



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE AHMED BEN YAHYA EL WANCHARISSI
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES



Visa du chef de département des
Science et technologies

Signature

Date

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme
De master académique en
Génie de raffinage

**Etude de performance de la boucle de
production de l'ammoniac**

Réalisé par :

Mlle. BOULBENE Samiha

Encadreur : M. CHEMRAK Mohamed Amine

Signature

date : 28/07/2019

Membres du jury

Mr. BIDAOUI Mourad	M.C.A (Président)	Centre universitaire de Tissemsilt
Mr. LOUCIF Mohammed	M.A.A (Examineur)	Centre universitaire de Tissemsilt
Mr. LADEG Sofiane	M.A.B (Examineur)	Centre universitaire de Tissemsilt
Mr. CHEMRAK Mohammed Amin	M.C.B (Encadreur)	Centre universitaire de Tissemsilt

Année Universitaire : 2018 /2019

RESUME.....	II
REMERCIEMENT.....	IV
DEDICACE.....	V
LISTE D'ABREVIATION.....	VI
Liste des tableaux.....	XIV
Liste des figures.....	XV
INTRODUCTION GENERALE.....	2

Chapitre I : Présentation du complexe SORFRT

I.1) Introduction.....	4
I.2) La charge.....	4
I.3) Principale zone de complexe.....	5
I.3.1) Zone d'utilité.....	5
I.3.2) Zone process.....	6
I.3.3) Zone de stockage.....	7
I.4) Laboratoire du complexe SORFERT.....	8
I.5) Conclusion.....	8

Chapitre II : Généralité sur l'ammoniac

II.1) Introduction.....	10
II.2) L'ammoniac.....	10
II.3) Historique.....	11

II.4) L'ammoniac à l'état naturel	11
II.4.1) La fixation de l'azote	12
II.4.2) La nitrification	13
II.4.3) La dénitrification	13
II.5) L'ammoniac dans l'industrie.....	13
II.6) Ammoniac ou Ammoniaque	14
II.7) Propriété de l'ammoniac	15
II.7.1) Propriété physique	15
II.7.1.1) L'identification de l'ammoniac	15
II.7.1.2) Donnée thermodynamique	15
II.7.1.3) La solubilité.....	16
II.7.1.4) Densité et Masse volumique.....	16
II.7.2) Propriété chimique.....	17
II.8) La pureté de l'ammoniac	17
II.9) Comportement de l'ammoniac	18
II.9.1) Dans l'eau	18
II.9.2) Dans le sol.....	18
II.9.3) Dans l'air	18
II.10) L'utilisation de l'ammoniac	19
II.11) L'incendie et l'explosion.....	19

II.12) L'ammoniac et le danger	20
II.13) Stockage de l'ammoniac	21
II.14) Une fuite d'ammoniac	21
II.15) Précautions de manipulation	21
II.16) Conclusion.....	23

Chapitre III : La synthèse industrielle de l'ammoniac

III.1) Introduction.....	25
III.2) Historique.....	25
III.3) La cause de la synthèse de l'ammoniac	26
III.4) La description du procédé	27
III.4.1) Les sources de H ₂ et N ₂	27
III.4.1.1) Le nitrogène	27
III.4.1.2) L'hydrogène	28
III.4.2) Le catalyseur	29
III.4.3) Le procédé	29
III.4.4) Les étapes de procédé.....	30
III.4.4.1) La désulfuration	30
III.4.4.2) Le reformage	31
III.4.4.3) La purification de mélange	32
III.4.4.4) La compression et la synthèse.....	33

III.5) Les produits obtenus	37
III.6) Le réacteur.....	38
III.7) Test du gaz ammoniac.....	40
III.8) Les dérivés de l'ammoniac	41
III.8.1) L'hydrazine	41
III.8.2) Monoxyde d'azote.....	41
III.8.3) Acide nitrique	42
III.8.4) Nitrates	42
III.8.5) Nitrite.....	42
III.8.6) Hydroxylamine.....	42
III.8.7) Sel d'ammonium	43
III.8.8) Urée	43
III.9) Conclusion	44

Chapitre IV : Généralité sur simulation par HYSYS

IV.1) Introduction.....	46
IV.2) La simulation	47
IV.3) Objectif de simulation.....	47
IV.4) Modélisation mathématique.....	48
IV.5) Simulation statique et dynamique.....	48
IV.5.1) Simulation statique.....	48

IV.5.2) Simulation dynamique	49
IV.6) Simulateur commerciaux	49
IV.7) Utilisation de la simulation	51
IV.8) Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS.....	51
IV.9) Environnement de simulation	52
IV.10) L'utilisation de HYSYS.....	55
IV.11) Conclusion	58

Chapitre V : Calcule et simulation

V.1) Introduction.....	60
V.2) La simulation de la boucle de synthèse NH ₃	60
V.3) Les étapes de la simulation	60
V.3.1) Les instruments utilisés	60
V.3.1.1) Le réacteur	60
V.3.1.2) L'échangeur de chaleur.....	61
V.3.1.3) Les séparateurs.....	62
V.3.1.4) Mixer et tee	62
V.3.1.5) Le compresseur	63
V.3.2) La simulation.....	64
V.3.2.1) Les données de départ.....	64
V.3.2.2) Le compression	64

V.3.2.3) Le convertisseur d'ammoniac (108/208 R 001/002)	65
V.3.2.4) Les résultats et discussions	67
V.3.2.4) Le cas actuel de 208 R002 de complexe SORFERT	69
V.3.2.5) Le refroidissement	69
V.4) Les résultats finals.....	72
V.5) Conclusion	74
CONCLUSION GENERALE	76
Référence bibliographique	78
Annexe	84

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'ammoniac est un composé chimique de formule NH_3 qui est très important dans la vie, la chimie et exclusivement dans la chimie industrielle ou autrement dit dans l'industrie. D'une part, l'ammoniac a des effets sur les plantes surtout comme un engrais, d'autre part les plantes et les êtres vivants ont besoin de l'azote qu'ils ont utilisé dans les protéines, l'azote se trouve dans l'atmosphère comme un gaz mais il est difficile de le fixer directement, c'est pour cette raison le cycle d'azote a trouvé dans la nature qui permet d'utiliser l'azote comme un nitrate et un nitrite à l'aide d'une bactérie mais le problème que cette opération prend beaucoup de temps.

