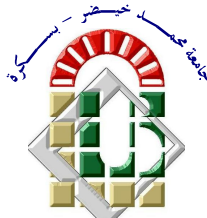


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

*Optimisation d'un réacteur de production de
l'ammoniaque*

Présentée par :

BELLIL Abdelkader

Devant le jury composé de :

Président : *Pr. Hasseine Abdelmalek*

Encadreur : *Dr. Merzougui Abdelkarim*

Examineur : *Dr. Laiadi Djemoui*

Promotion Juin 2015

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, avant tout à mes parents qui m'ont enseigné et préservé dans mes études qui m'ont toujours été un grand secours par leur soutien et leurs encouragements pendant les moments avec tant de difficulté.

A ma mère qui a partagé avec moi et à mon père .

A mes frères : Mohamed et Hamza

A ma sœur : Samra et Soumia

A les enfants : Rahim, Jarjoura, malak et Sara

A mes amis : Kamel, Hamza, Abd El Fetah, Rahim, moustafa et Oussama

A tous mes profs et mes camarades de classe.

REMERCIEMENT

Je remercie tout d'abord le dieu le tout puissant qui nous éclaire le bon chemin.

Toutes mes gratitudees et mes sincères

Remerciement vont particulièrement à :

*Mon encadreur : monsieur **Dr. Merzougui Abdelkarim** qui a suivi en permanence l'évolution de ce travail. Pour sa disponibilité, sa patience et ses précieux conseils.*

*Messieurs les membres de jury : **Pr.Hasseine Abdelmalek** et **Dr. Laiadi Djemoui**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire, et lui apporter leurs critiques.*

Tout les enseignants de la département de Chimie industrielle.

Je tiens enfin ,à remercier tous ceux qui ont participés de ce modeste travail.

Resumé

Dans ce travail, l'algorithme génétique est utilisé pour obtenir modèle utile pour un réacteur de synthèse d'ammoniac qui peut être appliqué en toute confiance dans le réacteur conception, l'exploitation et le contrôle. L'objectif principal de la conception optimale d'un tel réacteur est l'estimation de la longueur du réacteur optimale pour obtenir le maximum de profit du réacteur à la température optimale supérieure à satisfaire aux contraintes du procédé. Matlab a été utilisé pour la modélisation, la simulation et la conception optimale via l'optimisation.

Le problème d'optimisation se pose comme une programmation non linéaire (NLP) problème et est résolu en utilisant une méthode algorithme génétique (GA). Les nouveaux résultats sont obtenus pour la longueur du réacteur et de coût optimal du réacteur.

ملخص

في هذا العمل تستخدم الخوارزمية الجينية للحصول على نموذج مفيد للمفاعل لتصنيع الأمونياك التي يمكن تطبيقها في تصميم وتشغيل ومراقبة المفاعل. ويتمثل الهدف الرئيسي في التصميم الافضل لهذا المفاعل هو تقدير طول مفاعل للحصول على أقصى قدر من الأرباح بأعلى درجة حرارة مع تلبية الشروط اللازمة لتصنيع الأمونياك

وقد استخدم برنامج الماتلاب للتصميم الأمثل عن طريق التحسين والتطوير مع حلها باستخدام أسلوب الخوارزمية الجينية ويتم الحصول على نتائج جديدة لطول المفاعل والتكلفة المثلى للمفاعل.

Abstract :

In this work, genetic algorithm is used to obtain useful model for an ammonia synthesis reactor that can be confidently applied to reactor design, operation and control. The main objective in the optimal design of such reactor is the estimation of the optimal reactor length for obtaining the maximum profit from the reactor at the best top temperature with satisfying the process constraints. Matlab has been used for modeling, simulation and optimal design via optimization. The optimization problem is posed as a Non-Linear Programming (NLP) problem and is solved using a genetic algorithm (GA) method. New results are obtained for reactor length and optimal cost of the reactor.

SOMMAIRE

Remercîment

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I. procédé de fabrication de l'ammoniac.

I.1.Introduction2

I.2. Caractéristiques de l'ammoniac2

I.3.Choix du procédé de fabrication de l'ammoniac2

I.4. Les procédés de production d'ammoniac 3

I.5. Obtention du mélange 4

I.6 Le procédé6

I.6.1. Phases reformage7

I.6.2. Phase 2 ou conversion de monoxyde de carbone.....8

I.6.3. Phase 3 ou décarbonatation9

I.6.4. Phase 4 ou méthanisations10

I.6.5. Phase 5 ou compression et la synthèse11

I.7. Quelques propriétés 12

I.8. Importance économique 13

I.9. Utilisation et obtention14

I.10. Aspect économique17

Chapitre II. Les réacteurs chimiques.

II.1. Les réacteurs chimiques : 19

II.2. Classification des réacteurs : 19

II.2.1. Critère de classification :..... 19

II.3. Type des réacteurs : 20

II.3.1. Réacteurs monophasiques ; 21

II.3.1.1. Réacteurs discontinus.....	21
II.3.1.2. Réacteurs parfaitement agités.....	22
II.3.1.3. Réacteurs piston tubulaires	23
II.3.2. Réacteurs Poly phasiques ;	23
II.3.2.1. Réacteurs catalytiques.....	24
II.3.2.1.1. Réacteurs à lit fixe.....	24
II.3.2.1.2. Réacteurs à lit mobile.....	24
II.3.2.1.3. Réacteurs à lit fluidisé.....	24
II.4. Choix d'un réacteur :	25
II.5. Réacteur tubulaire avec recyclage :	26

Chapitre III.modélation, Simulation et résultats et discussion.

III.1. Modèle mathématique	29
III.2.Les contraintes d'égalité	30
III.3.contraintes d'inégalité	30
III.4. Stratégie d'optimisation :.....	30
III.2. Résultats et interprétation des résultats.....	31
III.6. Comparaison des résultats avec les études antérieures.....	32

Conclusion générale.

Référence bibliographique.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Schéma général de procédé fabrication ammoniac.....	6
Figure I-2 : idée générale des réacteurs d'un tel processus.....	13
Figure II- 1 : Représentation graphique d'un réacteur discontinu	23
Figure II-2 : Schéma d'un réacteur parfaitement agité.	23
Figure II-3 : Réacteurs piston tubulaires	23
Figure II-4 : réacteur tubulaire avec recyclage.	26
Figure III.1. Procédé de synthèse d'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch.....	29
Figure III.2.Procédures de calcul (simulation-optimisation).....	31
Figure III.3. L'évolution de N_{N_2} , T_f et T_g .vs. la longueur de réacteur.....	32
Figure III.4. L'évolution de la valeur de fonction objective .vs. la longueur de réacteur.....	31

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : la conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et pressions	12
Tableau I.2 : dessous quelques valeurs indicatives de diverses utilisations (valeurs en %)...	16
Tableau I.3 : les ordres de grandeurs des investissements (appareils et matières) nécessaires pour réaliser un procédé de production d'ammoniac.....	17
Tableau II-1 : types des réacteurs chimiques et leurs critères de classification.	20
Tableau II-2 : Types des réacteurs chimiques rencontrés en pratique	21
Tableau III.1 : Solutions optimales.....	32
Tableau III.2 : Comparaison des solutions optimales.....	33

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] KIRK OTHMER "Encyclopedia of Chemical Technology" 24 volumes ; Third Edition, WILEY-INTERSCIENCE, 1979.
- [2] R. PERRIN, J.-P. SCHARFF "Chimie industrielle" Tomes 1 et 2 ; éditions Masson, 1993.
- [3] MAC KETTA "Encyclopedia of Chemical Processing and Design" Ed. Marcel DEKKER ; 1976 ; 19 volumes
- [4] Procédé Haber, sur http://fr.wikipedia.org/wiki/Proc%C3%A9d%C3%A9_Haber
- [5] Emilian koller ; Aide-mémoire Génie Chimique, 2ème édition 2004.
- [6] Jean Jovert, Leon Baudguerahaian ; Technique De l'Ingénieur J4, (1996).
- [7]. Pierre Trambouze, Jean Pierre wanquier. Higo Van Landgfam ; les réacteurs chimiques ;conception / calcul / mise en œuvre .
- [8]. Furuzawa; Stability of catalytic reactors: Acritical review .Catal Rev .Chem Eng Sci 1978.18(2).297.
- [9] P.TRAMBOUZE; les réacteurs chimique. Conception, calcule, mise en oeuvre. Publication de L'IFP 1984 .
- [10] Murase, A. Roberts, H. L. and Converse, A. O. "Optimal thermal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor", Industrial and Engineering Chemistry Process Design Development, Vol. 9, No. 4, pp. 503-513, 1970.
- [11] Edgar, T. F. and Himmelblau, D. M. "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill Science, pp. 534-539, 1989
- [12] Upreti, S. R. and Deb, K. "Optimal design of an ammonia synthesis reactor using genetic algorithms", Computers and Chemical Engineering, Vol. 21, No. 1, pp. 87- 92, 1997.
- [13] Babu, B. V. Angira, R. and Nilekar, A. "Optimal Design of an AutoThermal Ammonia Synthesis Reactor Using Differential Evolution", Proceedings of The Eighth World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics (SCI-2004), Orlando, Florida, USA, July 18-21, 2004.
- [14] Babu, B. V. and Angira , R. "Optimal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor", Computers and chemical engineering, Vol. 29, No. 5, pp. 1041-1045, 2005.
- [15] Yusup, S. Zabiri, H. Yusoef, N. and Yew, Y. CH. "Modeling and Optimization of Ammonia Reactor using Shooting Methods", Proceedings of the 5th WSEAS Int. Conf. on DATA NETWORKS, COMMUNICATIONS & COMPUTERS, Bucharest, Romania, October 16-17, 2006.

