2-4-2 : Lavage du CO₂:

Le CO₂ est éliminé par :

a)- lavage à l'eau sous pression :

Le lavage à l'eau sous pression (21,5 volumes de CO₂ à 25 bars et 12° C pour un volume d'eau), utilise le fait que le CO₂ est beaucoup plus soluble dans l'eau que les autres constituants du Gaz à purifier.

b)- Lavage à la lessive de soude:

Contrairement au cas précédent dont l'effet de l'eau sous pression est purement physique, dans ce cas le CO₂ est retenu chimiquement. Ce procédé n'est utilisé que pour la purification très fine.

c)- Lavage à la monoéthanolamine (MEA):

Ce procédé est utilisé pour l'extraction du CO₂. La liaison avec le CO₂ étant chimique. Le lavage fonctionne à la pression atmosphérique.

d)- Lavage à la solution de carbonate de potasse:

Ce procédé repose sur l'équation suivante:
$$K_2 CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2 KHCO_3 \dots\dots(II).$$

e)- Lavage à l'eau Ammoniacale:

L'absorption du CO₂ dans l'eau ammoniacale est à peu près complète. Notamment sous pression élevée.

II-2-4-3: Lavage du CO :

Le procédé repose sur le fait que des solutions acides, neutres et ammoniacale de cuivre monovalent peuvent dissoudre le CO de façon réversible en formant des sels complexes de cuivre, oxyde de carbone et ammoniac.

La pression de marche du lavage à la solution de cuivre dépend du mode de construction des compresseurs et de la composition de la solution. Elle peut être choisie indifféremment entre 80 et 300 Atm. Dans les cas isolés on a également effectué des lavages de solution cuivrique à 25 Atm, mais on n'arrive pas au degré de pureté des lavages à haute pression, si bien qu'il est indiqué d'intercaler une méthanisation (2).

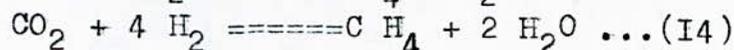
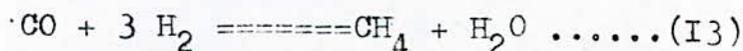
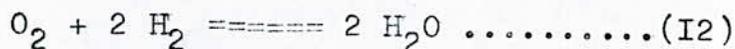
- Lavage à l'azote liquide:

Le procédé est à peu près le même que le précédent sauf que le CO, le méthane et d'autres hydrocarbures sont également éliminés du gaz de synthèse.

D'autre part il faut que le CO₂ soit quantitativement éliminé avant l'entrée dans l'installation de très basse température.

- Purification fine catalytique:

Elle consiste à transformer en combinaisons inoffensives par réaction avec l'hydrogène les composants miscibles du gaz de synthèse ou de ses constituants.



Ce procédé n'est économique que lorsqu'il s'agit de petits restes de CO. Pour des teneurs de CO plus importantes la consommation d'hydrogène devient grande.

II-3: CATALYSEURS ET MECANISME DE LA CATALYSE :

II-3-I: Catalyseurs:

Parmi les innombrables catalyseurs qui ont été étudiés c'est le Fer additionné de promoteurs, tels que Al_2O_3 , K_2O , CaO et MgO qui a donné les meilleurs résultats .

Les masses de contact utilisées dans la pratique industrielle, sont le plus souvent obtenues par fusion et très souvent par oxydation à l'oxygène de fer doux avec les additions nécessaires ; elles contiennent un peu de SiO_2 (provenant en partie de la matière première, d'autres contacts sont préparés par précipitation de cyanure de fer. Complexes en solution aqueuse). Les zones de températures pratiquement utilisables avec les catalyseurs se placent entre 350 et 600 °C . Les catalyseurs qui supportent de hautes températures; ont besoin de températures minimales relativement hautes pour pouvoir réellement travailler . D'autre part les catalyseurs qui démarrent déjà à basse température sont plus sensibles vis à vis des surchauffes et des intoxications . Les zones possibles de travail pour la synthèse d'ammoniac sont donc limitées, d'une part , par les limites de température du catalyseur, d'autre part par la pression d'exploitation choisie.

Les catalyseurs sont fournis à l'état d'oxyde et ne sont amenés à l'état métallique définitif que dans le four à ammoniac par réduction à l'aide de Gaz de synthèse où l'hydrogène.

On distingue les poisons qui provoquent une désactivation passagère et ceux qui causent des dommages définitifs. Font partie du premier groupe, toutes les combinaisons contenant de l'oxygène (par ex CO , CO_2 et la vapeur d'eau). Dans le second groupe on citera surtout les dérivés du soufre, où l'huile de graissage des compresseurs puis les combinaisons de phosphore et de l'**Arsenic** (2).

II-3-2 : Préparation des catalyseurs:

La préparation des catalyseurs se fait en étapes principales:

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

La première étape s'effectue par oxydation du Fer fondu pur dans un courant d'oxygène, à partir d'une magnétite exempte de soufre ou à partir de cyanures complexes de Fer, puis on ajoute des promoteurs de façon à former un mélange très intime.

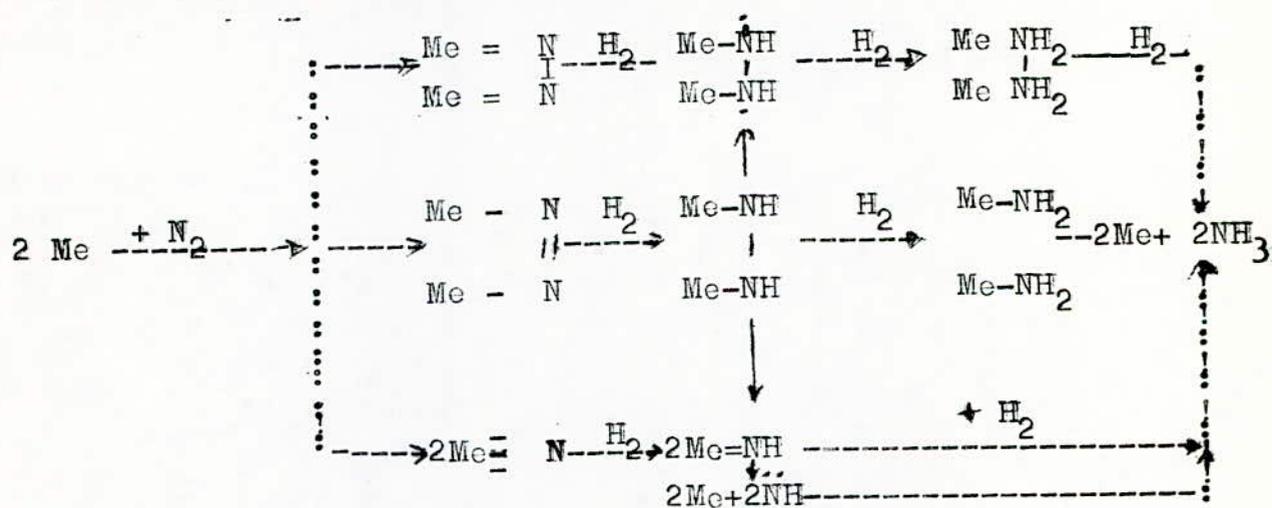
La deuxième étape consiste à réduire les oxydes de Fer en Fer qui doit être protégé à l'aide de promoteurs de l'action négative des poisons, de l'élevation de la température.

L'hydrogène ou le Gaz de synthèse aussi pur que possible est utilisé comme agent de réduction.

Lors de la réduction, il se forme des cristallites de Fer (de constante de réseau 2,86 Å). Ainsi que la vapeur d'eau qui se dégage et est entraînée dans le courant gazeux, par augmentation de la vitesse volumique horaire (V.V.H) des gaz de synthèse, on pourra éliminer l'eau qui est un poison pour le catalyseur

II-3-3 : Mécanisme de la catalyse:

Le mécanisme par lequel se déroule la synthèse de l'Ammoniac n'a pas encore été expliqué de façon satisfaisante, en dépit de nombreux efforts. En effet aujourd'hui encore il y a des discussions sur les voies suivantes: (14).



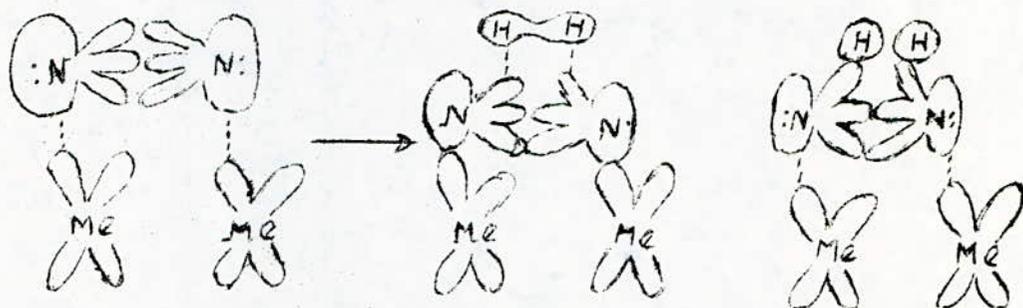
L'étape la plus controversée est aussi la plus intéressante, et l'adsorption de la molécule d'Azote: les atomes de celle-ci sont-ils totalement dissociés ou bien conservent-ils en continuation des liaisons entre eux?

La première variante expliquerait (par la condition qu'elle pose aux atomes du Métal d'avoir une valence élevée).

Dans le tableau de MENDELEJEV seuls Fe et Os se comportent de façon optimale (Ils peuvent accepter dans les orbitales d encore quatre électrons).

En ce qui concerne les autres groupes, en se basant sur leur structure électronique, on peut prévoir qu'ils ne peuvent pas atteindre un maximum d'activité dans la capacité recherchée de scinder l'Azote en Atome.

Dans ces grandes lignes, le processus semble se dérouler de la façon représentée sur la figure suivante: (I4).



Formation et rupture des liaisons dans la synthèse de NH₃

La pénétration des électrons non participants des orbitales 2s des atomes d'azote dans les orbitales d vacantes du métal, il se produit une chimisorption.

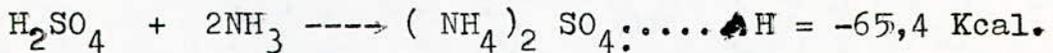
Du fait de l'attraction exercée par les noyaux des atomes d'hydrogène sur les électrons non participants de l'orbitale 2s de l'azote, l'arrachement de ces électrons de l'orbitale d du Métal devient possible. Enfin les grandes étapes indiquées par le schéma précédent sont :

- 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 hydrazine (qui donne par hydrogénation de l'ammoniac par des réactions en chaîne).

II-4 : Dérivés de l'ammoniac:

II-4-1: Le sulfate d'Ammoniac : $(NH_4)_2 SO_4$:

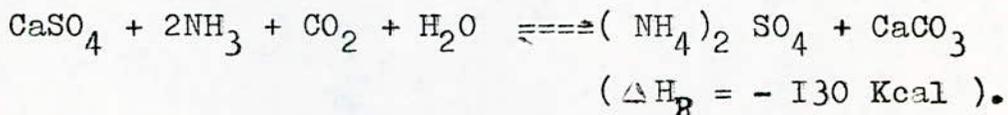
Le sulfate d'Ammoniac est préparé en neutralisant l'acide sulfurique par l'ammoniac selon la réaction :



Il est fabriqué en très grandes quantités qui sont essentiellement utilisées comme engrais.

Avant la synthèse d'Ammoniac le sulfate d'ammoniac était presque uniquement obtenu au départ du Gaz de Cokerie . Dans cette réaction la teneur de l'acide sulfurique est de (62,5 - 78% H_2SO_4).

Le manque d'acide sulfurique pendant la première guerre mondiale avait amené la BASF à appliquer industriellement la réaction :



II-4-2 : Le chlorure d'Ammonium :

Le chlorure d'Ammonium ou sel d'Ammoniac est obtenu au départ de HCl sec et d'Ammoniac , d'acide chlorhydrique et d'eau ammoniacale ou par double décomposition de chlorure de Sodium avec des sels d'Ammonium:



Le chlorure d'ammonium est utilisé comme engrais , le plus souvent en mélange; par exemple avec du carbonate de calcium ou du super phosphate, il est utilisé , de plus pour la soudure, le Zingage , l'étamage et pour la fabrication des piles seches et dans l'industrie textile (2).

II-4-3: Le Nitrate d'Ammonium $(NH_4 NO_3)$:

Il est utilisé comme engrais , il présente un avantage de fournir l'azote Nitrique et de l'azote ammoniacal .

II-4-2 : Le phosphate d'ammonium $PO_4 H (NH_4)_2$:

Ils sont des engrais à larges possibilités de développement .

Pour neutraliser les Gaz contenant de l'ammoniac , on utilise de plus en plus l'acide phosphorique qui donne des phosphates d'ammonium .

Ceux-ci entrent dans la composition du super phosphate ammonisé, des engrais complexes et mixtes .

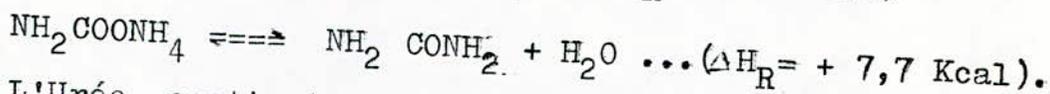
Les désavantages des phosphates d'Ammonium proviennent de leur prix de revient élevé et du fait qu'ils se décomposent facilement en libérant de l'Ammoniac.

On peut citer d'autres rôles des phosphates d'Ammonium à savoir comme engrais pour les cultures de microorganismes, comme additifs à la nourriture des animaux , dans la construction des bois pour éteindre les incendies des forêts et à la décoloration de la baryte etc;(I4).

II-4-5 : L'Urée:

L'urée, $(\text{NH}_2)_2 \text{CO}$, elle est préparée d'après le procédé de la BASF, sous pression , au départ d'Ammoniac et de CO_2 .

La formation de l'Urée passe par la formation intermédiaire de carbamate d'ammonium $\text{NH}_2 \text{COONH}_4$ avec séparation de H_2O elle exige les températures élevées, l'emploi de pression de 100 à 200 Atm (2).



L'Urée contient environ 46,6 % d'azote, il est utilisé comme engrais azotés solides , liquide après addition de 25% d'Ammoniac ou d'hydroxyde d'ammonium .

II-4-6 : L'Acide nitrique HNO_3 :

Avant la fin de la deuxième guerre mondiale l'acide nitrique était surtout employé pour la fabrication d'explosifs nitroglycérine , trinitrotoluène (T.N.T), nitrate de cellulose et nitrate d'ammonium . La production s'est considérablement accrue pendant la guerre .

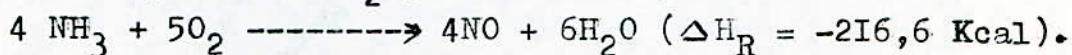
A la fin de la guerre , le marché de l'acide nitrique a été considérablement modifié par le développement de l'industrie des engrais et l'utilisation du nitrate d'ammonium comme engrais

Actuellement , la plus grande partie de tout l'acide nitrique produit est consommé par la production d'engrais agricoles cet acide est employé sous forme diluée (50-60%). on a besoin d'acide plus fort (95%) pour préparer des nitrates organiques et des composés nitrés employés dans l'industrie des explosifs et des colorants.

Les procédés de fabrication industrielle reposent sur les étapes suivantes:

- Oxydation directe par l'air de l'Ammoniac.

- Absorption de NO_2 par l'eau (20).



II-5: Considérations théoriques:

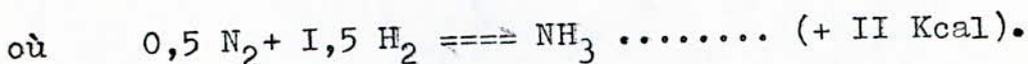
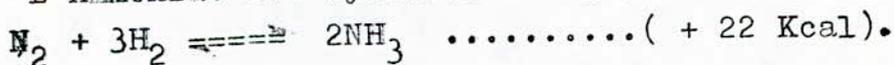
II-5-I: thermodynamique de la réaction de synthèse:

L'étude cinétique du processus de synthèse de l'ammoniac a été rendue difficile par l'existence de plusieurs paramètres dont l'influence est encore très difficile à apprécier.

Toutefois, la thermodynamique a indiqué dès le début aux chercheurs (sur la base des données calorimétriques, Assez imprécises, mais facile à obtenir) Autant les voies permettant de résoudre le problème que la possibilité d'atteindre le but poursuivi.

Dans ce qui suit, nous décrivons les résultats obtenus par application de la thermodynamique au processus de synthèse de l'Ammoniac relatifs à la détermination de la chaleur dégagée dans le processus, au déroulement de la réaction sous variation de la pression, de la température et du rapport entre les réactifs.

L'Ammoniac est synthétisé à partir de la réaction suivante:



La loi d'action de masse s'écrit:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{1,5} \times (P_{N_2})^{0,5}}$$

Les études de LE CHATELIER(1901), ont montré que cet équi libre est déplacé vers la droite (sens de formation de l'Ammoniac) par une augmentation de la pression et un abaissement de la température.

La thermodynamique a indiqué dès le début aux chercheurs dans ce domaine (sur la base des données calorimétriques) autant les voies permettant de résoudre le problème, que la possibilité d'atteindre le but poursuivi: la fixation de l'azote de l'air(I4).

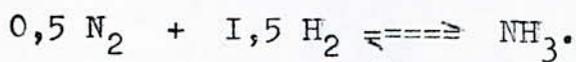
La grande quantité de chaleur dégagée par processus de synthèse de l'ammoniac est utilisée généralement pour réchauffer les gaz de synthèse pénétrant dans le réacteur.

CHALEUR DEGAGEE PAR LA REACTION DE SYNTHESE de NH₃ :

Pression Atm	Température en °C (-) Chaleur exprimée (Kcal/Mole)			
	0	100	300	600
I	10,63	11,99	12,66	12,89
100	-	-	12,92	-
300	-	-	13,45	-
600	-	-	14,24	-
1000	-	-	15,29	-

Tableau II-5-I-I.

En écrivant la loi de HESS pour la réaction



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f - \sum \Delta H_p \dots\dots\dots (I).$$

L'indice f désigne produits formés et p désigne les réactifs.

La variation d'enthalpie standard sera :

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 - \sum \Delta H_p^0$$

Avec $\Delta H_f^0 = 1,5 \Delta H_{NH_3}^0$

et $\Delta H_p^0 = 0,5 \Delta H_{N_2}^0 + 1,5 \Delta H_{H_2}^0$

d'où $\Delta H_R^0 = 1,5 \Delta H_{NH_3}^0 - (0,5 \Delta H_{N_2}^0 + 1,5 \Delta H_{H_2}^0) \dots\dots\dots (2).$

La méthode exacte pour la détermination des ΔH_i (enthalpie du constituant i) est celle qui met en jeu les chaleurs spécifiques à pression constante (C_{pi}) des constituants.

La loi de KIRCHHOFF

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \sum C_{pf} - \sum C_{pp} \dots \dots \dots (3).$$

l'expression des capacités calorifiques en fonction de la température absolue étant de la forme :

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \dots \dots$$

L'expression (3) devient :

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

Où l'opérateur (Δ) dans ce cadre est défini comme suit:

$$\Delta x = \sum \nu_i \alpha_i$$

$\nu_i = + I$ si le constituant i est formé.

$\nu_i = - I$ si le constituant i est réactif.

α_i : désigne le coefficient stoechiométrique.

$$d'où \frac{d(\Delta H)}{dT} = (a_{NH_3} - 0,5 a_{N_2} - 1,5 a_{H_2}) + T (b_{NH_3} - 0,5 b_{N_2} - 1,5 b_{H_2}) + T^2 (c_{NH_3} - 0,5 c_{N_2} - 1,5 c_{H_2}) \dots \dots \dots (4).$$

Les constantes a, b et c sont données par la littérature (Tableau VI-3 page 141 MATASA).

	a	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

Tableau II-5-I-2.

L'équation (4) devient après le remplacement des constantes a, b et c.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = (8,04 - 0,5 \times 6,5 - 1,5 \times 6,5) + T (7 \times 10^{-4} - 0,5 \times 0,001 - 1,5 \times 0,0009) + 51 \times 10^{-7} T^2 \cdot$$

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

En intégrant l'équation (5) entre les limites T' et T et en remplaçant par ΔH° la valeur de l'intégrale pour la température choisie comme standard T', on obtient:

$$\Delta H_R = \Delta H^\circ - 4,96 T - 5,75 \times 10^{-4} T^2 + 17 \times 10^{-7} T^3 \dots \dots \dots (6)$$

ΔH_R donnée par l'expression (6) n'est valable qu'à la pression atmosphérique, de plus dans cette dernière on a pas tenu compte de la chaleur du mélange de réactifs dont elle s'accroît considérablement avec la pression.

Dans la littérature (MATASA) on trouve l'équation ci-dessous qui permet de calculer ΔH à différentes pressions et températures

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

Où P est exprimée en Atm et T en °K.

(Tableau II-2 page 348 Manuel de l'Azote).

P (Atm)	1	100	300	600	1000
Δ H (Cal/Mole)	11900	12430	13320	14560	16400

Tableau (II-5-I-3).

L'Etude de la possibilité de réalisation d'une telle réaction chimique, est faite grâce à la relation entre les grandeurs thermodynamiques et la constante d'équilibre de la réaction à pression constante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ d'où } - \Delta G^\circ = - \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ \dots \dots \dots (8)$$

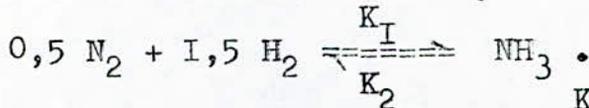
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

où K_p désigne la constante d'équilibre.

à l'équilibre $\Delta G = 0$ d'où $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \dots \dots (9)$.

ΔG° représente la variation du potentiel chimique à pression constante (ISOBARE) , ΔS° la variation d'entropie .

Si on désigne par K_1, K_2 les constantes de vitesse de la réaction réversible de la synthèse de l'ammoniac.



Alors par définition $K_p = \frac{K_1}{K_2}$.

Connaissant K_1, K_2 correspondant aux deux réactions réversibles, on peut trouver K_p , et à partir de l'équation (9) on détermine aisement ΔG° .

L'équation de VANT' HOFF permet de calculer K_p à une température T_I .

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

Par intégration (ΔH° étant considérée comme constante)

$$\ln \frac{K_p}{K_{pI}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H^\circ (T - T_I)}{RTT_I} \dots \dots \dots (11).$$

Remarque le système est en équilibre $\Delta G = 0$, de l'équation (9) :

$$K_p = 1 = \frac{K_1}{K_2} \text{ d'où } K_1 = K_2 .$$

Pour favoriser le sens d'obtention de l'ammoniac il faut $K_1 > K_2$ d'où $K_p > 1$ d'où $G^\circ < 0$.

A partir des équations (8) et (9) on remplace les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie par des constantes déterminées calorimétriquement ou spectroscopiquement pour une certaine température .

En effet , si les entropies des trois constituants du système sont : $S_{NH_3}^\circ, S_{N_2}^\circ, S_{H_2}^\circ$ et les enthalpies $H_{NH_3}^\circ, H_{N_2}^\circ, H_{H_2}^\circ$

on peut déterminer la valeur de K_p grâce à l'équation suivante: déduite des relations (8) et (9).

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{d'où}$$

$$\ln K_p = \frac{S_{\text{NH}_3}^\circ - 0,5 S_{\text{N}_2}^\circ - 1,5 S_{\text{H}_2}^\circ}{R} - \frac{H_{\text{NH}_3}^\circ - 0,5 H_{\text{N}_2}^\circ - 1,5 H_{\text{H}_2}^\circ}{RT} \dots (I2).$$

Etant donné qu'on connaît rarement les entropies et les enthalpies pour toutes les températures, on utilise d'habitude l'incrément de ces valeurs avec la température, qui s'ajoute aux valeurs standards pour lesquelles on trouve des données.

En partant de l'équation (8) dans laquelle on remplace les enthalpies et l'entropie par les valeurs obtenues à différentes températures on obtient l'équation qui donne directement G en fonction de la température:

$$\Delta G = -9070 + 17,388 \text{ Log}T - 3,978 \times 10^{-3} T^2 + 0,335 \times 10^{-6} T^3 - 24,55 T. \dots (I3)$$

$$\Delta G = -9130 + 7,46T \text{ Ln}T - 3,69 \times 10^{-3} T^2 + 2,35 \times 10^{-7} T^3 - 12,07 RT \dots (I4)$$

Voir le diagramme (II-5-I-2) qui montre la variation de G en fonction de la température.