Le développement scientifique et les besoins croissants de l'être humain au court de temps ont conduit à l'émergence de la chimie de la synthèse. Elle permet de préparer une grande quantité et une variété d'espèces chimiques. Ces derniers ont soit existé dans la nature (pour des raisons généralement écologiques ou économiques), soit ils ont été créés pour la première fois par des chimistes (à cause des propriétés adaptées).

Le procédé Haber est un procédé chimique qu'est basé sur la synthèse de l'ammoniac à partir de l'union directe entre l'azote (N_2) gazeux qui se trouve dans l'air et l'Hydrogène (H_2) gazeux ou autrement dit l'hydrogénation de l'azote. Cette synthèse chimique est réalisée en **1913** et développée par Carl Bosch ; la synthèse de l'ammoniac nécessite des conditions de travail spéciales tels que la température et la pression, ainsi elle demande un catalyseur qu'est l'oxyde de fer pour accélérer la réaction. Le procédé **Haber-Bosch** a une grande importance économique.

La production annuelle de l'ammoniac est très considérable mais au cours du temps la production de l'unité de l'ammoniac diminuera à cause de plusieurs problèmes comme l'encrassement, l'objectif visé dans ce mémoire est l'étude de la performance de la boucle de production de l'ammoniac à l'aide d'un simulateur, on estime les paramètres opératoires tels que : la température de sortie de mélange, la pression, le flux molaire, ..., le simulateur utilisé dans cette étude est le **HYSYS**.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres :

Le premier chapitre est intitulé par « présentation du complexe SORFERT, il donne une vue générale sur le complexe pétrochimique SORFERT.

Dans le deuxième chapitre il faut d'abord avoir une vue générale sur l'ammoniac ou autrement dit un concept général notamment : la définition, l'historique, l'identification de l'ammoniac, les propriétés, l'ammoniac et le danger ou bien la sécurité et d'autre sous titres.

Le troisième chapitre présente la synthèse industrielle de l'ammoniac ou plus précise le procédé de fabrication de l'ammoniac dans l'industrie ; on trouve dans ce chapitre l'historique de la synthèse chimique de l'ammoniac, la cause de synthétiser l'ammoniac, la description du procédé, les produits obtenus et les dérivés de l'ammoniac...

Le quatrième chapitre est consacré au simulateur HYSYS, on a prend une vue générale sur la simulation, la modélisation numérique et les simulateurs commerciaux. On a prend aussi un concept sur le logiciel HYSYS, ses caractéristiques et son principe de fonctionnement.

Le dernier chapitre, on a fait des simulations à l'aide de HYSYS comme il a été mentionné précédemment, de plus on a fait des calculs.

Enfin, on a finalisé le travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I : PRESENTATION DU COMPLEXE
SORFERT

I.1) Introduction

SORFERT est un complexe pétrochimique, cette abréviation désigne : **S** : SONATRACH, **OR** : ORASCOM, **FERT** : FERTILISANT. L'objectif principal de ce complexe est la production de l'ammoniac et l'urée. Il est situé à la zone industrielle d'Arzew à l'Ouest de Bethioua, à 6 km d'Arzew et à 40 km de l'Est de la ville d'Oran [1]

Ce complexe, qui s'étale sur une superficie de 37 hectares, a été créé le 10 juin 2007, et a démarré officiellement le mois de décembre 2011[1]. Il est un partenariat de grande entreprise « SONATRACH ET ORASCOM ». Généralement la charge de ce complexe est le gaz naturel qui est provient de RTO ; les trois unités qui rassemble le complexe de SORFERT sont : deux unités pour la production de l'ammoniac et une seule unité de production de l'ammoniac.



Figure I. 01 : Situation géographique du complexe « SORFERT

I.2) La charge

Généralement les produits nécessaires pour la marche de ce complexe afin de produire l'ammoniac et l'urée sont le gaz naturel GN, (l'oxygène et l'azote qui viennent de l'atmosphère, le CO₂ et la vapeur d'eau.

Tableau I. 01 : Composition du GN utilisé comme charge d'entrée

Composition du GN	Unité	Quantité
Eau	% mole	0
Hélium	% mole	0,18
Azote	% mole	5,57
Dioxyde de carbone	% mole	0,22
Méthane	% mole	83,38
Ethane	% mole	7,68
Propane	% mole	1,99
i-butane	% mole	0,30
n-butane	% mole	0,45
i-pentane	% mole	0,09
n-pentane	% mole	0,10
n-hexane	% mole	0,04
Mercure	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	50
Soufre	ppm	10

I.3) Principale zone de complexe

I.3.1) Zone d'utilité

Les utilités sont des services de support au procédé. Ce sont des installations indispensables pour supporter l'outil de production et manipuler les produits finis du complexe[1].

Les sections de cette zone sont :

- Section de production de vapeur (083) ;
- Section de production d'air service et d'instrumentation (084) ;
- Section de production d'électricité (085) ;
- Section de production et stockage d'azote (086) ;
- Section de refroidissement à l'eau de mer (087) ;

- Section de refroidissement en boucle fermée (088) ;
- . Section de production d'eaux dessalées (089) ;
- Section de production d'eaux déminées (090) ;
- Réseau d'eau anti-incendie (091) ;
- Section de prise d'eau de mer (097) ;
- Réseaux des douches de sécurité (056) ;



Figure I. 02 : Localisation des systèmes sur site

I.3.2) Zone process

La zone de production se compose de trois unités :

- Deux unités de production d'ammoniac de capacité de 2200 Tonnes/jour chacune.
- Une unité de production de 3450 Tonnes/jour d'urée en granulés[1].

A) Unité de production de l'ammoniac

Les étapes suivantes résument la production de l'ammoniac dans le SORFERT en utilisant la méthode d'UHDE.

- Extraction de l'hélium (He) et du mercure (Hg) du GN.
- Désulfurisation et compression du GN.
- Compression d'air du procédé.
- Reformage à la vapeur et craquage du GN transformé en CO, CO₂, H₂
- Conversion du CO.
- Extraction du CO₂.
- Méthanation pour transformer le CO et le CO₂ en CH₄.
- Compression du gaz de synthèse.
- Synthèse de l'ammoniac (NH₃).
- Réfrigération de l'ammoniac.

