

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**  
**Titre**

**Optimisation avec contrainte de procédé de la  
synthèse de l'ammoniac dans un réacteur par  
la technique de pénalité**

Présentée par :  
**BENAOUNE Saliha**

**Devant le jury composé de :**

**Président : D<sup>r</sup> .NADJAR Zouhir**

**Encadreur : D<sup>r</sup> .MERZOUGUI Abdelkrim**

**Examineur : D<sup>r</sup> .GUETTAF TEMAM El Hachmi**

**Promotion Juin 2017**



## *Remerciements*

Mes remerciement vont tout d'abord, à Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la patience et la volonté nécessaires de réaliser ce travail.

Une belle année viennent de se terminer, elles auront été très enrichissantes au niveau personnel.

Dans un premier temps, je souhaite à remercier chaleureusement mon encadrant, Dr.Abdelkarim MERZOUGUI enseignant chercheur en génie chimique de l'université Mohamed KHEIDER Biskra pour m'avoir suivi et encouragé au quotidien dans mon travail. Il m'est quasiment impossible d'exprimer tout ce que je vous dois en quelques mots. Ce travail n'aurait certainement pas abouti sans votre soutien inconditionnel et l'ensemble de vos conseils.

Je souhaite remercier mon jury de mémoire pour avoir accepté de poser un regard critique sur ce modeste travail, en commençant par Dr.NADJAR Zouhir qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de mémoire, merci à Dr.GUETTAF TEMAM EL Hachmi examinateur, pour le temps qu'ils y ont consacré.

Je souhaite une très bonne chance et bonne continuation pour l'avenir à toute la promotion Master génie chimique 2017.

Je tiens à remercier tous les personnes qui ma à apporter de l'aide de près ou de loin.

## *Liste des Tableaux*

Tableau I.1	Catalyseur : exemple de composition, en % en masse.....	14
Tableau I.2	Productions en 2015, en millions t de NH <sub>3</sub> .....	14
Tableau I.3	Principaux pays exportateurs.....	15
Tableau I.4	Principaux pays importateurs.....	15
Tableau III.1	Applications de la programmation mathématique en Génie des Procédés .....	31
Tableau IV.1	Solutions optimales.....	41
Tableau IV.2	Comparaison des solutions optimales.....	41

## *Liste des Figures*

Figure I.1	Schéma simple représente la synthèse d'ammoniac.....	5
Figure I.2	Procédé Haber-Bosch.....	9
Figure I.3	Schéma d'un atelier de synthèse de l'ammoniac.....	12
Figure II.1	Réacteur fermé.....	18
Figure II.2	Réacteur parfaitement agité continu.....	19
Figure II.3	Réacteur tubulaire.....	19
Figure II.4	Réacteur catalytique sous haute pression agitation en fond de cuve.....	20
Figure II.5	Différents régimes de fluidisation.....	21
Figure II.6	Cycle typique de RBS.....	22
Figure II.7	Exemple de système, sous-système et frontières associées.....	25
Figure II.8	La fraction du fluide, $E(t)$ .....	26
Figure II.9	Méthode de Traceur .....	27
Figure II.10	Injection impulsion (ou Dirac) .....	28
Figure III.1	Classes des problèmes d'optimisation.....	30
Figure III.2	Ensemble convexe.....	32
Figure IV.1	Procédé de synthèse d'ammoniac selon le procédé <i>HaberBosch</i> .....	38
Figure IV.2	Procédures de calcul (simulation-optimisation).....	39
Figure IV.3	L'évolution de $N_{N_2}$ , $T_f$ et $T_g$ vs. la longueur de réacteur.....	40
Figure IV.4	L'évolution de la valeur de fonction objective vs. La longueur de réacteur.....	40

# Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciements .....	ii
Liste des Tableaux.....	iii
Liste des Figures.....	iv
Table des matières.....	v
Introduction générale.....	1
<b><i>Chapitre I : Procédé de synthèse de l'ammoniac</i></b>	
I.1. Introduction.....	2
I.2. Ammoniac.....	2
I.3. Fiche toxicologique .....	2
I.4. Caractéristiques de l'ammoniac .....	2
I.4.1 Utilisation .....	2
I.4.2 Propriétés physiques .....	2
I.4.3 Quelques propriétés chimiques .....	3
I.5. Procédé de synthèse .....	3
I.6. Description de l'étape de synthèse de l'ammoniac.....	4
I.7. Synthèse d'ammoniac gazeux.....	6
I.7.1 Synthèse d'ammoniac gazeux à partir d'hydrocarbures légers.....	6
I.7.2 Production d'ammoniac à partir d'hydrocarbure légers.....	6
I.7.3 Synthèse d'ammoniac à partir d'huiles lourdes résiduelles.....	7
I.7.4 Production d'ammoniac de synthèse à partir de combustibles solides.....	7
I.7.5 Electrolyse de l'eau et décomposition de l'air.....	8
I.8. Les procédés de synthèse .....	9
I.8.1 Procédé Haber-Bosch .....	9
I.9. Science et considérations techniques .....	12
I.10. Statistique et importance de NH <sub>3</sub> .....	13
<b><i>Chapitre II : Les réacteurs chimiques</i></b>	
II.1- Introduction .....	17
II.2- Définition.....	17
II.3- Types de réacteurs chimiques : .....	18
II.3-1 / Réacteurs monophasiques : .....	18

II.3-1-1/ Réacteurs fermé (RF):.....	18
II.3-1-2/ Réacteurs ouvert.....	18
II.3-1-3/ Réacteurs parfaitement agité.....	18
II.3-1-4/ Réacteurs tubulaire .....	19
II.3-2/ Réacteurs à deux phases.....	19
II.3-2-1/ Réacteurs à deux phases fluides .....	19
II.3-2-2/ Réacteurs catalytiques.....	19
II.3-2-1-1/ Réacteurs à lit fixe .....	20
II.3-2-1-2/ Réacteurs à lit mobile .....	20
II.3-2-1-3/ Réacteurs à lit fluidisé.....	20
II.3-3/ Autres réacteurs.....	21
II.3-3-1/ Réacteurs électrochimiques.....	21
II.3-3-1/ Réacteurs biologiques séquentiels.....	21
II.4/ Classification des réacteurs chimiques.....	22
II.4-1/ Selon la nature des phases en présence.....	22
II.4-1-1/ Système monophasiques.....	22
II.4-1-2/ Système poly-phasique (hétérogène) .....	23
II.4-2/ Selon le mode de fonctionnement.....	23
II.4-2-1/ En discontinu.....	23
II.4-2-2/ En continu.....	23
II.4-3/ Selon le degré de mélange des substances en réactions.....	24
II.4-4/ Selon la mise en contact des phases.....	24
II.5/ bilans de matière globaux.....	24
II.6/ forme générale du bilan de matière.....	25
II.7/ Distribution des temps de séjour.....	26
II.7-1/ Propriétés de E(t) .....	27
II.7-2/ Détermination expérimentale de	
la Distribution des Temps de Séjour (DTS) .....	27
II.7-2-1/ Méthode de Traceur.....	27
II.7-2-1/ Injection impulsion (ou Dirac) .....	27

### ***Chapitre III : Optimisation***

III.1/ Introduction.....	29
III.2/ Définition.....	29

III.3/ Optimisation et génie des procédés.....	29
III.4/ Domaines concernés par l'optimisation en génie des procédés.....	30
III.5/ Contraintes convexe.....	31
III.6/ Optimisation avec contraintes linéaires.....	32
III.6-1/ conditions d'optimalité.....	32
III.6-1-1/ cas sans contraintes.....	32
III.6-1-2/ cas avec contraintes.....	33
III.7/ Optimisation non linéaire locale.....	33
III.7-1/ Avec dérivée.....	33
III.7-2/ Sans dérivée.....	33
III.8/ Optimisation non linéaire globale.....	34
III.9/ Méthode pénalité.....	34
III.9-1/ Fonction de pénalité intérieure.....	34
III.9-2/ Fonction de pénalité extérieur.....	35
 <i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i>	
IV .1/ Introduction.....	37
IV.2/ Modèle mathématique.....	37
IV.2-1/ Les contraintes d'égalité.....	38
IV.2-2/ Contraintes d'inégalité.....	38
IV.2-3/ La fonction objective.....	39
IV. 3/Stratégie d'optimisation.....	39
IV.4/ Discussion et interprétation des résultats.....	39
IV.5/ Comparaison des résultats avec les études antérieures.....	41
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques.....	44



## *Nomenclature*

Symbole	Définition	Unité
$\Delta H_r$	Enthalpie de réaction chimique	j/mol
$\Delta G_{r0}$	Enthalpie libre	j/mol
V	Volume du réacteur	m <sup>3</sup>
$n_A$	Quantité de matière d'un composé A	mol
$C_A$	Concentration molaire d'un composé A	mol/m <sup>3</sup>
$X_A$	Taux de conversion d'un réactif A	
$F_{Ae}$	Débit molaire d'une espèce A à l'entrée	mol/s
$F_{As}$	Débit molaire d'une espèce A à la sortie	mol/s
$C_{Ae}$	Concentration molaire d'un composé A à l'entrée	mol/m <sup>3</sup>
$C_{As}$	Concentration molaire d'un composé A à la sortie	mol/m <sup>3</sup>
$X_{Ae}$	Taux de conversion d'un réactif A à l'entrée	
$X_{As}$	Taux de conversion d'un réactif A à la sortie	
U	Le coefficient global de transfert de chaleur	j/K.m <sup>2</sup> .s
$S_1$	Surface	m <sup>2</sup>
$C_p$	La capacité calorifique	j/kg.K
W	Débit molaire	mol/s
N	Flux molaire	mol/m <sup>2</sup> .s

# *Introduction général*

Il existe plusieurs procédés pour la synthèse de l'ammoniac. Le plus ancien remonte au premier millénaire avant notre ère. En effet, nos ancêtres profitaient déjà des déjections animales pour fertiliser les sols. Avec la croissance de la population, les engrais se sont progressivement perfectionnés pour permettre d'accroître leurs rendements. C'est en 1910 qu'apparaît le procédé industriel, d'ailleurs toujours utilisé aujourd'hui et développé par les chimistes Fritz Haber et Karl Bosh. Il consiste à combiner de l'azote (N) et de l'hydrogène (H) en présence d'un catalyseur, le tout sous une très forte pression pour obtenir du NH<sub>3</sub> et pour améliorer la production la simulation est le meilleur outil d'optimisation dans les procédés industriels pour les raisons suivantes :

- La disponibilité d'une puissance de calcul toujours en croissance;
- La disponibilité d'outils logiciels conçus exprès pour la simulation;
- La nécessité et la volonté de manipuler des modèles de plus en plus détaillés et complexes etc; [1]

Dans ce travail de fin d'études, nous avons présenté un module mathématique présente le procédé de Haber pour la synthèse de l'ammoniac. La résolution de ce modèle mathématique se fait par une procédure de simulation-optimisation (le solveur ODE45 de Matlab et la méthode de pénalisation). La solution final permet de minimiser la longueur du réacteur (x) et maximiser le coût de production de l'ammoniac (f). Pour ce là, nous avons organisé les chapitre comme suites :

**Le premier chapitre** de ce manuscrit expose les données bibliographiques, nous présentons une étude sur le principe du procédé de synthèse de l'ammoniac. Nous rappelons ensuite la procédé utilisée pour la synthèse de l'ammoniac Nous terminons ce chapitre par une présentation statistique et importance.