[16] Ksasy, M. S. M. Areed, F. Saraya, S. and khalik, M. A. "Optimal reactor length of an auto-thermal ammonia synthesis reactor", International Journal of Electrical & Computer Sciences IJECS-IJENS, Vol. 10, No. 3, pp. 6-15, 2010.

[17] Aysar.T.J et al. Optimal Design of Ammonia Synthesis Reactor, Tikrit Journal of Engineering Sciences/Vol.20/No.3/March 2013, (22-31)

INTRODUCTION GENERALE

Le procédé Haber est un procédé chimique servant à la synthèse de l'ammoniac (NH_3) par hydrogénation du d'azote (N_2) gazeux atmosphérique par le dihydrogène (H_2) gazeux. Le procédé Haber-Bosch a une importance économique considérable, car il est difficile de fixer la quantité de l'azote, la température de l'alimentation et la température de la réaction (en phase gazeuse) et à un coût peu élevé. Dans ce mémoire on s'est proposé de modéliser et d'optimiser d'un réacteur pour la production de l'ammoniac selon Le procédé Haber-Bosch.

Le but est d'optimiser le fonctionnement de réacteur par l'estimation des paramètres de fonctionnement tels que : la température de l'alimentation, la température de mélange réactionnelle, le flux molaire de l'azote, la longueur du réacteur et le coût annuel à l'aide d'algorithmes génétiques.

Les lignes directrices du travail mené en sont déduites.

Le chapitre suivant est consacré à la présentation des procédés de synthèse de fabrication l'ammoniac .

Le chapitre II est consacré à des notions générales sur les réacteurs chimiques ont été exposées allant de la description au principe de fonctionnement et les caractéristiques d'une transformation chimique à la classification des réacteurs.

Le Chapitre III et dernier de ce mémoire, la modélisation de réacteur de la synthèse de l'ammoniac et les résultats de la simulation sont exposés et discutés

I.1.Introduction :

La production de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote a commencé selon la réaction de HABER-BOSCH en 1913 chez l'Oppau-Allemagne, 30 t/j, en 1953 MW-KELLOGG à commencé sur son usine 165t/j à Houston le Texas Etats-Unis, basé sur le gaz naturel.

De nos jours, la plus grande usine d'ammoniac est située en Arabie Saoudite, qui est de processus (UHDE) d'une capacité de 3000 t/j. [1]

I.2. Caractéristiques de l'ammoniac :

L'ammoniac est l'un des produits chimiques les plus utilisés. Il est plus connu comme engrais chimique. Près de 136 millions de tonnes ont été produites mondialement en 2008[1]. Navires, chalands, camions semi-remorque, pipelines en assurent sa distribution mondiale. Quelques photos en sont présentées à l'Annexe 4. Ce réseau pourrait aussi distribuer l'ammoniac utilisé comme combustible en concurrence avec les hydrocarbures. Son pouvoir calorifique 6,25 kWh/kg contre 13,6 kWh/kg environ pour les hydrocarbures, est compensé par son caractère non polluant. Il est comme le propane normalement stocké dans des réservoirs sous pression ou, refroidi, dans des réservoirs verticaux de grande capacité.

Sa combustion relâche dans l'atmosphère uniquement de l'eau et de l'azote.

Deux procédés permettent sa fabrication :

- Le premier à partir de gaz naturel, d'eau et d'air atmosphérique avec émissions de CO_2
- Le second à partir d'électricité, d'eau et d'air atmosphérique sans émissions de CO_2

I.3.Choix du procédé de fabrication de l'ammoniac :

La fabrication d'ammoniac à partir de gaz naturel se fait avec émission de CO_2 .
La fabrication d'ammoniac à partir d'électricité verte issue d'énergies renouvelables se fait sans émission de CO_2 .

L'électricité verte peut se présenter soit à un réseau alimenté par des combustibles fossiles soit dans une région dépourvue de réseau ou ne disposant que d'un réseau alimenté par de l'électricité verte.

- Réseau alimenté par des combustibles fossiles

Une électricité verte continue pourrait remplacer complètement ces combustibles fossiles jusqu'à l'arrêt des centrales thermiques. Le débit stable et continu de ces énergies garantit en

effet l'alimentation satisfaisante du réseau.

Une électricité verte discontinue par contre est limitée à environ 20% de la capacité du réseau.

Sa présence excessive conduirait, par sa discontinuité, à l'arrêt ou au travail à faible charge et à un coût plus élevé de la production d'une ou de plusieurs centrales thermiques. La remise en service d'une centrale au charbon, en cas d'insuffisance de ces énergies discontinues, poserait de sérieux problèmes.

L'électricité verte continue ou discontinue paraît par ailleurs, toujours dans le cas d'un réseau alimenté par des énergies fossiles, inapte à la production d' NH_3 .

L' NH_3 produit ne représenterait, en tant que combustible, que le quart environ de l'énergie fossile et du CO_2 économisé par une remise directe de l'électricité verte au réseau.

- Région dépourvue de réseau ou ne disposant que d'un réseau alimenté par de l'énergie verte

Trois situations peuvent se présenter :

La région ne dispose pas d'un réseau d'électricité.

Les énergies vertes disponibles sont utilisées à la production d' NH_3 , stocké sous forme liquide, pour une distribution sur le marché mondial comme engrais, comme combustible ou pour toute autre application chimique.

- La région dispose d'un réseau insaturé et demandeur alimenté par de l'électricité verte.

Les énergies vertes disponibles alimenteront le réseau jusqu'à sa saturation en électricité.

- La région dispose d'un réseau saturé non-demandeur alimenté par de l'électricité verte.

Les énergies vertes encore disponibles peuvent être utilisées à la production d' NH_3 [4]

I.4. Les procédés de production d'ammoniac :

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



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

Au point de vue cinétique, la température ne devra pas être trop basse pour ne pas trop diminuer la vitesse de réaction et dans cet esprit, il faudra utiliser un catalyseur pour permettre de pallier l'inertie chimique de l'azote.

La plupart des procédés actuels de production d'ammoniac sont basés sur cette première analyse et cette seule réaction. Le procédé de fabrication d'ammoniac est en effet un des rares procédés où il n'y a pas de réactions secondaires et où l'on peut seulement s'attacher à étudier la réaction principale. Les procédés ne diffèrent que par "quelques détails", comme on aura l'occasion de le constater.

Ainsi, une première différence peut-elle venir du point de départ de la chaîne de synthèse d'ammoniac. Ce point de départ est logiquement l'obtention d'un mélange stoechiométrique d'azote et d'hydrogène.

I.5. Obtention du mélange :

L'azote et l'hydrogène peuvent être obtenus séparément pour être ensuite mélangé ou bien le mélange peut directement être obtenu à partir d'un gaz mixte.

L'azote provient essentiellement de l'air, soit par distillation (voir paragraphe sur la distillation de l'air), soit par un procédé qui vise à éliminer l'oxygène en le brûlant par un hydrocarbure puis en éliminant les produits de combustion (principalement du CO_2 qui est absorbé dans des solutions de NaOH ou de carbonate).

L'hydrogène provient par contre de nombreuses sources potentielles, on peut citer en vrac :

- le gaz du four à coke (distillation du charbon),
- le gaz à l'eau (obtenu à partir de $C + H_2O$),
- le reformage à la vapeur d'hydrocarbures (surtout CH_4),
- l'électrolyse de l'eau (hydrogène très pur),
- le craquage des hydrocarbures.

Tout gaz présentant une teneur en hydrogène suffisante ($> 50\%$ en volume sur gaz sec) et un débit suffisant, peut être traité par un procédé qui devra éliminer les autres composants, soit par conversion et absorption, soit par liquéfaction.

Les autres composants qui accompagnent l'hydrogène, sont principalement le CO, le CO_2 , le N_2 , le O_2 , le H_2S (cela dépend de la matière traitée), le CH_4 et d'autres hydrocarbures.

En général, l'hydrogène devrait avoir une teneur supérieure à 50%, tandis que les autres gaz seront en proportions directement liées à leur provenance. Le gaz de cokerie et le gaz à l'eau contiendront une quantité non négligeable de CO (10 à 40%) alors que les gaz provenant du reformage ou du craquage contiendront en plus une quantité d'hydrocarbures plus importante (jusqu'à 40%). [1]

Dans tous les cas, il faut entreprendre une action visant à encore réduire la quantité des gaz qui accompagnent l'hydrogène. La transformation du CO en CO_2 dans les gaz de cokerie ou dans le gaz à l'eau est donc continuée, tandis que le reformage des hydrocarbures est poursuivi pour augmenter encore la quantité d'hydrogène. Le but est aussi d'obtenir un maximum de CO_2 avec l'hydrogène, CO_2 qui sera éliminé par absorption dans des solutions basiques ou par liquéfaction.