A l'aide de l'équation(9) on trouve l'expression donnant Kp :

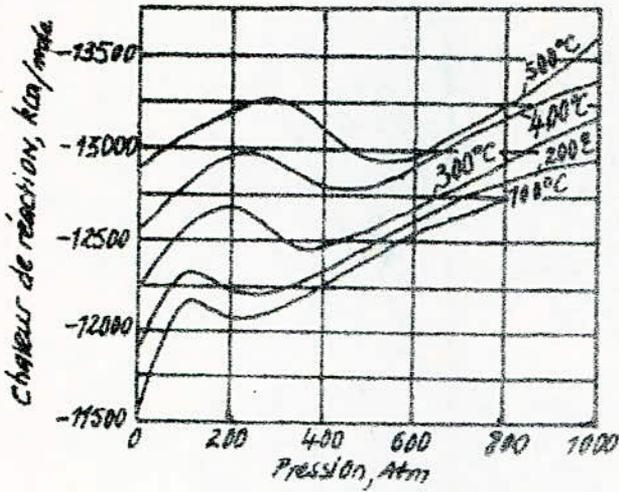
$$\text{Log} K_p = 2250,322 T^{-1} - 0,85340 - 1,51049 \text{ Log}T - 2,58987 \times 10^{-4} T + 1,48961 \times 10^{-7} T^2 \dots (I5)$$

Si on opère avec des fugacités et non pas avec des pressions. GILLESPIE et BEATIE ont proposé eux aussi une telle équation (I4).

$$\text{Log} K_f = - 2,691122 \text{ Log}T - 5,519265 \times 10^{-5} T + 1,848863 \times 10^{-7} T^2 + 2001,6 T^{-1} + 2,6899 \dots (I6).$$

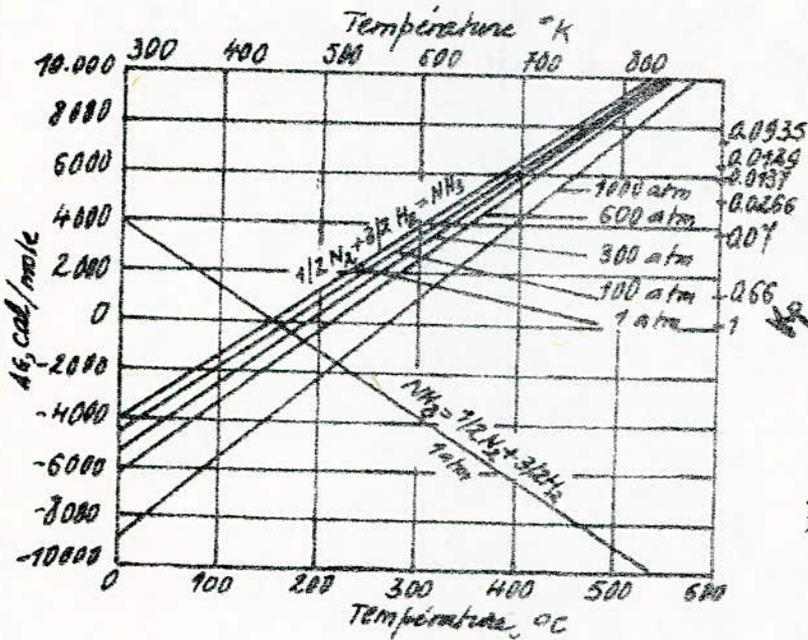
Dans le cas des pressions élevées, la relation qui fournit la dépendance de la constante d'équilibre à pression constante ne s'applique plus, elle doit être corrigée en introduisant les fugacités :

$$K_f = \frac{f_{\text{NH}_3}}{(f_{\text{N}_2})^{0,5} \times (f_{\text{H}_2})^{1,5}} \dots (I7)$$



Variation de la chaleur de réaction en fonction de la pression à différentes températures dans la synthèse de l'Ammoniac. [14].

fig: II-5-1-1



Variation du potentiel

Chimique pour la Réaction:



fig: II-5-1-2

La fugacité partielle étant liée à la pression partielle par un coefficient de fugacité et la pression partielle pouvant s'exprimer comme le produit de la pression totale et de la fraction molaire x_i du constituant i dans la relation (I7). peut s'écrire sous la forme :

$$K_f = \frac{\gamma_{NH_3} x_{NH_3}}{(\gamma_{N_2})^{0,5} (\gamma_{H_2})^{1,5}} \times \frac{x'_{NH_3}}{(\gamma'_{N_2})^{0,5} (\gamma'_{H_2})^{1,5}} (P)^n \dots (I8)$$

Où bien en introduisant les notions de constante de fugacité K et la constante d'équilibre K_x , il résulte :

$$K_f = K \gamma K_x P^n \dots (I9)$$

l'expression de K_x , prend dans le cas de la synthèse de l'ammoniac la forme suivante:

$$K_x = \frac{K_n}{(n)^{+2}} \dots (20)$$

n_i représente les gaz initiaux et $\Delta n = -2$ (2 moles de NH_3 , 1 mole de N_2 , 3 moles de H_2) il résulte:

$$K_x = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} \right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} \right)^1 \times \left(\frac{n_{H_2}}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2}} \right)^3}$$

$$= \frac{n_{NH_3}^2}{(n_{N_2}) (n_{H_2})} \cdot (n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2})^{-2} = K_n \left(\sum_i n_i \right)^{-2} = \frac{K_n}{\left(\sum_i n_i \right)^{-2}}$$

La relation (I9) appliquée à l'ammoniac, devient ainsi

$$K_f = K \gamma \frac{K_n}{(n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2} + n_{in})^{-2}} (P)^{2-1-3}$$

$$K_f = K \gamma K_n \left(\frac{P}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2} + n_{in}} \right)^{-2} \dots (2I)$$

n_{in} représentant le nombre de moles des inertes.

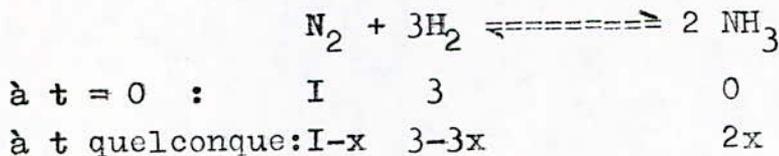
d'où

$$K_n = \frac{n_{NH_3}}{(n_{N_2})^{0,5} (n_{H_2})^{1,5}} = \frac{K_f}{K_p} \left(\frac{P}{n_{NH_3} + n_{N_2} + n_{H_2} + n_{in}} \right)^{\Delta n} \dots (22)$$

A partir de cette relation, on peut voir que sur l'accroissement du nombre de moles de l'ammoniac formée, la pression exerce un effet positif. En effet, si la réaction de formation de l'ammoniac se déroulerait avec une augmentation du nombre de moles, donc $\Delta n > 0$, la pression dans l'équation(22) apparaîtrait au dénominateur, exerçant dans ce cas un effet négatif(I4).

De plus, au fur et à mesure que $\sum n_{in}$ grandit, la formation de l'ammoniac est entravée, autrement dit, il est contre indiqué d'avoir un excès de l'un des réactifs où une teneur quelconque en gaz inertes.

Soit la réaction de formation de l'ammoniac :



Le nombre total $n = (I-x) + (3-3x) + 2x = 4-2x$.

Suivant la définition de la fraction molaire. Cette grandeur prendra les valeurs suivantes pour les constituants du système :

$$x'_{NH_3} = \frac{2x}{4-2x}, \quad x'_{N_2} = \frac{I-x}{4-2x}, \quad x'_{H_2} = \frac{3-3x}{4-2x}$$

Si l'on prend $\frac{x}{2-x} = y$, il résulte :

$$x'_{NH_3} = y, \quad x'_{N_2} = 0,25(I-y); \quad x'_{H_2} = 0,75(I-y) \text{ ou bien}$$

$$x'_{N_2} = 0,25(I-x'_{NH_3}); \quad x'_{H_2} = 0,75(I-x'_{NH_3}).$$

A l'aide de ceci, l'expression (I8) devient:

$$K_f = K_p \frac{x'_{NH_3}}{(0,25(I-x'_{NH_3}))^{0,5} (0,75(I-x'_{NH_3}))^{1,5}} (P)^{\Delta n} \dots (23).$$

$$K_f = K \frac{x_{NH_3}^{16}}{(1-x_{NH_3})^2} (P)^{-2} \dots \dots \dots (24)$$

Cette relation nous donne une dépendance directe entre la pression, la température et la fraction molaire de NH₃. La figure (II-5-I-3) illustre la variation du % de NH₃ dans les gaz en fonction de la température à Pression constante.

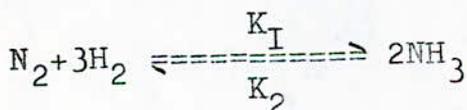
II-5-2) Cinétique de la synthèse de l'ammoniac :

Connaitre les données cinétiques d'un processus est d'une grande importance, car cela permet d'élaborer directement le projet des Réacteurs, de prévoir l'effet que produira la modification des différents paramètres et de choisir le domaine optimum de fonctionnement.

Pour établir les données, de nombreuses recherches ont été effectuées dans le cas de la synthèse de l'ammoniac et il existe une vaste littérature de spécialité à cet égard.

En cinétique on définit par vitesse de réaction l'apparition ou la disparition d'un constituant du système dans le temps (I4).

On connaît aujourd'hui plusieurs équations de la vitesse de la réaction, certaines déduites mathématiquement sur la base de considération 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 :



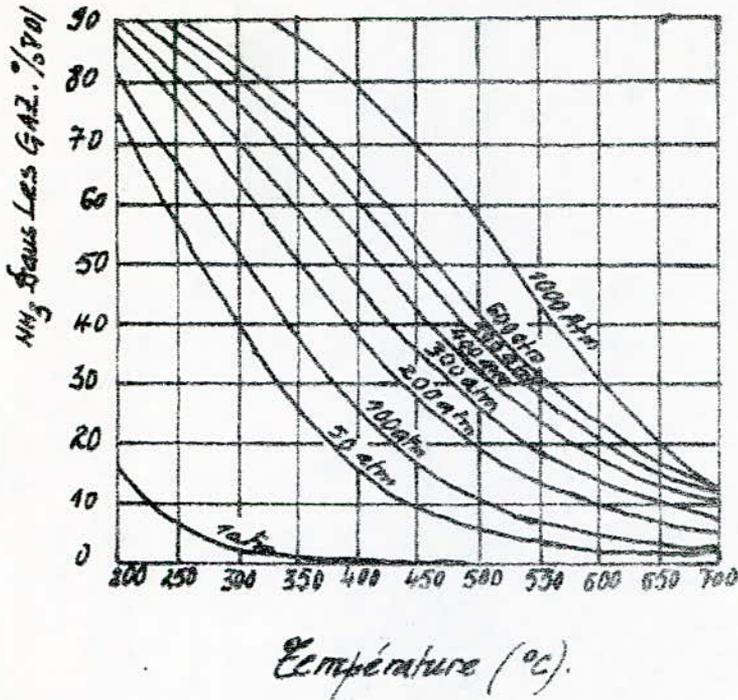
L'équation proposée par TEMKIN et PYZCHEV est (I4) :

$$v = \frac{dP_{NH_3}}{dt} = K_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \dots \dots \dots (25).$$

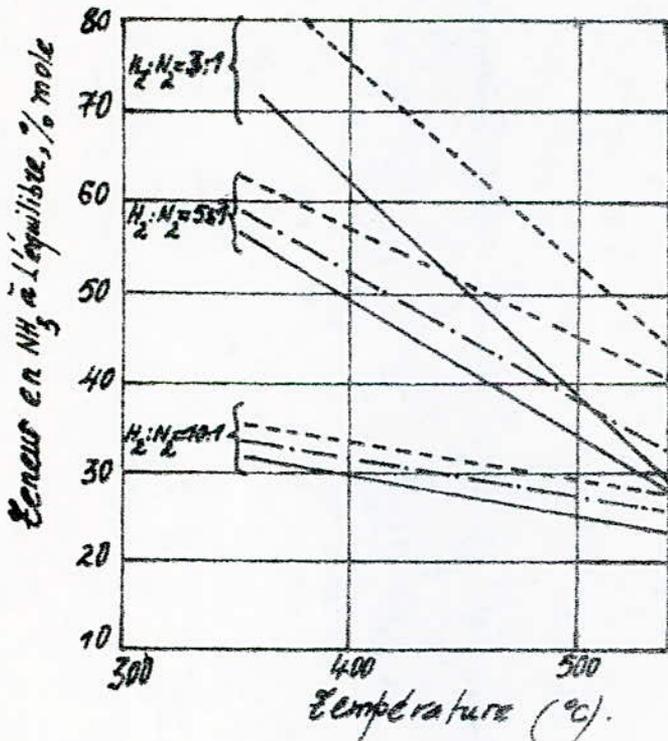
où α est généralement égale = 0,5)

TEMKIN a encore proposé une équation générale valable pour le travail sous la pression atmosphérique, en introduisant une nouvelle constante l (l=1,77x10⁻², α = 0,5)

$$v = \frac{k P_{N_2}^{1-\alpha} \left(1 - \frac{1}{K_P} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \right)}{\left(\frac{1}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_P} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \right)^\alpha \left(\frac{1}{P_{H_2}} + 1 \right)^{1-\alpha}} \dots \dots (26)$$



Isobares de l'équilibre
pour la réaction de
synthèse de l'Ammoniac
 Fig: II-5-1.3.



Influence du rapport $H_2:N_2$ sur
la teneur en Ammoniac à
l'équilibre.
 Ligne continue - pour 300 Atm.
 Ligne pointillée - pour 600 Atm.
 Ligne-point pour 400 Atm.
 Fig: II-5-1-4.

Rem: Le rapport H_2/N_2 a une influence notable sur la teneur en NH_3 à l'équilibre. Plus le rapport augmente (au delà de la valeur $3/1$) la teneur en NH_3 baisse et il semble que le maximum de la conversion est atteint non pas pour $3/1$, mais pour un rapport de $2.68/1$ à $2.9/1$.

II-6 : Considérations sur le taux de transformation:

Le taux de transformation dans le réacteur est défini comme étant la fonction d'hydrogène qui est transformée en un passage unique. Dans l'industrie on désigne souvent comme taux de transformation la capacité spécifique G_s . La capacité spécifique est la quantité d'Ammoniac (en m^3) qui est formée par m^3 de mélange réactionnel traversant l'appareil. On a (l'indice a s'appliquant à l'entrée, l'indice e à la sortie du réacteur).

$$G_s = \frac{2}{3} \gamma_{H_2}^a \dots \dots \dots (27).$$

$\gamma_{H_2}^a$ est la fraction molaire de l'hydrogène dans le mélange initial (à l'entrée du réacteur). Avec l'équation (2).

$$G_s = \frac{\gamma_{NH_3}^e - \gamma_{NH_3}^a}{1 + \gamma_{NH_3}^e} \dots \dots \dots (28).$$

G_s peut être déterminé par des analyses du mélange initial et du mélange final. Entre la capacité spécifique G_s , la quantité du débit Q (quantité de Gaz mise en circulation) et la production journalière G on a la relation suivante:

$$G \text{ (t/jour } NH_3 \text{)} = \frac{G_s \text{ (\%)}}{5,41} \times \frac{Q \text{ (Nm}^3\text{/h)}}{1000} \dots \dots (29).$$

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

- 1- Activité du catalyseur .
- 2- Pureté du Gaz (absence de poisons du catalyseur).
- 3- Courbe de température .
- 4- Pression d'exploitation .
- 5- Composition du mélange initial.
- 6- Temps de séjour.

Un court temps de séjour signifie que le convertisseur est relativement petit, le taux de transformation bas, la quantité en circulation grande, les tuyauteries correspondantes grandes, la capacité des pompes grande et la condensation par l'eau plus difficile.

Une durée de séjour importante nécessite un convertisseur relativement grand à taux de transformation élevé, mais la dépense de recyclage est plus petite que dans le premier cas.

Il existe donc un optimum pour le taux de transformation pour lequel la dépense globale pour le recyclage et le convertisseur est un minimum. Dans la plupart des installations qui opèrent avec des pressions de 300-500 Atm le débit est de l'ordre de 20.000 - 25.000 m³ par heure et par m³ d'espace de catalyse(2).

III- Procédé Industriel de synthèse de l'ammoniac:

III-I : Introduction:

Bien qu'en principe les processus technologiques de synthèse de l'ammoniac soient analogues. Ils se différencient cependant surtout par la pression de travail, ce qui conduit à une diversité de construction et à des distinctions en ce qui concerne les paramètres technologiques (température, catalyseur, conversion, vitesses ...etc)

Les procédés de synthèse de l'ammoniac se divisent en général en procédés de basse pression (100 à 125 Atm) de moyenne (250 à 300 Atm) et de haute pression (600 à 1000 Atm).

Mais cette classification n'est pas rigoureuse car certains procédés modernes mettent en oeuvre des pressions de travail intermédiaires (150 à 200 Atm) ou (400 à 600 Atm).

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

(I4)

III-2: Schéma de l'Installation:

On a proposé 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 (III-I) (cf au schéma de l'installation).

III-3 : Circulation des Gaz:

Le passage d'une certaine quantité 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 (16 à 18 %).

En effet cette réaction dégage une chaleur beaucoup plus importante lorsque le taux de transformation est élevé et par conséquent cette élévation de température endommage notre catalyseur, plutôt elle détruit l'espace de catalyse, il est donc nécessaire de ramener le gaz non transformé après séparation de l'ammoniac formé dans le bloc de synthèse; sous une autre façon d'instituer un recyclage.

Le gaz à la sortie du tube de synthèse (7) est sous une pression de 320 Atm. et une température de 365 à 400°C et ensuite refroidi à 180°C-200°C à l'aide d'une chaudière (8), qui transforme l'eau déminéralisée en vapeur saturante à 248°C et 320 Atm. utilisée pour la conversion de CO (STEAM REFORMING), pour le chauffage etc... puis le mélange gazeux est envoyé dans un échangeur de chaleur à eau (6) et sa température décroît à (150-160°C) et ensuite dans un condenseur à eau (9) dans lequel une partie de l'ammoniac se liquéfie.

Le passage du mélange gaz-liquide dans le premier séparateur (10) permet de séparer l'ammoniac liquide du gaz, à la sortie sa température est de 40°C et une pression de 300 Atm.

Le mélange gazeux à l'entrée de l'échangeur de chaleur à froid (4) (à ammoniac), croise le gaz frais de synthèse qui est à pression de 320 Atm après son réajustement à l'aide d'un compresseur (1).

A la sortie sa température est de 20°C, l'ensemble passe dans le réfrigérant à basse température (ammoniac) dans lequel sa température décroît à 0°C et une pression de 304 Atm et la presque totalité de l'ammoniac se liquéfie et retenue dans le deuxième séparateur à basse température (3).

Le gaz restant qui est riche en hydrogène et l'azote pénètre à travers l'espace inter-tube de l'échangeur (4) et qui par contact avec le mélange gazeux chaud qui arrive, se chauffe jusqu'à atteindre une température de 20 °C.

La pompe (5) s'occupe de sa circulation et de compenser les pertes de pression, afin qu'il arrive à l'échangeur de chaleur à eau (6), ou il pénètre l'espace inter-tube dans lequel par contact avec le mélange gazeux chaud qui arrive, se chauffe jusqu'à une température de 25°C.

Enfin il entre dans le bloc de synthèse en trois flux, l'un directement sur le catalyseur pour pouvoir le refroidir si nécessaire et l'autre entre les parois du réacteur et la caisse de catalyse et ceci pour refroidir les parois et le drier par le bas du réacteur et entrepasse par l'échangeur de chaleur jusqu'à atteindre la moitié de la zone de conversion, ceci pour régler la température à l'intérieur du réacteur et pour pouvoir la maintenir uniforme.

III-4 : Circuit liquide :

Le liquide ammoniacal retenu par le deuxième séparateur à basse température (3) et par le premier séparateur (10) est envoyé à des filtres magnétites pour le purifier des particules de l'huile et de catalyseur en suspension, puis il entre dans le réservoir de stockage (12) menu d'un (trop plein) pour évacuer les vapeurs de surtension qui risquent de l'éclater, ils sont envoyés pour la préparation du Nitrate d'ammonium $\text{NH}_4 \text{NO}_3$, d'autre part ce réservoir est lié directement avec le réservoir (15) qui l'alimente en cas de nécessité.

Le mélange gaz-liquide sortant du réfrigérant à ammoniac (2) à une température de 15 °C entre dans un séparateur (13) pour séparer le gaz et le liquide, puis ce dernier passe par un compresseur (14) pour réajuster sa pression à 25 Atm et entre enfin dans le réservoir (15) dont l'ammoniac qui en contient est utilisé par le réfrigérant (2).

III-5 : Séparation de l'ammoniac formée :

La séparation de l'ammoniac du gaz non transformé se fait actuellement le plus souvent par condensation. Comme le montre le tableau (III-5), la tension de vapeur de l'ammoniac pure est encore considérable pour les températures qui peuvent être obtenues par réfrigération à l'eau. Pour un examen plus précis il faut tenir compte de la différence entre la tension partielle de l'ammoniac et la tension de vapeur de l'ammoniac pure.

Plus la pression totale de l'installation est élevée, plus faible est, à conditions de réfrigération identiques, la teneur des Gaz en Ammoniac - vapeur après réfrigération. Ce n'est qu'au dessus d'environ 350 Atm qu'il est économiquement possible d'arriver à une condensation suffisante avec la réfrigération par l'eau.

A des pressions d'exploitation plus faibles, il est en général nécessaire d'utiliser d'autres agents pour la réfrigération (2).

III-6 : Influence des Gaz inertes:

prèsque tous les Gaz de synthèse contiennent des constituants inertes, tels que l'Argon et le méthane, en quantités plus ou moins grandes suivant le procédé utilisé. Ces Gaz s'enrichissent peu à peu et diminuent d'autant la tension partielle des éléments actifs, ainsi que le rendement espace - temps des courbes de catalyse. (2).

En outre, ces gaz sont relativement solubles dans l'Ammoniac liquide (Tableau (III-6)). 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 de Gaz inertes Ammoniac dissoutes dans l'ammoniac liquide. En pratique il y a toujours de petites quantités de Gaz qui s'échappent par le manque d'étanchéité de l'appareil.

Si bien que le niveau de Gaz inertes est également limité. Si la solubilité dans l'ammoniac liquide et la détente involontaire ne suffisent pas à maintenir le niveau de Gaz inertes à une valeur acceptable, on laisse s'échapper un peu de Gaz du cycle qui naturellement diminue le rendement en ammoniac et par conséquent augmente la quantité de Gaz frais nécessaire.

Les Gaz dissous, soit, en dehors, de l'hydrogène et l'azote, le méthane et l'argon, sont désorbés en grande partie dans la cuve de détente intermédiaire, si bien que l'ammoniac dégazé ne contient plus que de petites quantités inoffensives de Gaz dissous.

III-6: Conception et fonctionnement du réacteur:

Les systèmes de synthèse diffèrent essentiellement dans la construction du convertisseur où appelé souvent aussi tube de synthèse (partie la plus importante dans une installation de synthèse).

III-6-I: Conception:

Cet appareil est construit de telle sorte qu'il réalise un régime thermique sensiblement constant, ce qui conduit à un accroissement de la productivité . Ainsi que la durée de vie du catalyseur utilisé et les intervalles entre les réparations .

Se sont des tubes énormes en acier de 14 m de hauteur et 1,15 m de diamètre intérieur et d'une épaisseur de 175mm .

Cet appareil comporte en général une enveloppe supportant la pression et d'une infrastructure (Corps intérieur) supportant le catalyseur de l'échangeur de chaleur (2).

La construction de l'infrastructure intérieure 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 elle se compose habituellement d'une douille qui contient le catalyseur et d'un **faisceau** d'échange de chaleur; très souvent d'autres appareils d'échange de chaleur sont placés à l'intérieur de la douille du catalyseur pour influencer la température de l'espace de catalyse (2).

L'échangeur de chaleur intérieur est tubulaire et ne diffère d'un type à un autre que par la méthode de fixation des tuyaux dans la plaque de distribution (3).

Il a pour but de **préchauffer** le Gaz froid avant son entrée dans l'espace de contact et de refroidir d'autant le Gaz sortant.

Le plus souvent le Gaz entrant est introduit d'abord dans un espace circulaire entre la chemise extérieure de pression et les parties intérieures qui sont isolées de façon à éloigner les hautes températures du réacteur de la paroi qui supporte la pression(2).

La zone de réaction a la forme d'une caisse dans laquelle le catalyseur est placé en un ou plusieurs lits, de plus elle peut avoir une forme d'un échangeur de chaleur dont on place **le catalyseur** à l'intérieur ou à l'extérieur de ses tuyaux.

REACTEUR A UN SEUL LIT DE CATALYSEUR

1. SORTIE DES GAZ.
2. ECHANGEUR DE CHALEUR.
3. CATALYSEUR.
4. CHAUFFAGE ELECTRIQUE
5. ENTREE DES GAZ
6. BY-PASS DE L'ECHANGEUR.