B) Unité de production de l'urée

La production de l'urée dans le complexe SORFERT s'effectue en plusieurs étapes qui sont :

- Compression du CO₂.
- Pompage de l'ammoniac
- Synthèse de l'urée.
- Recirculation (l'ammoniac et le dioxyde de carbone non transformés sont récupérés).
- Evaporation du H₂O produit par la réaction de formation de l'urée.

Après ces étapes, ils ont fait la transformation de l'urée en grains à l'aide d'un grainuleur.

- Section de traitement des condensats.

I.3.3) Zone de stockage

La zone de stockage se compose en deux unités qui sont :

- Zone de stockage sur site ;
- zone de stockage au port ;

I.4) Laboratoire du complexe SORFERT

Pour n'importe quel complexe industriel, le laboratoire représente le fruit de l'efficacité du fait qu'il veille au suivi et au monitoring des produits traités durant le processus.

Généralement, le laboratoire assure le bon déroulement des unités de traitement, et contrôle en amont la qualité de la matière première. Son personnel effectue régulièrement des analyses physico-chimiques des produits finis pour être commercialisés à l'intérieur du pays où destinés directement à l'exportation.

I.5) Conclusion

Le complexe pétrochimique SORFERT est un complexe qui produit l'ammoniac (2200 (2) T/j et l'urée 3450 t/j .Ce complexe est en compétition avec les grands complexes de production de l'ammoniac. Ce complexe est utilise la méthode allemand UHDE pour la production de l'ammoniac et l'urée.

CHAPITRE II : GENERALITE SUR L'AMMONIAC

II.1) Introduction

La chimie de synthèse est l'une des branches les plus importantes de la chimie qui consiste essentiellement à analyser les composés chimiques ainsi à faire la synthèse. Autrefois, elle a contribué au développement de la vie humaine. Parmi les produits chimiques de synthèse on trouve : l'acide sulfurique, l'éthylène et l'ammoniac...et ce dernier est ce qui nous intéresse dans notre travail.

L'ammoniac est un produit chimique industriel formé à partir de l'union de l'azote avec l'hydrogène. D'une part le nitrogène «**N**» est un élément chimique, souvent appelé «**l'azote**» qui est le constituant majeur de l'air ou l'atmosphère terrestre avec un taux de **78.084%** [2], d'autre part l'hydrogène est un élément chimique très connu et très utilisé dans notre planète. Il se combine avec l'oxygène afin de produire l'eau. Elle couvre presque de **70 %** [3] de la surface de la terre, autrement dit l'eau est un élément très intéressant. L'hydrogène se combine aussi avec le carbone pour produire les hydrocarbures qui sont l'une des sources d'énergie les plus importantes.

En conclut que c'est deux éléments «**l'hydrogène et le nitrogène**» sont très nécessaires dans le domaine chimique et les réactions de l'azote et l'hydrogène «**naturelles ou artificielles**» sont très nécessaires pour notre vie.

II.2)L'ammoniac

L'ammoniac (**NH₃**) est un gaz incolore, alcalin dans des conditions de températures et de pression normales; il présente une odeur piquante caractéristique [3,4]. Il est la molécule la plus connue de la famille de nitrure d'hydrogène [5,6].

La formule chimique de l'ammoniac est « **NH₃** » c'est-à-dire une combinaison entre un atome d'azote et **03** atomes d'hydrogène, l'atome d'ammoniac présente une géométrie pyramidale «**comme présente Figure I.01**». L'angle formé par la liaison **N-H** est de **107,08** [8]. L'ammoniac est un composé amphotère et il est dissous dans l'eau formant **l'ammoniaque**. Généralement dans une solution aqueuse, l'ammoniac forme un couple acido-basique (**NH₄⁺ / NH₃**).

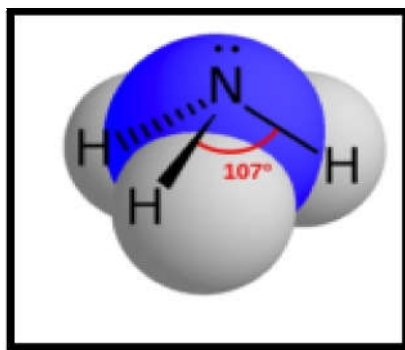


Figure II. 01 : La molécule d'ammoniac[9].

II.3) Historique

Comme toute chose en ce monde, il doit y avoir une histoire pour le début de son existence ainsi l'ammoniac ne serait pas exclu de cette règle ; il a aussi sa propre histoire.

Le mot ammoniac vient du grec qui se lit «**ammoniakon**». Ce mot désignait les suies récupérées après la carbonisation de fientes de chameaux récupérées près des temples dédiés au dieu Amon en Égypte. Cependant, la substance recueillie était en réalité un sel de chlorure d'ammoniaque, de formule brute ClNH_4 , et non l'ammoniac, NH_3 , tel que nous le connaissons. À l'époque, il était observé que la combustion dégageait des vapeurs nauséabondes dont la nature fut interprétée bien plus tard, en 1774, par Joseph Priestley (1733-1804). C'est en étudiant la combustion de sel d'ammoniaque qu'il identifie ce gaz sous le nom d'air alcalin dans son premier volume des « Experiments and observations on different kinds of air » [10]. Par la suite ce gaz sera renommé «**ammoniac**» par Torbern Olof Bergman (1735-1784). Mais c'est Claude Louis Berthollet (1784-1822), en 1785, qui en fit l'analyse et indiqua sa composition centésimale correspondant à la formule NH_3 [11].

II.4) L'ammoniac à l'état naturel

L'ammoniac est issu à l'état naturel, de la dégradation biologique des matières azotées (**par exemple les acides aminés**) présente dans les déchets organiques ou dans le sol [3,12]. L'ammoniac joue un rôle essentiel dans «**le cycle de l'azote**» de la nature [13]. Pour situer l'ammoniac à l'état naturel, il faut se positionner du point de vue de son principal constituant l'azote [14]. Globalement, la transformation de l'azote se fait par **03** étapes essentielles «**de base**» qui sont les suivantes: **la fixation de l'azote, la nitrification**

et la **dénitrification** (Figure II.02). Les bactéries qui participent dans ce cycle sont très nécessaires, il faut les protéger afin de préserver la vie.