Il faut remarquer que la liquéfaction ne permet pas d'obtenir de l'hydrogène très pur vu la difficulté d'éliminer les gaz rares comme He et Ne. Il faut encore attirer l'attention sur l'élimination de CO qui est plus difficile que celle du CO_2 , elle nécessite des solutions ammoniacales cuivreuses qui sont plus chères.

La raison principale de l'élimination des gaz accompagnant l'hydrogène se trouve dans le comportement de ces gaz vis-à-vis du catalyseur dans l'unité de synthèse. Le monoxyde, le dioxyde de carbone et pire encore l'anhydride sulfureux, sont des réactions secondaires en réagissant avec l'hydrogène. Le méthane et l'argon ainsi que les autres gaz rares sont des inertes dont la proportion doit être aussi basse que possible pour éviter un trop grand effet de dilution.

La constitution directe du gaz mixte est réalisée en faisant passer un courant d'air et de vapeur d'eau sur du coke incandescent. Le rapport stoechiométrique nécessaire ($N_2/H_2 = 1/3$) est obtenu en ajustant le débit d'air.

Le procédé général de synthèse qui va être décrit est basé sur l'obtention du mélange gazeux en proportion stoechiométrique.

La tendance actuelle est d'utiliser le reformage à la vapeur d'hydrocarbure pour obtenir un gaz de synthèse qui contient de l'hydrogène. Comme on le constatera l'azote provient tout naturellement de l'air, utilisé pour une postcombustion du gaz de premier reformage.

I.6. Le procédé :

La figure suivante représente le schéma général simplifié mais relativement complet d'une installation de synthèse d'ammoniac, telle que l'on en rencontre actuellement chez les principaux producteurs.

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

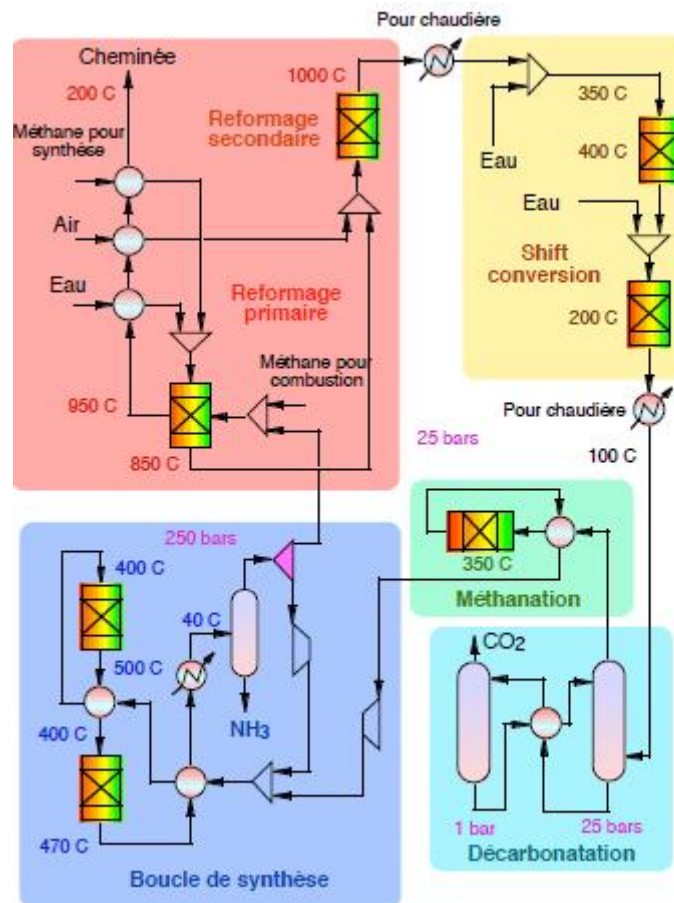


Figure I.1 : Schéma général de procédé fabrication ammoniac

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

- le reformage (primaire et secondaire).
- la conversion $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (réaction shift)
- l'enlèvement du CO_2 ou décarbonatation
- la méthanation (élimination du CO et du CO_2).
- la compression et la synthèse (boucle de synthèse)

I.6.1. Phases reformage :

Le reformage est constitué de deux parties, à savoir le reformage primaire et le reformage secondaire ou postcombustion. Entre les deux, se trouvent des échangeurs de récupération de chaleur qui permettent de préchauffer certains flux du procédé.

Le reformage à la vapeur d'hydrocarbures est principalement basé sur les réactions (revoir notamment le procédé de fabrication du méthanol) :



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

Pour favoriser le reformage, il faut surtout travailler à haute température et à basse pression. Le reformage se fera donc dans un four chauffé par un combustible (souvent le gaz naturel aussi).

La température de travail est de l'ordre de 850 C, elle doit être la plus élevée possible mais on est limité par la résistance même des tubes et par les réactions de formation de coke (le cokage est favorisé aux hautes températures). Le compromis fait que la pression de travail est fixée à environ 25-30 bars, car les pressions élevées favorisent la cinétique et le méthane est souvent fourni à cette pression (inutile de le détendre puisque plus loin dans le procédé, la boucle de synthèse travaille à haute pression). La quantité de vapeur (> 3 fois plus) est souvent excédentaire pour déplacer l'équilibre vers l'hydrogène et défavoriser le coquage (transformation de CO en dioxyde de carbone et carbone).

Le gaz naturel pour la synthèse, donc nécessairement épuré des composés soufrés, ainsi que la vapeur d'eau sont préchauffés par les fumées du reformage primaire, avant d'être mélangés pour entrer dans les tubes du réacteur four du reformage primaire (réacteur tube avec catalyseur). La conversion de méthane atteint les 85-90% de sorte que les gaz sortant du réacteur contiennent encore environ une dizaine de pourcents de méthane. La température de sortie est de l'ordre de 850 C

Le réacteur four est un haut caisson d'une dizaine de mètres et quelques mètres de large, il est composé de deux parties. Le côté four où le gaz combustible, éventuellement mélangé avec du gaz de purge, alimente plusieurs brûleurs répartis sur la hauteur et où la combustion fournit les calories nécessaires aux réactions de reformage. Le côté tubes est

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

Le gaz est ensuite dirigé vers le reformage secondaire et mélangé avec de l'air dont le débit est réglé pour obtenir un rapport $N_2/H_2 = 1/3$. La combustion plus rapide d'une partie de l'hydrogène va accroître la température et pousser la consommation du méthane restant, pour ainsi favoriser le reformage. A la sortie, la température atteint les 1000 C et les gaz contiennent moins de 0.5% de méthane.

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

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

I.6.2. Phase 2 ou conversion de monoxyde de carbone :

La conversion du CO est basée essentiellement sur la réaction dite du gaz à l'eau :



Cette réaction est favorisée par une diminution de la température, la pression n'ayant pas d'influence sur la conversion à l'équilibre.

Le gaz est donc refroidi par passage dans une chaudière jusqu'à une température de 400 C avant d'entrer dans le convertisseur de CO. Ces gaz contiennent d'ailleurs jusqu'à plus d'une dizaine de pour cents de CO.

Pour des raisons économiques, le convertisseur est constitué de deux parties l'une travaillant à haute température (400 C) et l'autre à basse température (200 C). Dans la deuxième partie, on utilise un catalyseur au rhodium ou ruthénium plus cher mais plus performant, tandis que dans la première, le catalyseur est meilleur marché (Fe_2O_3) mais suffisamment efficace à haute température.

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

A la sortie du deuxième réacteur, le gaz ne contient plus que quelques dixièmes de pour cents de CO, la quantité de CO_2 ayant par contre augmenté. [2]

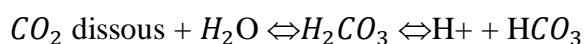
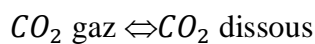
I.6.3. Phase 3 ou décarbonatation :

La décarbonatation fait partie de la phase de purification finale visant à éliminer pratiquement tout le CO et le CO_2 du mélange avant la synthèse pour des raisons exposées ci avant (poison, dilution et réaction secondaire).

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

Pour abaisser sa température, le gaz passe donc encore dans une chaudière de récupération avant la zone de décarbonatation où le CO_2 devra être absorbé par des solutions basiques notamment de NaOH ou de carbonates (Na_2CO_3 ou surtout K_2CO_3) ou encore d'éthanolamines.

En effet, pour augmenter la solubilité physique d'un gaz, on s'efforce de constituer un milieu dont l'affinité pour le gaz est plus grande (mais ce n'est pas toujours possible, exemple (avec N_2)). Comme le CO_2 a un caractère acide, le CO_2 dissous va réagir avec les bases présentes dans le liquide, ce qui va contribuer à augmenter sa solubilité physique compte tenu de la dissolution chimique. On a les réactions suivantes :



Si le H^+ et le HCO_3^- sont consommés par une base, l'ensemble des réactions est déplacé vers la droite et la solubilité du CO_2 s'en trouve augmentée. Plus la base sera forte, plus l'équilibre sera déplacé.

Une unité de décarbonatation est composée de deux colonnes travaillant à des conditions de températures, de pressions et de fonctionnement assez différentes. La première colonne est le dispositif d'absorption lui-même tandis que la seconde est un dispositif qui va régénérer les solutions chargées. Ces colonnes ont des hauteurs d'une cinquantaine de mètres et des diamètres de 3- mètres 4.