**Le deuxième chapitre** présente des généralités sur les réacteurs chimiques et nous allons étudier les différents types du réacteur.

**Le troisième chapitre** est consacré à l'optimisation en génie des procédés et l'application la technique de pénalisation.

**Le quatrième** et dernier chapitre est consacré à l'étude de la modélisation, simulation, résultats et discussions. Nous concluons enfin ce manuscrit les principaux résultats obtenus.

## Procédé de synthèse de l'ammoniac

### **I.1/ Introduction :**

L'ammoniac est le produit de base dans la synthèse de l'acide nitrique, est utilisé pour calibrer les analyseurs d'impuretés en trace, les analyseurs de contrôle de l'environnement, les analyseurs de contrôle des atmosphères de travail ou des procédés en pétrochimie. En électronique est utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs et des nouveaux matériaux, l'ammoniac est utilisé pour le dépôt de couches de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD).

Environnementale, l'ammoniac est un fluide réfrigérant utilisé à la place de certains chlorofluorocarbures (fréons) pour certains réfrigérateurs. [2]

**I.2/ L'Ammoniac :[3]** de formule  $\text{NH}_3$ , est un composé chimique qui résulte de la combinaison gazeuse d'azote et d'hydrogène, existant à l'état libre ou dissoute dans l'eau, (cette solution est l'ammoniaque ou hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

**I.3/ Fiche toxicologique :** l'ammoniac inflammable, toxique par inhalation et provoque des brûlures, très toxique pour les organismes aquatiques.

### **I.4/ Caractéristiques de l'ammoniac : [4]**

**I.4-1/ Utilisation :**

- fabrication des engrais
- traitement des métaux
- synthèse organique
- industrie des fibres textiles.....

**I.4-2/ Propriétés physiques :**

- masse molaire	—————>	17 g /mole
- point de fusion	—————>	-77,7°C
- point d'ébullition	—————>	-33,3°C
- densité de vapeur	—————>	0,59

L'ammoniac est très soluble dans l'eau (33,1% en poids à 20°C). la dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Les solutions obtenues sont connues sous le nom d'ammoniaque.

**I.4-3/ Quelques propriétés chimiques :** à température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 400-550°C.

L'ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau.

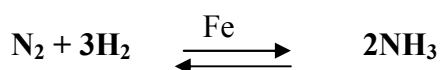
### **I.5/ Procédé de synthèse :**

L'ammoniac est avec l'acide sulfurique et l'éthylène l'un des plus importants produits chimiques de synthèse, du point de vue des quantités produites. Il est utilisé à près de 90% pour la fertilisation des sols.

Malgré la tendance actuelle à une relative diminution des quantités d'engrais apportés aux cultures, la consommation d'ammoniac continue à croître, compte tenu de l'évolution de la population de la planète.

Les principaux engrais fabriqués à partir d'ammoniac sont : l'urée, le nitrate, le sulfate et les phosphates d'ammonium. L'ammoniac constitue également le réactif de base de nombreuses synthèses : acide nitrique, acrylonitrile, acide cyanhydrique, amides et amines. En métallurgie, l'ammoniac permet les traitements de nitruration des aciers. Il est également un agent de réfrigération classique de l'industrie du froid.

Le principe du procédé de synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir dans des proportions rigoureusement stoechiométriques (rapport molaire :  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$ ) le diazote de l'air et le dihydrogène suivant la réaction équilibrée suivante :



$$\Delta H_{r400\text{C}^\circ} = -54 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (pour une mole de NH}_3 \text{ formée)}$$

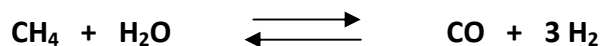
Le dihydrogène est obtenu par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau, suivi de la conversion du monoxyde de carbone.

Les réactions principales sont les suivantes :

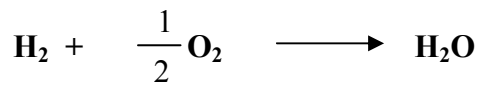
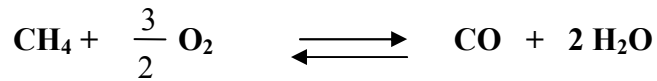
#### **❖ Reformage du méthane :**

Il est réalisé en deux étapes :

- le reformage primaire que l'on peut représenter par la réaction suivante :

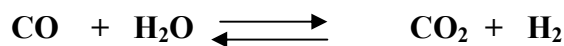


- le reformage secondaire (ou postcombustion) qui a lieu en présence d'air :



Il permet par élimination du dioxygène qui réagit, de récupérer le diazote de l'air, réactif dans la réaction de synthèse.

❖ **Conversion du monoxyde de carbone : par la vapeur d'eau**



### I.6/ Description de l'étape de synthèse de l'ammoniac:[5]

Après les opérations précédentes de reformage et de conversion, le mélange gazeux obtenu ne contient pratiquement plus que du dihydrogène et du diazote dans les conditions stoechiométriques, ainsi qu'un petit pourcentage de gaz inertes (méthane et argon).

Ce mélange gazeux est comprimé de 25 bar à la pression de la réaction de synthèse : 150 bar.

La température de sortie des gaz est maintenue constante à 400°C.

Le catalyseur utilisé est du fer associé à de faibles quantités d'oxydes métalliques jouant le rôle de promoteurs.

Le taux de conversion global aux bornes de l'installation est de 90 % pour chaque réactif.

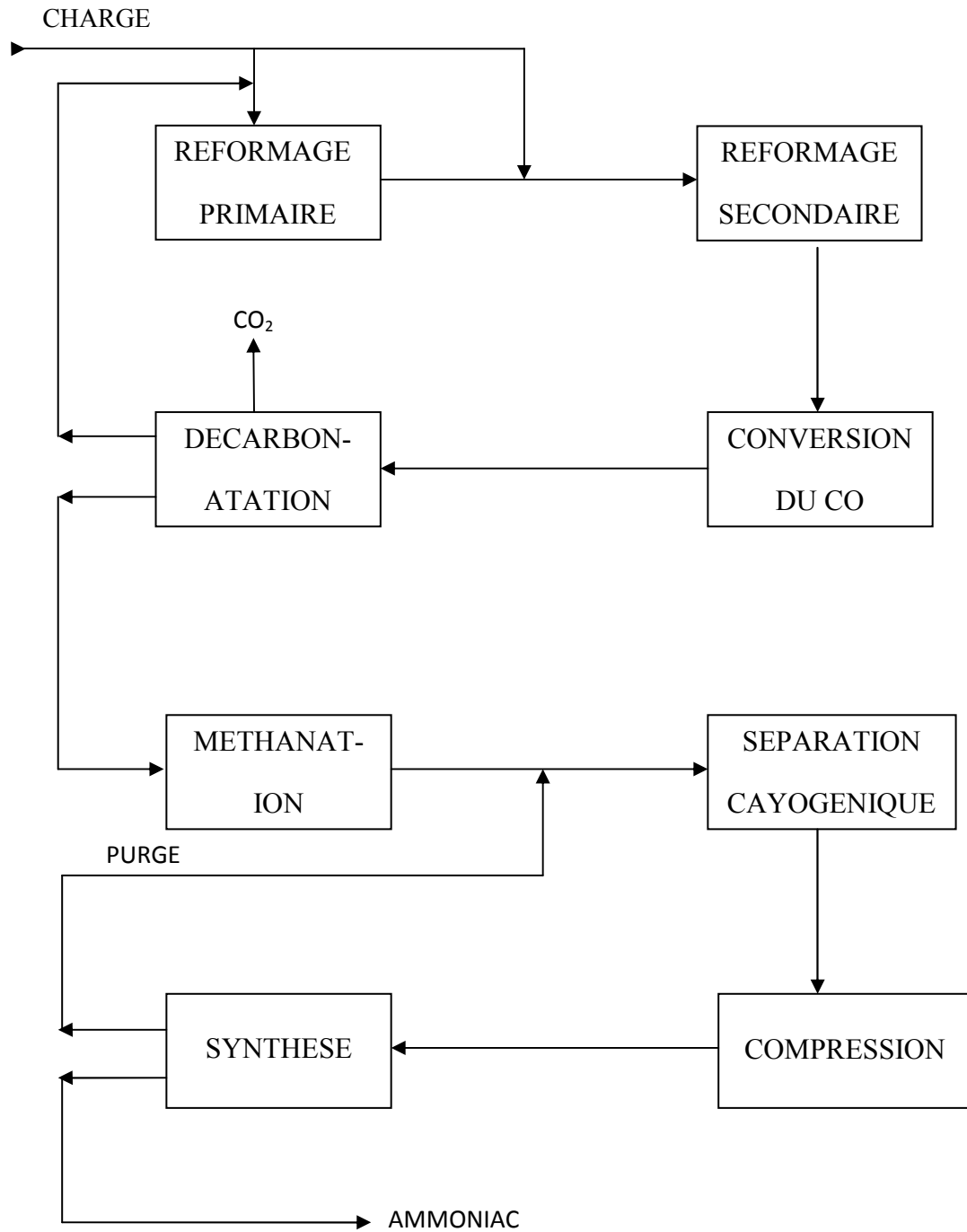
A la sortie du réacteur, le mélange gazeux est refroidi dans une série d'échangeurs avec production de vapeur haute pression.

L'ammoniac est ensuite condensé dans un ensemble de réfrigération à basse température et séparé des gaz qui n'ont pas réagi. Ces gaz sont en partie recyclés à l'alimentation du réacteur de synthèse.

La récupération de l'ammoniac n'est pas totale et une petite fraction se retrouve dans le recyclage, mélangée aux réactifs gazeux non transformés.