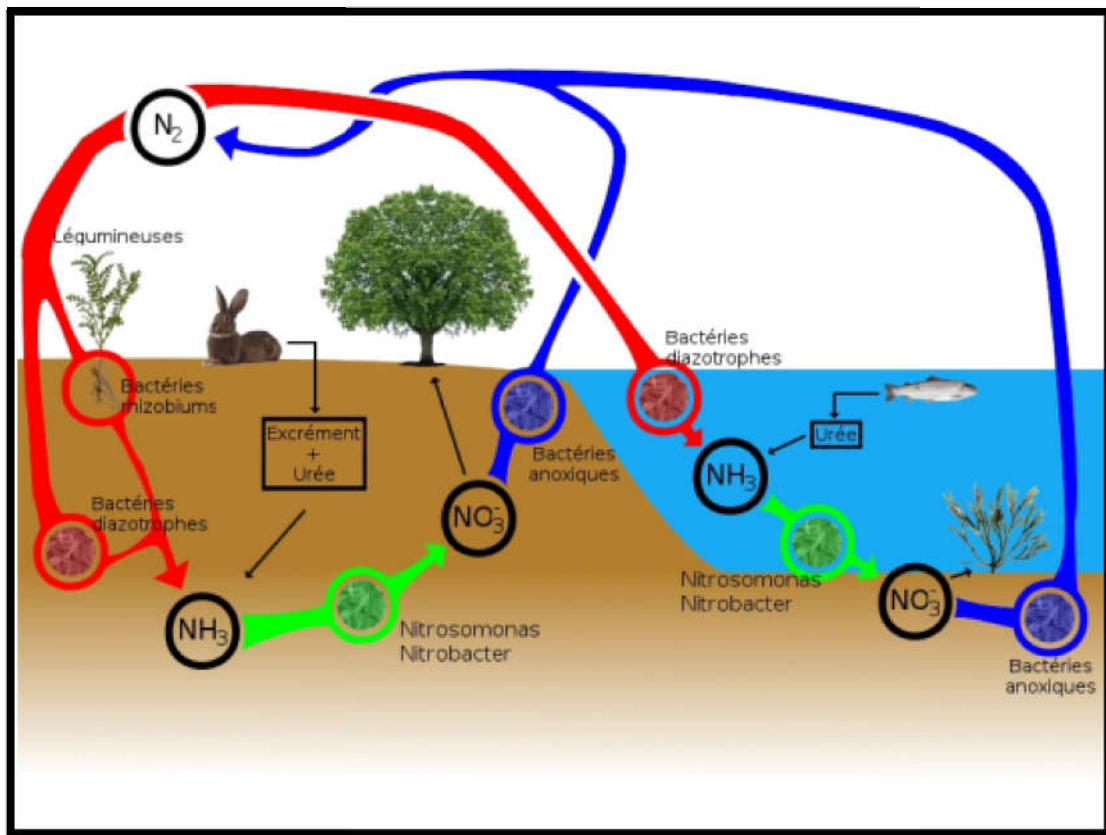
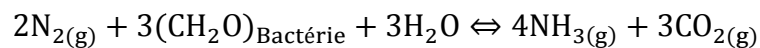


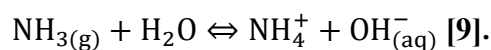
Figure II. 02 : Cycle naturel de l'azote [9].

II.4.1) La fixation de l'azote

La fixation de l'azote où dizotrophie est une étape qui consiste à produire des substances protéiques à l'aide d'un organisme à partir du **diazote** qui se trouve libre dans l'atmosphère. Cette réaction ci-dessous résume cette étape :

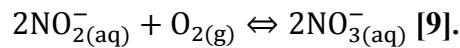
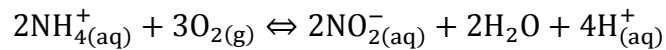


Et puis :



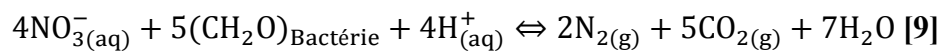
II.4.2) La nitrification

C'est un processus biologique qui se passe en deux étapes: la nitrification «**dans cette étape l'ammoniac est oxydé en nitrite**» et la nitrification «**dans cette étape le nitrite est oxydé en nitrate**». Généralement la nitrification est la transformation des produits de la fixation en NO_x . Ces réactions ci-dessous résument cette étape:



II.4.3) La dénitrification

La dénitrification est un processus biologique, ce phénomène est basé sur la désoxygénation des ions de nitrates c'est-à-dire l'azote retourne dans l'atmosphère comme une molécule N_2 . Cette équation résume la dernière étape :



II.5) L'ammoniac dans l'industrie

Le procédé le plus courant est le procédé d'Haber-Bosch qui correspond essentiellement à la combinaison directe de l'azote et l'hydrogène. Il est réalisé dans des conditions spéciales en présence de catalyseurs à base de fer. Ce procédé est la base de deux procédés industriels qui sont: **Solvay** et **Oswald** comme présents **la Figure II.03**:

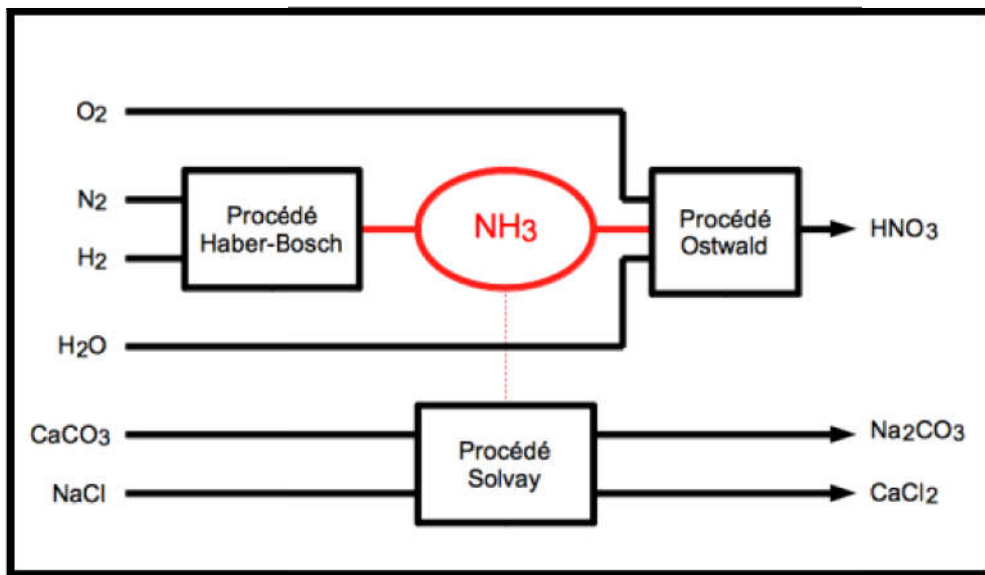


Figure II. 03 : Situation de l'ammoniac dans la production industrielle [9].