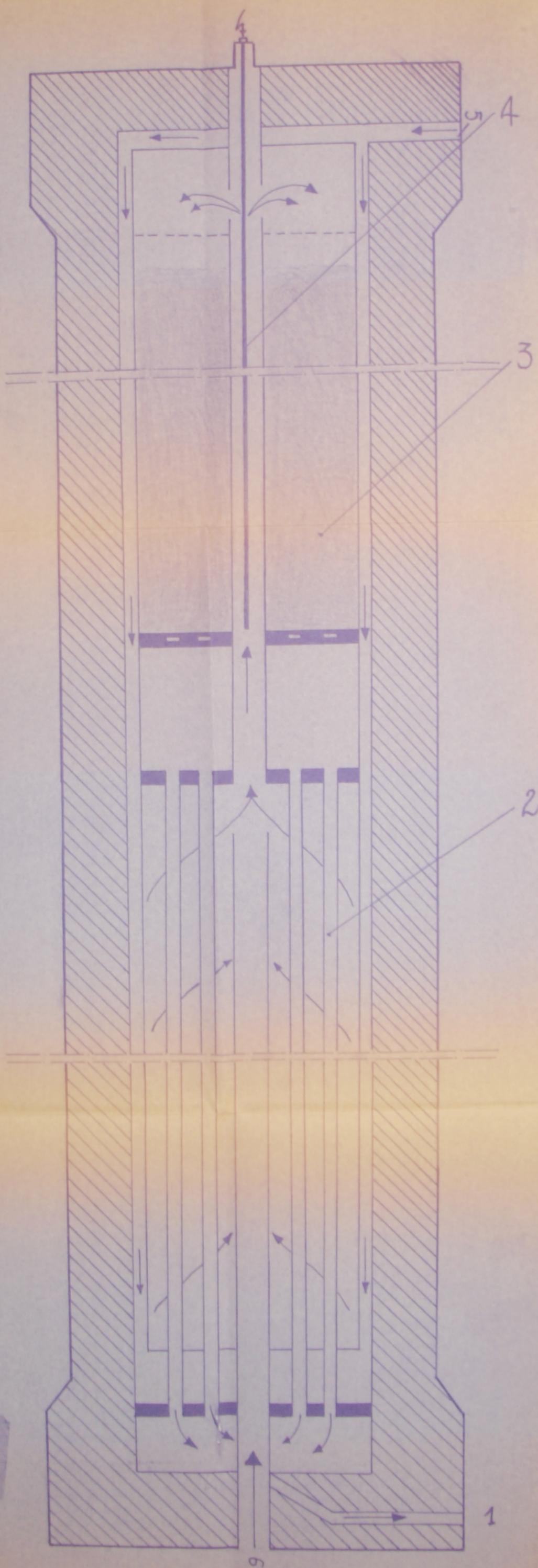


fig. III-6-1

A cet effet les tubes de synthèse de l'Ammoniac peuvent être soit :

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

III-6-2: Tubes de catalyseur disposé en lits:

Dans ce type de tubes , le catalyseur est disposé soit en un seul lit , soit en plusieurs lits . La régulation de température se fait par insufflation de Gaz froid entre les différentes couches de catalyseur ; l'excès de chaleur de réaction étant évacué par une circulation d'eau où avec les gaz de synthèse .

La figure(III-6-1) représente un réacteur à caisse de catalyse à un seul lit .

III-6-3: Tubes à caisse de catalyse en échangeur de chaleur:

Dans ce type, la zone de réaction est construite sous forme d'échangeur de chaleur dont on place le catalyseur à l'intérieur où à l'extérieur de ses tuyaux.

- Catalyseur disposé entre les tuyaux:

La quantité de catalyseur qui peut être introduite dans la zone de réaction est relativement faible . Vu cet emplacement du catalyseur il est difficile de la changer.

- Catalyseur disposé entre les tuyaux:

Dans ce cas, les gaz froids circulent à travers les tuyaux de l'échangeur de chaleur de la zone de réaction en contre courant où équi-courant avec les gaz chauds (Figure III-6-2).

On évacue au maximum la chaleur due aux brusques variations de la température du catalyseur et des parois du réacteur.

Les différences entre les tubes avec circulation en contre-courant sont la circulation du Gaz dans l'échangeur de chaleur inférieur , et le mode d'étanchage des différents compartiments du corps intérieur .

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

Réacteur à circulation en équi-courant

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

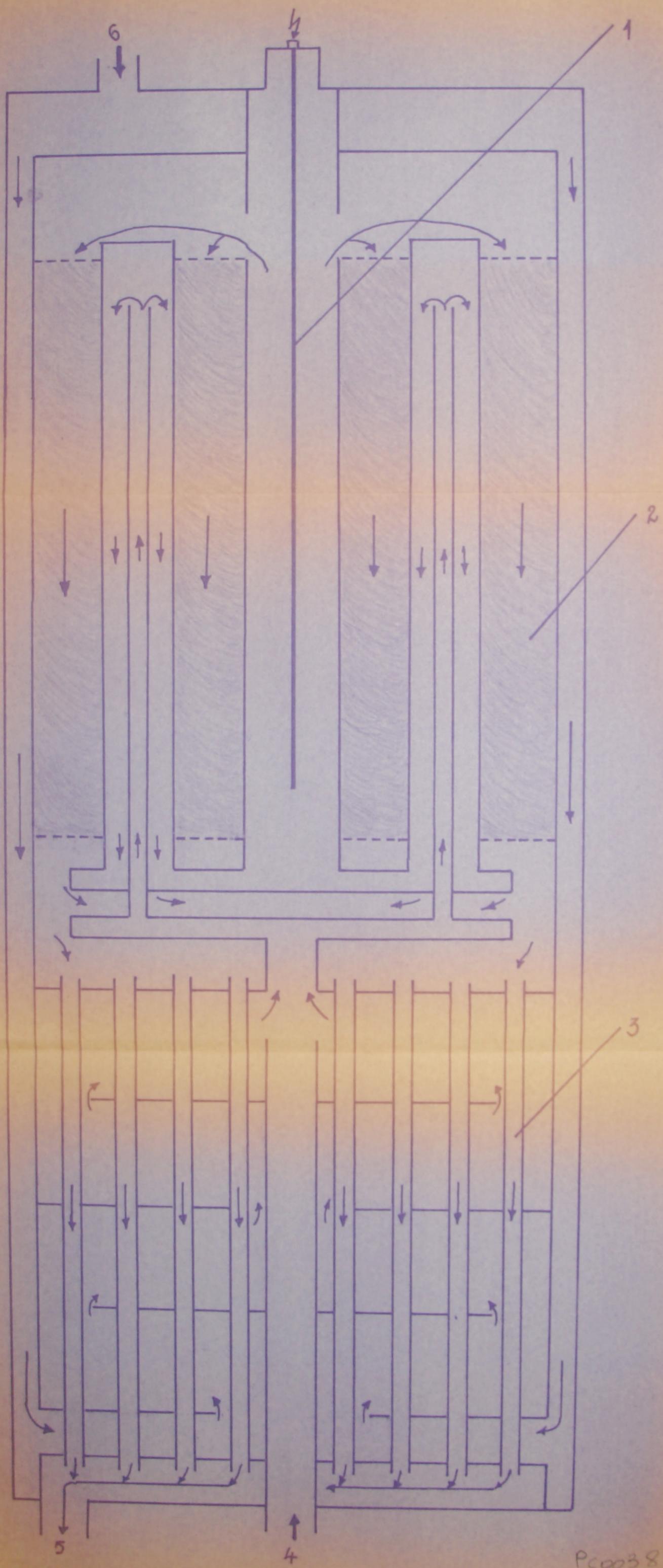


fig II-8-2

Le BY-PASS de l'échangeur de chaleur inférieur est utilisé même pour refroidir directement le mélange gazeux dans la zone de réaction et ceci pour maintenir le régime optimal de température.

Ces dernières années on a proposé des réacteurs appelés tubes de synthèse à garnissage GHIAP-DATZ, dans lesquels un deuxième courant pénètre à la partie supérieure.

III-6-4: Fonctionnement :

Pour la meilleure réduction du catalyseur frais après une introduction et la remise en marche du convertisseur après les arrêts, on élève petit à petit la température par chauffage électrique (Résistance chauffante dans l'axe central du réacteur).

Lorsque la température de réaction est atteinte ce qui est indiqué par un accroissement brusque de la quantité d'eau de la réaction du catalyseur, on augmente la vitesse volumique horaire (V.V.H) tout en augmentant sensiblement la température.

Dès que les premières couches de catalyseur seront réduites on augmentera la pression pour qu'une faible quantité du Gaz de synthèse soit transformée en ammoniac et ceci pour fournir la chaleur nécessaire à maintenir le processus de synthèse déjà amorcé.

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

La stabilisation du catalyseur est effectuée après un refroidissement du catalyseur et du tube par passage du Gaz de synthèse avec une faible quantité d'oxygène (0,2 %), où de l'air à des pressions de 3 à 5 Atm pendant 8 à 10 heures .

A la fin on fait passer durant trois heures un courant d'Air et le catalyseur est considéré comme stabilisé quand aucun processus exothermique ne se produit plus .

Afin d'éviter les surchauffes qui peuvent provoquer une réduction non homogène du catalyseur de même que son ~~dommage~~ définitif, il est nécessaire de surveiller la température de la couche de catalyseur.

Dans les réacteurs à catalyseur disposé en lits, la présence de l'ammoniac dans le gaz de refroidissement conduit à des productivités spécifiques plus grandes, ce qui est contradictoire avec la loi d'action de Masses, il peut s'expliquer par un accroissement de la capacité calorifique du Gaz qui contient de l'ammoniac, donc par une élimination plus rapide de la chaleur de réaction.

Dans les caisses à plusieurs lits, plus le nombre de lits augmente, plus on aura une répartition uniforme de la température mais, la pratique montre que les meilleurs résultats sont obtenus avec les caisses à trois lits.

Plus 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 GHIAP-DATZ on a montré que plus on élimine d'autant la chaleur de réaction on augmente de beaucoup la productivité. Quand les Gaz introduits par le deuxième courant froid représentent 20 % de la quantité totale, la productivité du tube est de 35 % supérieure à celle d'avant modification et pour une valeur de 30 % (deuxième courant) l'accroissement de la productivité atteint 70 % pour la même quantité de gaz de recyclage.

III-6-5 : 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.

Ce qui s'avère, à la lumière de ce qui précède, nécessaire de construire des parties intérieures en acier non allié et aussi pauvre que possible en carbone et d'accepter une certaine dé-carbonisation .

Aujourd'hui il y a tendance à utiliser des aciers chrome nickel du type I8/8 et à pallier ainsi aussi bien l'attaque par l'hydrogène que la nitruration , ce qui permet de faire des montages de longue durée de vie (2).

CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE CERTAINS TYPES DE TUBES DE SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC. (MATASA Page I9) ?

Paramètres type de tube	Pression (Atm)	température (°C)	NH ₃ % Molaire	Dimension du tube. ∅ , H (mm)	quantité de cata lyseur (en M ³)
HABER- BOSCH type nouve:	320-325	530 - 560	-	∅ _{ex} = 1100 H = 12800	2,5 en lits
T . V . A	300	500	I6	I270xI5300 I880xI7800	I0,26 3I,I5
Claude	I000 900- I000	600 620 - 660	- 20 - 22	I00 x 2I00 ∅ _{ex} = I200 H = 7000	- 0,5 en tubes.
CASALE	600	6I0 - 630	I8	I200xI5000	0,3-0,5
N.E.C	250-325	500-530	I4	∅ _{ex} = I650 H = I3500	5
GHIAP DATZ	250 - 300	520 - 550	II-I3	850xI4000	I,5 environ

Tableau (III-6-I).

IV. Propriétés de l'ammoniac :

- Poids moléculaire : 17.03 g ; NH_3 est associé à l'état liquide.

- Densité : Poids du litre normal de NH_3 gaz est de 0.7714 g

- Volume molaire : 22.075 l.

Ammoniac liquide ; voir le tableau [VI-1].

- Paramètres critiques :

$$t_c = 132.4^\circ\text{C}$$

$$p_c = 111.5 \text{ Atm.}$$

$$d_c = 0.235 \text{ g/cm}^3.$$

- Point d'ébullition : -33.35°C (760 torr).

- Point de fusion : -77.7°C (42.5 torr).

- Chaleur de vaporisation :

$$L = 32.938 \sqrt{133-t} - 0.589/(133-t) \quad (\text{cal/g}).$$

- Chaleur spécifique : NH_3 liquide.

$$c_p = 0.7498 - 1.36 \cdot 10^{-4} t + 4.0283 (1-t)^{-1/2} \quad (\text{cal/g}^\circ\text{C}).$$

- Chaleur molaire (de 300 à 2000 °K) : NH_3 gaz.

$$c_p = 5.92 + 8.963 \times 10^{-3} T - 1.764 \times 10^{-6} T^2 \quad (\text{cal/g. deg}).$$

- Enthalpie de formation standard :

$$\Delta H_f^\circ (298^\circ\text{K}) = -11.0 \text{ kcal/mole.}$$

- Entropie normale :

$$s^\circ (298^\circ\text{K}) = 46.03 \text{ cal deg. mol}^{-1}.$$

- Température d'inflammation :

(917-1000°C), selon composition du mélange NH_3 -Air (23-57% vol).

Limites d'explosion:

selon espace et source d'allumage pour le mélange $\text{NH}_3 - \text{O}_2$: (13.5 - 82% vol) (1Atm, temp - Ambiante).
 pour le mélange NH_3 - air: (15.5 - 28% vol) [1Atm, temp Ambiante] . (14.5 - 29.5% vol) [1Atm, temp 100°C].

Propriétés physiologiques:

En mélange à air: dose létale après une demi-heure à une heure: 1.5 - 2.7 g/m³.

Supportable sans suites: 0.18 g/m³.

limite de toxicité (MAK): 100 ml/Nm³ air (2).

Propriétés de l'ammoniac, liquide (2):

Température (°C)	-33.35	-14	-5	0	+5	+15	+35
Tension de vapeur NH_3 (Atm).	1.00	2.3322	3.5020	4.2380	5.0895	7.1875	13.321
chaleur de vaporisation NH_3 liq [kcal/kg]	326.8	131.5	305.6	301.5	297.3	288.3	268.3
chaleur spécifique NH_3 liq [kcal/kg]	1.067	1.083	1.093	1.099	1.105	1.118	1.152
densité NH_3 liq. $t_{db} = -33.35^\circ\text{C}$	0.6818	0.6575	0.6455	0.6386	0.6317	0.6175	0.5875.

Tableau IV-1.

Solubilité de NH₃ dans l'eau [2].

Température (°C)	10	20	30	40	50
% poids NH ₃ en solution aqueuse saturée. $P_{NH_3} + P_{H_2O} = 760 \text{ torr.}$	40.0	34.2	28.5	23.7	18.5

Tableau IV-2.

Tension de vapeur de NH₃ liq, en Atm.

Température (°C)	-33.35	-10	0	10	20	30	40	50
Tension de vapeur	1.00	2.966	4.379	6.271	8.741	11.895	15.850	20.727.

Tableau IV-3.

Solubilité des gaz dans NH₃:

GAZ t(°C)	N ₂	H ₂	CH ₄	Ar
0°C	14.70	18.96	60.0	25.00
25°C	33.95	32.92	103.00	43.10

Tableau IV-4

Chaleurs spécifiques moyennes du mélange gazeux à différentes températures [kJ/kg°C]. [12].

températ(°C)	chaleurs spécifiques (kJ/kg°C).			
	H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄
0	14.210	1.017	2.094	2.166
100	14.352	1.042	2.188	2.294
200	14.432	1.047	2.286	2.458
300	14.465	1.051	2.360	2.635
400	14.490	1.059	2.451	2.816
500	14.520	1.068	2.539	2.991.

Tableau IV-5

V. BILANS MATERIEL et THERMIQUE de L'INSTALLATION.

Données de base:

- Production annuelle de 800.000 t/an d'Ammoniac soit (8.18 kg/an).
 - Pression de travail: $P = 320 \text{ Atm}$ soit $3.2 \times 10^4 \text{ kN/m}^2$.
 - Température de travail: $t = 500^\circ\text{C}$.
 - Vitesse volumique horaire: $V.V.H = 30\,000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.
 - volume du catalyseur: $V_c = 4.8 \text{ m}^3$.
 - Concentration désirée d'ammoniac à la sortie du réacteur quand le catalyseur est frais: $x'_1 = 16\%$.
 - Concentration désirée d'ammoniac à la sortie du réacteur quand le catalyseur est épuisé: $x'_1 = 12\%$.
 - Concentration des gaz frais en Inertes (CH_4, Ar) = 0.2%.
 - Concentration des gaz Inertes Admis en circulation = 3%.
 - Le nombre de jours d'exploitation $J = 350 \text{ J/an}$.
-

PARTIE A : BILAN MATERIEL

I. Calcul littéral:

I-1: Bilan général.

I-1-1: Détermination du débit volumique du GAZ 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 de GAZ (m^3) qui passe dans le réacteur par le volume du catalyseur V_c (m^3) et par unité de temps. [12].

$$w = \frac{Q_1}{V_c} \Rightarrow Q_1 = V_c w \dots \dots \dots (1).$$

I-1-2: Détermination de la composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur:

Connaissant la pression totale (P) du mélange gazeux exprimée en (kN/m^2) et sa température (T) en $^{\circ}K$, l'équation empirique de LARSON et BLACK [12] donne aisément la concentration du mélange gazeux en Ammoniac (x_1):

$$\log x_1 = 4.1858 + \frac{59.8788}{\sqrt{P}} - \frac{1099.544}{T} \dots \dots \dots (2).$$

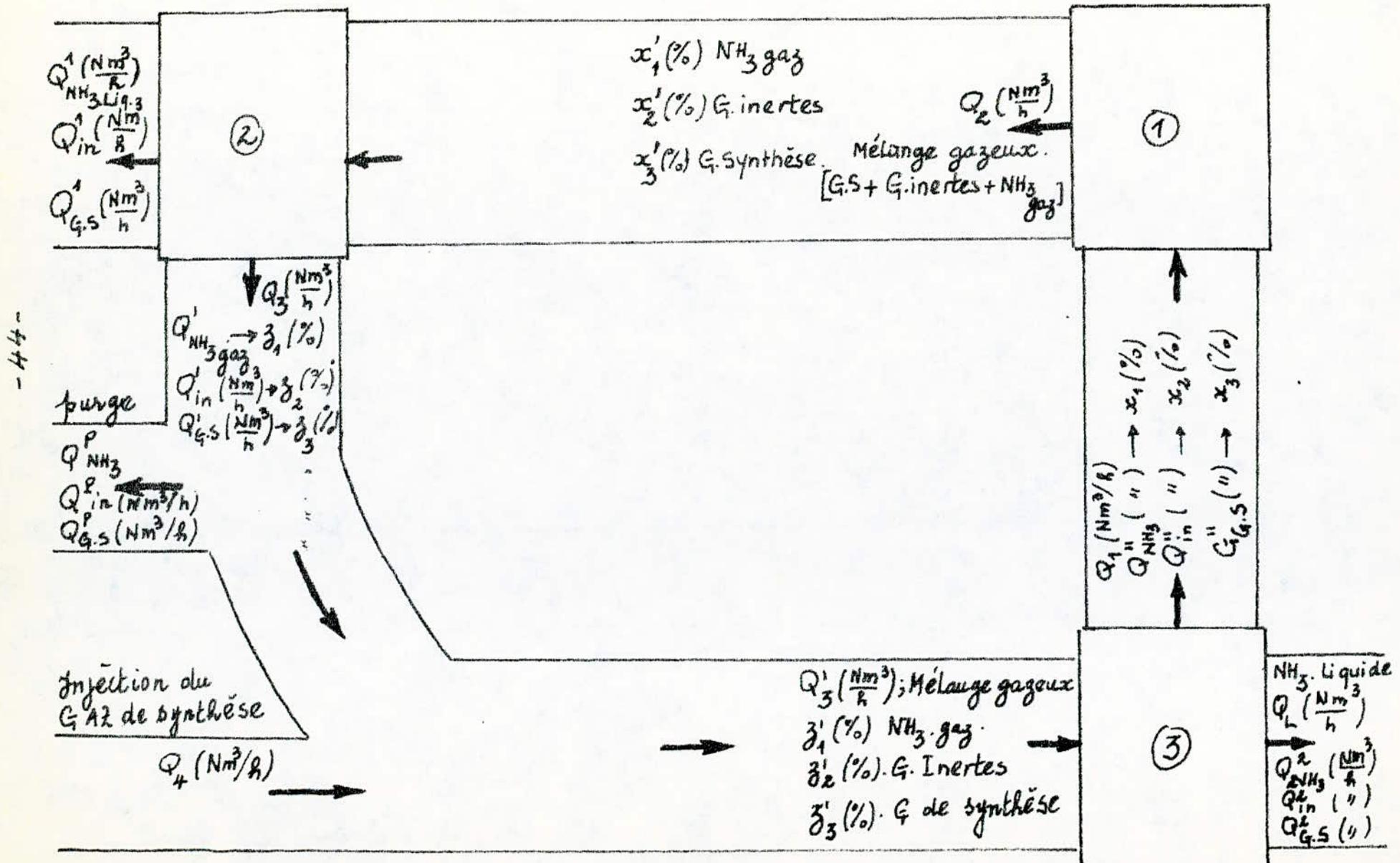
la quantité d'ammoniac à l'entrée du réacteur sera égale: $Q^{entrée} = \frac{x_1}{100} \cdot Q_1 \dots \dots \dots (3).$

d'autre part, si on note par x_2, x_3 respectivement la concentration en GAZ Inertes et en GAZ de synthèse ($N_2 + 3H_2$) dans le mélange gazeux on aura:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 100$$

Schéma du Bilan Matériel pour la synthèse de l'Ammoniac.

① Réacteur . (2) premier séparateur . (3) Deuxième séparateur.



d'où $x_3 = 100 - (x_1 + x_2)$ ----- (4)

I-1-3: Détermination du débit volumique du GAZ sortant du réacteur (catalyseur frais):

A la sortie du réacteur, on désire avoir 16% d'Ammoniac. Désignons par Q_2 le débit volumique du mélange gazeux à la sortie du réacteur, on aura une quantité égale à: $Q^{\text{sortie}} = 0.16 Q_2$ ----- (5A).

A l'aide d'un simple bilan matériel on établit la relation donnant la quantité d'ammoniac formée par la réaction ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$).

$$Q_{NH_3} = Q^{\text{sortie}} - Q^{\text{entrée}} = 0.16 Q_2 - \frac{x_1}{100} Q_1 \text{ ----- (6A)}$$

D'autre part, la réaction entraîne une diminution du volume réactionnel.

En se basant sur le fait que :

Ce qui entre + ce qui se crée = Ce qui sort + ce qui s'accumule.

d'où $Q_1 = Q_2 + Q_{NH_3}$.

$$\Rightarrow Q_2 = Q_1 - Q_{NH_3} = Q_1 - (0.16 Q_2 - \frac{x_1}{100} Q_1) = Q_1 - 0.16 Q_2 + 0.01 x_1 Q_1$$

$$\Rightarrow 1.16 Q_2 = Q_1 (1 + 0.01 x_1)$$

$$Q_2 = Q_1 \frac{100 + x_1}{116} \text{ ----- (7A)}$$

I-1-4: Détermination de Q^{sortie} , Q_{NH_3} et Q_2 (catalyseur épuisé):

Par une formule analogue à (5A) et, en se basant sur le fait que le pourcentage d'Ammoniac à la sortie du réacteur (catalyseur épuisé) est 12% on obtient :

$$Q'_3 = 0.12 Q'_2 \text{ ----- (5B)}$$

et par la même façon on trouve:

$$Q'_{NH_3} = 0.12 Q'_2 - 0.01 x_1 Q_1 \text{ ----- (6B)}$$

$$Q'_2 = Q_1 \frac{100 + x_1}{112} \text{ ----- (7B)}$$

I-1-5: Détermination de la composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur (catalyseur frais):

A la sortie, le mélange gazeux sera composé de 16% d'ammoniac et x'_2 GAZ Inertes, qui ne sont pas consommés, au cours de la réaction; x'_3 GAZ de synthèse:

A la lumière de ce qui précède on écrit:

$$x'_2 Q'_2 = x_2 Q_1 \Rightarrow x'_2 = x_2 \frac{Q_1}{Q'_2}$$

En combinant cette relation et la relation (5A)

$$\text{On aura : } x'_2 = x_2 \frac{116}{100 + x_1} \text{ ----- (8A)}$$

$$\text{D'Autre part: } x'_2 + x'_3 + 16 = 100$$

$$\Rightarrow x'_3 = 100 - (x'_2 + 16) = 84 - x'_2$$

$$\Rightarrow x'_3 = 84 - x_2 \frac{116}{100 + x_1} \text{ ----- (9A)}$$

• Cas du catalyseur épuisé:

Par des formules analogues à (8A) et (9A) On trouve:

$$x'_2 = x_2 \frac{112}{100 + x_1} \text{ ----- (8B)}$$

$$\text{et } x'_3 = 88 - x_2 \frac{112}{100 + x_1} \text{ ----- (9B)}$$

I-1-6: La productivité du réacteur:

La quantité d'ammoniac formé dans la colonne au cours de la réaction: $(N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3)$. cas du catalyseur frais: $Q_{NH_3}^{max} = (0.16 Q_2 - \frac{x_1}{100} Q_1)$, exprimée en Nm^3/h ----- (6A).