Une purge disposée sur la ligne de recyclage permet d'éliminer totalement les gaz inertes présents dans les réactifs frais. Des gaz sortant de l'unité de condensation.

Afin d'être réutilisés dans la boucle de synthèse, les gaz de la ligne de purge doivent être débarrassés de l'ammoniac. Pour cela les gaz de purge sont lavés à contre courant dans une colonne d'absorption à plateaux par une solution aqueuse d'ammoniac.



**Figure I.1:** Schéma simple représente la synthèse d'ammoniac [6]

## **I.7/ Synthèse d'ammoniac gazeux [7]**

### **I.7-1/ Synthèse d'ammoniac gazeux à partir d'hydrocarbures légers**

Le reformage catalytique à la vapeur (steam reforming) d'hydrocarbures légers tels le gaz naturel, le gaz associé, le GPL, l'essence légère et autres gaz contenant du H<sub>2</sub> et des hydrocarbures, tels les gaz de cokerie et de raffinerie, constitue aujourd'hui un procédé très répandu en raison de sa rentabilité.

Environ 80% des installations de synthèse d'ammoniac fonctionnent selon ce procédé fortement endothermique qui, dans le cas de la conversion de méthane, peut se représenter par la réaction chimique suivante:



Dans une première étape, les hydrocarbures légers sont soumis à une transformation catalytique à l'aide de vapeur d'eau, à des températures comprises entre 750°C et 800°C et apport de chaleur (reformage primaire). Dans une deuxième étape, autogène, la conversion s'effectue en présence d'air par une température d'env. 1000°C (reformage secondaire) et selon les conditions d'équilibre définies par la pression et la température, la réaction fournit un mélange de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N, CH<sub>4</sub> ainsi que des traces d'argon. L'air utilisé pour la conversion autogène dans le reformeur secondaire assure l'apport dans le système de l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. L'oxyde de carbone (CO) qui se forme subit ensuite une conversion catalytique en présence de vapeur à des températures de 300°C à 450°C pour donner H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

### **I.7-2/ Production d'ammoniac à partir d'hydrocarbure légers**

Avant la transformation catalytique, il est indispensable d'éliminer le soufre, le chlore et les autres composés qui empoisonnent les catalyseurs. On utilise à cet effet un procédé d'épuration des gaz mono ou multiétagé.

La conversion en hydrogène du monoxyde de carbone contenu dans les gaz est suivie de la séparation du gaz carbonique, obtenue par des lavages chimiques ou mécaniques qui permettent simultanément de produire un flux de CO<sub>2</sub> convenant pour la synthèse de l'urée.

Le degré de pureté requis pour le mélange H<sub>2</sub>/N entrant dans la synthèse de l'ammoniac est atteint grâce à une épuration fine en aval de l'élimination du CO<sub>2</sub>.

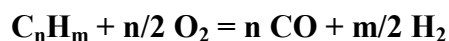
Dans la plupart des installations, ce sont les matières premières entrant dans le procédé qui servent au chauffage du reformeur primaire.

Grâce à une exploitation intensive des calories produites, presque tous les procédés liés à la synthèse d'ammoniac peuvent fonctionner de façon autonome, c'est-à-dire que seule la mise en route nécessite de la vapeur d'origine externe ou produite par une chaudière d'appoint. Les besoins en énergie d'installations modernes autonomes ne dépassent guère 29 GJ/t de NH<sub>3</sub>.

### **I.7-3/ Synthèse d'ammoniac à partir d'huiles lourdes résiduelles [7]**

Pour la sauvegarde de l'environnement, les résidus du raffinage du pétrole contenant du soufre et des métaux lourds ne devraient plus être incinérés directement. Ils peuvent en revanche être employés efficacement à la production d'ammoniac de synthèse.

Ces résidus sont gazéifiés par oxydation partielle au moyen de l'oxygène fourni par les installations de décomposition de l'air qui produisent également l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. La réaction globale est la suivante:



### **I.7-4/ Production d'ammoniac de synthèse à partir de combustibles solides**

L'oxydation partielle de houille, lignite, coke, tourbe, etc. à l'aide de l'oxygène fourni par une installation de décomposition de l'air (produisant également l'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac), en présence de vapeur d'eau et à des températures supérieures à 1200°C, permet d'obtenir un gaz brut constitué de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>.

Tout comme pour l'oxydation partielle d'hydrocarbures liquides, les impuretés contenues dans le gaz brut sont dues essentiellement à la composition de la matière première et aux conditions de production (pression et température). Le soufre se présente presque exclusivement sous la forme H<sub>2</sub>S. Au cours des étapes d'épuration et de conditionnement suivantes, qui correspondent en principe aux procédés appliqués au retraitement des huiles lourdes résiduelles, on extrait l'hydrogène pur qui, combiné à l'azote récupéré par décomposition de l'air, servira à la synthèse de l'ammoniac.

Pour la gazéification industrielle de solides, on fait aujourd'hui couramment appel aux procédés suivants:

- lit fixe (gazéifieur Lurgi)
- lit fluidisé (gazéifieur Winkler)
- lit entraîné (procédés Koppens-Tokek et Texaco)



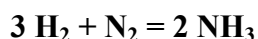
En amont de la gazéification, on retrouve toujours les installations de déchargement et de stockage des arrivages de combustible ainsi que les étapes de conditionnement préparant les produits aux différents procédés de gazéification.

L'ensemble du processus consommant de grandes quantités d'énergie, on s'efforcera toujours d'exploiter au maximum les possibilités de récupération des calories.

### **I.7-5/ Electrolyse de l'eau et décomposition de l'air [7]**

Comme matière première, on emploie de l'eau entièrement déminéralisée produite par des échangeurs d'ions et des lits filtrants multicouches. L'électrolyse consommant énormément de courant, cette méthode n'est retenue que lorsqu'on dispose d'énergie excédentaire bon marché ou lorsque les autres matières premières font défaut. L'azote nécessaire à la synthèse de l'ammoniac est obtenu par décomposition de l'air. A partir de l'électrolyse, on peut récupérer de l'oxygène d'un haut degré de pureté, convenant à de nombreux usages techniques, tandis que la décomposition de l'air n'engendre que des effluents gazeux enrichis en oxygène, qui sont en général reconduits à l'atmosphère.

La conversion catalytique d'hydrogène et d'azote d'un haut degré de pureté qui fournit l'ammoniac est une réaction exothermique s'effectuant à des pressions supérieures à 100 bar et à des températures de 350°C à 550°C.



Selon les proportions des produits mis en présence, la conversion est plus ou moins complète. L'ammoniac qui se forme est condensé par refroidissement (air, eau de refroidissement, froid) et évacué sous forme liquide. Les gaz non convertis sont recirculés. Ceci amène un enrichissement en composants inertes (CH<sub>4</sub>, Ar, He) qui doivent être extraits du processus par rinçage continu dans un flux de gaz. En combinaison avec les gaz de détente de l'ammoniac produit, le flux de gaz de rinçage peut être employé au chauffage de l'installation de production de gaz synthétique, les éléments NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et Ar pouvant être séparés auparavant dans une installation de récupération.

L'ammoniac liquide est soit envoyé directement aux installations de traitement consécutives, soit stocké en citerne. Le stockage peut se faire sous pression à la température ambiante ou à une température légèrement plus faible, ou encore à la pression atmosphérique par des températures d'environ -33°C.

Les vapeurs d'ammoniac étant fortement irritantes et le liquide lui-même provoquant des brûlures et des gelures, il faudra prévoir des mesures de sécurité pour les cas d'accidents - notamment en ce qui concerne le stockage - par ex. citerne à doubles parois, bassins permettant de recueillir les fuites éventuelles et rideaux d'eau.

### I.8/ Les procédés de synthèse : [7]

Le procédé doit respecter les contraintes suivantes :

1. On opère à des pressions élevées (200 à 300 bars) et une température de l'ordre de 500°C, cette température étant une température de compromis.

2. On fait de plus réagir le diazote et le dihydrogène dans des proportions stoechiométriques.

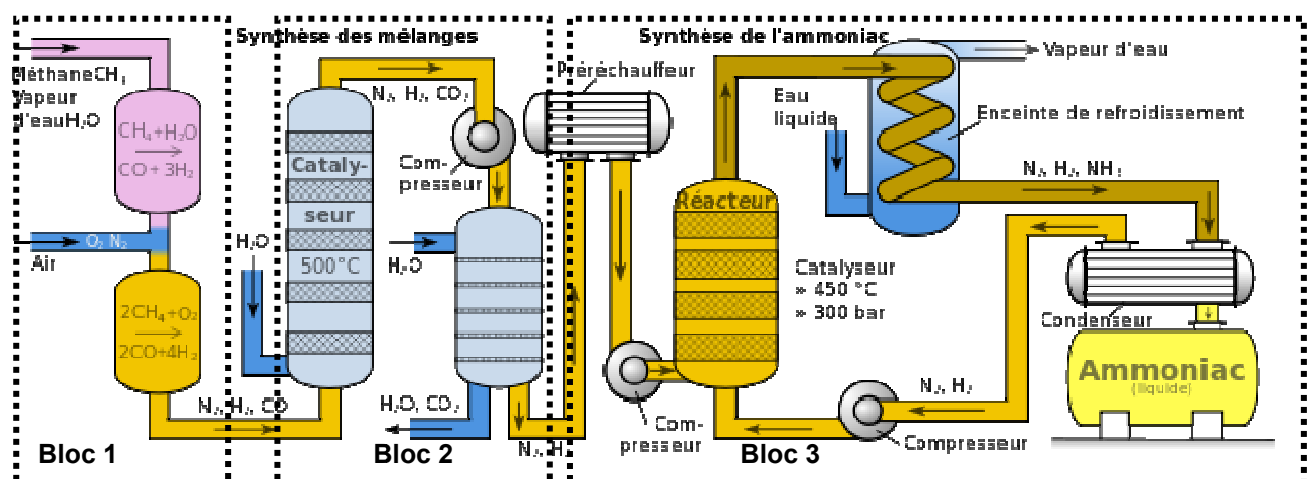
Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est produit par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds) par la vapeur d'eau.

3. Il est nécessaire de limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur afin d'améliorer le rendement de la réaction.