Dans la première colonne dite d'absorption, la température est peu élevée et la pression haute. Le gaz à purifier passe du bas vers le haut de la colonne et la solution absorbante dans

l'autre sens. Dans la deuxième colonne dite de régénération, le fonctionnement est exactement inversé. Le CO_2 est libéré et utilisé à d'autres fins (par exemple pour faire de l'urée).

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

Le choix du milieu absorbant (allant de l'eau à NaOH en passant par les éthanolamines et les carbonates) va dépendre de plusieurs facteurs. L'eau est économique mais il faut des débits très grands et des fortes pressions. Les solutions de base(s) sont intéressantes car efficaces et rapides (pour l'absorption et la régénération), elles nécessitent aussi une moins forte pression mais elles entraînent des problèmes de corrosion qui augmentent avec la force de la base. En résumé, on peut utiliser de l'eau pour les faibles teneurs et des bases de plus en plus fortes pour des teneurs croissantes en CO_2 . [1]

I.6.4. Phase 4 ou méthanation :

La méthanation est la dernière étape de purification avant la compression et la synthèse. Le peu de CO et de CO_2 restant (0.5% maximum au total) sont retransformés en méthane qui se comporte comme un inerte dans la boucle de synthèse, ce qui n'est pas le cas des deux premiers cités.

Le principe est inverse à celui du reformage, il est basé sur les réactions :



Ce sont des réactions exothermiques. C'est seulement lorsque les teneurs en CO et CO_2 sont faibles, que l'équilibre est totalement déplacé vers la droite, surtout que l'hydrogène est lui, en grande quantité.

Cette méthode est relativement facile et faible en investissement (voir plus loin), car elle ne nécessite qu'un réacteur de conception assez simple et petit (5 m de haut et 3 m de diamètre). La température est de l'ordre de 320 C et l'eau formée est ensuite condensée pour être éliminée.

La méthode de méthanation peut être remplacée par le lavage à l'azote liquide qui est plus efficace (élimination du CH_4 et de gaz rares) mais plus cher. On utilise cette méthode quand on emploie de l'oxygène pur au reformage. L'azote nécessaire à la synthèse est alors introduit au moment de ce lavage.

I.6.5. Phase 5 ou compression et synthèse :

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la constitution de l'ammoniac. Pour rappel, elle est basée sur la réaction unique :



Cette réaction est favorisée par les basses températures et les pressions élevées. Elle est unique car il a fallu éliminer toutes les substances qui auraient pu conduire à des réactions secondaires (CO_2). Il reste quelques inertes comme le méthane, l'argon, qui ne gênent pas trop s'ils restent en faibles quantités.

Comme il a été dit, l'avantage de la haute pression sera aussi d'ordre cinétique (vitesse plus élevée) ainsi que matériel (réduction du volume à capacité égale). Son des pressions assez conséquentes. La boucle de synthèse travaille à des pressions variant de 200 à 300 bars. D'autres avantages de la haute pression sont :

- d'améliorer les échanges de chaleur,
- de contribuer à réduire le volume du réacteur,
- de relever les températures de condensation.

La compression doit faire passer le mélange gazeux de 25 à 250-300 bars, en admettant un taux de compression d'environ 3, elle sera réalisée dans 3 étages au moins. Entre les compresseurs, le gaz est refroidi dans des échangeurs afin de diminuer le travail de compression et afin d'éviter de monter trop haut en température, ce qui n'est jamais bon pour les machines.

La température ne sera pas trop haute pour pouvoir atteindre des conversions satisfaisantes. Le recours à un catalyseur devra pallier la basse température et l'inertie chimique de l'azote. Les températures se situent dans le domaine 400 à 500 C et le catalyseur est à base de fer (Fe_3O_4 réduit par H_2 dans le réacteur et déposé sur alumine).

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

Tableau I.1 : la conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et pressions

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

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

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

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

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

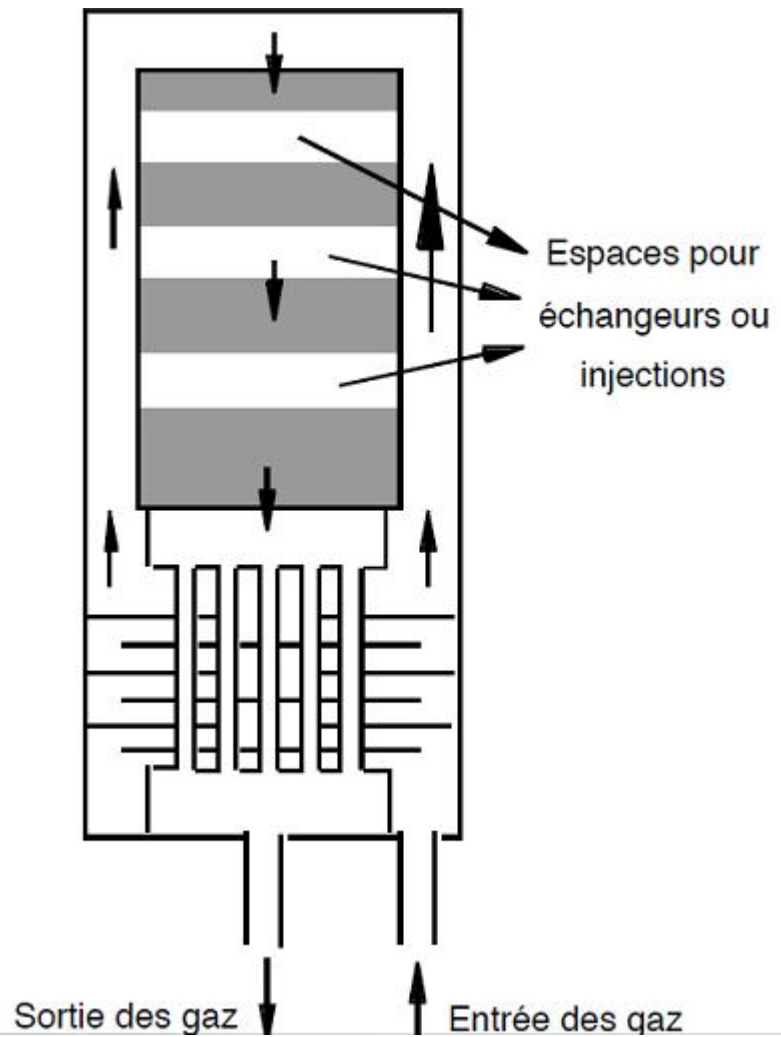


Figure I.2 : idée générale des réacteurs d'un tel processus.

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

Ces réacteurs sont construits en acier spécial au chrome et molybdène pour résister aux hautes pressions et à la corrosion à haute température par l'hydrogène selon la réaction C de l'acier + $H_2 \rightarrow CH_4$.

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

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

vapeur est limitée à environ 5%. L'ammoniac liquide ainsi récupéré est relativement assez pur (assez peu de gaz dissous) et dans les installations modernes, l'eau est quasi totalement éliminée par des tamis moléculaires pendant la phase de compression.

Pour être encore purifié, l'ammoniac doit subir d'autres traitements comme la distillation pour éliminer les derniers gaz dissous.

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

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

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

I.7. Quelques propriétés :

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

Formule chimique : NH_3 Masse moléculaire : 17 kg kmol^{-1}

Substance incolore et gazeuse à température ordinaire, volatile

Soluble dans l'eau sous forme NH_4OH ($\approx 33\%$ en poids à 20 C)

Une solution aqueuse de NH_3 appelée ammoniacque substance à odeur très pénétrante, irritante, mais pas super toxique

$P = 0.7 \text{ kg m}^{-3}$ à 20 C et 1 atm (plus léger que l'air)

$T_b = -33 \text{ C}$

$P = 0.68 \text{ g cm}^{-3}$ à T_b

$T_f = -78 \text{ C}$

$T_c = 132 \text{ C}$

$P_c = 113 \text{ bars}$ (condensable à température ordinaire)

I.7.1. La formation d'ammoniac est exothermique :

L'ammoniac est gazeux à température ordinaire ce qui est toujours un inconvénient pour le stockage. Des équipements cryogéniques seront souvent nécessaires pour stocker et transporter l'ammoniac.

Il est en général stocké anhydre dans des réservoirs en acier (NH_3 attaque le cuivre) à -33 C et à pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (1.04 bars).

Le transport se fait par bateau ou camion dans des cuves de volume de 30 à 100 m³. Aux Etats-Unis, il existe de vastes réseaux de gazoducs pour la distribution industrielle d'ammoniac gazeux.

Bien que gazeux, l'ammoniac a beaucoup d'affinité pour l'eau. En solution ou gazeux, il est malgré tout assez irritant et corrosif pour la peau. Heureusement son odeur puissante le rend vite détectable (déjà à 20 ppm) ce qui permet d'agir (fuir) vite. L'ammoniac est aussi fort suffocant mais il ne provoque des lésions graves qu'à concentration importante (> 1000 ppm[14]) et/ou que pour un certain temps d'exposition (environ une demi heure).

Dans le cas d'exposition, on doit laver à l'eau les parties touchées. [2]

I.8. Importance économique :

L'ammoniac est un des produits de référence de l'industrie inorganique et cela se encore par la volonté traduit de fabriquer des unités toujours plus grosses (3000 Tonnes par jour) et de toujours faire progresser la technique de production.