Pour transformer ce débit volumique, en débit massique on se serve du poids d'un litre normal de NH_3 gaz: $0.77 g$ ----- (2).

soit $0.77 kg/Nm^3$ et alors le débit massique $G_{NH_3}^{max}$ sera:

$$G_{NH_3}^{max} = 0.77 Q_{NH_3}^{max} \quad (kg/h) \quad \text{----- (10)}$$

la productivité est liée à l'état du catalyseur, elle est maximale quand le catalyseur est frais et minimale à la limite d'utilisation du catalyseur.

La productivité minimale correspondant au cas où le catalyseur est épuisé: $G_{NH_3}^{min} = 0.77 Q'_{NH_3}$ (kg/h) ----- (11).

et par la suite, la productivité moyenne de l'installation est: $\bar{G}_{NH_3} = \frac{G_{NH_3}^{max} + G_{NH_3}^{min}}{2} = 0.385 (Q_{NH_3} + Q'_{NH_3}) \left[\frac{kg}{h} \right]$ ----- (12)

et le débit volumique moyen en Ammoniac sera:

$$\bar{Q}_{NH_3} = \frac{\bar{G}_{NH_3}}{0.77} = \frac{Q_{NH_3} + Q'_{NH_3}}{2} \quad \text{----- (13)}$$

I-2: Bilan de la première séparation (10: sur le schéma de l'inst).

On désire calculer dans ce cadre, la quantité d'Ammoniac liquifiée y compris les gaz de suite (Gaz de synthèse + Inertes).

I-2-1: Recette: cas du catalyseur frais.

A la sortie du bloc de synthèse, la quantité du mélange gazeux est Q_2 , avec une concentration de 16% en ammoniac et x_2 en gaz inertes et x_3 en gaz de synthèse.

I-2-2: Dépense:

Dans le premier séparateur, une certaine quantité du volume gazeux sera liquifiée.

On désigne par Q_3 , $Q_{NH_3}^{(l)}$, $Q_{in}^{(l)}$ et $Q_{GS}^{(l)}$ respectivement le débit volumique du mélange gazeux qui sort du premier séparateur, débit volumique d'ammoniac liquifié exempt des gaz inertes et de gaz de synthèse, débit volumique des gaz inertes et de gaz de synthèse dissouts dans l'ammoniac liquifié. le bilan matériel s'écrit:

$$Q_2 = Q_3 + Q_{NH_3}^{(l)} + Q_{in}^{(l)} + Q_{GS}^{(l)}$$

$$\Rightarrow Q_3 = Q_2 - (Q_{NH_3}^{(l)} + Q_{in}^{(l)} + Q_{GS}^{(l)}) \dots \dots \dots (14)$$

I-2-3: Détermination des quantités des gaz dissouts dans l'ammoniac liquifiée ($Q_{in}^{(l)}$, $Q_{GS}^{(l)}$):

Les valeurs rassemblées dans le tableau [IV-4] donne la solubilité exprimée en Nm^3/kg des gaz Inertes et du gaz de synthèse dans NH_3 liquide à 300 Atm et 25 °C.

On sait que le gaz de synthèse, contient (25% N_2 , 75% H_2). D'où sa solubilité en Nm^3/kg sera:

$$S_{GS} = (0.25 \times 33.95 + 0.75 \times 33.92) \times 10^{-3} = 33.18 \times 10^{-3} Nm^3/kg.$$

et les inertes (CH_4, Ar): 0.2% CH_4 et 0.8% Ar [cf aux données de base].

$$S_{in} = (0.8 \times 103 + 0.2 \times 43.10) \times 10^{-3} = 91.02 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3/\text{kg}.$$

A la sortie du réacteur, on a une quantité Q_{NH_3} (Nm^3/h) soit G_{NH_3} (kg/h) d'ammoniac gazeux, en passant par le premier séparateur, une certaine quantité de ce débit massique se liquéfie G'_{NH_3} (kg/h) soit $0.77 Q_{\text{NH}_3}^{(4)}$ (Nm^3/h).

Les quantités ($Q_{in}^{(4)}$) de gaz inertes et $Q_{\text{S}}^{(4)}$ de gaz de synthèse; dissoutes dans cette quantité d'ammoniac liquéfié, sont proportionnelles à leurs pressions partielles dans le mélange gazeux sortant du réacteur.

$P_i = x_i P$; P_i : pression partielle du constituant i , dans le mélange gazeux. x_i : sa fraction molaire.

P : pression totale du mélange gazeux.

Or dans le débit volumique Q_2 ; on a x_2' (%) de gaz inertes et x_3' (%) de gaz de synthèse d'où:

$$P_{in} = 0.01 x_2' P.$$

$$P_{\text{S}} = 0.01 x_3' P.$$

Par conséquent, ces deux relations, en utilisant les solubilités, deviennent:

$$Q_{in}^{(4)} = S_{in} \times 0.01 x_2' \times G_{\text{NH}_3}^{(4)} = 91.02 \times 10^{-5} \times x_2' \times 0.77 \times Q_{\text{NH}_3}^{(4)} \quad (\text{Nm}^3/\text{h}).$$

$$Q_{in}^{(4)} = 70.08 \times 10^{-5} \times x_2' \times Q_{\text{NH}_3}^{(4)} \quad (\text{Nm}^3/\text{h}) \dots \dots \dots (16).$$

D'une façon analogue on démontrera que la quantité de gaz de synthèse dissoute dans l'ammoniac liquide sera:

$$Q_{GS}^{(4)} = S_{GS} \times 0.01 \times x_3' \times G_{NH_3}^1 = 33.18 \times 10^{-5} \times x_3' \times 0.77 \times Q_{NH_3}^1 \quad (Nm^3/h).$$

$$Q_{GS}^{(4)} = 25.55 \times 10^{-5} \times x_3' \times Q_{NH_3}^1 \quad (Nm^3/h) \dots \dots \dots (16).$$

au total on aura:

$$Q_{in}^{(1)} + Q_{GS}^{(4)} = 10^{-5} Q_{NH_3}^1 (70.08 x_2' + 25.55 x_3').$$

Pour la commodité des calcul on pose:

$$\delta = (70.08 x_2' + 25.55 x_3') \Rightarrow Q_{in}^{(1)} + Q_{GS}^{(4)} = 10^{-5} Q_{NH_3}^1 \delta \dots \dots (17).$$

en reportant cette valeur dans l'équation (14) on aura:

$$Q_3 = Q_2 - [Q_{NH_3}^1 + 10^{-5} \delta Q_{NH_3}^1] = Q_2 - Q_{NH_3}^1 [1 + 10^{-5} \delta] \dots \dots (19)$$

I-2-4: Bilan de l'ammoniac:

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

$$\log z_1 = 4.1858 + \frac{59.8788}{\sqrt{P}} - \frac{1099.544}{T}$$

Le bilan matériel pour l'ammoniac s'écrit (dans le cas

du catalyseur frais: $0.16 Q_2 = Q_{NH_3}^1 + 0.01 z_1 Q_3$.

$$\Rightarrow Q_3 = \frac{0.16 Q_2 - Q_{NH_3}^1}{0.01 z_1} \quad (Nm^3/h) \dots \dots \dots (20).$$

Par identification des deux relations (19) et (20) on aura:

$$Q_2 - Q_{NH_3}^1 [1 + 10^{-5} \delta] = \frac{0.16 Q_2 - Q_{NH_3}^1}{0.01 z_1} = \frac{16 Q_2 - 100 Q_{NH_3}^1}{z_1}$$

$$Q_2 - \frac{16 Q_2}{z_1} = Q_{NH_3}^1 [1 + 10^{-5} \delta] - \frac{100 Q_{NH_3}^1}{z_1}$$

$$Q_2 (1 - 16/z_1) = Q_{NH_3}^1 [1 + \delta \times 10^{-5} - 100/z_1].$$

On pose $\psi = 1 + 10^5 \delta - 100/\beta_1$

$$\Rightarrow Q_{NH_3}^{(1)} = \frac{1 - 10/\beta_1}{\psi} Q_2 \quad (Nm^3/h) \dots \dots \dots (21)$$

Soit $G_{NH_3}^{(1)} = 0.77 \frac{(1 - 10/\beta_1)}{\psi} Q_2 \quad (kg/h) \dots \dots \dots (22)$

I-2-5: Détermination des débits volumiques et des compositions des gaz à la sortie du premier séparateur:

En écrivant des bilans matériels pour chaque gaz,

On en déduit les quantités de gaz à la sortie du premier séparateur:

$$Q_{in}' + Q_{in}^{(1)} = 0.01 x_2' Q_2 \Rightarrow Q_{in}' = 0.01 x_2' Q_2 - Q_{in}^{(1)} \dots \dots \dots (22)$$

$$\text{et } Q_{GS}' = 0.01 x_3' Q_2 - Q_{GS}^{(1)} \dots \dots \dots (23)$$

et la quantité d'ammoniac qui sort sera:

$$Q_{NH_3}' + Q_{in}' + Q_{GS}' = Q_3 \Rightarrow Q_{NH_3}' = Q_3 - (Q_{in}' + Q_{GS}') \dots \dots \dots (24)$$

I-3: Bilan de la deuxième séparation [3 sur Le schéma de L'Installation].

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

I-3-1: Bilan de la purge:

A la sortie du premier séparateur, il sort un débit volumique Q_3 de mélange gazeux.

Désignons respectivement Q_p, Q_3' le débit volumique de gaz retiré par la purge et le débit volumique après la purge. L'expression de Q_3 s'écrit:

$$Q_3' = Q_3 - Q_p \quad (Nm^3/h) \dots \dots \dots (25)$$

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: Dans le deuxième séparateur, une certaine quantité du volume gazeux sera liquifiée.

On désigne par $Q_{NH_3}^{(2)}$, $Q_{in}^{(2)}$ et $Q_{GS}^{(2)}$ respectivement le débit volumique de l'ammoniac liquifiée exempt des gaz inertes et de gaz de synthèse, débit volumique des gaz inertes et de gaz de synthèse dissouts dans l'ammoniac liquifiée.

Désignons par Q_4 le débit volumique de l'installation en gaz de synthèse.

Il sort du deuxième séparateur [après l'injection du gaz frais] la quantité Q_1 vers le tube de synthèse.

Le bilan de la deuxième condensation s'écrit sous la forme suivante.

$$Q_3' = (Q_1 - Q_4) + Q_{NH_3}^{(2)} + Q_{in}^{(2)} + Q_{GS}^{(2)} \dots \dots \dots (26)$$

En remplaçant Q_3' par sa valeur (25).

$$\Rightarrow Q_3 - Q_2 = (Q_1 - Q_4) + Q_{NH_3}^{(2)} + Q_{in}^{(2)} + Q_{GS}^{(2)}$$

$$\text{d'où } Q_4 - (Q_{NH_3}^{(2)} + Q_{in}^{(2)} + Q_{GS}^{(2)} + Q_2) = Q_1 - Q_3 \dots \dots \dots (27)$$

I-3-4: Détermination des quantités des gaz dissouts dans l'Ammoniac liquifiée ($Q_{in}^{(2)}$, $Q_{GS}^{(2)}$):

Le Tableau (IV-4) donne la solubilité de ces gaz (à 300 Atm, 0°C).

On sait que le gaz de synthèse contient: (25% N_2 , 75% H_2), d'où sa solubilité en (Nm^3/kg) sera:

$$S_{G.S} = (0.75 \times 18.96 + 0.25 \times 14.70) \times 10^{-3} = 17.895 \times 10^{-3} Nm^3/kg.$$

et les inertes (CH_4 , Ar): 0.2% CH_4 et 0.8% Ar [cf aux données de base].

$$S_{in} = (0.8 \times 60 + 0.2 \times 25) = 53.0 \times 10^{-3} Nm^3/kg.$$

En passant par le deuxième séparateur, une certaine quantité $G_{NH_3}^{(2)}$ (kg/h) se liquifie soit $0.77 Q_{NH_3}^{(2)}$ (Nm^3/h).

Les quantités ($Q_{NH_3}^{(2)}$) de gaz inertes et $Q_{GS}^{(2)}$ de gaz de synthèse, dissoutes dans cette quantité d'Ammoniac liquifiée, sont proportionnelles à leurs pressions partielles dans le mélange gazeux sortant du réacteur: $P_i = x_i P$.

d'où: $P_{G.in} = 0.01 z_2' P$ et $P_{GS} = 0.01 z_3' P$.

Où z_2' , z_3' sont respectivement les compositions de gaz inertes et de gaz de synthèse à l'entrée du deuxième séparateur.

d'où: $Q_{in}^{(2)} = S_{in} \times 0.01 \times z_2' \times G_{NH_3}^{(2)} = 53 \times 10^{-5} z_2' \times 0.77 \times Q_{NH_3}^{(2)}$ (Nm^3/h)
 $Q_{in}^{(2)} = 40.81 \times 10^{-5} z_2' \times Q_{NH_3}^{(2)}$ (Nm^3/h)..... (28).

De la même façon pour le G.S se trouve:

$$Q_{GS}^{(2)} = 13.78 \times 10^{-5} z_3' \times Q_{NH_3}^{(2)}$$
 (Nm^3/h)..... (29).

En sommant les deux relations (28) et (29) membre à membre on aura:

$$Q_{in}^{(2)} + Q_{S5}^{(2)} = 10^{-5} Q_{NH_3}^{(2)} (40.81 z_2^2 + 13.78 z_3^2)$$

En reportant cette expression dans l'expression (27).

$$\text{D'où: } Q_4 - [Q_{NH_3}^{(2)} (10^{-5} (40.81 z_2^2 + 13.78 z_3^2) + 1) + Q_P] = Q_1 - Q_3$$

Pour la commodité des calculs on pose:

$$\alpha_1 = 10^{-5} (40.81 z_2^2 + 13.78 z_3^2) \text{ et la relation précédente devient:}$$

$$Q_4 - [Q_P + (1 + \alpha_1) Q_{NH_3}^{(2)}] = Q_1 - Q_3 \text{ ----- (30)}$$

I-3.5: Bilan de l'Ammoniac:

- En se basant sur le bilan établi pour la première condensation, la quantité d'ammoniac qui sort est Q_3' dans le débit volumique Q_3 du mélange gazeux.

- La quantité d'ammoniac éliminée par la purge sera: $Q_P = z_1 Q_P$ (Nm³/h).

- La quantité d'ammoniac dans le mélange gazeux sortant du séparateur de deuxième condensation est $(x_1 Q_1)$.

- La quantité d'ammoniac liquifiée dans le deuxième séparateur est $Q_{NH_3}^{(2)}$. Enfin le bilan dans l'ammoniac s'écrit:

$$Q_{NH_3}^{(2)} = z_1 Q_P + x_1 Q_1 + Q_{NH_3}^{(2)} \text{ ----- (31)}$$

$$\text{Soit } Q_P = \frac{Q_{NH_3}^{(2)} - x_1 Q_1 - Q_{NH_3}^{(2)}}{z_1} \text{ ----- (32)}$$

En remplaçant la valeur de Q_P dans l'expression

$$\text{on (30) on aura: } Q_4 - \left(\frac{Q_{NH_3}^{(2)} - x_1 Q_1 - Q_{NH_3}^{(2)}}{z_1} \right) - (1 + \alpha_1) Q_{NH_3}^{(2)} = Q_1 - Q_3$$

$$Q_4 - \left(\frac{Q'_{NH_3} - x_1 Q_1}{\beta_1} \right) - \left(1 + \alpha_1 - \frac{1}{\beta_1} \right) Q_{NH_3}^{(2)} = Q_1 - Q_3$$

$$Q_4 - \left(\frac{1}{\beta_1} - 1 - \alpha_1 \right) Q_{NH_3}^{(2)} = Q_1 - Q_3 + (Q'_{NH_3} - x_1 Q_1) / \beta_1$$

On pose: $\alpha_2 = \frac{1}{\beta_1} - 1 - \alpha_1$ et l'expression précédente devient: $Q_4 + \alpha_2 Q_{NH_3}^{(2)} = Q_1 (1 - x_1 / \beta_1) - Q_3 + \frac{Q'_{NH_3}}{\beta_1}$ ----- (33).

I-3.6: Bilan des gaz inertes:

D'après les données de base, la teneur du gaz frais en gaz inertes est 0.2%.

A l'aide d'un simple bilan matériel des gaz inertes. On établit la relation suivante:

$0.002 Q_4 + Q'_{in} = Q'_{in} + \beta_2 Q_P + x_2 Q_1$, En remplaçant Q'_{in} (donné par la relation 28), dans cette expression on aura:

$$0.002 Q_4 + Q'_{in} = 40.81 \times 10^{-5} \frac{\beta_2}{\beta_1} Q_{NH_3}^{(2)} + \beta_2 Q_P + x_2 Q_1 ; (x_2 = 0.03, \beta_2 = 1.2)$$

$$\Rightarrow 0.002 Q_4 + Q'_{in} = 40.81 \times 10^{-5} \frac{\beta_2}{\beta_1} Q_{NH_3}^{(2)} + 0.01 \beta_2 Q_P + 0.03 Q_1$$
 ----- (34).

Soit: $Q_P = (0.002 Q_4 + Q'_{in} - 40.81 \times 10^{-5} \frac{\beta_2}{\beta_1} Q_{NH_3}^{(2)} - 0.03 Q_1) / 0.01 \beta_2$

$$\Rightarrow Q_P = (0.2 Q_4 + 100 Q'_{in} - 40.81 \times 10^{-3} \frac{\beta_2}{\beta_1} Q_{NH_3}^{(2)} - 3 Q_1) / \beta_2$$
 ----- (35).

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

En identifiant les expressions (32) et (35) on obtient: $\frac{Q'_{NH_3} - x_1 Q_1 - Q_{NH_3}^{(2)}}{\beta_1} = \frac{(0.2 Q_4 + 100 Q'_{in} - 40.81 \times 10^{-3} \frac{\beta_2}{\beta_1} Q_{NH_3}^{(2)} - 3 Q_1)}{\beta_2}$

$$Q_{NH_3}^{(2)} \left(40.81 \times 10^{-3} \frac{\beta_2}{\beta_1} - \frac{100}{\beta_1} \right) = Q_1 \left(\frac{x_1}{\beta_1} - \frac{3}{\beta_2} \right) + \frac{0.2}{\beta_2} Q_4 + \frac{Q'_{in}}{\beta_2} - \frac{100}{\beta_1} Q_{NH_3}^{(2)}$$

- Soit: $\gamma = \left(40.81 \times 10^{-3} \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) - \frac{100}{\beta_1}$

et $\frac{x_1/\beta_1 - 3/\beta_2}{\delta} = \sigma_1$; $\frac{0.2/\beta_2}{\delta} = \sigma_2$; $\frac{100/\beta_2}{\delta} = \sigma_3$;
 $\frac{1/\beta_1}{\delta} = \sigma_4$. l'expression devient plus simple.

$$Q_{NH_3}^{(2)} = \sigma_1 Q_1 + \sigma_2 Q_4 + \sigma_3 Q_{in} - \sigma_4 Q_{NH_3}' \text{----- (36)}$$

En remplaçant $Q_{NH_3}^{(2)}$ (donnée 36) dans l'expression (33).

$$\delta^2 \ddot{u} : Q_4 + \alpha_2 \sigma_1 Q_1 + \alpha_2 \sigma_2 Q_4 + \alpha_2 \sigma_3 Q_{in} - \alpha_2 \sigma_4 Q_{NH_3}' = Q_1 \left(1 - \frac{x_1}{\beta_1}\right) - \frac{Q}{3} + \frac{Q_{NH_3}'}{\beta_1}$$

$$\delta^2 \ddot{u} : Q_4 \left(1 + \alpha_2 \sigma_2\right) = Q_1 \left(1 - \frac{x_1}{\beta_1} - \alpha_2 \sigma_1\right) + Q_{NH_3}' \left(\alpha_2 \sigma_4 + \frac{1}{\beta_1}\right) - \frac{\alpha_2 \sigma_3 Q_{in}}{3} - \frac{Q}{3}$$

----- (37).

PARTIE. A.

II - APPLICATION NUMÉRIQUE

II-1: Bilan général:

II-1-1: Détermination du débit volumique du GAZ à L'entrée du Réacteur:

(1): $Q_1 = V_c W = 4,8 \times 30000 = 144000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

II-1-2: Détermination de la composition du mélange gazeux à

L'entrée du Réacteur: $P = 320 \text{ Atm} = 3.2 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ et $T = (25 + 273)^\circ\text{K}$

(2): $\log x_1 = 4.1858 + \frac{59.8788}{\sqrt{3.2 \cdot 10^4}} - \frac{1099.544}{298} = 0.8308$

d'où $x_1 = 6.7\%$

(3): $Q_{\text{entrée}} = \frac{x_1}{100} \cdot Q_1 = \frac{6.7}{100} \cdot 144000 = 9648 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Le Pourcentage en Inertes est fixé à 3% (cf aux données de base)

(4): $x_3 = 100 - (6.7 + 3) = 90.3\%$

(% $G_5 = 90.3\%$ soit $\frac{90.3}{4} \times 3 = 67.73\%$ en H_2 et 22.57% en N_2).

II-1-3: Détermination du débit volumique du GAZ sortant du Réacteur (catalyseur frais):

(7A): $Q_2 = Q_1 \cdot \frac{100 + x_1}{116} = 144000 \cdot \frac{100 + 6.7}{116} = 132455 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

La quantité d'Ammoniac (à l'état gazeux) synthétisée dans le Réacteur: est donnée par (6A):

$Q_{\text{NH}_3} = 0.16 Q_2 - \frac{x_1}{100} Q_1 = 0.16 \times 132455 - \frac{6.7}{100} \cdot 144000 = 11545 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

II-5: Détermination de Q'_2 (catalyseur épuisé):

(7B): $Q'_2 = Q_1 \cdot \frac{100 + x_1}{112} = 144000 \cdot \frac{100 + 6.7}{112} = 137186 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

et la quantité d'Ammoniac ainsi formée est donnée par (6B):

$Q'_{\text{NH}_3} = 0.12 Q'_2 - \frac{x_1}{100} Q_1 = 0.12 \times 137186 - \frac{6.7}{100} \times 144000 = 5814 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

II-1.6: Détermination de la composition du mélange gazeux à la sortie du réacteur (catalyseur frais):

La composition des Inertes est déduite de (8A):

$$x'_2 = x_2 \cdot \frac{116}{100 + x_1} = \frac{3 \times 116}{100 + 6.7} = 3.26\%$$

et la composition du GAZ de synthèse est donnée par (9A):

$$x'_3 = 84 - x_2 \cdot \frac{116}{100 + x_1} = 84 - \frac{3 \times 116}{100 + 6.7} = 80.74\%$$

Alors dans le cas du catalyseur frais le mélange gazeux serait composé de 16% d'ammoniac et 3.26% Inertes et 80.74% de GAZ de synthèse soit 60.56% H₂ et 20.18% N₂.

Cas du catalyseur épuisé:

$$(8B): x'_2 = x_2 \cdot \frac{112}{100 + x_1} = 3 \cdot \frac{112}{100 + 6.7} = 3.15\% \text{ GAZ Inertes.}$$

$$(9B): x'_3 = 88 - x'_2 = 88 - 3.15 = 84.85\% \text{ GAZ de synthèse.}$$

A la sortie (catalyseur épuisé) le mélange gazeux contient 12% d'ammoniac, 84.85% G.S et 3.15% G. Inertes.

II-1.7: La productivité du réacteur:

La quantité maximale d'ammoniac transformée est:

$$Q_{\text{NH}_3}^{\text{Max}} = 11545 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (cas du catalyseur frais).}$$

$$Q_{\text{NH}_3}^{\text{Min}} = 6814 \text{ Nm}^3/\text{h} \text{ (" " " épuisé).}$$

en utilisant l'équation (10) pour transformer ces deux quantités en débit massique (kg/h).