Il faut de plus éliminer toute trace de CO et CO<sub>2</sub> afin d'éviter notamment la désactivation du catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

#### I.8-1/ Procédé Haber-Bosch : [8]

Le procédé industriel de Haber-Bosch, finalisé en 1913, répond aux différentes contraintes évoquées ci-dessus. Un schéma de principe, simplifié, est donné ci-dessous :



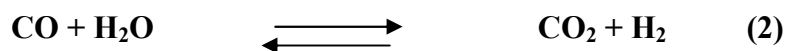
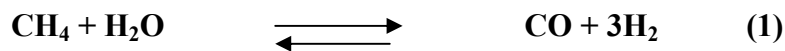
**Figure I.2 :** procédé Haber-Bosch

### a) Etude du bloc 1 : production de H<sub>2</sub> [8]

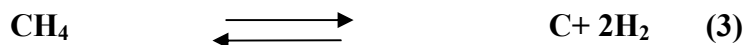
Le reformage se fait en deux étapes, le reformage primaire et le reformage secondaire. Entre ces deux étapes se trouvent des échangeurs de récupération d'énergie thermique qui permettent de préchauffer certains flux du procédé. L'alimentation du bloc 1 en méthane se fait à une pression de l'ordre de 25 bars.

#### ➤ Reformage primaire

Où se déroulent principalement les réactions :



De plus une réaction parasite de cokage peut se produire à certaines températures, selon :



L'enthalpie libre de cette réaction vaut  $\Delta G_r^\circ(T) = 74400 - 80,77T \text{ (Kj.mol}^{-1}\text{)}$

En pratique on travaille à une pression de 25-30 bars.

A la température de travail, la conversion du méthane est d'environ 90%. Il faut donc une étape supplémentaire pour brûler le méthane restant.

#### ➤ reformage secondaire

Les gaz sortant du réacteur de reformage primaire sont mélangés à de l'air (de débit variable). Il y a alors oxydation du méthane selon la réaction (3).

En sortie du bloc 1, la température des gaz est de l'ordre de 1000°C et le mélange gazeux contient moins de 0,5% en méthane.

### b) Etude du bloc 2 : purification du mélange

Il est indispensable de purifier le mélange gazeux en CO et CO<sub>2</sub> avant son entrée dans le bloc 3. La purification est réalisée en trois étapes.

#### ➤ Conversion du monoxyde de carbone

Le mélange gazeux en sortie du bloc 1 est refroidi par passage dans une chaudière, à une température d'environ 400°C, conditions acceptables pour la conversion de CO.

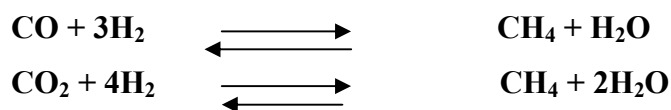
➤ **décarbonatation**

La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide. le mélange gazeux passe à nouveau dans une chaudière de refroidissement puis est dissous dans une solution de soude ou de carbonate de sodium.

➤ **méthanation**

Les traces de monoxyde et dioxyde de carbone sont retransformées en méthane qui se comporte dans le bloc 3 comme un gaz inerte.

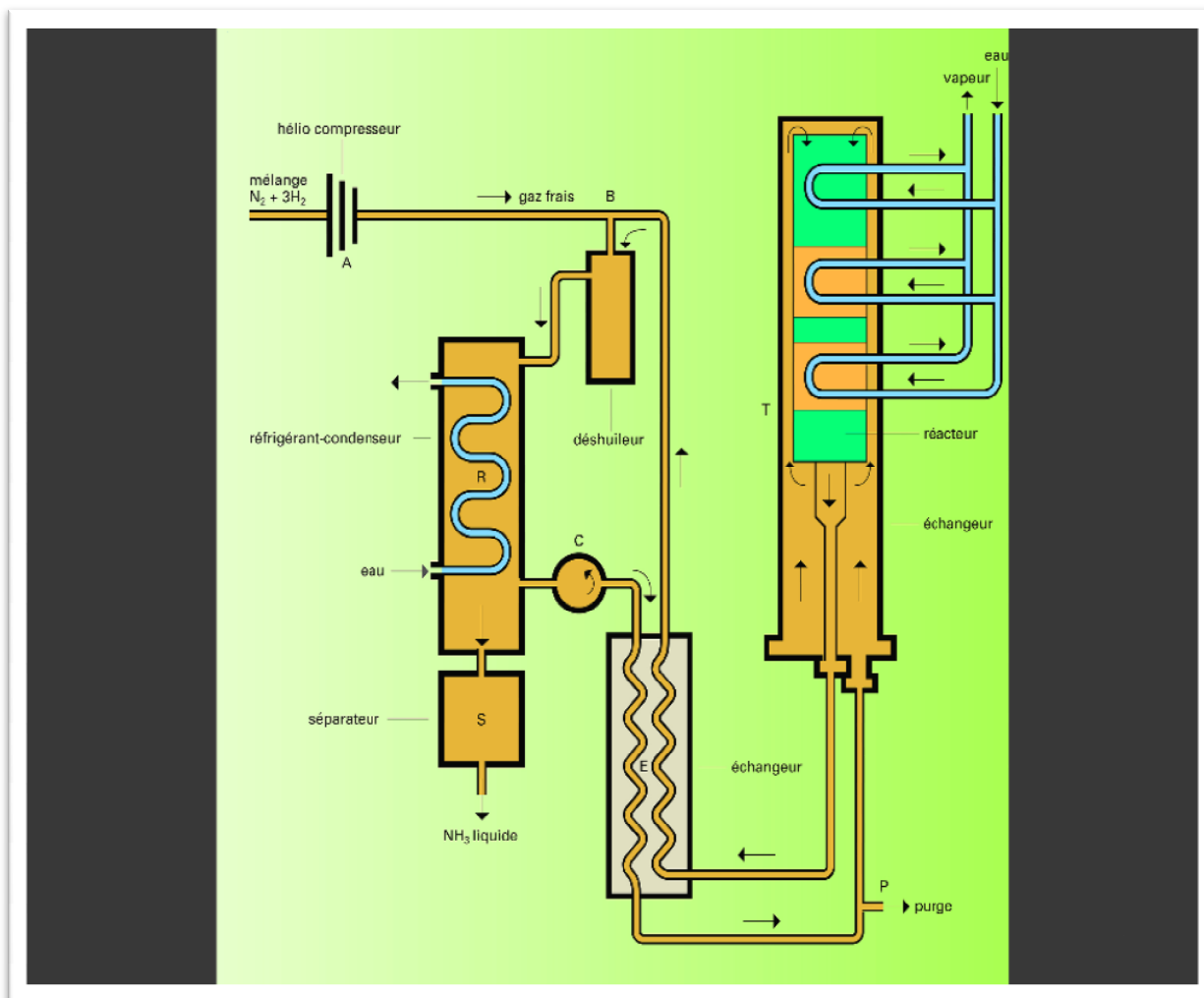
On se place dans des conditions expérimentales permettant les réactions totales suivantes :



**c) Etude du bloc 3 (boucle de synthèse)**

La boucle de synthèse est le cœur de l'installation puisqu'elle conduit à la formation de l'ammoniac.

L'étage de compression est réalisé par un ensemble de plusieurs compresseurs et échangeurs.



**Figure I.3:** Schéma d'un atelier de synthèse de l'ammoniac [9]

### **I.9/ Science et considérations techniques : [9]**

L'ammoniac gazeux ( $\text{NH}_3$ ) peut être comprimé pour devenir un liquide sous pression. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, l'ammoniac coexiste sous deux formes : la forme non ionisée ( $\text{NH}_3$ ), et le cation ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). L'équilibre entre les deux espèces est régi en grande partie par le pH et la température. La somme des deux formes est désignée sous le nom d'ammoniac total (ou ammoniac libre). Aux fins de la surveillance de la qualité de l'eau potable, le terme « ammoniac total » désigne toutes les espèces à base d'ammoniac, soit l'ammoniac libre, les monochloramines ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), les dichloramines ( $\text{NHCl}_2$ ) et les trichloramines (ou trichlorures d'azote –  $\text{NCl}_3$ ). L'ammoniac est très soluble dans l'eau, et sa pression de vapeur est élevée. Le seuil de détection olfactive se situe à 1,5 mg/L dans l'eau.

Pour l'analyse de l'ammoniac dans l'eau potable, il existe plusieurs méthodes faisant appel à la colorimétrie, au titrage et à la potentiométrie. Le choix de la méthode d'analyse dépend principalement de la concentration d'ammoniac attendue et de la présence possible d'interférences comme de la glycine, de l'urée, des cyanates, de l'hydrazine et des amines. En colorimétrie, l'intensité de la couleur générée par la réaction entre l'ammoniac et le phénol est proportionnelle à la concentration d'ammoniac dans l'échantillon. Pour le titrage, on utilise un indicateur coloré, et la quantité d'acide nécessaire pour le titrage est proportionnelle à la quantité d'ammoniac présente. La méthode faisant appel à une électrode sélective d'ions pour l'ammoniac est probablement celle dont l'exécution est la plus facile. La variation de potentiel électrique à l'électrode est proportionnelle à la concentration d'ammoniac. Elle peut être employée sur une plage de concentrations plus vaste que les méthodes titrimétriques, et elle est plus sensible. On peut procéder à une distillation préalable pour préparer les échantillons lorsqu'ils contiennent des ions interférents ou lorsqu'ils sont troubles. Dans le cas de l'eau potable traitée, si l'échantillon est susceptible de renfermer du chlore résiduel, il faut utiliser un agent de déchloration pour éliminer le chlore avant l'analyse.

L'ammoniac peut réagir rapidement avec les substances acides dans l'air, comme l'acide nitrique et l'acide sulfurique, pour former des aérosols d'ammonium, lesquels peuvent ensuite quitter l'atmosphère par le dépôt sec ou humide. [10]

### **I.10/ Statistique et importance de NH<sub>3</sub> : [11]**

Pour produire 1 t de NH<sub>3</sub> il faut 658 m<sup>3</sup> de diazote et 1 974 m<sup>3</sup> de dihydrogène, mesurés à 1 bar et 25 °C. Le diazote provient de l'air. Le dihydrogène est obtenu principalement par vaporéformage du gaz naturel (composé de méthane, CH<sub>4</sub>) mais aussi, particulièrement en Chine, à partir du charbon, lors de l'élaboration du coke ou par gazéification en présence d'eau.

En 2013, le gaz naturel est la matière première adoptée pour 65 % des capacités mondiales de production de NH<sub>3</sub>, le charbon et le gaz de cokerie pour 31 % (à 95 % en Chine), le fuel ou le naphta pour 4 %. En Chine, en 2013, le charbon représente 86 % des matières premières utilisées. Dans l'Union européenne, en 2012, la part du gaz naturel est de 90 %. Toute la production française d'ammoniac est effectuée à partir de gaz naturel. Le gaz naturel représente, en 2013, dans l'Union européenne, de 80 à 88 % des coûts de production de l'ammoniac. Il faut 0,6 kg de gaz naturel pour produire 1 kg d'ammoniac.