Depuis 1985, la production mondiale d'ammoniac dépasse les 100 MT par an, se répartissant principalement entre l'Europe de l'ouest (15 MT), l'Amérique du Nord (20MT) et surtout l'ancienne Europe de l'est, URSS en tête, et la Chine (60 MT). L'ammoniac fait partie des produits industriels de synthèse à dépasser la barre des 100 MT par an. Sa production était de quelques millions de tonnes au début du siècle mais elle était déjà de 50 MT au début des années 70. A partir de 1990 et actuellement, elle dépasse les 120 MT (plus de 130 MT en 2007).

Tout comme le méthanol pour l'industrie organique, l'ammoniac est aussi un vecteur d'énergie chimique compte tenu de son fort tonnage et de son utilisation potentielle pour transporter l'hydrogène. Dans ce dernier cas, on profite du fait que l'ammoniac se décompose à 500 C et pression atmosphérique en ses éléments de base.

De part sa nature gazeuse, l'ammoniac se prête mal au stockage (notamment en vue stocks régulateurs), ce qui rend son cours plus sensible aux variations de l'offre et de la demande. Comme une grande partie de l'ammoniac est utilisée dans les engrais et que ceux-ci ont un caractère saisonnier, cela explique aussi le cours variable du prix de l'ammoniac. En 1990, le prix de vente de la tonne d'ammoniac oscillait entre 125 Euros et 200 Euros mais il dépend toujours du contrat commercial négocié. Actuellement, il dépasse les 500 euros la tonne mais cela reste dépendant de la quantité achetée.

I.9. Utilisation et obtention :

L'ammoniac est **le vecteur** porteur d'azote car il intervient dans la synthèse industrielle des autres substances azotées, c'est donc aussi le parfait "**commodity chemical**".

La plus grande partie de l'ammoniac (jusqu'à 75% et plus) est consommée par l'industrie des engrais, le reste étant utilisé dans la chimie plus fine (colorants, fibres produits pharmaceutiques, insecticides, produits d'entretien, etc.) mais aussi pour la fabrication d'acide nitrique .ci-dessous quelques valeurs indicatives de diverses utilisations (valeurs en %).

Tableau I.2 : dessous quelques valeurs indicatives de diverses utilisations (valeurs en %).

Engrais	25	{ nitrate d'ammonium
	7	{ sulfate d'ammonium
	25	{ phosphate d'ammonium
	35	{ phosphate d'ammonium
Industrie textile	5	
Acide nitrique	5	
Réfrigération	5	
Divers	10	

Parmi les engrais, l'urée N_2H_4CO est celui qui a la plus forte teneur en azote et la meilleure stabilité chimique, de plus, il permet de valoriser un sous-produit (le CO_2) issu notamment du procédé de fabrication de NH_3 lui-même.

La finalité de la production d'ammoniac est d'aboutir à des composés azotés et le passage par l'ammoniac s'est avéré le plus économique par rapport à d'autres procédés qui fixent l'azote.

Il faut préciser aussi qu'il n'existe pratiquement pas de composés azotés sous forme de gisement économiquement exploitable si ce n'est ceux de nitrate de sodium (Na NO_3) au Chili et en Afrique du sud.

Pour toutes ces raisons, le moyen économique d'obtenir beaucoup d'ammoniac c'est essentiellement basé sur la synthèse industrielle.

Il y a bien eu d'autres procédés d'obtention d'ammoniac comme celui à la cyanamide calcique et semblables mais ils consomment en général beaucoup plus d'énergie (électrique ou autre).

I.10. Aspect économique :

Les installations actuelles produisent dans les 1000 tonnes d'ammoniac par jour mais on essaie encore d'augmenter les capacités pour atteindre les 1500 et encore plus. Ce sont les limites physiques de résistance des matériaux et de transport qui rendent difficiles l'accroissement du tonnage .

Pour de telles productions, le tableau ci-dessous donne les ordres de grandeurs des investissements (appareils et matières) nécessaires pour réaliser un procédé de production d'ammoniac :

Tableau I.3 : les ordres de grandeurs des investissements (appareils et matières) nécessaires pour réaliser un procédé de production d'ammoniac.

Reformage primaire	20%
Récupération de chaleur	10%
Reformage secondaire	5%
Conversion $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	4%
Décarbonatation	8%
Méthanation	3%
Compression	30%
Synthèse	20%

Dans le reformage, c'est le gaz naturel qui coûte cher et il en faut 1 Nm³ par tonne d'ammoniac produit. La compression est un poste d'autant plus important que la pression à atteindre est élevée. Dans la boucle de synthèse, c'est le réacteur qui prend la plus grosse part.

En ce qui concerne le prix de la tonne d'ammoniac, il faut tenir compte des coûts moyens suivants (par tonne d'ammoniac produit et référence 1990) :

Coût du combustible	65 Euros
Coût de l'eau, de la puissance et divers	2.5 Euros
Coûts fixes (main d'œuvre, maintenance, etc.)	50 Euros

En gros, le prix de revient de l'ammoniac sera de l'ordre de 100 Euros la tonne d'ammoniac. Il est vendu de 125 à 200 Euros la tonne, le prix de vente dépend du marché mais aussi de l'acheteur (quantité et utilisation). Actuellement, il faut tout multiplier par au moins deux. [3]

II.1. Les réacteurs chimiques :

Un réacteur chimique est tout appareillage permettant de réaliser une réaction chimique, c'est-à-dire de transformer des espèces moléculaires en d'autres espèces moléculaires.

Le fonctionnement d'un réacteur (conversion, distribution des produits) conditionne en grande partie la nature des installations de préparation de la charge et de séparation des produits. Un gain en conversion ou en sélectivité du réacteur peut conduire à supprimer une colonne à distiller aval. La conception et l'optimisation du réacteur doivent donc faire l'objet d'une étude attentive. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le cœur du procédé, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur [5]

II.2. Classification des réacteurs :

Il est utile de donner des critères selon lesquelles les réacteurs chimiques sont classés.

II.2.1. Critère de classification :

Le Tableau (**Tableau II.1**) rassemble les types des réacteurs chimiques, et leurs critères de classification.

Tableau II-1 : types des réacteurs chimiques et leurs critères de classification.

Critère	Type de réacteur	Exemples industriels
Circulation du mélange Réactionnel	Réacteur fermé (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur)	Polymérisation en discontinu, chimie fine
	Réacteur semi-fermé (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours d'opération)	Chlorations organiques de petits produits
	Réacteur ouvert (la charge circule dans le réacteur)	Synthèse et traitement des intermédiaires pétrochimiques de gros tonnage
Evolution dans le Temps	Fonctionnement en régime transitoire	Opérations discontinues. Démarrage des réacteurs continus
	Fonctionnement en régime permanent	Marche continue des réacteurs ouverts
Degrés de mélange Des substances En réaction (cas extrêmes)	Réacteur parfaitement agité (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonations, nitrations, polymérisations
	Réacteur en écoulement piston (progression de la charge en bloc sans mélange entre tranches successives)	Réacteurs catalytiques tubulaires à lit fixe. Réacteurs tubulaires homogènes en régime turbulent
Mise au contact Des phases	Co-courant	Hydrodésulfuration catalytique
	Contre-courant	Adsorption réactive d'un gaz dans un réacteur à ruissellement

II.3. Type des réacteurs :

La combinaison des divers régimes, des modes de mise au contact des phases en présence, ainsi que l'association de zones à régime d'écoulement défini permet de classer la plupart des réacteurs industriels.

A partir des critères évoqués ci-dessus, il est possible maintenant de dresser une transformation des divers réacteurs rencontrés en pratique (**Tableau II.2**)

Les deux caractéristiques principales qui ont été retenues sont donc :

- la nature des phases en présences.
- le mode opératoire de réacteur. [7]

Tableau II-2 : Types des réacteurs chimiques rencontrés en pratique.

Phases en présence		Mode opératoire			
		Discontinu	Continu		
			Tubulaire	Etagé	Parfaitement agité
Monophasiques	Gaz	/	Vapocraquage	/	/
	Liquide	Polymérisation en solution	Fabrication Urée	Polymérisation En solution	Estérification
Poly-Phasiques	Gaz / Liquide	Fermentation	Tour d'adsorption de CO ₂ et H ₂ S	Oxydation du cyclohexane	Traitement biologique des eaux
	Liquide / Liquide	Sulfonation d'aromatiques par l'oléum	Hydrolyse d'ester	Polymérisation en émulsion	Nitration d'aromatique
	Fluide(s) / solide (catalyseur)	Hydrogénation avec catalyseur en suspension	lit fixe .lit mobile	Lit fluide à étage	Lit fluide catalyseur en suspension

II.3.1. Réacteurs monophasiques ;

Sont des réacteurs fonctionnant en une seule phase, liquide ou gazeuse.

II.3.1.1. Réacteurs discontinus ;

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu (en anglais "batch") sont les suivantes:

Mélange homogène au niveau moléculaire.