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{Max}} = 0.77 Q_{\text{NH}_3}^{\text{Max}} = 0.77 \times 11545 = 8890 \text{ kg/h.}$$

$$G_{\text{NH}_3}^{\text{Min}} = 0.77 Q_{\text{NH}_3}^{\text{Min}} = 0.77 \times 6814 = 5250 \text{ kg/h.}$$

et la productivité moyenne de l'installation est déduite à partir de l'équation (12).

$$\bar{G}_{\text{NH}_3} = \frac{G_{\text{NH}_3}^{\text{MAX}} + G_{\text{NH}_3}^{\text{MIN}}}{2} = \frac{8890 + 5250}{2} = 7070 \text{ kg/h.}$$

$$\bar{Q}_{\text{NH}_3} = \frac{\bar{G}_{\text{NH}_3}}{0.77} = \frac{7070}{0.77} = 9180 \text{ Nm}^3/\text{h.} \text{ soit } \frac{7070}{17} = 416 \frac{\text{kmoles}}{\text{h}}$$

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RÉSULTATS

Entrée du réacteur		
Débit volumique $Q_1 = 144000 \text{ Nm}^3/\text{h}$		
	catalyseur frais	catalyseur épuisé
Composition	Ammoniac : $x_1 = 6.7\%$ G. Inertes ($\text{CH}_4 + \text{Ar}$) : $x_2 = 3\%$ G. de synthèse ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) $x_3 = 90.3\%$	/
↓ ↓		
Sortie du réacteur		
	catalyseur frais	catalyseur épuisé
Débit volumique	$Q_2 = 132455 \text{ Nm}^3/\text{h}$	$Q_2' = 137186 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Débit volumique NH_3	$Q_{\text{NH}_3} = 11545 \text{ Nm}^3/\text{h}$	$Q_{\text{NH}_3}' = 6814 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Composition	Ammoniac : $x_1' = 16\%$ G. Inertes ($\text{CH}_4 + \text{Ar}$) $x_2' = 3.26\%$ G. Synthèse : $x_3' = 80.74\%$	Ammoniac : $x_1' = 12\%$ G. Inertes ($\text{CH}_4 + \text{Ar}$) : $x_2' = 3.15\%$ G. Synthèse : $x_3' = 84.85\%$

II-2: BILAN DE LA PREMIERE SÉPARATION:

[10 sur le schéma de l'Installation]

II-2-1: Recette: - A la sortie du Réacteur on a le débit volumique $Q_2 = 132455 \text{ Nm}^3/\text{h}$ avec 16% d'Ammoniac, 3.26% d'inertes et 80.74% de GAZ de synthèse.

II-2-2: Dépense:

a) Bilan de l'Ammoniac: Pour calculer la composition (z_1) de l'Ammoniac dans le mélange gazeux sortant du premier séparateur, on utilise la formule de "LARSON & BLACK". $P = 300 \text{ Atm} = 3 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ et $T = 40^\circ\text{C} = 313^\circ\text{K}$.

$$\log z_1 = 4.1858 + \frac{59.8788}{\sqrt{3 \cdot 10^4}} - \frac{1099.544}{313} = 1.0186$$

d'où $z_1 = 10.44\%$.

x) Calcul de la constante δ :

$$\delta = 70.08 x_2' + 25.55 x_3' = 70.08 \times 3.26 + 25.55 \times 80.74 = 2291.37$$

x) Calcul de la constante ψ :

$$\psi = 1 + 10^{-5} \delta - 100/z_1 = 1 + 10^{-5} \times 2291.37 - 100/10.44 = -8.556$$

l'équation (21) s'écrit numériquement:

$$Q_{\text{NH}_3}^1 = \frac{1 - \frac{16}{10.44}}{-8.556} \times 132455 = 8245 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

soit $G_{\text{NH}_3}^1 = 0.77 \times 8245 = 6349 \text{ kg/h}$.

l'équation (19) permet de calculer le débit volumique du GAZ sortant premier séparateur.

$$Q_3 = Q_2 - Q_{\text{NH}_3}^1 [1 + 10^{-5} \delta] = 132455 - 8245 [1 + 10^{-5} \times 2291.37] = 124020 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

g) Bilan des quantités de GAZ Inertes et de synthèse dissoutes dans l'ammoniac liquide:

Les quantités de GAZ Inertes (Q'_{in}) et de GAZ de synthèse (Q'_{GS}), dissoutes dans l'ammoniac liquide sont données par les Relations (15) et (16) Respectivement.

$$Q'_{in} = 70.08 \times 10^{-5} \times x'_2 Q'_2 = 70.08 \times 10^{-5} \times 3.26 \times 8245 = 19 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

De la même façon pour le GAZ de synthèse:

$$Q'_{GA} = 25.55 \times 10^{-5} \times x'_3 Q'_3 = 25.55 \times 10^{-5} \times 80.74 \times 8245 = 170 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

II.2.3: Détermination des quantités et des compositions de GAZ à la sortie du premier séparateur:

A la sortie du premier séparateur la quantité du mélange gazeux $Q_3 = 124020 \text{ Nm}^3/\text{h}$; elle contient Q'_{in} de GAZ Inertes et Q'_{GS} de GAZ de synthèse et Q'_{NH_3} (GAZ).

Q'_{in} est donnée par la Relation (22).

$$Q'_{in} = 0.01 \times x'_2 Q'_2 - Q'_{in} = 0.01 \times 3.26 \times 132455 - 19 = 4300 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Soit une composition volumique dans le mélange gazeux à la sortie du premier séparateur.

$$z_2 = \frac{Q'_{in}}{Q_3} \times 100 = \frac{4300}{124020} \times 100 = 3.46\%$$

De la même façon Q'_{GS} est donnée par la relation (23).

$$Q'_{GS} = 0.01 \times x'_3 Q'_3 - Q'_{GS} = 0.01 \times 80.74 \times 132455 - 170 = 106774 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

Soit une composition volumique dans le mélange gazeux à la sortie du premier séparateur:

$$z_3 = \frac{Q'_{GS}}{Q_3} \times 100 = \frac{106774}{124020} \times 100 = 85.1\%$$

et la quantité de l'ammoniac qui sorte est donnée par la Relation (24).

$$Q'_{NH_3} = Q_3 - (Q'_{in} + Q'_{GS}) = 124020 - (4300 + 106774) = 12946 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Soit en Pourcentage volumique

$$z_1 = \frac{Q'_{NH_3}}{Q_3} \times 100 = \frac{12946}{124020} \times 100 = 10.44\%$$

La même valeur qu'on a trouvé par la formule de "LARSON et BLACK", ce qui justifie la validité de notre Raisonnement.

Tableau Récapitulatif des Résultats du Bilan de la Première Condensation.

Recette		Dépense			
Débit volumique (Nm ³ /h)	Composition (%)	Débit volumique (Nm ³ /h)	Composition (%)		
Ammoniac gazeux		Ammoniac gazeux (Sortant)			
$Q_{NH_3}^{(*)} = 21193$	16 %	$Q'_{NH_3} = 12946$	$z_1 = 10.44\%$		
GAZ Inertes:		GAZ Inertes:			
$Q_{in}^{entrée} = 4318$	3.26 %	$Q'_{in} = 4300$	$z_2 = 3.45\%$		
GAZ de synthèse		GAZ de synthèse:			
$Q_{GS}^{entrée} = 106944$		$Q'_{GS} = 106774$	$z_3 = 86.1\%$		
(Zone hachurée)		Ammoniac Liquifié	Σ 100%		
		$Q'_{NH_3} = 8245$	97.75%		
		GAZ Inertes Dissouts:			
		$Q'_{in} = 19$	0.23%		
(Zone hachurée)		GAZ de synthèse Dissout:			
		$Q'_{GS} = 170$	2.02%		
Σ	$Q_2 = 132455$	100%	Σ	8434	100%
				132455	

Remarque: (*). La valeur munie de (*), dans ce Tableau n'est pas celle qui a été calculée en (II-1-3) [$Q_{NH_3} = 11545 \text{ Nm}^3/\text{h}$]. Car cette dernière représente la quantité de l'Ammoniac synthétisée dans le Réacteur, désormais celle qui figure

Dans Le Tableau ci-dessus est la quantité de NH_3 totale à la sortie du Réacteur [c.a.d quantité à l'entrée = $0.01 \times 5.7 \times 144000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ + quantité synthétisée = $11545 \text{ Nm}^3/\text{h}$].

CONCLUSION:

Les Résultats Rassemblés Dans Le Tableau des Résultats nous permet de Conclure que la quantité des GAZ Inertes augmente, plutôt leur composition dans Le mélange gazeux évolue de 3% à l'entrée du Réacteur à 3.26% à sa sortie, et enfin à 3.46% à la sortie du premier séparateur ce qui nous a Incité de faire Une "PURGE" juste à la sortie du premier séparateur, Si non On aurait Une Déminution de la pression partielle des éléments Actifs Ainsi que Le Rendement espace-temps des courbes de catalyse.

Il faut donc maintenir une certaine teneur du GAZ frais en GAZ Inertes, Afin que la presque totalité de ces derniers sera dissoute Dans l'Ammoniac liquide et éliminée du GAZ.

II.3 Bilan de la deuxième séparation:

II.3-1. Calcul du Débit volumique (Q_4) de l'Installation en GAZ frais:

A l'aide de la Relation (37) On peut évaluer

$$Q_4: \quad Q_4 (1 + \alpha \frac{\sigma_2}{2}) = Q_1 (1 - \frac{x_1}{3_1} - \alpha \frac{\sigma_1}{2}) + Q'_{NH_3} (\alpha \frac{\sigma_2}{2} + \frac{1}{3_2}) - \alpha \frac{\sigma_3}{2} Q'_{in} - Q_3$$

$$Q_4 = 144000 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad Q'_{in} = 4300 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_3 = 124020 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad Q'_{NH_3} = 12946 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

a) Calcul de z'_2 (%) et z'_3 (%) Respectivement Compositions des GAZ Inertes et de GAZ de synthèse à l'entrée du Deuxième séparateur:

A la sortie du premier séparateur, nous avons z_2 (%) d'Inertes et z_3 (%) de GAZ de synthèse.

Le GAZ frais est introduit avant l'entrée des GAZ dans le Deuxième séparateur, cette quantité de GAZ frais représente généralement 25% dont 0.002 x 25% soit 0.05% sont des GAZ Inertes].

Les Pressions partielles sont:

$$\frac{P}{P_{G.in}} = z'_2 P = \frac{n_{in}}{\sum_i n_i} P$$

Avec n_{in} : nombre de moles des Inertes = $(z_2 + 0.05)$ moles

$\sum_i n_i$: nombre de moles total du mélange gazeux

soit $(100 + 25 = 125)$ moles.

$$\text{d'où } \frac{P}{P_{G.in}} = \left(\frac{z_2 + 0.05}{125} \right) \times 100 \times P = z'_2 \times P$$

(on a multiplié par 100 pour avoir un pourcentage).

$$d'où \ z'_2 = \frac{z_2 + 0.05}{125} \times 100 = \frac{3.46 + 0.05}{125} \times 100 = 2.81\%$$

De la même façon pour z'_3 , on trouve:

$$z'_3 = \frac{z_3 + 24.95}{125} \times 100 = \frac{86.10 + 24.95}{125} \times 100 = 88.84\%$$

d'où $z'_3 = 88.84\%$ dont 22.21% N_2 et 66.63% H_2 .

b/ Calcul des constantes: $\alpha_1, \alpha_2, \sigma_i$ ($i=1, \dots, 4$), δ :

$$*) \ \alpha_1 = 10^{-5} / (40.81 z'_2 + 13.78 z'_3) = 10^{-5} / (40.81 \times 2.81 + 13.78 \times 88.84) = 0.0134$$

$$*) \ \alpha_2 = \frac{100}{z_1} - 1 - \alpha_1 = \frac{100}{10.44} - 1 - 0.0134 = 8.565$$

$$*) \ \delta = \left(40.81 \times 10^{-3} \frac{z'_2}{z_2} - \frac{100}{z_1} \right) = 40.81 \times 10^{-3} \times \frac{2.81}{3.46} - \frac{100}{10.44} = -9.545$$

$$*) \ \sigma_1 = \frac{z_1/z_1 - 3/z_2}{\delta} = \frac{6.7/10.44 - 3/3.46}{-9.545} = +0.0236$$

$$*) \ \sigma_2 = \frac{\delta/z_2}{\delta} = \frac{0.2/3.46}{-9.545} = -0.0061$$

$$*) \ \sigma_3 = \frac{100/z_2}{\delta} = \frac{100/3.46}{-9.545} = -3.028$$

$$*) \ \sigma_4 = \frac{100/10.44}{-9.545} = -1.0035$$

et le débit volumique Q_4 serait:

$$Q_4 (1 - 8.565 \times 0.0061) = 144000 \left(1 - \frac{6.7}{10.44} - 8.565 \times 0.0236 \right) + 12946 \left(-8.565 \times 1.0035 + \frac{100}{10.44} \right) + 8.565 \times 3.028 \times 4300 - 124020 = 23964 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Le taux de circulation (R) est défini comme étant le rapport du débit volumique total de gaz en circulation à celui du gaz frais introduit dans le circuit:

$$R = \frac{Q_1}{Q_4} = \frac{144000}{23964} = 6$$

II-3-2 : Bilan de l'Ammoniac (liquide):

La quantité de l'Ammoniac liquifiée est donnée par l'équation (36):

$$Q_{NH_3}^2 = \sigma_1 Q_1 + \sigma_2 Q_4 + \sigma_3 Q_{in} - \sigma_4 Q_{NH_3}^1 \quad \text{Les } \sigma_i \text{ sont calculés.}$$

$$Q_{NH_3}^2 = 0.0236 \times 144000 - 0.0061 \times 23964 - 3.028 \times 4300 + 1.0035 \times 12946$$

$$Q_{NH_3}^2 = 3223 \text{ Nm}^3/\text{h} \quad \text{soit } G_{NH_3}^2 = 0.77 \times 3223 = 2482 \text{ kg/h.}$$

II-3-3 : Bilan de la purge:

Le débit volumique de la purge est donné par la relation (32):

$$Q_p = (Q_{NH_3}^1 - x_1 Q_1 - Q_{NH_3}^2) / z_1 = (12946 - 0.01 \times 6.7 \times 144000 - 3223) / 0.01 \times 10.44$$

$$Q_p = 718 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

II-3-4 : Détermination des quantités de GAZ dissoutes dans l'Ammoniac liquide:

Ces quantités sont données par les Relations (28) et (29)

$$Q_{in}^2 = 40.81 \times 10^{-5} \times z_2' \times Q_{NH_3}^2 = 40.81 \times 10^{-5} \times 2.81 \times 3223 = 4 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

$$\text{et } Q_{GS}^2 = 13.78 \times 10^{-5} \times z_3' \times Q_{NH_3}^2 = 13.78 \times 10^{-5} \times 88.84 \times 3223 = 39 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

Il résulte de ces résultats (Q_3^1) le débit volumique du mélange gazeux après la purge: $Q_3^1 = Q_3 - Q_p = 124020 - 718 = 123302 \text{ Nm}^3/\text{h.}$

D'autre part la quantité de l'Ammoniac qui sort par purge serait: $Q_p^{NH_3} = z_1 Q_p = 0.01 \times 10.44 \times 718 = 75 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et $G_p^{NH_3} = 58 \text{ kg/h.}$

Au total l'Ammoniac liquide obtenu après les deux condensations serait:

$$Q_{NH_3}^{\text{liquifié}} = Q_{NH_3}^1 + Q_{NH_3}^2 = 8245 + 3223 = 11468 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

Sachant que la purge Représente :

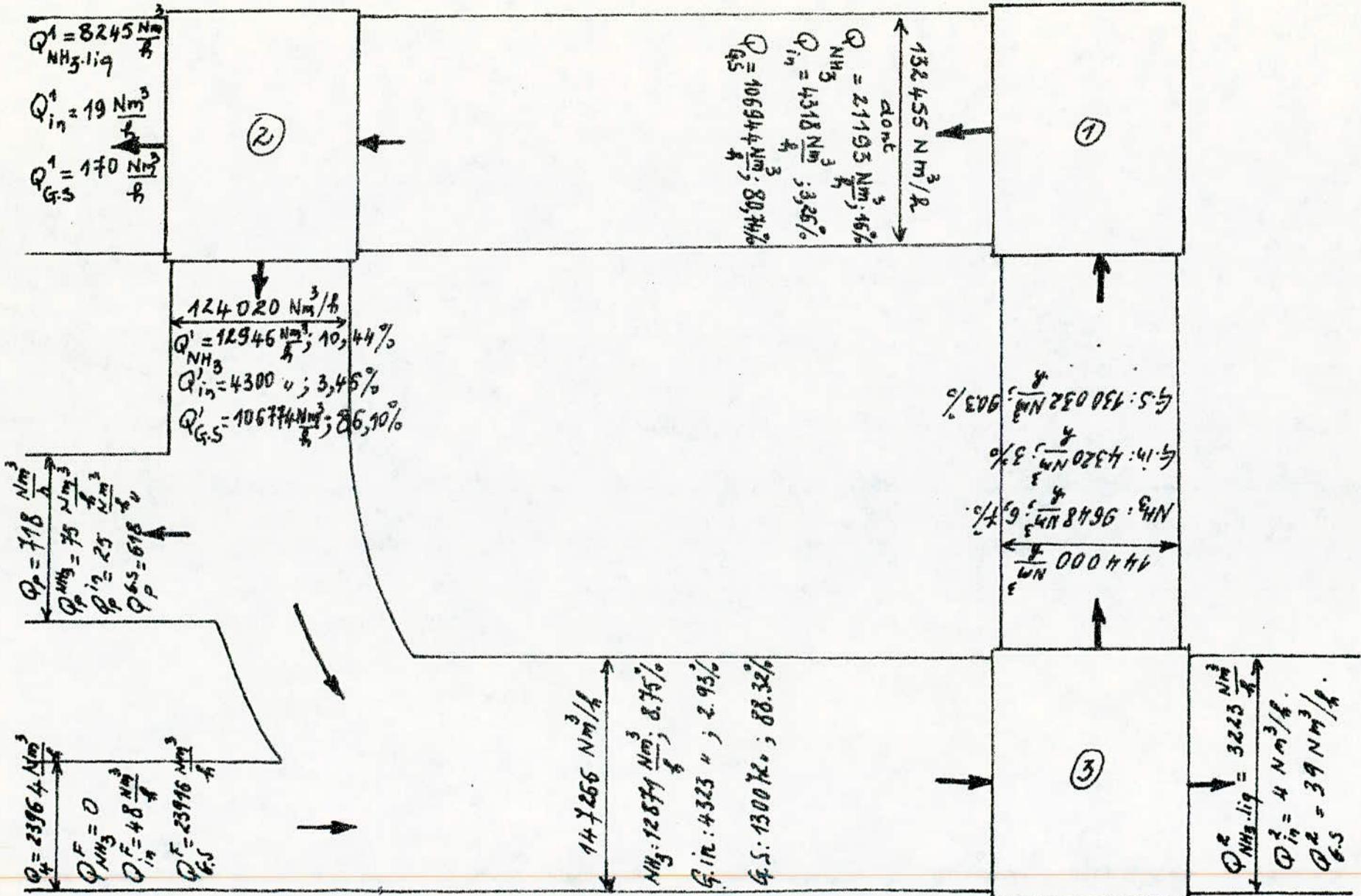
$$\frac{75}{11468} \times 100 = 0.65\% \text{ de l'Ammoniac Liquide.}$$

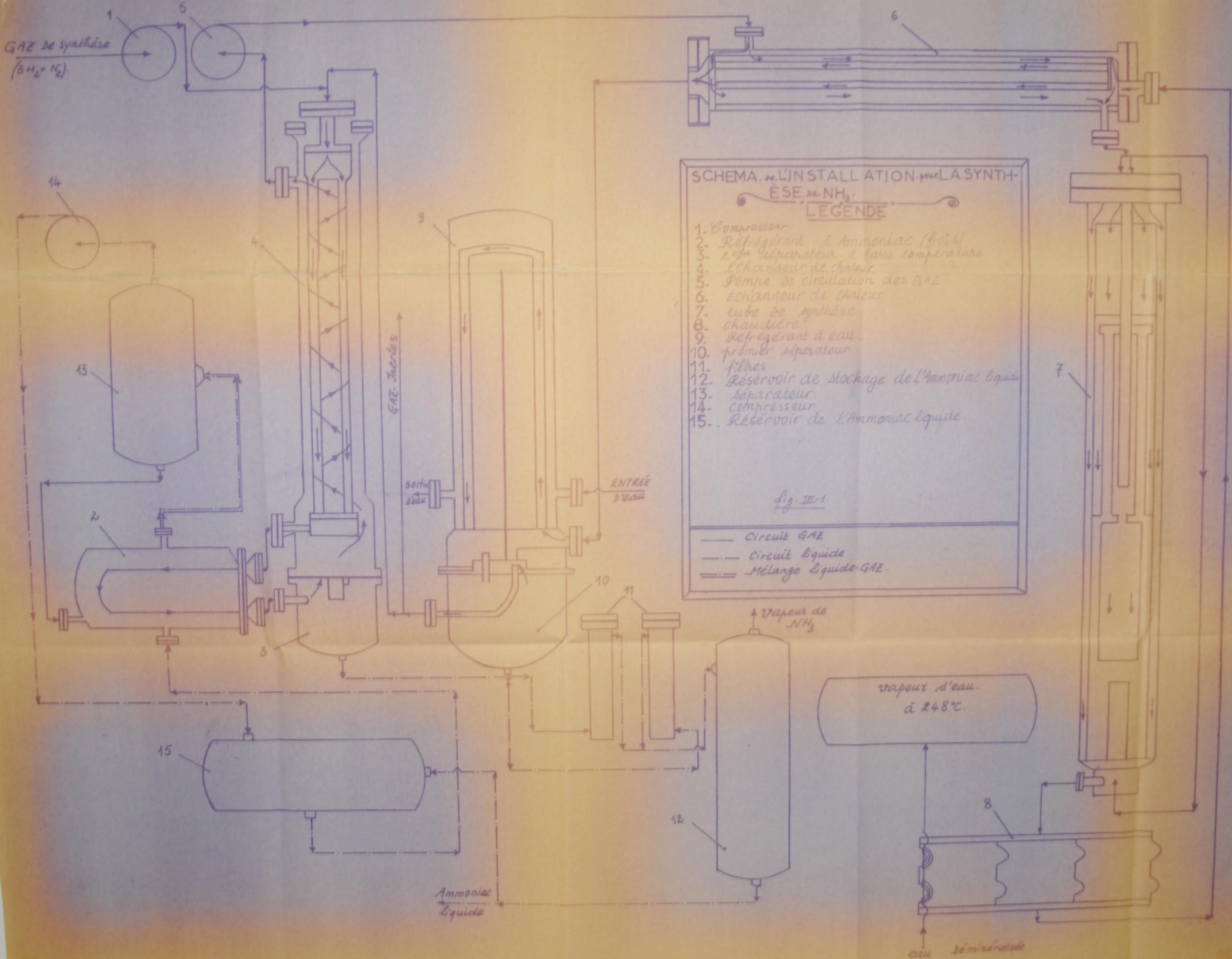
Tableau Récapitulatif des Résultats Du Bilan de la deuxième Séparation.

Recette		Dépense.	
Débit volumique (Nm ³ /h)	Composition (%)	Débit volumique (Nm ³ /h)	Composition (%)
Ammoniac gazeux:		Ammoniac gazeux sortant du 2 ^{ème} Sépar	
Q' _{NH₃} = 12946	z ₄ = 10.44%	Q'' _{NH₃} = 9648	x ₁ = 6.7%
GAZ Inertes:		GAZ Inertes:	
Q' _{in} = 4300	z ₂ = 3.46%	Q'' _{in} = 4320	x ₂ = 3%
GAZ de Synthèse		GAZ de Synthèse:	
Q' _{GS} = 106774	z ₃ = 86.10%	Q'' _{GS} = 130032	x ₃ = 90.3%
Σ	124020 = Q ₃ 100%	144000 = Q ₁ 100%	
Gaz frais entrant:		Ammoniac gazeux sortant par purge	
Q ^F _{NH₃} = 0	x ^F _{NH₃} = 0	Q ^P _{NH₃} = 75	10.44%
GAZ Inertes:		GAZ Inertes:	
Q ^F _{in} = 48	x ^F _{in} = 0.2%	Q ^P _{in} = 25	3%
GAZ de Synthèse:		GAZ de Synthèse:	
Q ^F _{GS} = 23916	x ^F _{GS} = 99.8	Q ^P _{GS} = 618	86.1%
Σ	23964 = Q ₄ 100%	Q _P = 718	100%
Total:		Ammoniac liquide Récupéré:	
		Q ^L _{NH₃} = 3223	98.68%
		GAZ Inertes:	0.12%
		Q ^L _{in} = 4	
		GAZ de Synthèse:	
		Q ^L _{GS} = 39	1.2%
		Q ^L _{Liquifié} = 3266 Nm ³ /h	100%

Schéma du Bilan Matériel pour la synthèse de l'Ammoniac.
 (1) Réacteur. (2) premier. (3) deuxième séparateur.