Ainsi on peut obtenir l'ammoniac dans laboratoire à partir de la décomposition thermique de chlorure d'ammonium ; entre l'ammonium ou les ions hydroxyde.

II.6) Ammoniac ou Ammoniaque

L'ammoniac dans les conditions normales est un gaz inerte de formule brute NH_3 tandis que l'ammoniaque est la solution aqueuse c'est-à-dire quand l'ammoniac, ce gaz dissout dans l'eau forme une solution aqueuse NH_4OH «l'hydroxyde d'ammonium». Cette dernière est souvent appelé l'ammoniaque.

II.7) Propriété de l'ammoniac

II.7.1) Propriété physique

II.7.1.1) L'identification de l'ammoniac

Tableau II. 01 : L'identification de l'ammoniac [15].

Nom	Ammoniac
Numéro CAS	7664-41-7
Numéro CEE	007-001-00-5
Code de danger RTMD	268
Numéro ONU	1005
Formule chimique	NH ₃
Masse molaire	17,03 g
Nom commercial	Ammoniac 3,8, Ammoniac 5,0, Ammoniac 6,0, Ammoniac traitement thermique, Ammoniac réfrigérants, Ammoniac chimie

II.7.1.2) Donnée thermodynamique

Toutes substances chimiques ont des données thermodynamiques principales telles que l'ammoniac, les données sont les suivantes ;

- Point de fusion : **-77,7°C.**
- Point d'ébullition : **-33,4°C à 1,013 bar abs.**
- Température critique : **405,55°C.**
- Pression critique : **114,80 bars.**
- Chaleur de fusion à **1,013 bar** : **332,3 kJ.kg⁻¹.**
- Chaleur de vaporisation à **-15°C** : **1 210 kJ.kg⁻¹ (289,5 kcal.kg⁻¹).**
- Chaleur de vaporisation à **-33,4°C** : **1 370 kJ.kg⁻¹ (328 kcal.kg⁻¹).**
- Viscosité dynamique du liquide à **- 33,5°C** : **10,225 mPa.s [16].**

II.7.1.3) La solubilité

La solubilité de l'ammoniac dans l'eau est très importante et cette grandeur très essentielle pour l'ammoniac.

Tableau II. 02 : La solubilité de l'ammoniac en fonction de la température [16].

Température (°C)	Solubilité (g/L)
0	895
20	529
40	316
60	168

II.7.1.4) Densité et Masse volumique

Généralement, la densité est un rapport entre la masse volumique d'un corps comme l'ammoniac et un autre corps pris comme référence. Tandis que la masse volumique est une grandeur physique très utilisable c'est la masse d'un matériau par unité de volume.

- ✓ Gaz : **0,772 kg.m⁻³ à 0 °C**
 : **0,610 kg.m⁻³ à 20 °C**
 soit une densité de **0,597** par rapport à l'air.
- ✓ Liquide..... : variable en fonction de la température tel que reporté dans **le Tableau**

II.03

Tableau II. 03 : La masse volumique de l'ammoniac en fonction de la température [16].

Température °C	-40	-33,4	-20	-10	0	10	50	100	132,4
Masse volumique de l'ammoniac liquide (Kg.m ⁻³)	690	679	659	647	634	621	558	452	235

II.7.2) Propriété chimique

Habituellement l'ammoniac est une molécule stable dans les conditions ordinaires et très soluble dans l'eau. «Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers **450 - 550 °C**. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence des **300 °C** et est presque complète vers **500 - 600 °C**. L'ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau» [17].

Ainsi l'ammoniac et ses solutions se combinent avec les halogènes tels que le fluor et le chlore. L'aldéhyde acétique, l'acide hypochloreux, l'hexacyanoferrate de potassium sont des composés chimiques qui peuvent faire des explosions s'ils unirent avec l'ammoniac ; ce dernier attaque quelques métaux en présence de l'humidité comme le cuivre ou le zinc.

II.8) La pureté de l'ammoniac

Généralement, il y a deux qualités de l'ammoniac qu'ils sont comme suit: l'ammoniac «**commercial**» de pureté **99,5%** et l'ammoniac «**réfrigérant**» de pureté **99,97%**. «**Le Tableau II.04**»

Tableau II. 04 : La pureté de l'ammoniac [18].

composition	NH ₃ Commercial ou fertilisant	NH ₃ réfrigérant	NH ₃ métallurgie
NH ₃ % p/p (1)	99,5	99,97	99,99
Eau ppm max p/p (1)	5000	150	33
Huile ppm max p/p (1)	5	3	2
Gaz non condensables, max ml/g	Non spécifié	0,2	10

Dans le **Tableau II.05** on trouve aussi la pureté de la solution aqueuse de l'ammoniac.

Tableau II. 05 : La pureté de la solution aqueux de l'ammoniac [18].

Qualité suivant la pharmacopée des USA	Ammoniac en % p/p
Ammoniac aqueux concentré	28 - 30
Solution d'ammoniac pour test	9,5 - 10,5
Solution normale d'ammoniac (1N)	1,7
Solution sans impureté	28
Solution d'ammoniac technique °Bé (1)	29,4
26	10,3
16	14
18	17,75
20	

II.9) Comportement de l'ammoniac

L'ammoniac est toujours présent en deux états stables qui sont à les suivre : soit en forme non ionisée (NH_3) ou en forme ionisée (NH_4^+).

II.9.1) Dans l'eau

Habituellement la volatiliser de l'ammoniac vers l'atmosphère est le comportement majeure de l'ammoniac dans l'eau, l'adsorption de l'ammoniac dans l'eau peut s'arrive mais pour des conditions spéciales.

II.9.2) Dans le sol

Comme on a dit précédemment, la volatiliser de l'ammoniac diminue le temps de résidence dans le sol; généralement l'ammoniac se présente dans le sol sous les deux formes «ionisée et non ionisée», ce dernier est faiblement adsorbé par les petites particules du sol au contraire l'ammoniac ionisé est facilement lié avec les particules de sol.