Température homogène du milieu. [6]

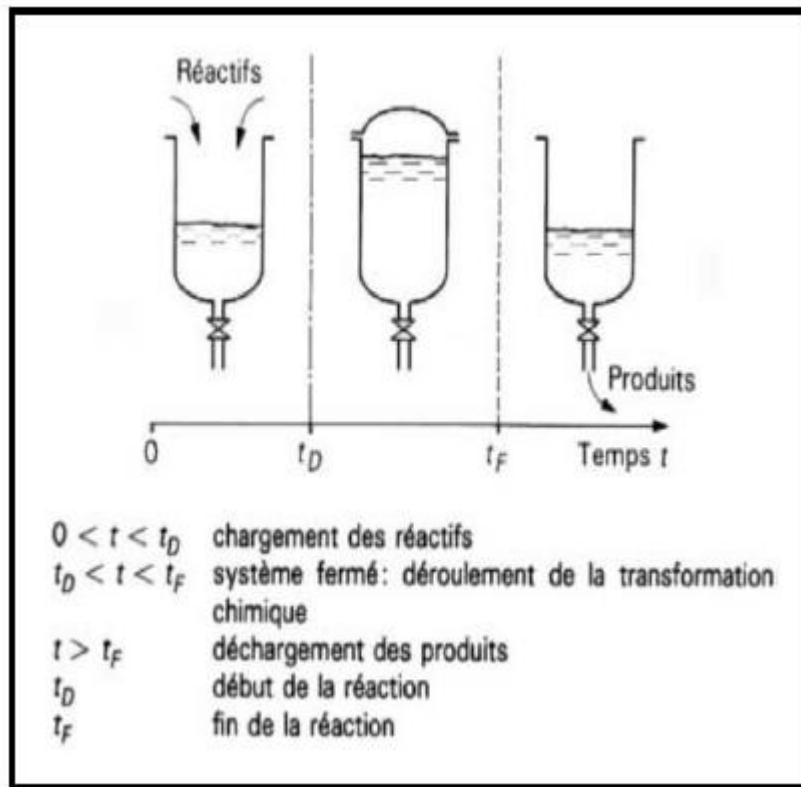


Figure II-1 : Représentation graphique d'un réacteur discontinu [6]

II.3.1.2. Réacteurs parfaitement agités ;

Les hypothèses liées au modèle du réacteur continu (en Anglais CSTR: Continuously Stirred Tank Reactor) sont les suivantes:

- Mélange homogène au niveau moléculaire.
- Température homogène du milieu réactionnel.
- Volume et densité constants (débit d'entrée = débit de sortie).
- Concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur[6].

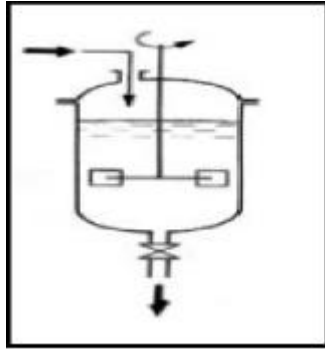


Figure II-2 : Schéma d'un réacteur parfaitement agité.

II.3.1.3. Réacteurs piston tubulaires :

Les hypothèses liées au modèle du réacteur piston (en Anglais : PFTR: Plug Flow Tubulaire Réacteur) sont les suivantes:

- Le mélange radial est considéré comme parfait.
- L'écoulement est de type piston.
- La densité est constante [6].

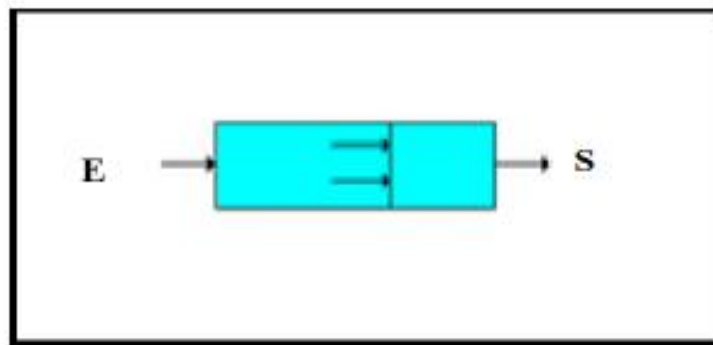


Figure II-3 : Réacteurs piston tubulaires

II.3.2. Réacteurs Poly phasiques ;

Il s'agit habituellement des réacteurs dans lesquels sont présentes soit :
Une phase gazeuse et une phase liquide ;

Deux phases liquides non miscibles ;

Une phase gazeuse et phase liquide / phase solide ;

La condition essentielle pour obtenir une réaction efficace étant le transfert rapide de masse. [5]

II.3.2.1. Réacteurs catalytiques ;

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique); la nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération ou de régénération du catalyseur.

La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques: à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé [5].

II.3.2.1.1. Réacteurs à lit fixe ;

Dans un réacteur à lit fixe, le catalyseur de forme solide (particules sphériques ou cylindriques de 1 à 5 mm) est disposé en général dans des tubes de plusieurs mètres de long ou même de plusieurs dizaines de mètre. Le fonctionnement (pour une bonne rentabilité le catalyseur doit durer des milliers d'heures) est assuré jusqu'à ce que le catalyseur soit épuisé. Si le lit de catalyseur est constitué par un seul tube (l'enveloppe du réacteur) le réacteur est dit à lit fixe adiabatique [5].

II.3.2.1.2. Réacteurs à lit mobile ;

Les réacteurs à lit mobile ont un lit de catalyseur en mouvement; c'est-à-dire le catalyseur s'écoule à co-courant ou à contre-courant. Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du catalyseur en continu mais les applications sont limitées (phénomène d'usure des grains de catalyseur par frottement) [5].

II.3.2.1.3. Réacteurs à lit fluidisé :

La technique du lit fluidisé, dans laquelle le catalyseur en particules très fines est rendu fluide par entraînement avec les réactifs, présente des avantages dans les deux cas suivants:

- Lorsque l'appareil requiert une élimination ou un apport important de chaleur;
- Lorsqu'il est nécessaire de régénérer fréquemment le catalyseur.

Parmi les applications, on cite le craquage catalytique [5].

II.4. Choix d'un réacteur :

Pour concevoir le meilleur réacteur possible afin de réaliser une réaction donnée, il faut d'abord choisir le ou les facteurs que l'on a intérêt à privilégier, qui peuvent être:

- Le taux de conversion d'un réactif donné.
- le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'un ou de plusieurs réactions parasites; la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de réaction en vue de leur recyclage.
- la minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.).
- la maximisation de la capacité de production.
- la sécurité du fonctionnement.
- la qualité du produit obtenu.
- Mais il faut tenir compte d'autres facteurs, notamment:
 - De la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des solides fondus, etc.
 - de la gamme de température mise en jeu dans la transformation. Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique. On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction.

La prise en compte de l'ensemble de ces facteurs peut entraîner des exigences plus ou moins contradictoires, et il faut d'abord satisfaire celles qui s'imposent du fait de la nature de la réaction, des phénomènes thermiques qui l'accompagnent, des problèmes de sécurité, et des problèmes de qualité du produit obtenu [5]

II.5. Réacteur tubulaire avec recyclage :

Un autre moyen de faire varier les performances d'un réacteur tubulaire consiste à effectuer un recyclage des produits sortant, vers l'entrée du réacteur. On a déjà signalé précédemment qu'un taux de recyclage élevé conduit à un système identique à un réacteur parfaitement agité. Il est néanmoins intéressant de voir plus en détail l'effet du taux de recyclage sur la conversion.

Soit un système tel que celui représenté sur la figure I.4 : on a un réacteur tubulaire idéal de volume V , alimenté par un débit Q de charge fraîche dans laquelle le réactif A1 est présent avec une concentration C_{10} . On réalise par ailleurs un recyclage, de la sortie du réacteur vers l'entrée, avec un débit RQ . [8]