- 69 -





SCHEMA de L'INSTALLATION pour LA SYNTHÈSE de NH_3 .

LEGENDE

1. Compresseur
2. Réfrigérant à Ammoniac (froid)
3. 2^{ème} séparateur à basse température
4. Échangeur de chaleur
5. Pompe de circulation des GAZ
6. Échangeur de chaleur
7. tube de synthèse
8. chaudière
9. Réfrigérant à eau
10. premier séparateur
11. filtres
12. Réservoir de stockage de L'Ammoniac liquide
13. séparateur
14. Compresseur
15. Réservoir de L'Ammoniac liquide

fig. III-1.

— Circuit GAZ
 - - - Circuit Liquide
 = = = Mélange Liquide-GAZ.

GAZ de synthèse
 ($3H_2 + N_2$)

GAZ-Inertes

sortie d'eau

ENTRÉE d'eau

Vapeur de NH_3

vapeur d'eau à 248°C.

Ammoniac Liquide

eau déminéralisée

CONCLUSION:

Les Résultats Trouvés (Indiqués dans le schéma de Bilan matériel pour la synthèse de l'Ammoniac).

présentent une preuve de validité de notre méthode de calcul, ainsi que les Corrélations Utilisées. On peut la récapituler comme suit :

Le Débit volumique (Q_2) du mélange gazeux sortant du Réacteur (1), passe par le premier séparateur dont une quantité Q'_{NH_3} de l'Ammoniac se liquéfie en entraînant avec elle des quantités Q'_{in} , Q'_{G_2} respectivement de gaz Inertes et de gaz de synthèse et il en sort une quantité Q_3 du mélange gazeux ; On vérifie bien que $Q_2 = Q_3 + Q'_{NH_3} + Q'_{in} + Q'_{G_2}$.

Par la purge (utilisée pour réduire la quantité des Inertes dans le mélange gazeux), on soutire une quantité Q_2 et Q_3 et on aura Q_3 après cette purge ($Q_3 = Q'_3 + Q_p$).

À l'entrée du deuxième séparateur on a un débit volumique = $Q_4 + Q_3$ dont une certaine quantité de l'Ammoniac qui est contenu se liquéfie et il en sort un débit volumique (Q_4) que l'on retrouve de nouveau à l'entrée du réacteur.

Enfin il reste à signaler que, dans les conditions de travail choisies on est censé de faire une injection de gaz frais qui représente le $(\frac{1}{6})$ du débit volumique du mélange gazeux en circulation.

PARTIE : B

Bilan thermique.

I) Calcul littéral:

Pour la simplicité des calculs, On répartit l'Installation comme suit: a) Elle comprend:

a₁) Le réacteur qui est constitué d'un échangeur de chaleur dans sa partie inférieure et une couche de catalyse dans sa partie supérieure (c.f au schéma du bilan thermique, (7) sur le schéma de l'installation).

a₂) Chaudière utilisatrice (8).

a₃) Echangeur de chaleur (6)

b) Première condensation (9).

c) Deuxième condensation elle comprend:

c₁) Echangeur de chaleur à NH₃ (4).

c₂) Réfrigérant à NH₃ (2).

I-1: Calcul des flux thermiques dans le réacteur.

I-1-1: Données de base:

- Le débit volumique (Q_v) du mélange gazeux entrant dans le réacteur est de $144000 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ soit $40 \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}}$.

- La température de ce mélange gazeux à l'entrée du bloc de synthèse est de $t = 25^\circ\text{C}$.

- La tempér à l'entrée de l'échangeur de chaleur (dans le réacteur) est de $t = 75^\circ\text{C}$.

- 72 -

- Le débit volumique Q_2 du mélange gazeux sortant du réacteur est de $132455 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $36.79 \text{ Nm}^3/\text{s}$.

- La température du gaz dans la caisse de catalyse est de $t = 500^\circ\text{C}$.

- La quantité d'ammoniac obtenue par la réaction ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) est $Q_{\text{NH}_3} = 11545 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $143.2 \frac{\text{Nm}^3}{\text{s}}$.

- On note par t_1 : température du mélange gazeux à la sortie de la partie (a): [c.à.d à la sortie de (6)].

- et 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) vers la caisse de catalyse est de 407°C (c.f au schéma du Bilan thermique).

- Pertes de chaleur dans le réacteur est de 10% dans ce cadre de calcul, On procède par deux façons différentes, afin de confronter les résultats donnés par chaque méthode et comparer ainsi leur efficacité.

On travaille dans le système d'unité international (S.I). La chaleur de la caisse de catalyse est évacuée soit par réfrigération à l'eau ou à l'aide du gaz de synthèse frais.

I-1-2: Calcul à l'aide de la première méthode:

x- Nomenclature:

- On désigne par t_2 la température à l'entrée de la zone de catalyseur qui est déterminée par calcul.

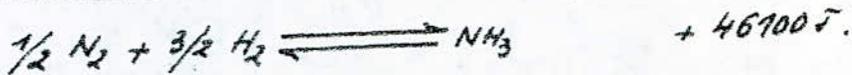
- ϕ_1 : flux de chaleur du mélange gazeux entrant dans le réacteur.

- ϕ_2 : flux de chaleur de la réaction de synthèse.

- ϕ_3 : " " " du mélange gazeux sortant du réacteur.

- ϕ_4 : pertes de flux de chaleur à l'intérieur du réacteur dues à l'échange de chaleur.

I-1-2-1: La chaleur de réaction de synthèse de l'ammoniac:



L'enthalpie de formation (ΔH) varie en fonction de la température et la pression, l'équation ci-dessous permet de déterminer sa valeur à T, P données.

$$\Delta H_{(T,P)} = [9840 + (2.4 \times 10^3 + 3.48 T + 1.89 \times 10^{-6} T^3) P + 2.34 T + 10.57 \times 10^4 T^2 + 0.17 \times 10^6 T^3] 4.1868 \dots \dots \dots (1).$$

Le flux de chaleur de la réaction de synthèse (ϕ_2) étant le produit de (ΔH) par le nombre de moles de l'Ammoniac obtenu par cette réaction:

$$\phi_2 = 143.2 \Delta H_{(T,P)} \dots \dots \dots (2)$$

Le flux de chaleur qui règne à l'intérieur du réacteur serait:

$$\phi_L = \phi_1 + \phi_2 \text{ ----- (3)}$$

En écrivant le bilan thermique:

ce qui entre + ce qui se crée = ce qui sort + ce qui s'accumule.

$$\phi_L = (\phi_1 + \phi_2) = \phi_3 + \phi_4 \text{ ----- (4)}$$

Le flux perdu représente 10% de cette valeur:

D'où: $\phi_4 = 0.1 \phi_L$ ----- (5), De l'équation (4) et (5) on a:

$$\phi_3 = \phi_L - \phi_4 = \phi_L - 0.1 \phi_L = 0.9 \phi_L \text{ ----- (6)}$$

I-1.2.2: Détermination des températures t_1 et t_2 des flux gazeux:

L'enthalpie des gaz à différentes températures à pression normale par rapport à 0°C est donnée en ($\frac{\text{kJ}}{\text{kmole}}$) dans le tableau [B-I-1] .. [12].

GAZ	H ₂	N ₂	CH ₄	NH ₃
températ K(°C)	Enthalpie (kJ/kmole).			
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

Détermination de t_1 : Le flux de chaleur est donné par la relation suivante: $\phi_3 = Q_2 C_{v1} t_1$. où

C_{v2} : capacité spécifique volumique est donnée par les tables en kJ/kmole; Q_2 : Nm³/s; t_1 en °C.

Pour homogénéiser les unités, on doit transformer

$$Q_2 \text{ en kmole/s. } \Rightarrow Q_2 [\text{kmole/s}] = Q_2 \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{s}} \right] \times \frac{10^3}{22.4}$$

$$\Rightarrow \phi_3 = \frac{10^3}{22.4} Q_2 C_{v1} t_1 \quad (\text{kJ/s}) \text{ ----- (7)}$$

Par Identification des relations (6) et (7) On aura:

$$0.9 \phi_E = \frac{10^3}{22.4} Q_2 C_{V_1} t_1$$

$$\Rightarrow t_1 = \frac{0.9 \times 22.4}{10^3 C_{V_1} Q_2} \phi_E = \frac{20.16}{10^3 Q_2 C_{V_1}} \phi_E$$

$$Q_2 = 132455 \text{ Nm}^3/\text{h} = \frac{132455}{3600} = 36.79 \text{ Nm}^3/\text{s}$$

$$\Rightarrow t_1 = \frac{5.48 \times 10^{-4}}{C_{V_1}} \phi_E \text{ (}^\circ\text{C)} \dots \dots \dots (8)$$

D'une façon analogue, On détermine t_2 :

$$\phi_5 = \frac{10^3}{22.4} Q_1 C_{V_2} t_2 \text{ (} \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \text{)} \dots \dots (9) \text{ Avec: } Q_1 [\frac{\text{Nm}^3}{\text{s}}]; C_{V_2} [\frac{\text{kJ}}{\text{mole}}]; t_2 (\text{}^\circ\text{C)}$$

En se référant au schéma des flux de chaleur,

On établit les bilans thermiques suivants:

$$\phi_6 + \phi_8 = \phi_{10} + \phi_5 \Rightarrow \phi_6 = \phi_{10} + \phi_5 - \phi_8$$

S'autre part: $\phi_4 = \phi_3 + \phi_8 \Rightarrow \phi_8 = \phi_4 - \phi_3$
ce qui entre = ce qui sort.

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

Calcul des flux de chaleur ϕ_5 , ϕ_7 et ϕ_{10} :

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

$$\phi_6 = \phi_{NH_3} + \phi_{in} + \phi_{H_2} + \phi_{N_2}; \text{ Avec } \phi_i = h_i q_i$$

où Les h_i est l'enthalpie du constituant i dans le mélange gazeux et q_i Le débit molaire du constituant i .

Le mélange gazeux, à l'entrée de l'échangeur, est, à la température de (75°C). A l'aide du tableau [B-I-1] et par Interpolation linéaire (Intervalle: $0-100^\circ\text{C}$), On détermine l'enthalpie de chaque constituant (i) dans le mélange gazeux à ($t = 75^\circ\text{C}$).

Soit: $h_{75^\circ\text{C}} = h_{10^\circ\text{C}} \frac{(h_{100^\circ\text{C}} - h_{10^\circ\text{C}})(75-0)}{100-0}$; On voit que $h_i = 0$ Vi
(c.f au tableau) $\Rightarrow h_{75^\circ\text{C}} = \frac{75}{100} h_{100^\circ\text{C}} = 0.75 h_{100^\circ\text{C}} \dots \dots (12)$

De la même façon on détermine le flux de chaleur (ϕ_7) à la sortie de la coisse de catalyse à 500°C .

Pour calculer le flux de chaleur (ϕ_{10}) transmis par l'échangeur de chaleur à travers ses parois, on fait un bilan thermique tout en tenant compte de celui transmis par la coisse de catalyse à travers ses parois noté sur le schéma (ϕ_9):

$\phi_9 + (\phi_9 + \phi_{10}) = \phi_4 + \phi_6$; ϕ_6 et ϕ_4 sont calculés précédemment, on trouvera ainsi une relation regroupant ϕ_9 et ϕ_{10} .

Autres expressions de ϕ_9 et ϕ_{10} :

Une estimation de chute de température moyenne entre les parois de la coisse de catalyse et de l'espace entre les corps est de 95% de la valeur initiale (500°C)

Et aussi que celle entre l'échangeur de chaleur et l'espace entre corps est de 5% de la valeur initiale.

d'où: $\phi_{10} = 0.05(\phi_6 + \phi_4) \dots \dots \dots (14)$.

Connaissant ϕ_6 , ϕ_7 , ϕ_3 et ϕ_{10} On calculera ϕ_5 :

$\phi_5 = \phi_6 + \phi_7 - \phi_3 - \phi_{10} \dots \dots$ l'expression (10).

L'équation (9) permet d'évaluer t_2 approximativement: $t_2 = \frac{\phi_5}{C_V^s Q_1}$ Avec $Q_1 = 40 \text{ Nm}^3/\text{po}$, C_V^s est calculée à partir des tables.

I-1-2-3: Etude Cinétique:

Grâce au coefficient de température, nous pourrions faire une comparaison entre la vitesse de réaction à 500°C et à t_2 .

La règle de VANT HOFF définit le coefficient de température comme étant l'augmentation de température, de 10°C correspond à une augmentation de la vitesse de la réaction, de 2 à 4 fois :

$v_{t_1} = v_{t_2} \gamma^{\frac{t_1 - t_2}{10}}$ où γ est le coefficient de température qui varie de 2 à 4 fois.

D'autre part la vitesse de la réaction est proportionnelle à sa constante ($v_t \propto k_t$).

$$\text{d'où : } k_{t_1} = k_{t_2} \gamma^{\frac{(t_1 - t_2)}{10}} \Rightarrow \frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} = \gamma^{\frac{t_1 - t_2}{10}}$$

$$\text{Où } \log \frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} = \frac{t_1 - t_2}{10} \log \gamma \quad \text{si } t_1 = 500^\circ\text{C}.$$

$$\Rightarrow \log \frac{k_{500^\circ\text{C}}}{k_{t_2}} = \frac{500 - t_2}{10} \log \gamma$$

cette équation bien qu'elle est approximative, elle est très utilisée dans la pratique.

I-1-3: Calcul à l'aide de la deuxième méthode.

I-1-3-1: Détermination du flux de chaleur ϕ_s entrant dans la zone de catalyse :

La température étant 407°C , les enthalpies des différents gaz sont rassemblées dans le tableau [B-I-1].

$$\phi_s = \sum_i h_i^{407} \dot{z}_i$$

Le flux de chaleur reçu par le mélange gazeux dans l'échangeur est: $\phi_6 + \phi_8 = \phi_5 \Rightarrow \phi_8 = \phi_5 - \phi_6 \dots (17)$

$$\Rightarrow \phi_8 = \sum_i h_i^{487^\circ\text{C}} g_i - \sum_i h_i^{75^\circ\text{C}} g_i \dots (18)$$

Le flux de chaleur cédé par le gaz sortant de la caisse de catalyse à l'échangeur est ϕ_7 . Un bilan thermique permet d'établir l'expression suivante:

$$\phi_7 = \phi_3 + \phi_{10} + \phi_8 \quad \text{d'où } \phi_3 = \phi_7 - \phi_8 - \phi_{10} \dots (19)$$

entrant sortant
ce qui s'accumule

$$\phi_3 = \sum_i h_i^{500^\circ\text{C}} g_i + \sum_i h_i^{75^\circ\text{C}} g_i - \sum_i h_i^{407^\circ\text{C}} g_i - 0.05 \left[\sum_i h_i^{75^\circ\text{C}} g_i + 0.1 \phi_7 \right]$$

et finalement: $\phi_3 = \sum_i h_i^{500^\circ\text{C}} g_i + 0.95 \sum_i h_i^{75^\circ\text{C}} g_i - \sum_i h_i^{407^\circ\text{C}} g_i - 0.005 \phi_7$

De l'équation (7) on écrit:

$$t_1 = \frac{22.4}{10^3 \times 36.79 \times CV_2} \phi_3 = \frac{6.08 \times 10^{-4}}{CV_1} \phi_3 \dots (20)$$

Les enthalpies des différents constituants sont calculées à partir du tableau (B-I-1) et par interpolation. On calcule les enthalpies à deux températures différentes (100-200°C) et par comparaison avec le flux thermique ϕ_3 calculé par la relation (20),

On détermine la température t_1 .

$$\phi_3' = \sum_i h_i^{100^\circ\text{C}} g_i \quad \text{et} \quad \phi_3'' = \sum_i h_i^{200^\circ\text{C}} g_i \quad \text{et on définit}$$

les écarts suivants: $\Delta \phi_3^{(1)} = \phi_3 - \phi_3'$, $\Delta \phi_3^{(2)} = \phi_3'' - \phi_3$

et par interpolation linéaire on a:

$$\Delta t = \frac{200 - 100}{\Delta \phi_3^{(2)}} \Delta \phi_3^{(1)} \dots (21)$$

$$t_1 = 100 + \Delta t \dots (22)$$

I-1-3-2: Détermination du flux de chaleur à l'intérieur de la caisse de catalyse:

(ϕ_2) étant le flux de chaleur de réaction. Le flux de chaleur emporté par le mélange gazeux à 407°C est ϕ_3 :

et par conséquent le flux de chaleur total reçu sera:

$\phi_k = \phi_2 + \phi_3$. Le mélange gazeux sortant de la coisse de catalyse à 500°C emporte avec lui un flux de chaleur ϕ_2 , et celui ϕ_3 est cédé au gaz frais par échange avec l'espace annulaire, cette évacuation a pour fait de maintenir la température à l'intérieur de la coisse de catalyse constante = 500°C. En bilan on a une quantité de chaleur restante qui est: $\phi = \phi_k - (\phi_2 + \phi_3)$ ----- (23).

I-1-3-3: Calcul de la quantité de vapeur surchauffée après le refroidissement:

Le mélange gazeux sortant du bloc de synthèse est refroidi par l'intermédiaire d'une chaudière à vapeur (cf au schéma de l'Installation). La vapeur d'eau produite par la chaudière est utilisée pour la conversion du CO (STEAM REFORMING), pour le chauffage etc...

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

$$G = \frac{\phi \cdot 3600 \times 10^3}{4.2(100 - t_e) + L + 1.808(t - 100)} \text{ ----- (24)}$$

Où G est la quantité de vapeur d'eau surchauffée à $t = 248^\circ\text{C}$.

4.2: chaleur spécifique de l'eau en $\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$.

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

L : la chaleur de vaporisation de l'eau en kJ/kg .

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

ϕ' : le flux de chaleur cédé par le mélange gazeux pour passer de 400°C à 200°C : $\phi' = \phi_3 - \phi_2 = \int_2^{400^\circ\text{C}} h_i g_i - \int_2^{200^\circ\text{C}} h_i g_i \dots \dots \dots (25)$.

Où h_i sont données par le tableau [B-I-1] et g_i les débits molaires de i .

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

Les diamètres des tubes les plus courants produits par les usines sont: $D = 0.009 \text{ m}$: diamètre extérieure. et $d = 0.006 \text{ m}$ diamètre Intérieur. Le coefficient global de transfert de chaleur est donné par la relation suivante [12][page 89].

$$K = \frac{\pi}{\frac{1}{h_1 d} + \frac{1}{h_2 D} + \frac{1.15}{\lambda} \log \frac{D}{d}} \dots \dots \dots (26)$$

Où h_1 : le coefficient de transfert par convection du gaz à l'intérieur du tuyau vers sa paroi.

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

λ : le coefficient de transfert par conduction à travers les parois du tuyau. Le coefficient de transfert par convection est lu sur les tables ou à l'aide de la formule empirique de NUSSELT: $Nu = \frac{hL}{D}$; où L : longueur de la conduite et D son diamètre.

Nu est lié au régime d'écoulement à savoir laminaire ou turbulent, il dépend de Re , Pr (Nombre de REYNOLDS et PROUD).

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^n ; \text{ pour un régime turbulent } Re \gg 10^4$$

$n = 0.3$ ou 0.4 selon que le fluide est froid ou chaud.

$$Nu = 1.85 \left(\frac{\mu}{\mu_s} \right)^{0.74} \left(Re Pr \frac{D}{L} \right)^{1/3} ; \text{ pour un régime laminaire } (Re < 2100)$$

où μ_s : viscosité du fluide à la température de la paroi, L : la longueur de la conduite.

Pour calculer la longueur totale (L) des tubes de l'échangeur. On écrit la relation liant la chaleur Q à K [11]

$$Q = K \Delta t_{MA} \epsilon L$$

$$\Rightarrow L = \frac{Q}{K \Delta t_{MA} \epsilon} \text{ ----- (27)}$$

où K : le coefficient global d'échange relatif à la surface totale et par unité de longueur. ϵ : le temps de transfert de chaleur ($= 10$): $\phi = \phi_0$, Le flux de chaleur régnant à l'intérieur de l'échangeur.

Δt_{MA} : est la moyenne arithmétique des écarts de températures entre les deux extrémités du tube.

$$\Delta t_{moy} = \frac{(500 - 407) + (t_1 - 75)}{2} = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2} \text{ ----- (28)}$$

Connaissant la longueur totale L est la hauteur du tube (hauteur de l'échange), on peut déterminer aisément le nombre N de tubes.

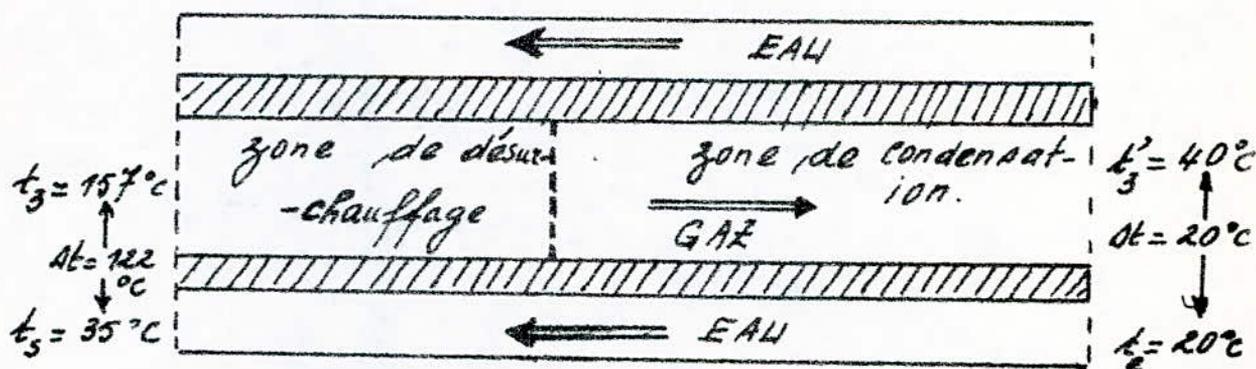
I-3: Calcul du réfrigérant de la première condensation [cf au schéma de l'installation (9)].

I-3-1: Données de base:

- La quantité du mélange gazeux à l'entrée du premier condenseur : $Q_2 = 35.79 \text{ Nm}^3/\text{s}$.

- La température du gaz à l'entrée du condenseur $t_1 = 157^\circ\text{C}$ (trouvé par calcul).
- La température du GAZ à la sortie du condenseur est $t_3 = 40^\circ\text{C}$.
- La température de l'eau de réfrigération à l'entrée $t_2 = 20^\circ\text{C}$ - La température de l'eau à la sortie $t_5 = 35^\circ\text{C}$
- La quantité de l'ammoniac condensée $G_{\text{NH}_3}^1 = 6349 \text{ kg/h}$. soit 1.764 kg/s (cf au bilan matériel).
- La chaleur latente de condensation de l'Ammoniac $L_A = 1050 \text{ kJ/kg}$.
- La composition de l'Ammoniac dans le mélange gazeux entrant dans le condenseur : $x_1^1 = 16\%$.
- Le débit volumique du mélange gazeux sortant du premier condenseur $Q_3 = 124020 \text{ Nm}^3/\text{h} = 34.45 \text{ Nm}^3/\text{s}$.

I-3-2: Schéma du régime thermique de la première condensation:



I-3-3: Détermination de la température de Rosée (t_r):

Cette température est déterminée à partir de la formule de LARSON et BLACK:

$$\log \% \text{NH}_3 = 4.7858 + \frac{59.8788}{\sqrt{P}} - \frac{1099.544}{T} \quad \text{Où } T \text{ est donnée en } ^\circ\text{K}$$

I-3-4: Détermination des flux de chaleur sortants de la zone de désurchauffage et de condensation:

$$\phi_d = \frac{C}{V} Q \Delta t_1$$

Comme on avait vu auparavant, il faut homogénéiser les unités: $\phi_d = \frac{10^3}{22.4} \frac{Q}{V} \Delta t_1$ (kJ/s) ----- (29).

C_v : donnée par les tables en kJ/kmoles; Q_2 : Nm³/s; $\Delta t_1 = t_3 - t_r$.