La synthèse de  $\text{NH}_3$  a lieu à haute pression (8 à 30 MPa), 350 à 500°C, en présence de catalyseurs contenant du fer. Le rendement est faible (environ 20 %), ce qui nécessite un recyclage du gaz non converti après récupération de  $\text{NH}_3$  par refroidissement. [11]



**Tableau I.1 :** Catalyseur : exemple de composition, en % en masse, avant réduction lors de la production de  $\text{NH}_3$ . Dans le réacteur, l'oxyde de fer est réduit en fer.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$	94,3 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,3 %
CaO	1,7 %
$\text{K}_2\text{O}$	0,8 %
MgO	0,5 %
$\text{SiO}_2$	0,4 %

**Tableau I.2:** Productions en 2015, en millions t de  $\text{NH}_3$ .

Chine	58	Ukraine	5,1
Russie	14,5	Canada	4,7
Inde	13,3	Arabie Saoudite	3,9
Etats-Unis	11,4	Estonie	3,6
Indonésie	6,0	Qatar	3,6
Trinidad et Tobago	5,7	Allemagne	3,4

**Tableau I.3 :** Principaux pays exportateurs : en 2015, en millions de t de NH<sub>3</sub>.

Trinidad et Tobago	4,2	Indonésie	1,0
Russie	3,5	Qatar	0,8
Arabie Saoudite	2,7	Iran	0,7
Canada	1,1	Etats-Unis	0,6
Algérie	1,1	Australie	0,5

**Tableau I.4 :** Principaux pays importateurs : en 2015, en millions de t de NH<sub>3</sub>.

Etats-Unis	5,2	France	0,8
Ukraine	2,4	Allemagne	0,8
Inde	2,2	Taiwan	0,6
Belgique	1,1	Turquie	0,5
Corée du Sud	1,0	Espagne	0,5

Les importations des Etats-Unis proviennent à 63 % de Trinidad et Tobago, 22 % du Canada, 8 % de Russie.

A température ambiante, NH<sub>3</sub> est un gaz incolore à odeur pénétrante et à point d'ébullition de -33,5°C. C'est un gaz assez compressible. Une pression de 10 bars suffit pour le liquéfier à des fins de transport. Une fois liquéfié, l'NH<sub>3</sub> exige d'énormes quantités d'énergie pour s'évaporer à nouveau (233 kJ/mol). Cette propriété est utilisée dans les installations frigorifiques. En plus, l'NH<sub>3</sub> est très soluble dans l'eau ; à 20°C, la solubilité est d'environ 30 mol/L, à 0°C elle se chiffre à 53 mol/L! C'est pourquoi l'NH<sub>3</sub> est en vente le plus souvent sous forme de solution aqueuse (l'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH). Dans les laboratoires on emploie souvent des solutions à 25% (ou 13,3 mol/L avec une densité de 0,91).



89,5 % de l' $\text{NH}_3$  est appliqué pour la fabrication d'engrais chimiques. On l'ajoute au sol sous forme de nitrate d'ammonium, d'hydrogénophosphate d'ammonium ou d'urée  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . De plus, on utilise l'ammoniac pour la fabrication du Nylon (7,5 %) et des explosifs (2,5 %), comme dissolvant et comme réfrigérant dans les installations frigorifiques et les pistes de glace (0,5 %).

# Optimisation

## **III.1/ Introduction**

L'optimisation est un sujet très ancien qui connaît un nouvel essor depuis l'apparition des ordinateurs et dont les méthodes s'appliquent dans de très nombreux domaines : automatique, robotique, science de l'ingénieur, économie, etc.

L'optimisation peut être vue comme une discipline indépendante de l'analyse numérique des équations ou dérivées partielles. Après l'étape de modélisation d'un phénomène physique ou industriel, après l'étape de simulation numérique sur ce modèle, le mathématicien souvent agit sur le phénomène ou sur le système afin d'en améliorer certaines performances, cette étape est celle de l'optimisation, c'est-à-dire celle de la minimisation ou maximisation d'une fonction qui dépend de la solution du modèle. [27]

## **III.2/ Définition**

Optimiser est l'action d'obtenir le meilleur, d'améliorer un fonctionnement, un rendement, une utilisation.

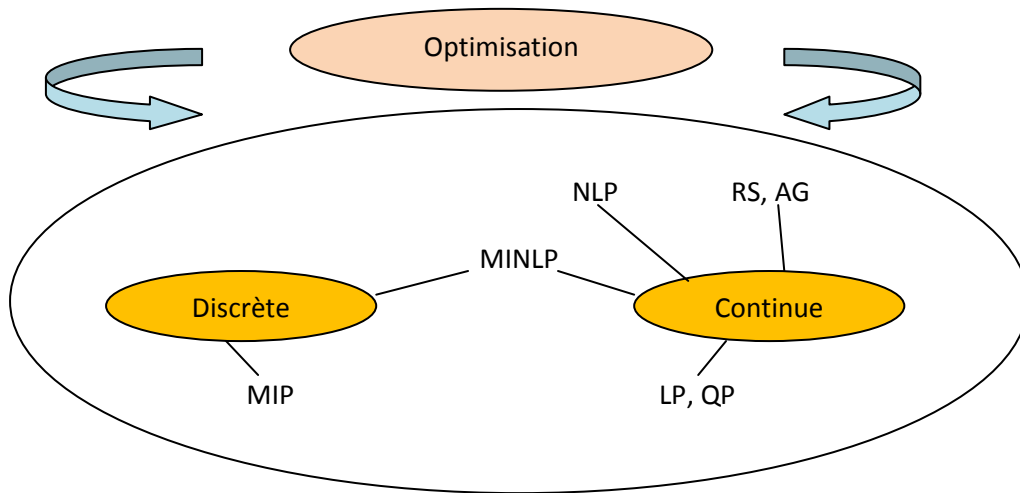
L'optimisation est une branche des mathématiques cherchant à modéliser, à analyser et à résoudre analytiquement ou numériquement les problèmes qui consistent à minimiser ou maximiser une fonction sur un ensemble.

L'optimisation joue un rôle important en recherche opérationnelle (domaine à la frontière entre l'informatique, les mathématiques et l'économie), dans les mathématiques appliquées (fondamentales pour l'industrie et l'ingénierie), en analyse et en analyse numérique, en statistique pour l'estimation du maximum de vraisemblance d'une distribution, pour la recherche de stratégies dans le cadre de la théorie des jeux, ou encore en théorie du contrôle et de la commande. [28]

## **III.3/ Optimisation et génie des procédés [30]**

L'optimisation constitue une part importante des activités de recherche en Génie des Procédés, plus particulièrement dans le domaine «Process Systems Engineering - PSE». On peut classer les problèmes rencontrés en fonction de leur expression mathématique, ce classement est général et s'étend à toutes les disciplines où l'optimisation est mise en œuvre. Le critère fondamental pour l'établir repose sur la nature des variables : discrètes ou continues. Historiquement, la classification se réduisait aux problèmes linéaires (LP) et non linéaires (NLP).

Les différentes classes de problèmes recensées actuellement, ainsi que certaines procédures très classiques de résolution, sont indiquées sur la figure III.1.



**Figure III.1 :** Classes des problèmes d'optimisation.

Selon la nature de leur formulation, les propriétés mathématiques des problèmes, telles que la différentiabilité et la convexité, peuvent conduire à des techniques de résolution particulières.

La formulation générale d'un problème MINLP est donnée par :

$$\min Z = f(x, y) \text{ s.t. } \begin{cases} h(x, y) = 0 \\ g(x, y) \leq 0 \\ x \in X, y \in N_m \end{cases}$$

où :

$f(x, y)$  : fonction objectif

$h(x, y)$  : ensemble des contraintes égalité

$g(x, y)$  : ensemble des contraintes inégalité

$X$  : sous-espace vectoriel de  $\mathbb{R}^n$ .

### **III.4/ Domaines concernés par l'optimisation en génie des procédés[30]**

Dans le domaine des procédés, l'optimisation s'avère maintenant être un outil majeur et vital, qui aide les compagnies industrielles à subsister et à se développer dans un contexte économique très perturbé et fluctuant. Historiquement les premiers critères considérés étaient rattachés aux

performances économiques des procédés, mais les préoccupations récentes liées à l'environnement, au développement durable, à la sécurité... ont introduit d'autres critères pour l'étude des procédés. Dans ce cadre, le tableau III.1 résume les différentes applications des procédures numériques d'optimisation dans de grands secteurs du Génie des Procédés

Nature du problème	Formulations mathématiques					
	LP	MILP	QP	NLP	MINLP	RS/AG
<b>Conception et synthèse des procédés</b>						
Synthèse de réseaux d'échangeurs de chaleur	*	*		*	*	*
Synthèse de réseaux d'échangeurs de masse	*	*		*	*	*
Séparations		*			*	
Réacteurs	*			*	*	*
Dimensionnement d'équipements				*	*	
Synthèse de schémas de procédés				*	*	
<b>Opérations</b>						
Ordonnancement	*	*			*	*
Chaîne logistique	*	*			*	
Optimisation en temps réel	*		*	*		
<b>Contrôle</b>						
Modèles de contrôle prédictif linéaire	*		*			
Modèles de contrôle prédictif non linéaire				*		
Hybride		*		*	*	

**Tableau III.1:** Applications de la programmation mathématique en Génie des Procédés (Biegler et al., 2004).

Plus formellement, l'*optimisation* est l'étude des problèmes qui s'expriment de la manière suivante :

### **III.5/ Contraintes convexe [29]**

La convexité joue un rôle extrêmement important en optimisation.

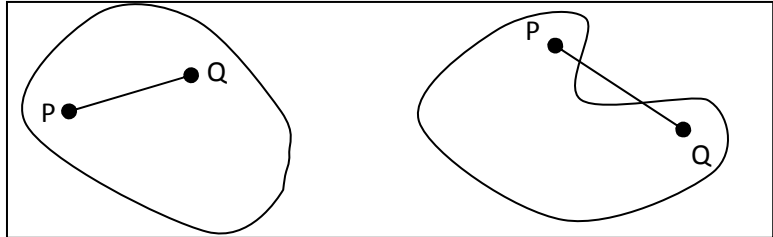
Un ensemble  $C$  est dit convexe si, pour tous points  $x$  et  $y$  de  $C$ , le segment  $[x ; y]$  est inclus dans  $C$ , i.e.,  $\forall t \in [0 ; 1]$ ,  $t x + (1-t) y$  est un point de  $C$ . Une fonction  $J$  définie sur un ensemble convexe  $C$  est dite convexe si

$$\forall (x, y) \in C \times C, \forall t \in [0; 1], J(tx + (1-t)y) \leq tJ(x) + (1-t)J(y).$$

La fonction est dite strictement convexe si

$$\forall (x, y) \in C \times C, x \neq y, \forall t \in ]0; 1[, J(tx + (1-t)y) < tJ(x) + (1-t)J(y).$$

L'ensemble de gauche est convexe  
Car il contient le segment de droite  
Reliant n'importe quels deux de ses  
Points. L'ensemble de droite n'est  
pas convexe.