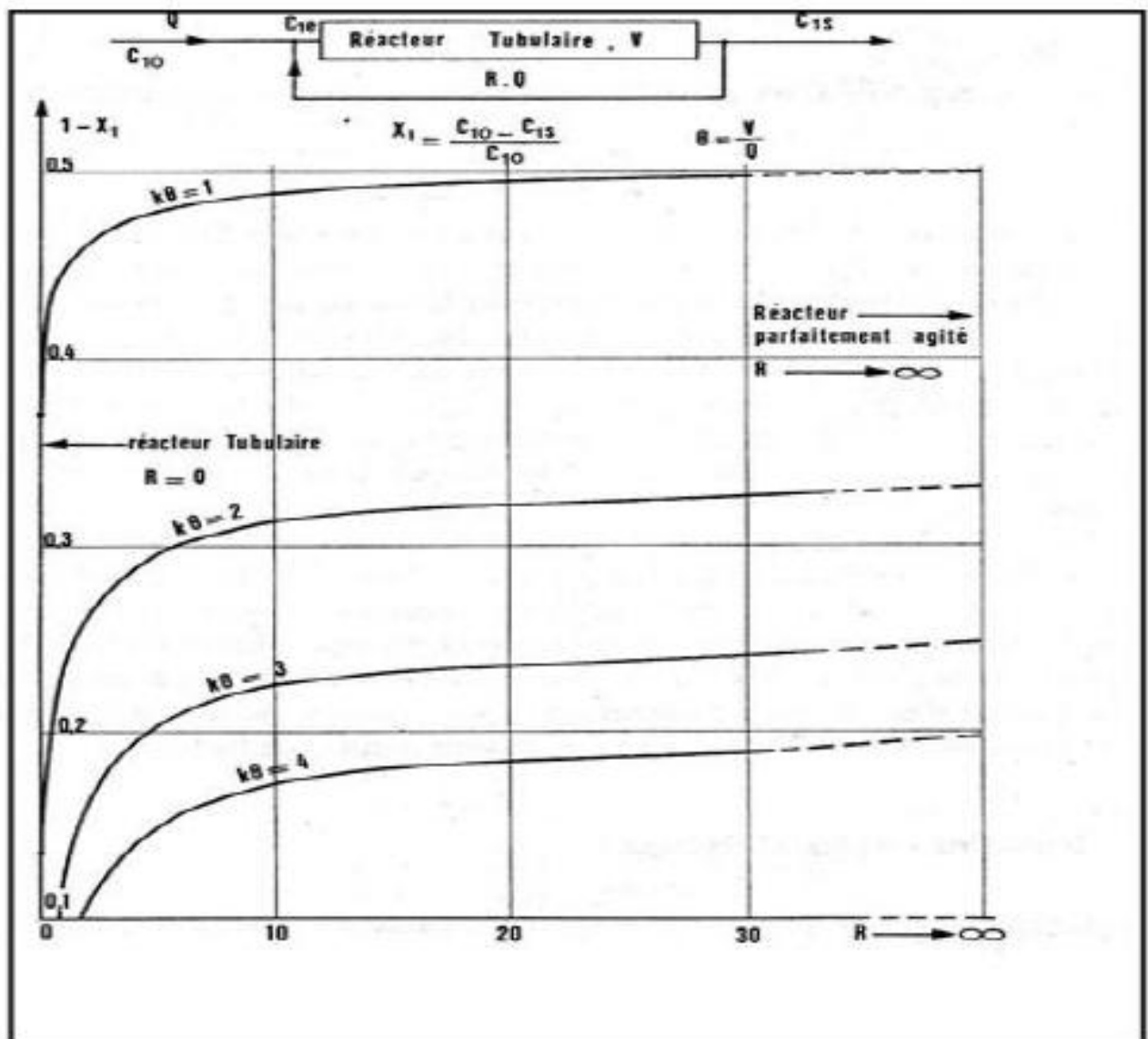


Figure II-4 : réacteur tubulaire avec recyclage.

à l'entrée du réacteur, on aura une concentration de A1, $C_{1,e}$ calculable par l'expression suivante :

$$C_{1,e} = \frac{QC_{1,o} + RQC_{1,s}}{(R+1)Q} = \frac{C_{1,o} + RC_{1,s}}{1+R} \quad (\text{I.1})$$

$C_{1,e}$: étant la concentration de A à la sortie du réacteur.

Si on suppose par ailleurs que la réaction est d'ordre 1, on peut écrire :

$$C_{1,s} = C_{1,e} \exp(-k\theta') \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$$\theta' = \frac{V}{(1+R)Q} = \frac{\theta}{1+R}$$

En combinant les équations ci-dessus on obtient :

$$\frac{C_{1,s}}{C_{1,o}} = \frac{1}{(1+R) \exp\left(\frac{k\theta}{1+R}\right) - R} \quad (\text{I.3})$$

Si le taux de recyclage R est élevé, on peut réduire l'expression ci-dessus à :

$$\frac{C_{1,s}}{C_{1,o}} = \frac{1}{1+k\theta} \quad (\text{I.4})$$

Qui correspond au cas du réacteur parfaitement agité.

Le passage de (I.3) à (I.4) n'est cependant justifié que dans la mesure où l'exponentielle peut être remplacée par le premier terme de son développement en série. Ceci suppose que $k\theta/(1+R)$ soit suffisamment faible, par exemple inférieure à 0,1.

Nous avons indiqué qu'un taux de recyclage de 15 à 20 était nécessaire pour réaliser un réacteur parfaitement agité. Compte tenu de la limite fixée ci-dessus, un taux de recyclage de 20 serait valable pour des valeurs de $k\theta < 2$, c.à.d, pour des taux de conversion allant jusqu'à 70%, alors que 15 suffirait pour des conversions inférieures à 60%.

La figure représenté les variations de la conversion en fonction du taux de Recyclage R, en considérant le cas d'ordre 1(I.3). Il faut bien noter que le calcul précédent s'applique au cas d'un réacteur tubulaire idéal avec recyclage. [9]

III.1. Modèle mathématique :

Le système d'équations traduisant les bilans pour les réacteurs est un système d'équations différentielles non linéaires.

Le but ce chapitre est de donner, une procédure pour simulé le fonctionnement du réacteur de synthèse de l'ammoniac pour optimiser les différents paramètres de fonctionnement tels que :

- La longueur du réacteur (x)
- La température de la réaction (T_g)
- La température de l'alimentation (T_f)
- le flux molaire de N_2 (N_{N_2})

Ainsi maximiser la fonction objective (le coût de production/an) à l'aide de solveur des algorithmes génétiques (*optimal* de Matlab)

On concéder un réacteur de synthèse de l'ammoniac schématisé dans la figure ci-dessous, Le modèle de réacteur est obtenu compte tenu les équations de la conservation de l'énergie (Eqs.III.1 et III.2) et l'équation de bilan de matière pour (N_2) (Eq.III.3) dans ce réacteur [10-17] :

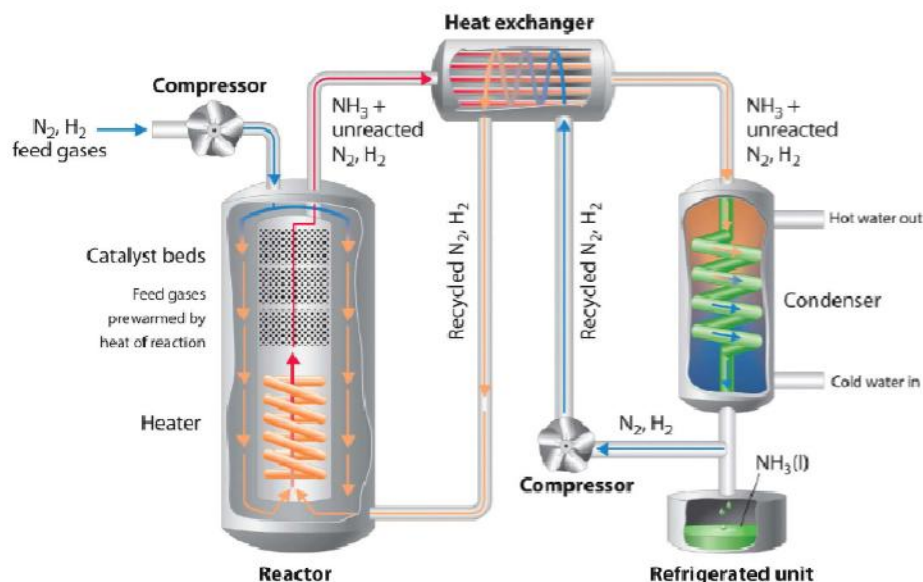


Figure III.1. Procédée synthèse d'ammoniac selon le procédé *Haber-Bosch*

$$\frac{dT_f}{dx} = \frac{US_1}{WC_{pf}}(T_g - T_f) \quad (\text{III.1})$$

$$\frac{dT_g}{dx} = \frac{US_1}{WC_{pg}}(T_g - T_f) + \frac{(-\Delta H)S_2}{WC_{pg}} \left(\frac{-dN_{N_2}}{dx} \right) \quad (\text{III.2})$$

$$\frac{dN_{N_2}}{dx} = -f \left(\frac{P_{N_2} P_H^{1.5}}{P_{NH_3}} - \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}} \right) \quad (\text{III.3})$$

Ou,

$$k_1 = 1.78954 * 10^4 \exp\left(\frac{-20800}{RT_g}\right) \quad (\text{III.4})$$

$$k_2 = 2.5714 * 10^{16} \exp\left(\frac{-47400}{RT_g}\right) \quad (\text{III.5})$$

III.2. Les contraintes d'égalité :

Les pressions partielles :

$$P_{N_2} = \frac{286 N_{N_2}}{2.598 N_{N_2} + 2 N_2}; P_{H_2} = 3 P_{N_2}; P_{NH_3} = \left(\frac{286(2.23 N_{N_2} - 2 N_{N_2})}{2.598 N_{N_2} + 2 N_{N_2}} \right) \quad (\text{III.6})$$

$$T_f(x=0) = T_0 = 669K; T_g(x=0) = T_f; N_{N_2}(x=0) = 701.2 \frac{kmol}{m^2h} \quad (\text{III.7})$$

III.3. contraintes d'inégalité :

$$0 \frac{kmol}{m^2h} \leq N_{N_2} \leq 3200 \frac{kmol}{m^2h} ; \quad 400k \leq T_f \leq 800k ; \quad 0m \leq x \leq 10m \quad (\text{III.8})$$

La fonction objective :

$$\square(x, N_{N_2}, T_f, T_g) = 1.33563 * 10^7 - 1.70843 * 10^4 N_{N_2} + 704.09(T_g - T_0) - 699.27(T_f - T_0) - [3.45663 * 10^7 + 1.98365 * 10^9 x]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

III.4. Stratégie d'optimisation :

La procédure pour résoudre les équations précédents consiste à obtenir des solutions approximatives T_f ; T_g e N_{N_2} du système d'équation différentielle(III.1) - (III.3) avec des conditions initiales (III.7) et une estimation initiale de la longueur du réacteur, x_0 , par le solveur ODE45 de Matlab. A partir de ces valeurs calculées, la fonction objective (eq.III.9) est évaluée et la procédure ci-dessus est répétée jusqu'à ce qu'une solution optimal est trouvée. Les algorithmes génétiques (GA's) sont choisis pour trouver l'optimum global.