ϕ_d : flux de chaleur à la sortie de la zone de désurchauffage

A la sortie de la zone de condensation, le flux de chaleur emporté par le gaz est: $\phi = \phi_{\text{cond}}^{(1)} + \phi_{\text{cond}}^{(2)} + \phi_{\text{cond}}^{(3)}$ ---- (30)

avec: $\phi_{\text{cond}}^{(1)}$: flux de chaleur obtenu par condensation de NH₃.

$$\phi_{\text{cond}}^{(1)} = L_A G_{\text{NH}_3}^{(1)} = 1050 G_{\text{NH}_3}^{(1)} \text{ ----- (31)}$$

$\phi_{\text{cond}}^{(2)}$: flux de chaleur obtenu par refroidissement du mélange gazeux jusqu'à t'_3 : $\phi_{\text{cond}}^{(2)} = \frac{10^3}{22.4} \times C_v \frac{Q_2}{V} \Delta t_2$, $\Delta t_2 = t_r - t'_3$ ---- (32).

$\phi_{\text{cond}}^{(3)}$: flux de chaleur obtenu par refroidissement de l'Ammoniac liquide jusqu'à la température 25°C;

$$\phi_{\text{cond}}^{(3)} = C_{\text{NH}_3} G_{\text{NH}_3}^{(1)} \Delta t_3, \quad \Delta t_3 = t_r - 25^\circ \text{C} \text{ ---- (33)}$$

C_{NH_3} : chaleur spécifique de l'ammoniac à 25°C; reportant les expressions (31), (32), (33) dans l'expression (30)

$$\Rightarrow \phi_{\text{cond}} = \frac{10^3}{22.4} \frac{C_v}{V} Q_2 \Delta t_2 + G_{\text{NH}_3}^{(1)} (C_{\text{NH}_3} \Delta t_3 + 1050) \text{ ---- (34)}$$

Le flux de chaleur reçu dans le réfrigérant sera:

$$\phi_{\text{reçu}} = \phi_d + \phi_{\text{cond}} \text{ ---- (35)}$$

I-3-5: Détermination de la quantité d'eau de réfrigération:

Le flux de chaleur cédé lors de la condensation de l'ammoniac et le refroidissement des gaz est reçu par l'eau.

$$\Phi_{\text{reçu}} = G_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta t_4 \text{ ----- (36A)}$$

$$\Rightarrow G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Phi_{\text{eau}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta t_4} ; \Delta t_4 = t_3 - t_c \text{ (}^\circ\text{C)}, [G_{\text{H}_2\text{O}}] = \text{kg/s} \text{ --- (36B)}$$

$$\text{Soit en débit volumique : } Q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}} 3600}{1000} = 3.6 G_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (Nm}^3\text{/h)} \text{ --- (37)}$$

La variation de température de l'eau de réfrigération lors de son passage dans la zone de condensation serait:

$$\Delta t = \frac{\Phi_{\text{cond}}}{G_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ --- (38)} ; \text{ et par conséquent la temp-}$$

érature de l'eau de réfrigération au point de rosée de l'ammoniac serait: $t_r' = t_c + \Delta t$ --- (39).

I-3-6: Calcul de la longueur des tubes de réfrigération

Pour calculer la longueur totale, on utilise une relation semblable à la relation (27). On distingue deux étapes

- zone de déchauffage: Soit K_1 le coefficient global de transfert de chaleur et (Δt_{m1}) : la moyenne logarithmique de la différence des températures entre les deux fluides (gaz-eau)

$$\Delta t_{m1} = \frac{(t_3 - t_s) + (t_r - t_r')}{2.3 \log \frac{t_3 - t_s}{t_r - t_r'}} \text{ ----- (40)}$$

$$L_1 = \frac{\Phi_d}{K_1 \Delta t_{m1}} \text{ ----- (41)}$$

- zone de condensation: Cette fois-ci, on utilise la moyenne arithmétique à cause du faible écart de température.

$$\Delta t_{MA} = \frac{(t'_3 - t_c) + (t_r - t'_r)}{2} \text{ ----- (42)}$$

et $L_2 = \frac{\Phi_{cond}}{K_2 \Delta t_{MA}}$ ----- (43); où K_2 : le coefficient global d'échange de chaleur dans la zone de condensation.

et la longueur totale serait: $L = L_1 + L_2$ ----- (44).

I-4: Calcul du réfrigérant de la deuxième condensation (à Ammoniac) - [c.f au schéma de l'installation].

I-4-1: Données de base:

- La quantité du mélange gazeux à l'entrée du deuxième condenseur: $Q'_3 = 147266 \text{ Nm}^3/\text{h}$ soit $40.91 \text{ Nm}^3/\text{s}$.
(c.f au schéma du bilan matériel).

- La température du gaz à l'entrée du deuxième condenseur $t'_3 = 40^\circ\text{C}$.

- La température du gaz à la sortie du deuxième condenseur est $t_3 = 0^\circ\text{C}$.

- La température de l'ammoniac de réfrigération à l'entrée $t'_0 = -5^\circ\text{C}$.

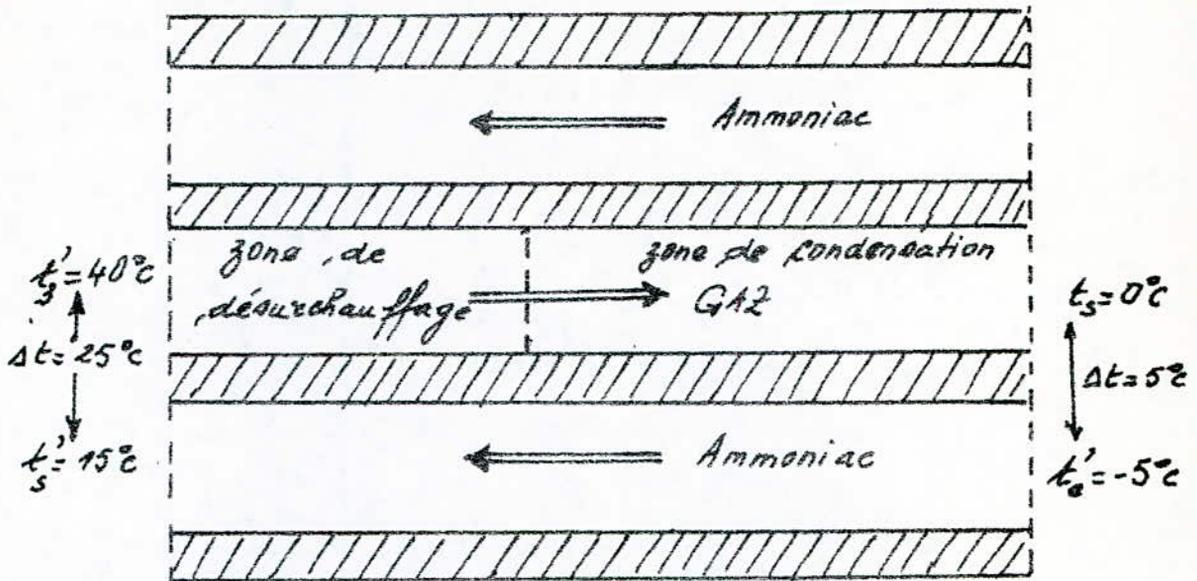
- La température de l'Ammoniac de réfrigération à la sortie $t'_5 = 15^\circ\text{C}$.

- La quantité de l'Ammoniac condensée: $G = 2482 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$
soit 0.689 kg/s (c.f au schéma du bilan matériel).

- La chaleur latente de condensation de l'Ammoniac $L_c = 1200 \text{ kJ/kg}$.

- La composition en Ammoniac (gazeux) dans le mélange gazeux entrant dans le 2^{ème} condenseur $z'_1 = 8.75\%$ (c.f. au schéma matériel).

I-4-2: Schéma du régime thermique de la II^{ème} condensation:



I-4-3: Détermination de la température de rosée (t_r):

Cette température est déterminée à l'aide de l'équation de L'ARSON et BLACK comme dans le cas précédent:

$$\text{Log } \% \text{NH}_3 = 4.1858 + \frac{59.8788}{\sqrt{P'}} - \frac{1099.544}{T} ; \text{ où } T \text{ est en } ^\circ\text{K}.$$

I-4-4: Détermination des flux de chaleur sortants de la zone de désurréchauffage et de condensation:

- zone de désurréchauffage: $\phi_d' = C_v Q_3' \Delta t_1' \dots (45).$

- zone de condensation: A la sortie de la zone de condensation. Le flux de chaleur emporté par le GAZ est:

$$\phi_{\text{cond}}' = \phi_{\text{cond}}^{(1)} + \phi_{\text{cond}}^{(2)} + \phi_{\text{cond}}^{(3)} \dots (46).$$

Où: $\phi_{\text{cond}}^{(1)}$: flux de chaleur obtenu par condensation de

l'Ammoniac: $\phi_{\text{cond}}^{(1)} = G_{\text{NH}_3}^{(2)} L_c = 1200 G_{\text{NH}_3}^{(2)} \text{ (kJ/s)} \dots (47).$

$\phi_{\text{cond}}^{(2)}$: flux de chaleur obtenu lors du refroidissement du

mélange gazeux jusqu'à $t_s = 0^\circ\text{C}$: $\phi_{\text{cond}}^{(2)} = C Q \Delta t_2' \text{ (kJ/s)} \dots (48).$

$\phi_{cond}^{(3)}$ le flux de chaleur obtenu par refroidissement de l'ammoniac liquide jusqu'à 0°C: $\phi_{cond}^{(3)} = C_{NH_3} G_{NH_3}^{(2)} \Delta t_3'$ (kJ/s) ---- (49).

et le flux de chaleur total de la condensation serait:

$$\phi_c' = G_{NH_3}^{(2)} (1200 + C_{NH_3} \Delta t_3') + C_p Q_1 \Delta t_2' \text{ ---- (50)}$$

et le flux de chaleur total reçu par le réfrigérant est

$$\phi_t = \phi_d' + \phi_{cond}' \text{ ---- (51)}$$

I-4-5: Détermination de la quantité d'Ammoniac de réfrigération:

Le flux de chaleur cédé lors de la condensation de l'Ammoniac, et le refroidissement des gaz est reçu par l'Ammoniac de réfrigération soit ϕ_t :

$$\phi_t = G_{NH_3} \times C_{NH_3} \times \Delta t_4' \text{ ---- (52)}$$

$\Rightarrow G_{NH_3} = \frac{\phi_t}{C_{NH_3} \Delta t_4'}$ (kg/s); soit en débit volumique

$$Q_{NH_3} = \frac{G_{NH_3} \times 3600}{0.77} = 4.675 G_{NH_3} \times 10^3 \text{ (Nm}^3\text{/s) ---- (53)}$$

La variation de température dans la zone de condensation serait: $\Delta t = \frac{\phi_c'}{C_{NH_3} G_{NH_3}}$ (°C) ---- (54)

et par conséquent la température de l'Ammoniac de réfrigération au point de rosée de l'Ammoniac serait:

$t_r' = t_e' + \Delta t$; cette grandeur permet de calculer La . D . T . L . M .

I-4-6: Détermination de la longueur des tubes de réfrigération.

- zone de réchauffage:

Soit K_1 le coefficient global de transfert de chaleur et Δt_{ml} est la moyenne logarithmique de la différence de température entre les deux fluides (Gaz, Ammoniac de réfrigération).

$$\Delta t_{ml} = \frac{(t_3' - t_3) - (t_r - t_r')}{\ln \frac{t_3' - t_3}{t_r - t_r'}} \quad \text{--- (55)}$$

$$L_1 = \frac{\Phi_d^2}{K_1 \Delta t_{ml}} \quad \text{--- (56)}$$

zone de condensation:

Dans ce cas, on utilise la moyenne arithmétique à cause du faible écart de température.

$$\Delta t_{MA} = \frac{(t_3 - t_3') + (t_r - t_r')}{2} \quad \text{--- (57)}$$

$$\text{et } L_2 = \frac{\Phi_{cond}}{K_2 \Delta t_{MA}} \quad \text{--- (58)}$$

Où K_2 : le coefficient global d'échange de chaleur dans la zone de condensation.

La longueur totale L , est la somme de L_1 et L_2 .

$$L = L_1 + L_2 \quad \text{--- (59)}$$



PARTIE - B.

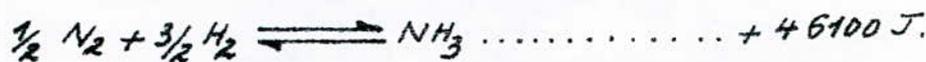
II. APPLICATION NUMÉRIQUE.

II-1: Calcul des flux thermiques dans Le Réacteur:

II-1-1: Le Calcul à l'aide de la première méthode:

II-1-1-1: Détermination du flux de chaleur (ϕ_2) de La Réaction de synthèse de L'Ammoniac:

La Réaction de synthèse est:



L'équation (1) permet de calculer l'enthalpie de cette Réaction à $t = 500^\circ\text{C}$ soit 773°K et $P = 320 \text{ Atm}$ soit $3.2 \times 10^4 \text{ kN/m}^2$.

$$\Delta H = \left[9840 + (2.4 \times 10^{-3} + 3.48 \times (773)^{-1} + 1.89 \times 10^{-6} \times (773)^{-3}) \times 3.2 \times 10^4 + 2.24 \times 773 + 10.57 \times 10^{-4} \times (773)^2 + 0.17 \times 10^{-6} \times (773)^3 \right] \times 4.1868 = 52345 \frac{\text{J}}{\text{mole}}$$

et Le flux de chaleur ϕ_2 est donné par la relation (2):

$$\phi_2 = 143.2 \times 52345 = 7495 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \text{ (kwatts)}.$$

Le flux du mélange gazeux entrant dans Le Réacteur

est: $\phi_1 = \frac{10^3}{22.4} Q_1 C_v \text{ t.}$

II-1-1-2: Calcul des chaleurs spécifiques volumiques du mélange gazeux entrant et sortant du Réacteur:

Le Tableau [IV-5] permet de calculer les $C_v \left(\frac{\text{kJ}}{\text{Nm}^3 \text{K}} \right)$

A l'entrée du Réacteur, Le mélange gazeux est constitué de $\frac{3}{5}\%$, soit $0.6\% \text{ CH}_4$ et $2.4\% \text{ Ar}$ [cf aux données de base], 6.7% de L'Ammoniac, $67.725\% \text{ H}_2$ et $22.575\% \text{ N}_2$.

C_v pour le mélange gazeux sera:

$$C_v = \frac{\sum C_{vi} x_i}{\sum x_i}$$

où C_{vi} : Capacité calorifique volumique du Constituant i (donnée par le tableau en $\frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C}$ soit $\frac{1}{22.4} M_i \left(\frac{kJ}{Nm^3 \cdot ^\circ C} \right)$, M_i étant la masse molaire du Constituant i .

x_i : Composition volumique du Constituant i .

$$\text{D'où: } C_v \left(\frac{kJ}{Nm^3 \cdot ^\circ C} \right) = \frac{1}{22.4} [0.067 \times 2.1175 \times 17 + 16 \times 2.198 \times 0.006 + 0.24975 \times 1.02325 \times 28 + 0.67725 \times 14.2455 \times 2] = 1.30 \text{ kJ/Nm}^3 \cdot ^\circ C.$$

A la sortie du Réacteur on a 16% NH_3 , 0.652% CH_4 , 2.608% Ar , 20.185% N_2 et 60.555% H_2 [cf au Bilan matériel].

De la même façon on trouve:

$$C_v^s = 1.33 \text{ kJ/Nm}^3 \cdot ^\circ C.$$

$$\phi_1 = Q \times C_v^e \times t_e = 40 \times 1.30 \times 25 = 1300 \frac{kJ}{s} \text{ (kwatt)}.$$

A partir des expressions (3) et (6) on détermine le flux de chaleur ϕ_3 .

$$\phi_3 = Q_2 C_v^s t_1 = 0.9 (\phi_1 + \phi_2) = 0.9 (1300 + 7496) = 7916 \frac{kJ}{s}.$$

$$Q_2 = 36.79 \text{ Nm}^3/s \text{ D'où } t_1 = \frac{\phi_3}{Q_2 C_v^s} = \frac{7916}{1.33 \times 36.79} = 162^\circ C$$

De la même façon on détermine t_2 : température à

l'entrée de la caisse de catalyse:

$$\phi_5 = Q_1 C_v^e t_2.$$

Où ϕ_5 est donné par la relation (10):

$$\phi_5 = \phi_6 + \phi_7 - \phi_3 - \phi_{10}.$$

Calcul des flux de chaleur $\phi_6, \phi_7, \phi_{10}$:

D'après la Relation (11): $\phi_6 = \phi + \phi_{NH_3} + \phi_{in} + \phi_{H_2} + \phi_{N_2}$ (à $t=75^\circ C$)

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

L'expression d'Interpolation est donnée par la relation (12):

$$h_{75^\circ C}^{NH_3} = 0.75 h_{100^\circ C}^{NH_3} = 0.75 \times 3620 = 2715 \text{ kJ/k mole.}$$

[h_i sont données par le tableau [B-I-1] en $\frac{\text{kJ}}{\text{k mole}}$].

$$h_{75^\circ C}^{NH_3} = \frac{2715}{22.4} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{Nm}^3} \right) = 121.21 \text{ kJ/Nm}^3.$$

$$\text{et } \phi_{NH_3} = 0.067 \times 40 \times 121.21 = 325 \text{ kJ/s (kwatts).}$$

Pour les GAZ Inertes:

$$\phi_{in} = 0.75 \times \frac{3660}{22.4} \times 0.01 \times 3 \times 40 = 147 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{H_2} = 0.75 \times \frac{2900}{22.4} \times 0.01 \times 67.73 \times 40 = 2631 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{N_2} = 0.75 \times \frac{2870}{22.4} \times 0.01 \times 22.57 \times 40 = 868 \text{ kJ/s.}$$

et on en déduit ϕ_6 par sommation de ces équations membre à membre: $\phi_6 = 325 + 147 + 2631 + 868 = 3971 \text{ kJ/s.}$

D'une façon Identique ϕ_7 est:

$$\phi_7 = \sum_i h_i^{500^\circ C} g_i \quad \text{Avec:}$$

$$\phi_{NH_3}^{500^\circ C} = 0.16 \times 36.79 \times \frac{21170}{22.4} = 5563.17 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{in}^{500^\circ C} = 0.0326 \times 36.79 \times \frac{14180}{22.4} = 1294.66 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{H_2}^{500^\circ C} = 0.6056 \times 36.79 \times \frac{14650}{22.4} = 14571.53 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{N_2}^{500^\circ C} = 0.2018 \times 36.79 \times \frac{14980}{22.4} = 4964.95 \text{ kJ/s.}$$

$$\text{d'où } \phi_7 = 26394 \text{ kJ/s.}$$

D'autre part ϕ_4 est donnée par la relation (5).

$$\phi_4 = 0.1 \phi_2 = 0.1(\phi_7 + \phi_2) = 0.1(1300 + 7496) = 880 \text{ kJ/s.}$$

D'après l'équation (13) On a :

$$\phi_7 + (\phi_9 + \phi_{10}) = \phi_4 + \phi_6 \Rightarrow \phi_9 + \phi_{10} = \phi_4 + \phi_6 - \phi_7.$$

$$\phi_9 + \phi_{10} = (880 + 3971) - 1300 = 3551 \text{ kJ/s.}$$

$$\text{et } \phi_{10} = 0.05(\phi_4 + \phi_6) = 0.05(3971 + 880) = 243 \text{ kJ/s.}$$

$$\text{D'où } \phi_9 = (\phi_9 + \phi_{10}) - \phi_{10} = 3551 - 243 = 3308 \text{ kJ/s.}$$

Il en résulte ϕ_5 :

$$\phi_5 = \phi_6 + \phi_7 - \phi_3 - \phi_{10} = 3971 + 26394 - 7916 - 243 = 22206 \text{ kJ/s.}$$

et par conséquent la température t_2 à l'entrée de la caisse de catalyse est:

$$t_2 = \frac{\phi_5}{C_p \cdot Q_1} = \frac{22206}{1.30 \times 40} = 427^\circ\text{C}$$

Cette méthode de calcul de t_2 n'est qu'approximative, car elle se base sur le fait que le flux de chaleur à l'entrée de la caisse de catalyse (zone de transition) est ϕ_5 ce qui n'est pas le cas.

De préférence, On utilise la méthode d'itération (voir la deuxième méthode par la suite).

II-1-1-3: Etude Cinétique:

En Appliquant l'équation de VANT'HOFF

$$\text{On aura: } \log \frac{K_{500}}{K} = \frac{500 - t_2}{10} \log \delta$$

Choisissons δ par exemple égale à 3, d'où

$$\frac{K_{500}}{K_{t_2}} = (3)^{\frac{500 - 427}{10}} = (3)^{3.7} = 3041 \Rightarrow K_{500} = 3041 K_{t_2}$$

En conclusion la constante de vitesse et par conséquent la vitesse à 427°C, est 3041 fois plus petite que la vitesse à 500°C. ce qui justifie les faibles rendements des premières couches de catalyseur, donc il faut disposer le catalyseur en plusieurs lits ce qui va augmenter la hauteur de la colonne et par conséquent le poids du catalyseur utilisé et enfin le coût de l'installation.

II-1-2: Le Calcul à l'aide de la deuxième méthode:

Données: (c.f à la première méthode).

$$\phi_2 = \phi_1 + \phi_2 = 1300 + 7496 = 8796 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_4 = 0.1 \phi_2 = 880 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_6 = \sum_i h_i^{75^\circ\text{C}} g_i = 3971 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_7 = \sum_i h_i^{500^\circ\text{C}} g_i = 26394 \text{ kJ/s.}$$

II-1-2-1: Détermination du flux de chaleur ϕ_5 entrant dans la zone de catalyse:

$$\phi_5 = \sum_i h_i^{407^\circ\text{C}} g_i$$

pour calculer les $h_i^{407^\circ\text{C}}$, On fait une interpolation dans l'intervalle (400-500°C).

$$h_i^{407^\circ\text{C}} = h_i^{400^\circ\text{C}} + \frac{h_i^{500^\circ\text{C}} - h_i^{400^\circ\text{C}}}{500 - 400} (407 - 400) = 0.93 h_i^{400^\circ\text{C}} + 0.07 h_i^{500^\circ\text{C}}$$

$$\text{D'où: } \phi_{\text{NH}_3}^{407^\circ\text{C}} = 0.067 \times 40 \times \frac{1}{22.4} (16340 \times 0.93 + 21170 \times 0.07) = 1995.42 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$

$$\phi_{\text{in}}^{407^\circ\text{C}} = 0.03 \times 40 \times \frac{1}{22.4} (18200 \times 0.93 + 24180 \times 0.07) = 997.43 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{\text{H}_2}^{407^\circ\text{C}} = 0.6773 \times 40 \times \frac{1}{22.4} (11670 \times 0.93 + 14650 \times 0.07) = 14366.74 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_{N_2}^{407^\circ} = 0.2257 \times 40 \times \frac{1}{22.4} (11820 \times 0.93 + 14980 \times 0.07) = 4853.03 \text{ kJ/s.}$$

ϕ_5 est obtenu, en sommant ces équations membre à membre

$$\phi_5 = 22212 \text{ kJ/s.}$$

On Remarque que cette valeur est proche de celle calculée par la première méthode ($\phi_5 = 22206 \text{ kJ/s}$).

la chaleur reçue par le mélange gazeux à l'intérieur de l'échangeur de chaleur.

$$\phi_8 = \phi_5 - \phi_6 \dots \dots \dots (\text{cf à l'équation 17}).$$

$$\text{d'où } \phi_8 = 22212 - 3971 = 18241 \text{ kJ/s.}$$

D'après l'équation (19), le flux de chaleur emporté par le mélange gazeux sortant du réacteur est:

$$\phi_3 = \phi_7 - \phi_8 - \phi_{10} = 26394 - 18241 - 243 = 7910 \text{ kJ/s.}$$

On Remarque, aussi, que cette valeur est proche de celle calculée par la première méthode ($\phi_3 = 7916 \text{ kJ/s}$).

Pour évaluer t_1 , on procède par itérations, il suffit de calculer ϕ_3' et ϕ_3'' respectivement le flux correspondant à 100°C et à 200°C .

$$\phi_3' = \sum_i h_i^{100^\circ} g_i = \frac{36.79}{22.4} [0.16 \times 3620 + 0.0326 \times 3660 + 0.6056 \times 2900 + 0.2018 \times 2870] = 4983 \text{ kJ/s} < \phi_3 \quad (\phi_3 = 7910 \text{ kJ/s}).$$

$$\text{et } \phi_3'' = \frac{36.79}{22.4} [0.16 \times 7500 + 0.0326 \times 7940 + 0.6056 \times 5820 + 0.2018 \times 5800] = 10107 > \phi_3.$$

En appliquant la Relation (21) On obtient l'écart de température Δt :

$$\Delta t = \frac{200 - 100}{(\phi_3'' - \phi_3')} (\phi_3 - \phi_3') = \frac{100(7910 - 4983)}{70107 - 4983} = 57^\circ\text{C}$$

et t_1 est donné par l'équation (22).