II.9.3) Dans l'air

À partir le cycle de l'azote qui est le constituant majoré de l'air et la dégradation naturelle de l'azote à l'aide des microorganismes, l'ammoniac est formé. L'ammoniac peut former des aérosols d'ammonium avec les gaz des acides comme (H_2SO_4), le temps de séjour

dans l'atmosphère de l'ammoniac gazeux au-dessus des sols varie de **2,8 heures** à **4 jours** et est inférieur au temps de séjour des aérosols d'ammonium (**7 à 19 jours**). Ces brièvetés de temps de séjour s'expliquent par la rapidité de la conversion du NH_3 en particules d'ammonium et par la grande vitesse de dépôt sec de l'ammoniac [19].

II.10) L'utilisation de l'ammoniac

L'ammoniac est un produit chimique très utilisé dans le domaine chimique. Soit l'ammoniac où ses solutions aqueuses sont largement utilisées spécialement dans le domaine des engrais aussi il est utilisé pour fabriquer le composé d'ammonium; «Il est utilisé dans la fabrication des produits chimiques tels les engrais, les explosifs, l'acide nitrique et les plastiques, et dans les installations frigorifiques et les raffineries de pétrole» [19,20]. Ainsi ils ont principalement utilisé dans:

- ✓ L'industrie du froid est spécialement utilisée comme réfrigérant ;
- ✓ La fabrication des composées électroniques ;
- ✓ Le domaine de pétrole notamment les carburants ;
- ✓ Traitement des métaux et la synthèse organique ;
- ✓ L'industrie des fibres et textiles ;
- ✓ Industrie du papier ;
- ✓ La fabrication des pesticides et les détergents ;

II.11) L'incendie et l'explosion

L'ammoniac est un gaz relativement peu inflammable (son énergie minimale d'inflammation d'environ **14 MJ** est relativement élevée pour un gaz). Il peut cependant former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de **15 à 33 %** en volume. Il est beaucoup plus inflammable dans l'oxygène et réagit d'autant plus violemment (son domaine d'inflammabilité s'entend alors jusqu'à des concentrations voisines de **80 %**). Le contact de l'ammoniac avec certains produits tels que le mercure, les halogènes et certains produits halogénés, les métaux alcalino-terreux (notamment **le calcium** et **le baryum**), l'oxyde d'argent... peut conduire à des réactions violentes pouvant aller jusqu'à l'incendie ou l'explosion .En cas de fuite enflammée d'ammoniac, n'agir que s'il est possible de couper l'alimentation en gaz. Les agents d'extinction préconisés sont les poudres et le dioxyde de

carbone. L'eau pulvérisée peut aussi être utilisée pour refroidir les équipements et pour abattre le gaz au sol [22].

II.12) L'ammoniac et le danger

L'ammoniac est un produit dangereux à une odeur âcre étouffante, il est mortel à un taux très élevé et les étiquettes suivantes représentent le danger de l'ammoniac. « **Figure II.04** »

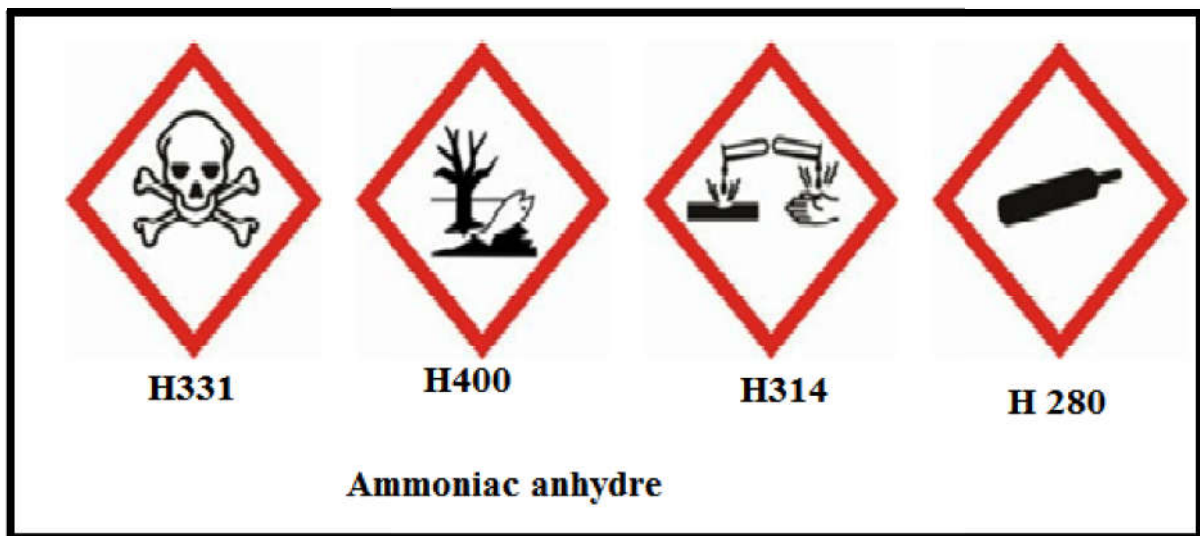


Figure II. 04 : Les étiquettes de danger [15].

On a :

- **H314** - Provoque des brûlures de la peau et des les ions oculaires graves.
- **H331** - Toxique par inhalation.
- **H400** - Très toxique pour les organismes aquatiques.
- **H280**- Contient un gaz sous pression; peut exploser sous l'effet de la chaleur.

Au contact avec l'humidité, l'ammoniac est rapidement transformé en ammoniacque responsable de l'attaque caustique de la peau et des muqueuses. La pénétration du gaz dans l'arbre respiratoire a été étudiée chez l'animal et chez l'homme [23].

II.13) Stockage de l'ammoniac

Le stockage de l'ammoniac et ses solutions sont très importants pour cela il faut :

- ✓ Stocker notre produit dans des places ou locaux froides avec une aération mécanique permanente ;
- ✓ Eviter le maximum la chaleur et surtout les surfaces chaudes ;
- ✓ Stocker le produit en position vertical pour éviter le risque de chute ;
- ✓ Nommer les récipients en respectant la réglementation et les fermer prudent ;
- ✓ Mettre à disposition les extincteurs ;
- ✓ Eviter le stockage de l'ammoniac avec les produits chimiques dangereux en même zone de stockage ;

L'acier ordinaire est généralement utilisé pour le stockage de l'ammoniac qui s'effectuera dans des locaux spéciaux, largement ventilés par des ouvertures placées en hauteur ou par des cheminées élevées[24].