**Figure III.2:** Ensemble convexe

## **III.6/ Optimisation avec contraintes linéaires [29]**

### **III.6-1/ conditions d'optimalité**

Nous supposons dans tout ce paragraphe que  $J$  est un ou deux fois différentiable. On notera  $x^*$  un minimum de  $J$ .

#### **III.6-1-1/ cas sans contraintes**

Ce qui suit reste valable dans le cas où le minimum  $x^*$  se trouve à l'intérieur de l'ensemble des contraintes. Nous donnons les conditions nécessaires de minimum, puis celles suffisantes.

#### **Théorème 1 : Conditions nécessaires.**

Les deux conditions nécessaires sont les suivantes :

- Condition au premier ordre : si  $J$  est différentiable en  $x^*$ , on a  $\nabla J(x^*) = 0$ ,
- Condition au second ordre : si  $J$  est deux fois différentiable au point  $x^*$ , alors la forme quadratique  $D^2J(x^*)$  est positive.

$$\langle D^2J(x^*)y, y \rangle \geq 0,$$

Où  $D^2J(x^*)$  est la matrice hessienne, définie par les coefficients  $\frac{\partial^2 J}{\partial x_i \partial x_j}(x^*)$ .

**Théorème 2 : Conditions suffisantes.**

Soit  $J$  une fonction convexe de classe  $C^1$ , définie sur  $\mathbb{R}^n$  et  $x^*$  un point de  $\mathbb{R}^n$ . Alors,  $x^*$  est un minimum (global) de  $J$  si et seulement si  $\nabla J(x^*) = 0$ .

**III.6-1-2/ cas avec contraintes**

Soit  $J$  une fonction convexe de classe  $C^1$ , définie sur un ensemble convexe  $C \subseteq \mathbb{R}^n$ , et  $x^*$  un point de  $C$ . Alors,  $x^*$  est un minimum (global) de  $J$  sur  $C$  si et seulement si

$$\forall y \in C, \quad \nabla J(x^*) \cdot (y - x^*) \geq 0.$$

Inclure, contraintes inégalités et contraintes égalités.

Un arbre des différents types d'algorithmes les plus utilisés [31] :

**III.7/ Optimisation non linéaire locale****III.7-1/ Avec dérivée**

Sans contrainte

- Problème de forme générique :
  - ↪ Méthodes de type gradient
  - ↪ Méthodes de Newton, quasi-Newton
  - ↪ Méthodes de sous-gradients (faisceaux)
- Problème de type moindre carré : Levenberg-Marquardt

Avec contraintes

- Résolution des conditions de Karush-Kuhn-Tucker
  - ↪ SQP (Newton), Wilson
- Méthodes duales :
  - ↪ Points intérieurs
  - ↪ Méthodes de pénalisation
  - ↪ Méthodes lagrangiennes (Uzawa, Lagrangien augmenté)

**III.7-2/ Sans dérivée**

- Différentiation automatique
- Variantes différences finies
- Optimisation sans dérivées (DFO, NEWUOA, MADS par exemple).

### **III.8/ Optimisation non linéaire globale**

- Méthodes déterministes :
  - ↪ Méta-Heuristiques : simplexe non linéaire (Nelder-Mead)
  - ↪ Surfaces de réponse (réseaux de neurones et krigeage)
- Méthodes stochastiques :
  - ↪ A 2 phases
  - ↪ Méthodes évolutionnaires, recuit-simulé, recherche tabou

Nous allons ici nous intéresser à la méthode pénalité.

### **III.9/ Méthode de pénalité [32]**

L'approche de pénalité appartient à une classe des méthodes de résolution des problèmes d'optimisation non-linéaires avec contraintes. Le concept de base de ces méthodes est de ramener le problème original avec contraintes à un problème sans contraintes en ajoutant une fonction de pénalité à la fonction-objectif du problème initial qui dépend d'une certaine manière logique de la valeur des contraintes.

On a deux types principaux de méthode de pénalisation :

- Fonction de pénalité intérieure, dans laquelle on applique une sanction pour approcher la frontière d'une contrainte d'inégalité.
- Fonction de pénalité extérieure qui impose une pénalité pour la violation des contraintes.

#### **III.9-1/ Fonction de pénalité intérieure**

Cette méthode crée un ordre de fonctions dérivables modifiées sans contraintes dont les minimums convergent à la solution optimale du problème avec contraintes dans la limite.

Considérons le problème avec contraintes d'inégalité suivant :

$$\left| \begin{array}{ll} \text{Minimiser} & f(x) \\ \text{Sous} & C(x) \geq 0 \end{array} \right.$$

Où

$C(x)$  est un vecteur de  $m$  dimensions dont  $C_j(x)$  est le  $j^{\text{ème}}$  composant.

La nouvelle fonction à minimiser est :

$$\Pi(x, y) = f(x) - \mu \sum_{j=1}^m \phi[C_j(x)]$$

Où

$\Phi$  est la fonction de barrière.

$\mu$  est le paramètre de pénalisation.

Il y a plusieurs fonctions de barrière, les plus importants sont :

- Fonction de pénalisation logarithmique :

$$\phi[C j(x)] = \log[C j(x)]$$

La fonction à minimiser est définie comme suit :

$$\Pi(x, \mu) = f(x) - \mu \sum_{j=1}^m \log[C j(x)]$$

- Fonction de barrière inverse :

La nouvelle fonction à minimiser est définie par :

$$\Pi(x, \mu) = f(x) - \mu \sum_{j=1}^m \frac{1}{C j(x)}$$

Donc

$$\phi[C j(x)] = \frac{1}{C j(x)}$$

### III.9-2/ Fonction de pénalité extérieure

La fonction-objectif est définie par la somme de la fonction originale plus un terme pour chaque contrainte qui est positif quand la contrainte est violée et nul dans l'autre cas.

Donc la valeur de fonction-objectif originale reste exacte quand les contraintes seront respectées.

Cette caractéristique donne l'avantage à la fonction de pénalité extérieure.



La définition de la fonction de pénalité extérieure nous mène au choix de la fonction suivante :

$$\phi[C_j(x)] = [\min \{0, C_j(x)\}]^2$$

Où

$C_j(x)$  présente la contrainte d'inégalité  $C_j(x) \geq 0$

La nouvelle fonction à minimiser sera :

$$\Pi(x, y) = f(x) + \sum_{j=1}^m \phi[C_j(x)]$$

## Résultats et discussions

### **IV.1/ Introduction**

Dans ce chapitre on va présenter le module mathématique et optimisé le procédés de synthèse de l'ammoniac, c.à.d. optimisé la longueur du réacteur ( $x$ ) et maximiser le coût de production ( $f$ ).

### **IV.2/ Modèle mathématique :**

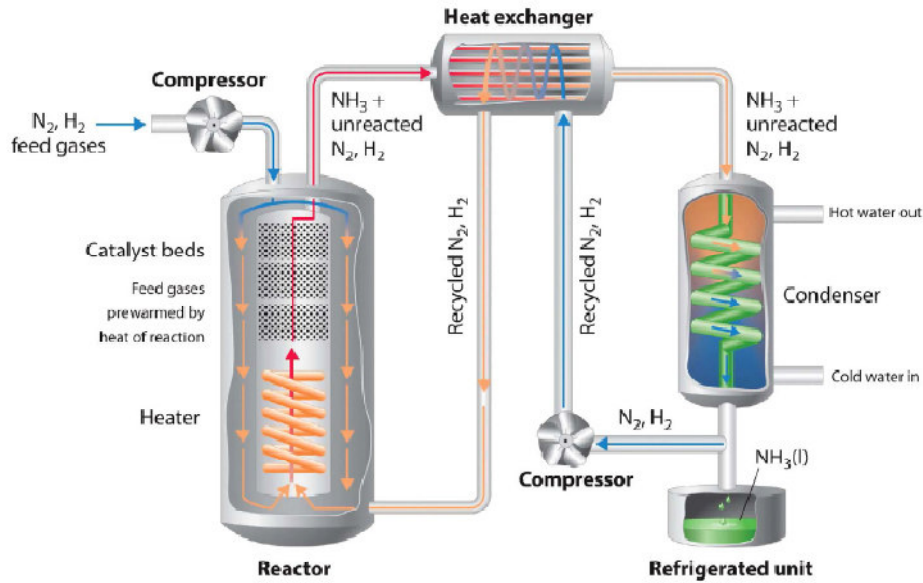
Le système d'équations traduisant les bilans pour les réacteurs est un système d'équations différentielles non linéaires.

Le but ce chapitre est de donné une procédure pour simulé et d'optimiser le fonctionnement d'un réacteur de synthèse de l'ammoniac (fig.IV.1). Cette procédure permet de calculer 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 d'un code MatLab basé sur la méthode de pénalisation (PM).