$t_1 = 100 + \Delta t = 100 + 57 = 157^\circ\text{C}$. elle est proche de celle calculée par la première méthode ($t_1 = 162^\circ\text{C}$).

II-1-2-2: Détermination du flux de chaleur dans le réacteur (casse de catalyse).

Le flux de chaleur régnant à l'intérieur de la casse de catalyse est donné par la relation

(11): $\phi_t = \phi_2 + \phi_5 = (7496 + 22212) = 29708 \text{ kJ/s (kwatts)}$

Le flux de chaleur qui reste dans la zone de catalyse (ϕ) est donné par la relation (23).

$$\phi = \phi_t - (\phi_7 + \phi_9) = 29708 - (26394 + 3308) = 6 \text{ kJ/s}$$

II-1-3: Calcul de la quantité de vapeur d'eau surchauffée après le refroidissement:

En appliquant la formule (24):

$$G_v = \frac{\phi \cdot 3600 \cdot 10^{-3}}{4.2(100 - t_e) + L + 1.808(t - 100)}$$

avec $t_e = 20^\circ\text{C}$.

$t = 248^\circ\text{C}$ (vapeur surchauffée à 248°C).

$$\phi = \underbrace{\sum_i h_i g_i^{400^\circ}}_{\phi_5} - \underbrace{\sum_i h_i g_i^{200^\circ}}_{\phi_e} \text{ (c.f à la Relation (25))}$$

$$\phi_s^{400^\circ} = \frac{36.79}{22.4} [0.16 \times 16340 + 0.0326 \times 18200 + 0.6056 \times 11670 + 0.2018 \times 11820]$$

$$= 20794 \text{ kJ/s.}$$

$$\phi_e^{200^\circ} = \frac{36.79}{22.4} [0.16 \times 7500 + 0.0326 \times 7940 + 0.6056 \times 5820 + 0.2018 \times 5800]$$

$$= 10107 \text{ kJ/s.}$$

D'où $\phi' = 20794 - 10107 = 10687 \text{ kJ/s.}$

$$G = \frac{10687 \times 3600 \times 10^3 \times 10^{-3}}{4.2(100-20) + 2260 + 1.808(248-100)} = 13435 \text{ kg/h.}$$

La connaissance de cette quantité et de la quantité de l'alimentation en GAZ frais a une grande importance dans la détermination des conditions de stabilité du réacteur.

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

A l'aide de l'équation (26), on détermine le coefficient de transfert de chaleur:

$$D = 0.009 \text{ m} ; \quad d = 0.006 \text{ m.}$$

$$h_1 = 5475 \text{ W/m}^2\text{°C} ; \quad h_2 = 3940 \text{ W/m}^2\text{°C.}$$

$$\lambda = 18.5 \text{ kcal/h.m.°C soit } 21.6 \text{ W/m.°C}$$

$$K = \frac{31.4}{\frac{1}{5475 \times 0.006} + \frac{1}{3940 \times 0.009} + \frac{1.15 \log \frac{0.009}{0.006}}{21.6}}$$

$$K = 46 \text{ W/m}^2\text{°C} .$$

Δt_{moy} est donnée par l'expression (28).

$$\Delta t_{\text{moy}} = \frac{500 - 407}{2} + \frac{157 - 75}{2} = 87.5^\circ\text{C}.$$

La longueur de la conduite (L) est donnée par l'équation (27).

$$L = \frac{Q}{K \cdot \Delta t \cdot \tau}$$

$$Q = \phi_8 = 18241 \text{ kJ/s (kwatts)}.$$

$\tau = 1$ seconde.

$$L = \frac{18241 \times 10^3}{46 \times 87.5 \times 1} = 4532 \text{ m}.$$

Le nombre de tubes (N) serait:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{4532}{H} \text{ où } H \text{ est la hauteur du tube de synthèse occupée par l'échangeur de chaleur.}$$

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

II-3-1: Détermination de la température de rosée:

$$\% \text{NH}_3 = 16\% \quad ; \quad P = 3 \cdot 10^4 \text{ kN/m}^2.$$

En appliquant la formule de LARSON et BLACK On trouve:

$$\log 16 = 4.1858 + \frac{59.8788}{(3 \cdot 10^4)^{1/2}} - \frac{1099.544}{T}$$

$$T = 330^\circ\text{K} \text{ soit } 57^\circ\text{C} \quad ; \quad t_r = 57^\circ\text{C}.$$

II-3-2: Détermination des flux de chaleur sortant de la zone de désurchauffage et de condensation:

ϕ_d est donné par la relation (29).

$$\phi_d = C_s \cdot \frac{Q}{2} \cdot \Delta t_1$$

$$\phi_d = 1.33 \times 36.79 \times (157 - 57) = 4893 \text{ kJ/s (kwatts)}.$$

$$\phi_{\text{cond}} = \phi_{\text{cond}}^{(1)} + \phi_{\text{cond}}^{(2)} + \phi_{\text{cond}}^{(3)} \dots \dots \dots [\text{expression (30)}]$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(1)} = L_A \times G_{\text{NH}_3}^{(1)} = 1050 G_{\text{NH}_3}^{(1)} \dots \dots \dots [\text{expression (31)}]$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(1)} = 1050 \times 1.764 = 1852.2 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(2)} = C_p Q_3 \Delta t_2 \dots \dots \dots [\text{expression (32)}]$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(2)} = 1.33 \times 34.45 \times (57 - 40) = 779 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(3)} = C_{\text{NH}_3} G_{\text{NH}_3}^1 \Delta t_3, \Delta t_3 = t_r - 25^\circ \text{C} [\text{expression (33)}]$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(3)} = 4.86 \times 1.764 \times (57 - 25) = 274.34 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

$$\text{et } \phi_{\text{cond}} = 1852.2 + 779 + 274.34 = 2906 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

II-3-3: Détermination de la quantité d'eau de réfrigération:

$$\phi_{\text{eau}} = G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t_4 \dots \dots \dots [\text{expression 36A}]$$

$$\text{et } G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\phi_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta t_4} \dots \dots \dots (\text{kg/s}) \dots \dots \dots [\text{expression 36B}]$$

Où $\Delta t_4 = t_s - t_e = 35 - 20 = 15^\circ \text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \text{ kJ/kg}^\circ \text{C}$.

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} = \phi_c + \phi_d = 2906 + 4893 = 7799 \text{ kJ/s}$$

$$\text{d'où : } G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7799}{4.2 \times 15} = 124 \text{ kg/s}$$

Soit un débit volumique de $\frac{124 \times 3600}{1000} = 446 \text{ m}^3/\text{h}$.

La variation de température de l'eau de réfrigération lors de son passage dans la zone de condensation serait:

$$\Delta t = \frac{\phi_{\text{cond}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}} \dots \dots \dots [\text{expression 38}]$$

$$\Delta t = \frac{2906}{4.2 \times 124} = 5.6^\circ \text{C}$$

et la température de l'eau de réfrigération au point de sortie de l'ammoniac serait:

$$t_r' = t_2 + \Delta t = 20 + 5.6 = 25.6^\circ\text{C}.$$

II-3-4: Calcul de la longueur des tubes de réfrigération:

- zone de réchauffage:

On donne $K_1 = 72.2 \text{ J/s.m}^\circ\text{C}$ soit $72.2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$.

Δt_{ml} est calculée à l'aide de l'équation (40).

$$\Delta t_{ml} = \frac{(157-35) - (57-25.6)}{2.3 \log \frac{157-35}{57-25.6}} = 67^\circ\text{C}.$$

D'où $L_1 = \frac{\Phi_d}{K_1 \cdot \Delta t_{ml}} \dots \dots \dots [\text{expression (41)}]$

$$L_1 = \frac{4893 \times 10^3}{72.2 \times 67} = 1011.5 \text{ m}.$$

- zone de condensation:

Δt_{ma} est donnée par l'expression (42).

$$\Delta t_{ma} = \frac{(40-20) + (57-25.6)}{2} = 25.7^\circ\text{C}$$

$K_2 = 70 \text{ J/s.m}^\circ\text{C}$ soit $70 \text{ W/m}^\circ\text{C}$.

et $L_2 = \frac{\Phi_{\text{cond}}}{K_2 \Delta t_{ma}} \dots \dots \dots [\text{expression (43)}]$

$$L_2 = \frac{2906 \times 10^3}{70 \times 25.7} = 1615.34 \text{ m}.$$

La longueur totale serait:

$$L = L_1 + L_2 = 1615.34 + 1011.5 = 2626.84 \text{ m}.$$

$$\text{D'où } L = 2627 \text{ m}.$$

II-4: Calcul du réfrigérant de la deuxième condensation:

II-4-1: Détermination de la température de rosée:

$$\log \% \text{NH}_3 = 4.1858 + \frac{59.8788}{\sqrt{P}} - \frac{1039.544}{T}$$
$$P = 3 \cdot 10^4 \text{ kN/m}^2, \quad \% \text{NH}_3 = 8.75\%$$

On obtient $T = 306^\circ \text{K}$ soit 33°C .

II-4-2: Détermination des flux de chaleur sortants du réfrigérant:

- zone de surchauffage:

$$C_v = 30.7 \text{ kJ/kmole soit } 1.37 \text{ kJ/Nm}^3 \text{ (donnée par les tables)}$$

$$Q_3' = 40.91 \text{ Nm}^3/\text{s}; \quad \Delta t_1' = 40 - 33 = 7^\circ \text{C}$$

$$\text{Soit } \phi_2' = 1.37 \times 40.91 \times 7 = 392 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

- zone de condensation:

Soit après l'expression (46):

$$\phi_{\text{cond}}' = \phi_{\text{cond}}^{(1)} + \phi_{\text{cond}}^{(2)} + \phi_{\text{cond}}^{(3)}$$

$$\text{Où } \phi_{\text{cond}}^{(1)} = G_{\text{NH}_3}^{(2)} L = 1200 \times G_{\text{NH}_3}^{(2)} = 1200 \times 0.689 = 826.8 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(2)} = C_v \Delta t_2' = 1.37 \times 40 \times (30 - 0) = 1808.4 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

$$\phi_{\text{cond}}^{(3)} = C_{\text{NH}_3} \Delta t_3' = 4.6 \times 0.689 (33 - 0) = 104.6 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

$$(C_{\text{NH}_3} = 4.6 \text{ kJ/kg}^\circ \text{C})$$

$$\text{et } \phi_{\text{cond}}' = 104.6 + 1808.4 + 826.8 = 2740 \text{ kJ/s (kwatts)}$$

Le flux de chaleur total reçu par le réfrigérant est: $\phi_t' = \phi_c' + \phi_d' = 2740 + 392 = 3132 \text{ kJ/s (kwatts)}$

II-4-3: Détermination de la quantité d'Ammoniac de réfrigération:

En appliquant la relation (52) :

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{\Phi_e}{C_{\text{NH}_3} \Delta t'_4} \quad \text{Dü } C_{\text{NH}_3} = 34.458 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C} \text{ (donnée par Les tables)}$$

$$G_{\text{NH}_3} = \frac{3132}{34.458 (15 - (-5))} = 4.54 \text{ kg/s.}$$

Soit Un débit volumique [expression (53)].

$$Q_{\text{NH}_3} = 4.675 \times 10^3 \times 4.54 = 21225 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

La variation de température dans la zone de condensation serait donc d'après l'expression (54).

$$\Delta t = \frac{\Phi_e}{C_{\text{NH}_3} \times G_{\text{NH}_3}} = \frac{2740}{34.458 \times 4.54} = 17.5^\circ\text{C}$$

et par conséquent la température de l'ammoniac de réfrigération au point de rosée de l'ammoniac serait :

$$t'_r = -5 + 17.5 = 12.5^\circ\text{C.}$$

II-4-4: Calcul de la longueur des tubes de réfrigération:

- zone de surchauffage:

$K_1 = 72.2 \text{ W/m}^\circ\text{C}$; la D.T.L.M est calculée à partir de l'expression (55):

$$\Delta t_{ml} = \frac{(40 - 15) - (33 - 12.5)}{\ln \frac{40 - 15}{33 - 12.5}} = 22.68^\circ\text{C}$$

L_1 est déterminée à l'aide de l'équation (56).

$$L_1 = \frac{\Phi_d}{K_1 \Delta t_{ml}} = \frac{392 \times 10^3}{72.2 \times 22.68} = 239.4 \text{ m.}$$

- zone de condensation:

$$\Delta t_{MA} = \frac{(t_s - t_e) + (t_r - t_r')}{2} \dots \dots \dots [\text{expression (57)}]$$

$$\Delta t_{MA} = \frac{(0 - (-5)) + (33 - 12.5)}{2} = 12.75^\circ\text{C}.$$

$$\text{et } \frac{L}{2} = \frac{\phi_{\text{cond}}}{K_2 \cdot \Delta t_{MA}} = \frac{2740 \times 10^3}{70 \times 12.75} = 3070 \text{ m } (K_2 = 70 \text{ W/m}^\circ\text{C}).$$

la longueur totale L est:

$$L = 3070 + 239.4 = 3309 \text{ m}.$$

Remarque: La première condensation se fait dans une colonne ordinaire, par contre la deuxième est effectuée dans une colonne construite de tubes comme dans le cas de la colonne de synthèse. Mais dans la conception de cette colonne plutôt l'emplacement des éléments est Inversé; l'échangeur de chaleur se trouve dans la partie supérieure, dans lequel se passe la condensation, au bas de l'échangeur il est placé un garnissage à anneaux RASHING; ce qui assure la séparation de l'ammoniac condensé du gaz qui admis dans le réacteur.

La connaissance de la longueur "L" des tubes de l'échangeur (déterminée par calcul) et la longueur du tube, permet de déterminer la hauteur de ce garnissage pour un diamètre fixé de la colonne et les dimensions d'un élément d'anneau RASHING données,

Schéma des flux thermiques dans le réacteur.

- ① Espace Annulaire
- ② Echangeur de chaleur
- ③ Caisse de catalyse.

Les flux thermiques sont donnés en kJ/s (kilowatts).
 Les valeurs menées de (*) sont calculées à l'aide de la 2^{ème} méthode.

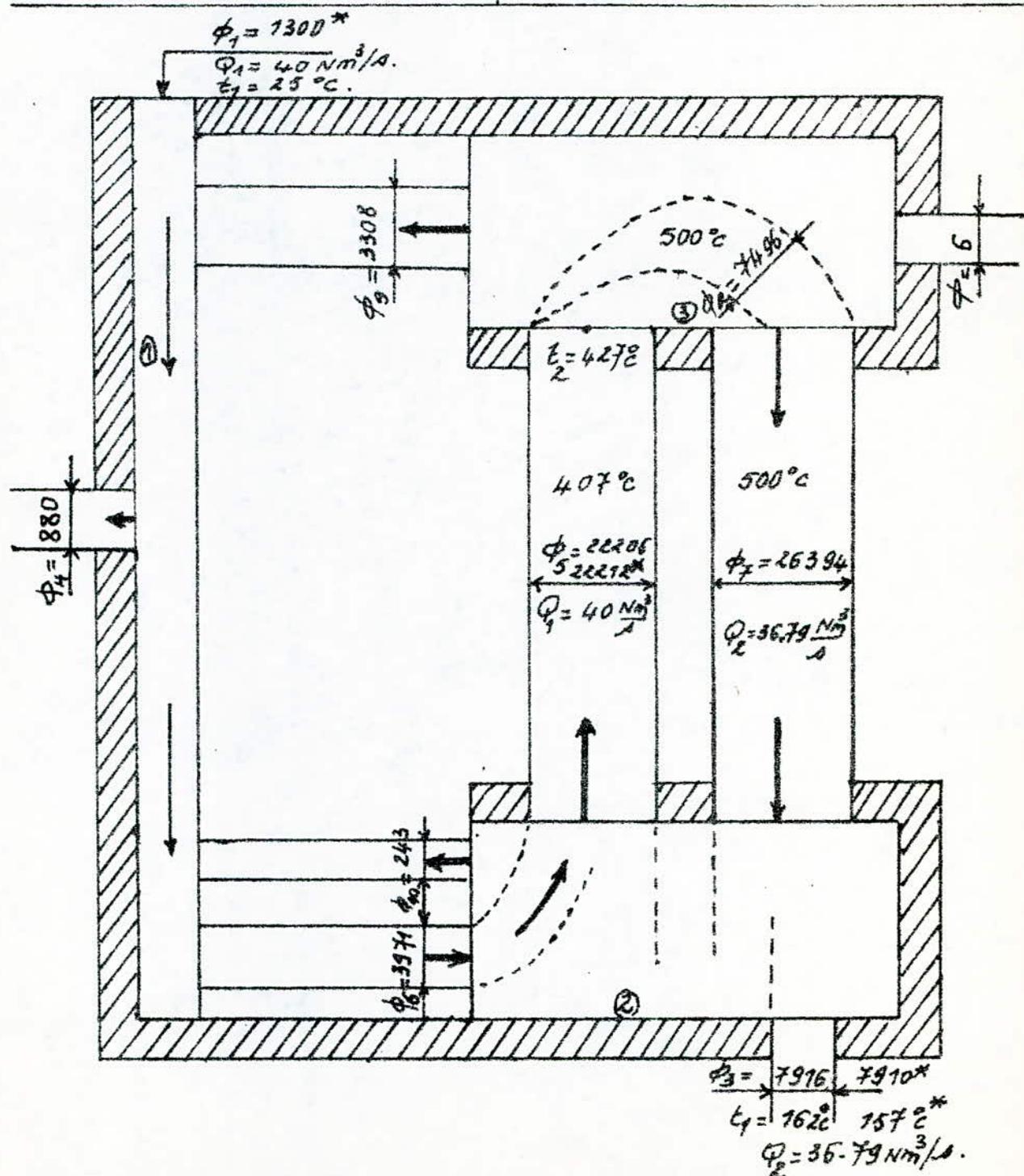


Tableau récapitulatif

Première Condensation (à l'eau).	Chaleur reçue par l'eau de refroidissement ϕ_t .	7799 kJ/s
	Débit massique de l'eau de refroidissement : G_{H_2O}	124 kg/s. /446 Nm ³ /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):	2627 m.
Deuxième Condensation (à Ammoniac).	Chaleur reçue par l'ammoniac de refroidissement : ϕ'_t :	3132 kJ/s
	Débit massique de l'ammoniac de refroidissement G_{NH_3}	4.54 kg/s (21225 Nm ³ /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):	3309 m.

VI: STOCKAGE ET TRANSPORT DE L'AMMONIAC.

VI-1: Stockage de l'ammoniac

La question de stockage de l'ammoniac à l'état liquide est très importante, à cause, d'une part de la grande production actuelle, d'autre part, de son utilisation à l'état liquide, comme engrais directement sans passer par la préparation du nitrate d'ammonium.

L'ammoniac est stockée dans des réservoirs cylindriques ou sphériques sous une pression de 20 Atm avec une bonne isolation (T inférieure à 0 °C), mais malgré cette isolation, l'ammoniac liquide commence à s'évaporer au fur et à mesure. Ces pertes de vapeur sont envoyées dans des tuyaux pour les utiliser dans d'autres besoins. A 25°C la pression de vapeur de l'ammoniac est de 10Atm (environ) et à 40°C devient 16Atm; Il peut être stockée dans des réservoirs verticaux (T inférieure à -33°C et P=1Atm).

Un réservoir typique pour ce stockage, de diamètre (51,8m) et de hauteur (19m) et (6m) de coupôle; peut contenir 27000 tonnes.

VI-2: Transport de l'ammoniac:

L'ammoniac liquide est transportée dans des bouteilles en acier, des citernes de chemin de fer, de camion, de bateau où à travers des tuyaux (AMMONIACO-DOOKE).

A-Citernes de chemin de fer:

Une quantité de 30 tonnes d'ammoniac à 20Atm peut être transportée dans une citerne de longueur de (10,6m), de (2,6m) de diamètre et de (54M³) de volume, avec un taux de remplissage de 85%; la vitesse maximale du train ne doit pas excéder 120Km/h. IL existe d'autres citernes de ce type de volume (189m³).

B-Auto-citernes:

Elles sont des citernes de capacité (6 tonnes) et de couleur blanche (obligatoirement) avec une bande jaune dont on écrit (AMMONIAC LIQUIDE; GAZ POISON). La vitesse du véhicule est limitée.

C-Les bouteilles:

Elles ont une capacité, ordinairement, de 30 l de couleur jaune (obligatoirement) dont on écrit en noir (AMMONIAC).

D-Transport marin:

Il permet de transporter de grande quantité à travers les ~~OCE-~~
ANS par exemple OCEAN(JAPONAIS-ASIE), U.S.A et CANADA jusqu'à l'eur-
ope en traversant L'OCEAN Atlantique. Les capacités sont de l'ordre
de 45000 tonnes (quantité d'eau remplaçant les quantités d'ammoniac
transportée par cette méthode). Le prix de transport de l'ammoniac
par cette méthode est 10 fois moins chère que de celui du transport
par train .

E

E- Ammoniac-dooke:

LE transport par cette méthode est 7 fois moins chère que celui
par train et 8 fois moins chère que par les Auto-citernes. Celui-ci
existe en U.S.A (1400 Km), en MEXIQUE (240 Km) et en U.R.S.S (2417 Km)
de TOLLIATTI-ODESSUS. Le diamètre des tuyaux est de (356 mm).

VII : CONCLUSION:

Nous avons proposé dans ce projet un schéma de calcul de bilans matériel et thermique d'une installation de synthèse d'ammoniac .

Notre tâche était répartie en deux étapes , la première - la plus importante - est la partie littérale et la deuxième est considérée comme application numérique directe de la précédente.

Cette méthode que nous avons utilisé pour la synthèse de l'ammoniac peut être extrapoler aux autres procédés avec quelques modifications tels que les positions de la purge et de la appoint du Gaz frais....etc...

Pour ce qui est du calcul des grandeurs thermodynamiques nous avons procédé par interpolation ou par extrapolation à partir des données de tables.

Il serait souhaitable , si notre travail a englobé toute la ligne technologique de fabrication de l'ammoniac qui partirait par exemple du Gaz naturel.

Nous pensons que le but de ce projet serait atteint, si le calcul de bilans matériel et thermique était soutenu par un calcul économique . Mais vu que ces données économiques ne sont pas disponibles dans la littérature , nous avons jugé utile de laisser cette tâche qui est d'une énorme importance dans la comparaison entre les différentes installations et procédés de fabrication.

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

- (I) S.E CHITOUR ... Raffinage du pétrole Tome I, 2 E.N.P.A
Alger 1982.
- (2) K. WINNACKER et L. Kuchler: Technologie Minérale Tome 3
Deuxième partie. Editions EYROLLES (1964).
- (3) ROHLER G.V-OIL à GAS J, 1968, V66, N 44, P.II3 - II7
- (4) EUROP. Chem. News, 1971, V 19, N462 , P.IO. Nitrogen , 1980
N° 124 page 5.
- (5) KOUSNETZOV L.D et Collaborateurs: Synthèse de l'Ammoniac
(en Russe) 1982.
- (6) Techniques de l'Ingénieur. J₄ . J . CAZI et Collaborateurs
J 3050 au J 3056 - I,6.
- (7) Techniques de l'Ingénieur J₆ : H BURGOFFLI J6020- 62I
P. HOCH et R. BOULITROP J IOIO-3.
- (8) Techniques de l'Ingénieur J_I: J.VIDAL J IO60-3 JIO6I-I
- (9) J.H PERRY: chemical Engineers handbook 4th Edition
Mc GRAW - HILL Book company.
- (IO) P. WUTHIER: le pétrole, Raffinage et Génie chimique tome II
édition technique.
- (II) S.E. Chitour : Chimie - Physique des phénomènes de surface
E.N.P.A Alger 1979.
- (I2) GOTCHEV V et collaborateurs calcul de chimie minérale
Industrielle SOFIA 1970(Bulgarie)
- (I3) G. Champetier (Que sais je ?) la grande industrie chimique
minérale. Presses Universitaires de FRANCE.
- (I4) CLAUDIUS et EUGENIA MATASA: l'Industrie moderne des produits
Azotés DUNOD Paris (1968).
- (I5) P. Pascal T_I: compléments au nouveau traité de chimie minérale.
le.

- (16) LARSON A.T, BLACK C.A-J Amer chem. Sol, 1925, V.47, P 1015
1023.
- (17) Conings E.W High Pressure Technology . NEW YORK, LONDON,
1956. 560.C.
- (18) Thermodynamic Functions Of Gases .V.I London, Butterworths.
Scientific, Publications
1956, 176 p.
- (19) Cours de FEN II5 tome I: E.N.P.A Alger 1976.S.E. CHITOUR.
- (20) C. MERCIER, L'industrie Pétrochimique. Publications de
l'I.F.P. Editions TECHNIP(1966).
- (21) *СИПАЛИНН АЗДУК* tome I et *II МОСКВА 1967*
(Manuel de l'Azote).