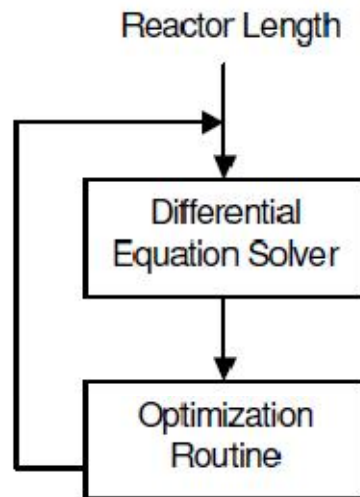


Figure III.2. Procédures de calcul (simulation-optimisation)

III.5. Résultats et interprétation des résultats

Pour optimiser le réacteur d'ammoniac, quatre fichiers de MATLAB ont été développés pour modéliser et optimisé le réacteur d'ammoniac. Le programme sous Matlab résout les équations (III-1)- (III-3) sous les contraintes (III-6)- (III-8). A partir des profils obtenus, on constate que la longueur optimale du réacteur est égale à 6.695m est la valeur de la fonction objectif correspond égale à $5,0168 \cdot 10^6$ \$/an. Les valeurs correspondantes, N_{N_2} , T_f et T_g sont présentés dans le tableau(III.1).

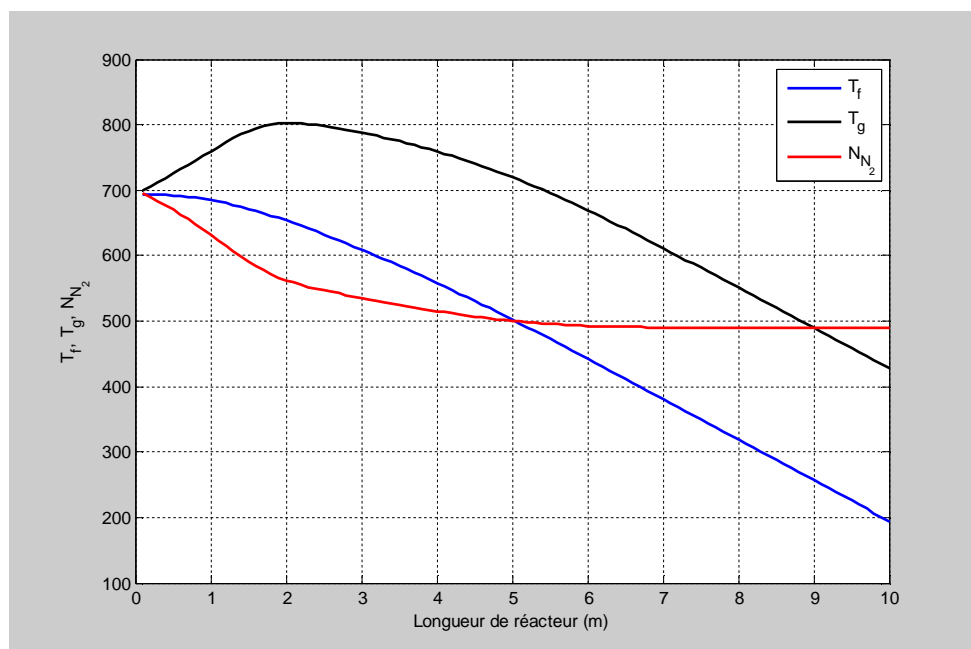


Figure III.3. L'évolution de N_{N_2} , T_f et T_g . vs. la longueur de réacteur.

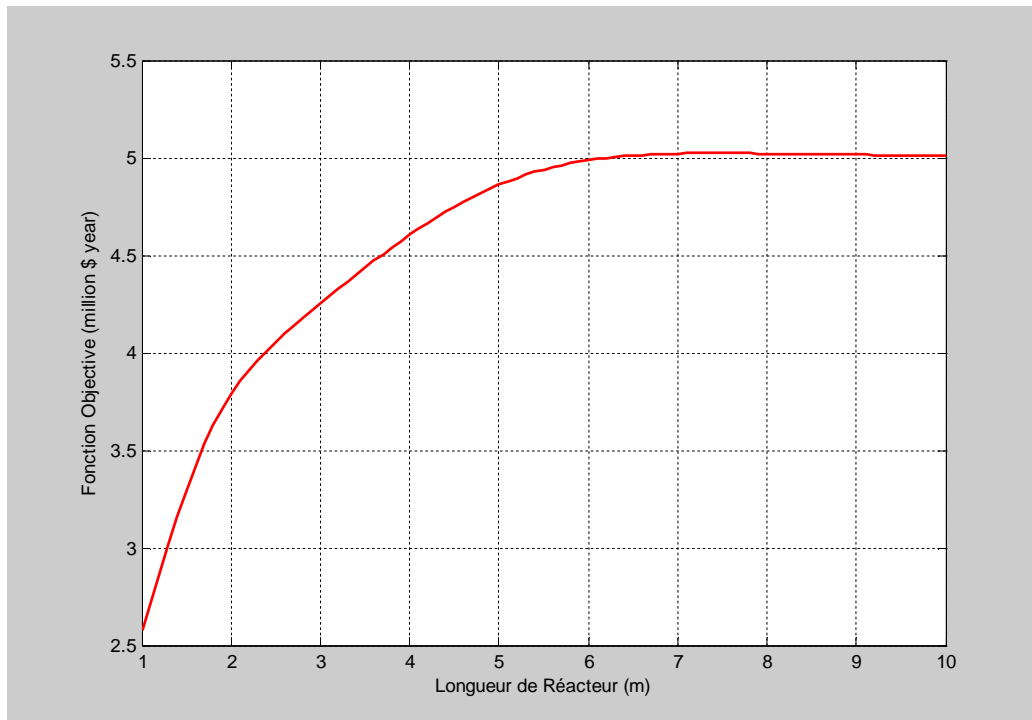


Figure III.4. L'évolution de la valeur de fonction objective .vs. la longueur de réacteur.

Table III.1.Solutions optimales.

$X(m)$	N_{N_2}	T_f	T_g	$F (10^6 \text{ \$/an})$
6.695	490.81	401.00	629.68	5.015

III.6. Comparaison des résultats avec les études antérieures

Nous avons regroupé la comparaison entre nos résultats et les résultats des études antérieures [10-17] sous cinq paramètres:

- 1) la valeur de la fonction objective(F).
- 2) la longueur du réacteur(x).
- 3) le temps d'exécution(t).

Le tableau ci-dessous, présente les différents résultats obtenus:

Table III.2. Comparaison des solutions optimales.

études antérieures	Méthode de résolution	Optimal longueur, $x(m)$	Fonction objective (10^6 \$/an)
Murase et <i>al</i> ^[10]	PMP	5.18	Not mentioned
Edgae&Himmelblau ^[11]	LGRG	2.58	1.29
Upreti&Deb ^[12]	D02EBF with GA	5.33	4.23
Babu et <i>al</i> ^[13] .	GEAR with DE	6.79	4.84
	RKVS with DE	7.16	4.84
Babu&Angira ^[14]	D02EJF with QN	6.586	5.0
YusupYew et <i>al</i> ^[15]	ShootingMethods	6.695	5.015
Ksasy et <i>al</i> ^[16] .	ODE45 with GA	6.4253	5.6635
Aysar.T.Jet <i>al</i> ^[17]	SQP	5.7132	6.0667
Ce travail	ODE45 with GA	6.695	5,0168

Le tableau ci-dessus montre que les résultats obtenus dans ce travail sont accord avec les résultats rapportés par [15]. On remarque aussi que les résultats rapportés par [16,17] sont plus significatifs par rapport ce travail.

Nomenclature

U	Coefficient global de transfert thermique
S	La surface=10m
C _p	La capacité thermique massique
T ₀	<i>Reference de Temperature</i>
N	La mass Kg.mol/m ² .h
f	Activité de catalyseur=1.0
ΔH	Température de réaction =-26000Kcal/kg mol
R	Le constant du gaz ,1.987/kcal/kg mol k
f ₀	fonction d'objective
N ₁	Le nombre des heures par année 8830
S ₂	Surface de la zone catalyseur=0.78m ²

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons abordé un aspect fondamental de procédé de fabrication de l'ammoniac ainsi des notions fondamentales sur les réacteurs chimique

Il consiste en la détermination des paramètres de fonctionnement de réacteur de la synthèse de l'ammoniac tels que :

- La longueur du réacteur (x) ;
- La température de la réaction (T_g) ;
- La température de l'alimentation (T_f) ;
- le flux molaire de N_2 (N_{N_2}) .

Et maximiser la fonction objective (le coût de production/an)

Nous avons couplé pour cela deux méthodes numériques, une méthode de type *Runge-Kutta* d'ordre 4 (RK4) qui permet de résoudre un système d'équations différentielles ordinaires (ODE), les paramètres optimaux opératoires de réacteur et le cout annuel sont estimés à l'aide d'une méthode d'optimisation (les algorithmes génétiques).

Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux d'études antérieures, notre étude comparative suggère que la procédure simulation-optimisation permet d'atteindre des résultats bien déterminés.