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.IV.1 et IV.2) et l'équation de bilan de matière pour ( $N_2$ ) (Eq.IV.3) dans ce réacteur [33-42] :



**Figure IV.1 :** Procédé de synthèse d'ammoniac selon le procédé *Haber-Bosch*

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

$$\frac{dT_f}{dx} = \frac{US_1}{WC_{pf}}(T_g - T_f) + \frac{(-\Delta H)S_2}{WC_{Pg}} \left( \frac{-dN_{N_2}}{dx} \right) \quad (\text{IV.2})$$

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

Où

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

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

#### IV.2-1/ Les contraintes d'égalité :

Les pressions partielles :

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

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

#### IV.2-2/ Contraintes d'inégalité :

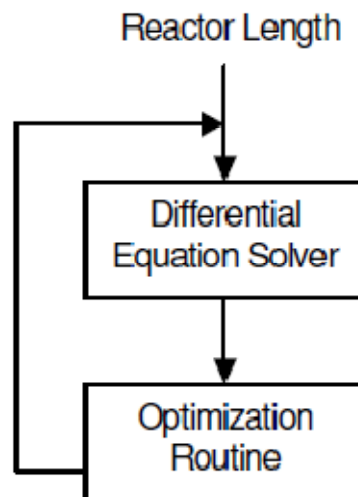
$$0 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{h}} < N_{N_2} \leq 3200 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{h}} ; \quad 400k \leq T_f \leq 800k ; \quad 0m \leq x \leq 10m \quad (\text{IV.8})$$

**IV.2-3/ La fonction objective :**

$$F(x, N_{N_2}, T_f, T_g) = 1.33563 \cdot 10^7 - 1.70843 \cdot 10^4 N_{N_2} + 704,09(T_g - T_0) - 699.27(T_f - T_0) - [3.45663 \cdot 10^7 + 1.98365 \cdot 10^9 x]^{1/2} \quad (\text{IV.9})$$

**IV. 3/ Stratégie d'optimisation :**

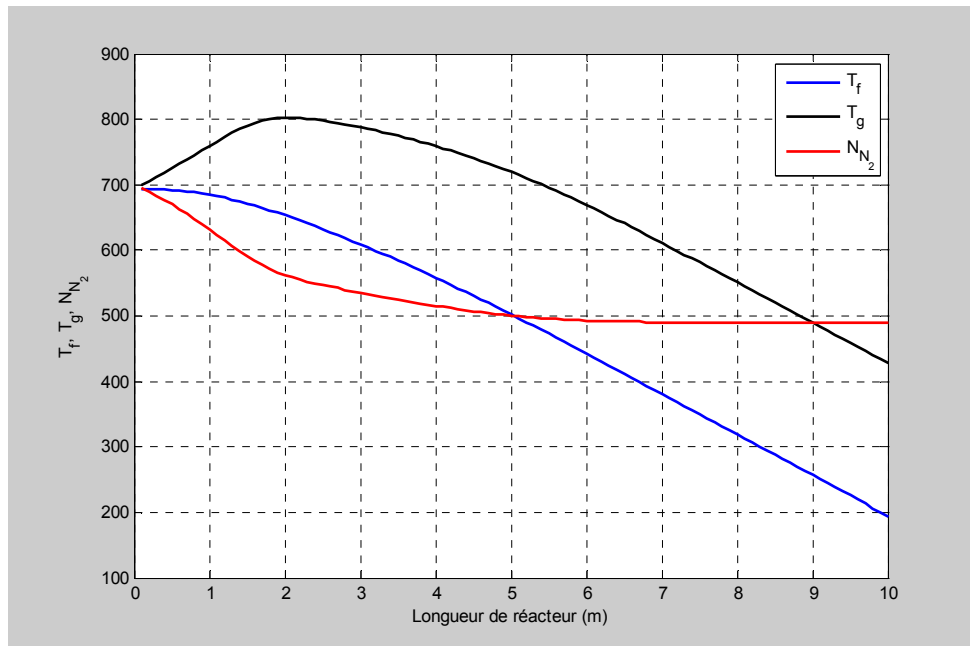
La procédure pour résoudre les équations précédents consiste à obtenir des solutions approximatives  $T_f$ ,  $T_g$  e  $N_{N_2}$  du système d'équation différentielle(IV.1) - (IV.3) avec des conditions initiales (IV.7) et une estimation initiale de la longueur du réacteur,  $x_0$ , par le solveur ODE45 de Matlab. A partir de ces valeurs calculées, la fonction objective (eq.IV.9) est évaluée et la procédure ci-dessus est répétée jusqu'à ce qu'une solution optimal est trouvée (voir la figure IV.2). La méthode de pénalisation (PM) est choisie pour trouver l'optimum global dans ce travail.



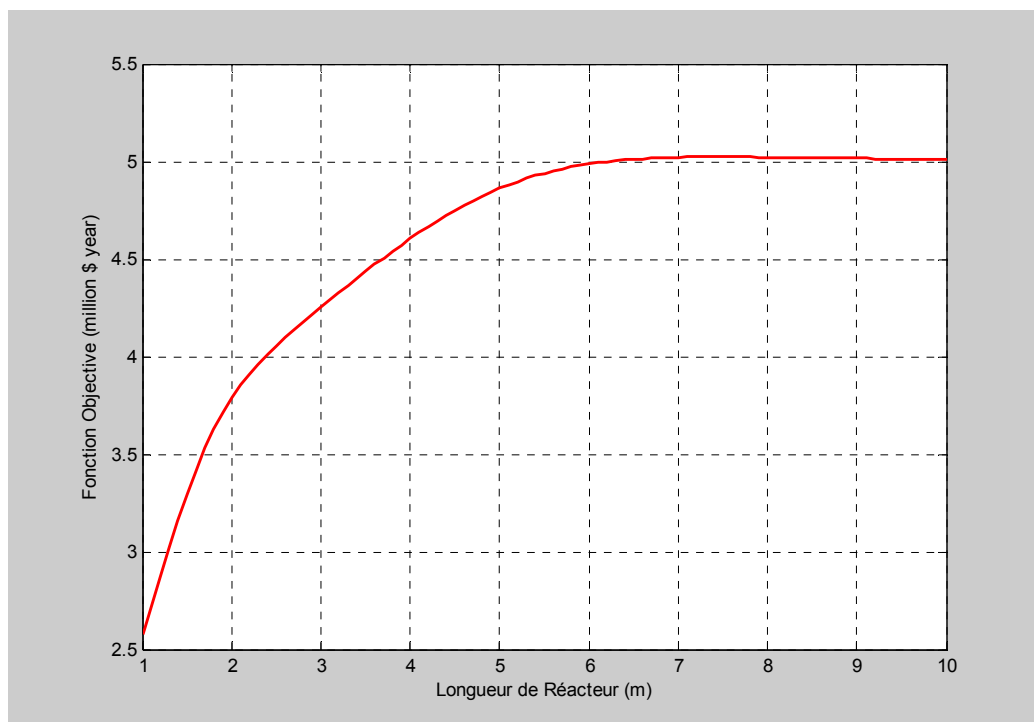
**Figure IV.2:** Procédures de calcul (simulation-optimisation)

**IV.4/ Discussion et interprétation des résultats**

Pour optimiser et modéliser le réacteur d'ammoniac, quatre fichiers de MATLAB ont été développés. Le programme sous MatLab résout les équations (IV-1)- (IV-3) sous les contraintes (IV-6)- (IV-8). A partir des profils obtenus (fig.IV.3 et fig.IV.4), on constate que la longueur optimale du réacteur est égale à 6.701 m est la valeur de la fonction objectif correspond égale à  $5,0364 \cdot 10^6$  \$/an. Les valeurs correspondantes,  $N_{N_2}$ ,  $T_f$  et  $T_g$  sont présentés dans le tableau(IV.1).



**Figure IV.3:** L'évolution de  $N_{N_2}$ ,  $T_f$  et  $T_g$ . vs. la longueur de réacteur.



**Figure IV.4:** L'évolution de la valeur de fonction objective .vs. La longueur de réacteur.

$X(m)$	$N_{N_2}(Kmol/m^2h)$	$T_f(K)$	$T_g(K)$	$F (10^6 \$/an)$
6.701	490.76	400.00	630.281	5.0364

**Tableau IV.1:** Solutions optimales**IV.5/ Comparaison des résultats avec les études antérieures**

Nous avons regroupé la comparaison entre nos résultats et les résultats des études antérieures [33-42] sous trois paramètres:

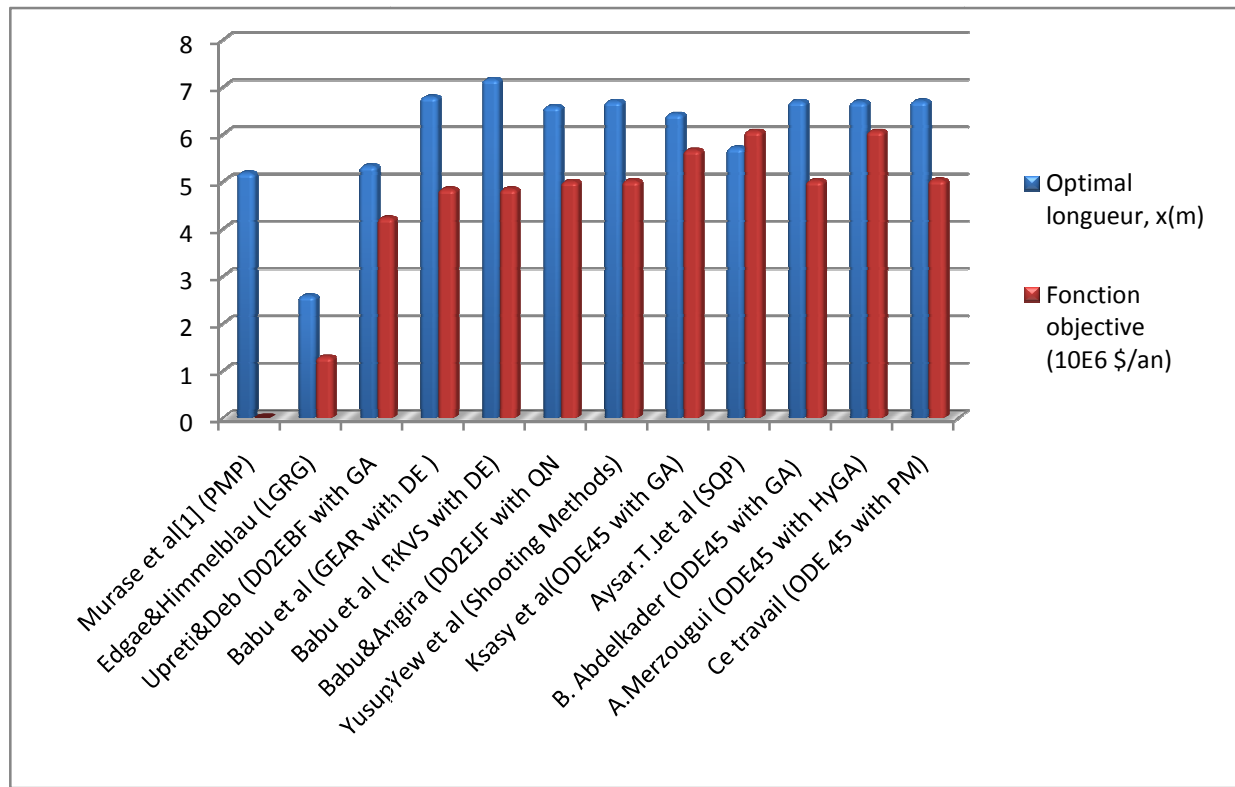
- 1) la valeur de la fonction objective( $F$ ) ;
- 2) la longueur du réacteur( $x$ ) ;
- 3) le temps d'exécution( $t$ ) ;