II.14) Une fuite d'ammoniac

L'ammoniac est très dangereux en cas de fuite, c'est pour cette raison il faut prendre quelques procédures :

- 1) Essayez d'agir rapidement pour éviter une catastrophe.
- 2) Evacuez les blessés selon le plan d'urgence de l'entreprise.
- 3) Eviter la zone contaminée.
- 4) Protégez-vous en utilisant les moyennes suivantes :
 - un appareil respiratoire
 - la protection
 - les vêtements imperméables

II.15) Précautions de manipulation

Le personnel appelé à manipuler de l'ammoniac gazeux ou en solution devra être instruit des risques auxquels il est exposé. On mettra à sa disposition des gants, bottes, tabliers, imperméables ainsi que des vêtements en coton. Pour la manipulation et l'utilisation des bouteilles d'ammoniac comprimé, se conformer aux indications données par le fournisseur. Ne pas chauffer ces bouteilles, ni les soumettre à des chocs[24].

II.16) Conclusion

L'ammoniac est un produit chimique très nécessaire notamment dans l'agriculture «**les engrais**» sans oublier l'importance de l'ammoniac dans l'industrie.

L'ammoniac se trouve à l'état naturel à partir de la décomposition et la transformation de matière organique dans le «**cycle azote**» à l'aide d'une bactérie mais c'est une procédure très difficile et prend beaucoup de temps pour la réaliser.

Le chimiste Allemand Haber Fritz a réussi à synthétiser le gaz d'ammoniac à partir de l'application des principes de l'équilibre entre l'hydrogène et l'azote.

Malgré les avantages de ce gaz pour la vie et la nature mais il y a aussi des inconvénients, car il est dangereux pour la santé d'humaine.

CHAPITRE III :
LA SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DE L'AMMONIAC

III.1) Introduction

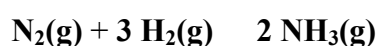
La synthèse de l'ammoniac a été l'une des découvertes les plus importantes du 20^{ème} siècle ; le développement de la synthèse d'ammoniac à partir de ses éléments est donc un point de repère dans l'histoire de la chimie industrielle [25] car l'ammoniac est un élément très important comme déjà dit précédemment.

Généralement, l'ammoniac synthétisé est l'union directe entre l'hydrogène et le nitrogène à l'aide d'un catalyseur de fer sous des conditions spéciales de la température et de la pression comme il a fait **Haber-Bosch** en 1913[26].

Pour fabriquer l'ammoniac à partir de ses éléments « le diazote et le dihydrogène » ; habituellement les chimistes utilisent le procédé d'Haber-Bosch comme un procédé de base mais il y a toujours la progression dans la science.

III.2) Historique

Des milliards d'êtres humains vivent aujourd'hui grâce à une découverte centenaire : en **1909**, le chimiste allemand Fritz Haber, de l'Université de Karlsruhe, réussit à transformer l'azote gazeux en ammoniac, le composé actif des engrais [27]. La première synthèse efficace de l'ammoniac a été initiée par le chimiste allemand **Fritz Haber**, via une réaction entre le dihydrogène et le diazote, d'équation :



(réaction exothermique, $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ/mol}$ à 25°C [28]) ; donc il a le prix Nobel de chimie en **1918**. La synthèse de l'ammoniac a amélioré par **Carl Bosch** en **1913**. La première usine a commencer sa production à Oppau en septembre **1913** et avait une capacité journalière de 30 t d'ammoniac [25] . Actuellement, l'ammoniac est la deuxième plus grande substance chimique de synthèse.



Figure III. 01 : Appareil de laboratoire utilisé par Fritz Haber pour synthétiser de l'ammoniac en 1909[27].

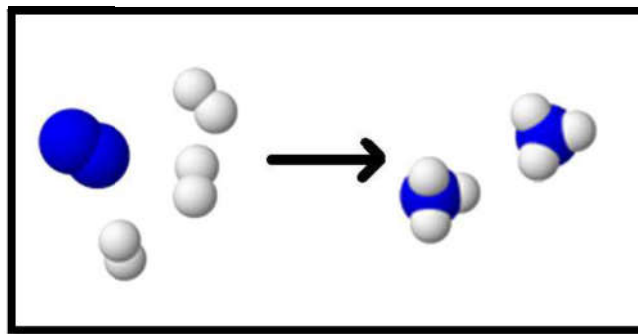


Figure III. 02 : La synthèse de l'ammoniac.

III.3) La cause de la synthèse de l'ammoniac

La synthèse industrielle d'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène a revêtu une importance plus fondamentale pour le monde moderne que l'invention de l'avion, de l'énergie nucléaire, des vols spatiaux ou de la télévision. L'augmentation de la population mondiale de **1,6 milliard d'habitants en 1900 à 6 milliards aujourd'hui** n'aurait pas été possible sans la synthèse d'ammoniac [29].

D'une part, Il est connu que les plantes utilisent plusieurs substances pour leur croissance, donc la plus importante est l'azote qui est présent dans l'atmosphère, mais les plantes ne peuvent pas utiliser l'azote parce que les liaisons entre le di nitrogène sont très difficiles pour les casser. Elles habituellement absorbent facilement de l'azote provenant de bactéries qui convertissent l'azote en nitrite (NO_2) et nitrate (NO_3), mais ce processus pris beaucoup de temps.

D'autre part, au cours de la Première Guerre mondiale (**1914-1918**), qui est résulté de nombreuses victimes. Elle provoque l'augmentation de la famine dans le monde, Haber a réussi à synthétiser l'ammoniac mais selon certains historiens, la découverte d'**Haber** ne visait pas à fabriquer des engrais, mais à fabriquer une nouvelle arme à base d'ammoniac, avec l'existence de l'ammoniac et sa conversion en engrais, il est facile de faire face à la croissance démographique (entre **7,6** et **7,7 milliards** de personnes en janvier **2019** [30]).

III.4) La description du procédé

Le procédé d'Haber est très important pour cela il faut avoir un aperçu sur les étapes de cette synthèse.

III.4.1) Les sources de H_2 et N_2

Pour fabriquer l'ammoniac il faut connaître les sources de ces éléments (le nitrogène et l'hydrogène).