Le tableau et les figures ci-dessous, montrant les différents résultats obtenus:

études antérieures	Méthode de résolution	Optimal longueur $x(m)$	Fonction objective ( $10^6 \$/an$ )
Murase et al <sup>[33]</sup>	PMP	5,18	Pas mentionné
Edgae&Himmelblau <sup>[34]</sup>	LGRG	2,58	1,29
Upreti&Deb <sup>[35]</sup>	D02EBF with GA	5,33	4,23
Babu et al <sup>[36]</sup>	GEAR with DE	6,79	4,84
Babu et al <sup>[36]</sup>	RKVS with DE	7,16	4,84
Babu&Angira <sup>[37]</sup>	D02EJF with QN	6,586	5,0
YusupYew et al <sup>[38]</sup>	Shooting Methods	6,695	5,015
Ksasy et al <sup>[39]</sup>	ODE45 with GA	6,4253	5,6635
Aysar.T.Jet al <sup>[40]</sup>	SQP	5,7132	6,0667
B. Abdelkader <sup>[41]</sup>	ODE45 with GA	6,695	5,0168
A.Merzougui <sup>[42]</sup>	ODE45 with HyGA	6,681	6,0670
Ce travail	ODE 45 with PM	6,701	5,0364

**Tableau IV.2 :** Comparaison des solutions optimales

Le tableau ci-dessus et les figures montrent clairement que les résultats obtenus dans ce travail sont plus significatifs par rapport aux résultats rapportés par [33-38]. On remarque aussi que les résultats rapportés par [42-40] sont plus significatifs par rapport à ce travail.



**Figure IV.5:** Comparaison entre les études antérieures

## *Conclusion générale*

La tendance actuelle est de minimiser la longueur du réacteur du procédé de synthèse de l'ammoniac à but d'améliorer la production et le coût. Cette solution optimale doit être compensée d'une part par une diminution de la température mais aussi par l'utilisation de catalyseurs plus performants.

Dans notre travail nous avons appliqué une technique d'optimisation qui est la technique de pénalité qui permet de résoudre un système d'équations différentielles ordinaire, à partir du solveur ODE45 de MatLab.

Afin de minimiser la longueur du réacteur et maximiser la fonction objective, il consiste à déterminer les 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  $N_2$  ( $N_{N_2}$ )

Les résultats obtenus, la longueur optimale du réacteur [ $x = 6.701$  m] et la valeur de la fonction objectif correspond [ $f = 5,0364.10^6$  \$/an] ont été comparé par les études antérieurs, notre résultats montrent que la procédure simulation-optimisation permet d'atteindre des résultats bien déterminer.



## Résumé

Dans ce travail, une nouvelle technique évolutionnaire à la synthèse de l'ammoniac est l'optimisation par la technique de pénalité qui introduite pour la résolution du problème d'optimisation non linéaire (NLP).

A ce contexte là, le but est de minimisé la longueur du réacteur ( $x$ ), ainsi maximiser la fonction objectif ( $f$ ) (le coût de production / an) à l'aide d'un solveur ODE45 de MatLab. Les résultat obtenue par simulation [ $x = 6,701$  m] est la valeur de la fonction objectif correspond [ $f = 5,0364.10^6$  \$/an] montrent que cette outil informatique est très utile à l'échelle industriel.

**Mots-clés :** synthèse, ammoniac, MatLab, simulation, optimisation.

## Abstract

In this work a new evolutionary technique for the synthesis of ammonia, the optimization by the penalty technique is introduced for the resolution of the problem of nonlinear optimization (NLP).

In this context, the object is to minimize the length of the reactor ( $x$ ), thus maximizing the objective function ( $f$ ) (the cost of production / year) using a MatLab ODE45 solver. The results obtained by simulation [ $x = 6,701$  m] is the value of the corresponding objective function [ $f = 5,0364.10^6$  \$/ year] show that this computer tool is very useful on an industrial scale.

**Keywords:** synthesis, ammonia, MatLab, simulation, optimization.

## ملخص

قدمنا في عملنا هذا لتصنيع الامونيا نموذجاً رياضياً وهو تقنية بيناليتي و ذلك من أجل الحل الأمثل للمشكلات الغير خطية (NLP).

في هذا الإطار، كان هدفنا هو تقليص طول المفاعل ( $x$ )، وأيضا الوصول إلى الحد الأقصى للدالة ( $f$ ) (تكلفة الإنتاج/سنة) وهذا باستخدام البرنامج الرقمي ماتلاب باستعمال المحل ODE45، وقد بينت النتائج المتحصل عليها بالبرنامج السابق [ $x = 6,701$  م] هي قيمة دالة الهدف [ $f = 5,0364.10^6$  \$/السنة] أنه أداة فعالة لتطوير الإنتاج الصناعي الكيميائي.

**الكلمات المفتاحية:** التركيب، الامونيا، ماتلاب، البرنامج، التحسين.

## *Références Bibliographiques*

- [1] G. BONTEMPI, L. LERMAN, Modélisation et Simulation, Département d'Informatique Boulevard de Triomphe - CP 212, 2015.
- [2] Fiche de données de sécurité, air liquide France, 2005.
- [3] [Http://larousse.fr](http://larousse.fr) (la page consulter le 04/03/2017).
- [4] Fiche toxicologie FT16, institut national de recherche et de sécurité INRS, édition 2007.
- [5] [Http://eduscol.education.fr/rnchimie/conc\\_gen/annales/07/cg\\_gc-2007](http://eduscol.education.fr/rnchimie/conc_gen/annales/07/cg_gc-2007) (la page consulter le 04/03/2017).
- [6] Banqui, david Léon, Office Européen des brevets, paris 1981.
- [7] [Http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envfr/vol232](http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envfr/vol232) (la page consulter le 05/03/2017).
- [8] [Http://cahier-de-prepa.fr/mp1-janson](http://cahier-de-prepa.fr/mp1-janson) (la page consulter le 04/03/2017).
- [9] Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, 2013.
- [10] Bouwman et coll, A global high-resolution emission inventory for ammonia ; Global Biogeochemical cycles; vol. 11(no.4); 561-588 ; 1997.
- [11] Lori E. Apodaca ,U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, February 2014.
- [12] Dominique SIMON, Réacteurs chimiques, Edition septembre, 2010.

- [13] Pierre TRAMBOUZE, Jean-Paul EUZEN, Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en œuvre, Edition Technip, Paris, 2002.
- [14] I. MOUKHLENOV, Principe de la technologie chimique, E.M, Moscou,1989.
- [15] G.F.FROMENT, K.B.BISCHOFF, Chemical reactor analysis and desing, 2<sup>nd</sup> Edition WILEY, New York, 2002.
- [16] Michel GUISET, Sébastien LAFORGE, Dominique COUTON, Réactions et réacteurs chimiques : cours et exercices corrigés, Edition Ellipses, Paris, 2007.
- [17] H.Scott FOGLER, Elements of chemical reaction engineering, Third Edition, 1999.
- [18] Pierre TRAMBOUZE, Les réacteurs chimiques – technologie, J4020V2, Technique de l'ingénieur, 1993.
- [19] Sabine RODE, Jean-Claud CHARPENTIER, Réacteurs à lit fixe catalytique à écoulement gaz-liquide, J4110V1, Technique de l'ingénieur, 2011.
- [20] César A. Vergel HERNANDEZ, Les réacteurs catalytiques à lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide : comparaison sur le plan théorique et expérimental différents sens d'écoulement, Thèse doctorat, institut national polytechnique de LORRAINE, 1993 .
- [21] Emilian KOLLER, Aide mémoire : Génie chimique, 3<sup>ème</sup> Edition, DUNOD, Paris, 2010.
- [22] Khalil SHAKOURZADEH, Calcul des réacteurs à lits fluidisés, J4100, Technique de l'ingénieur, 1992.

- [23] Pierre MILLET, Le réacteur électrochimique, J4802 V1, Technique de l'ingénieur, 2008 .
- [24] <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/procedes-biologiques/procedes-a-cultures-libres/reacteurs-biologiques-sequentiels>, page consulté le 30/03/17.
- [25] Anne-Marie WILHELM, Cours : réacteurs idéaux, Institut National Polytechnique de TOULOUSE, 2003.
- [26] Jean-Léon HOUZELOT, Distribution des temps de séjour et efficacité des réacteurs chimiques, J4014 V1, Technique de l'ingénieur, sept 2013.
- [27] Grégoire AUAIRE, Analyse numérique et optimisation, Edition de l'école polytechnique p281, paris 2006.
- [28] [https://fr.wikipedia.org/wiki/optimisation\\_\(mathematiques\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/optimisation_(mathematiques)), consulter le 17/04/2017.
- [29] Xavier ANTOINE, Pierre DREY FUSS, Yannick Privat, introduction a l'optimisation aspect théoriques, numérique et algorithmes ,ENSEM,ENSEM 2006-2007.
- [30] Soufiane HOCINE, Identification de modèles de procédés par programmation mixte déterministe, thèse de doctorat spécialité : Génie des procédés et de l'environnement de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [31] Aude RONDEPIERRE, Méthode standards en optimisation non linéaire déterministe, cours du 04<sup>ème</sup> année de département génie mathématique et modélisation, Toulouse.

- [32] Toufik AMEUR , optimisation des conditions de coupe en utilisant le calcul évolutionnaire , thèse de magistère en construction mécanique , département de génie mécanique de l'université Mohamed KHIDER Biskra 2005.
- [33] 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.
- [34] Edgar, T. F. and Himmelblau, D. M. "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill Science, pp. 534-539, 1989.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] 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.

- [39] 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.
- [40] Aysar.T.J et al. Optimal Design of Ammonia Synthesis Reactor, Tikrit Journal of Engineering Sciences/Vol.20/No.3/March 2013, (22-31)
- [41] B. Abdelkader, optimisation d'un réacteur de synthèse de l'ammoniac par les algorithmes génétiques, mémoire de Master, université de Biskra, 2015.
- [42] A.Merzougui, Design optimization of an auto-thermal ammonia synthesis reactor using genetic algorithm, 4èmes journées du jeune chercheur, 15-16 Mai 2017, Constantine

# Chapitre I

*Procédé de synthèse de l'ammoniac*

# Chapitre I

*Les réacteurs chimiques*



# Chapitre II

*Optimisation*

# Chapitre 12

*Résultats et discussions*