III.4.1.1) Le nitrogène

L'air ou l'atmosphère est la plus grande source du nitrogène ; il provient de l'air par **02** méthodes essentielles soit par la distillation soit par un autre procédé qui consiste à éliminer l'oxygène à l'aide d'un hydrocarbure et le but principal c'est l'élimination des matières de combustion comme **NaOH**.

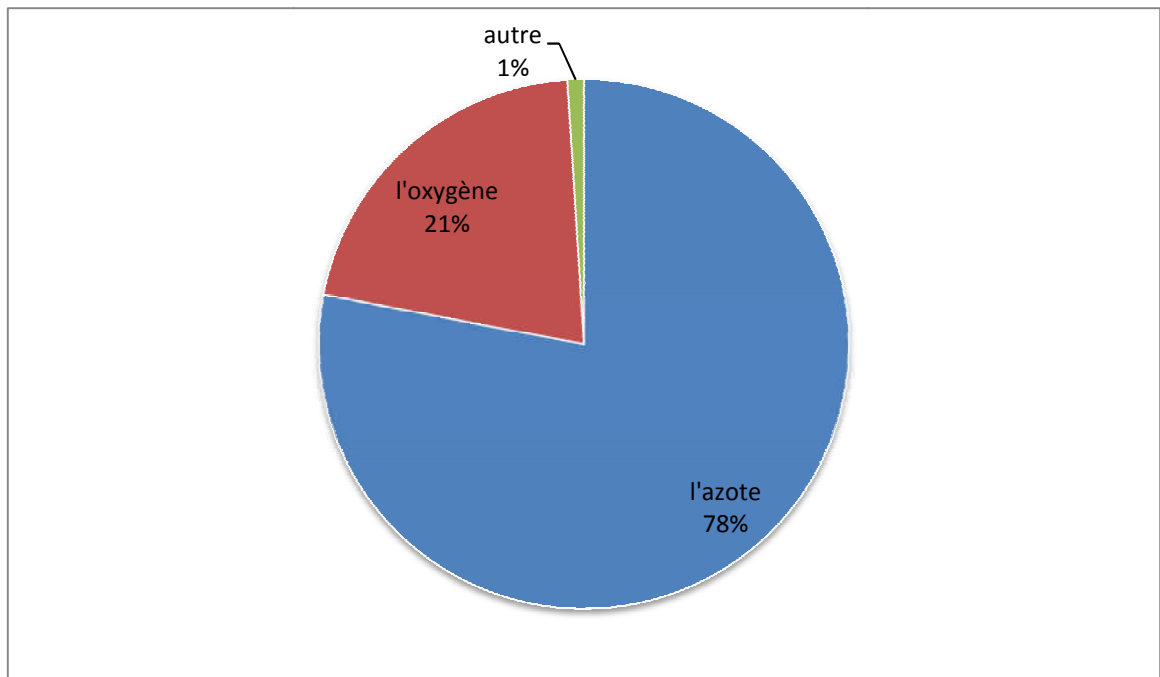


Figure III. 03 : Les compositions de l'air.

III.4.1.2) L'hydrogène

Il ya plusieurs sources d'hydrogène comme présente **Figure III.04** :

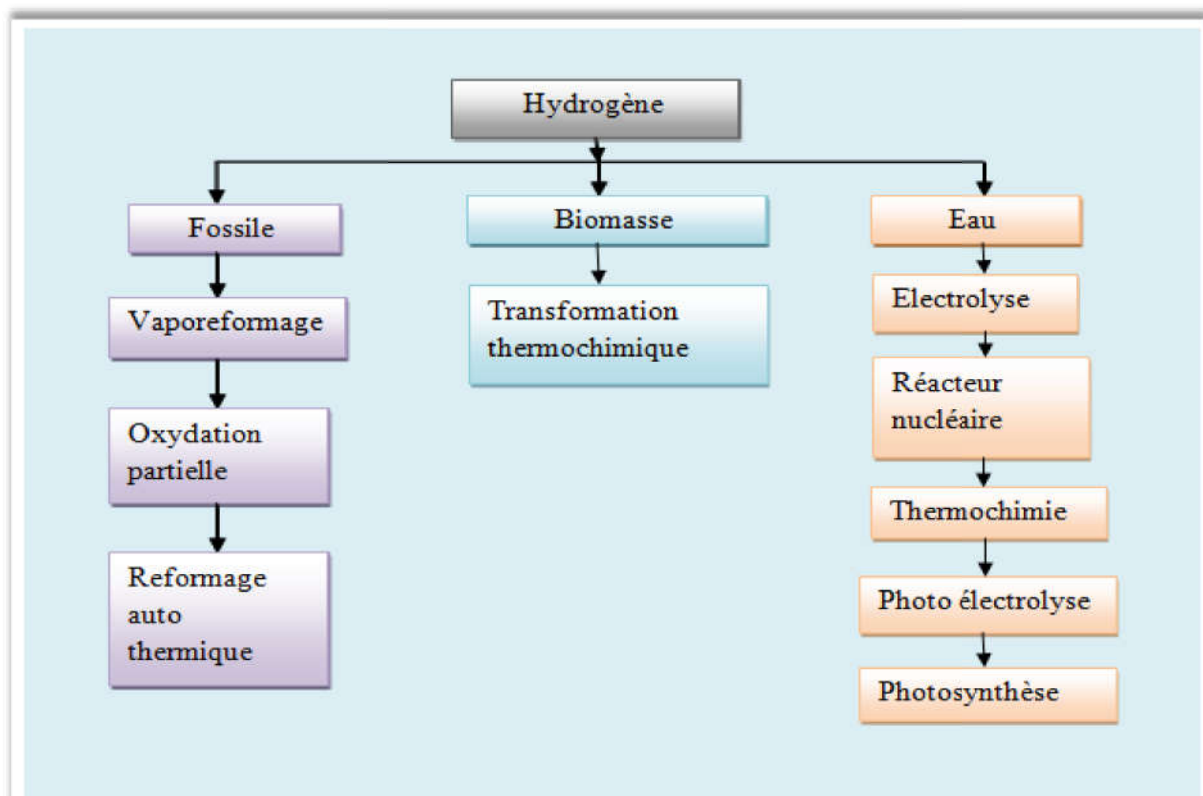


Figure III. 04 : Les sources de production de l'hydrogène.

III.4.2) Le catalyseur

La réaction de la synthèse de l'ammoniac est exothermique c'est-à-dire elle s'accompagne d'une diminution de nombre de moles ; donc elle nécessite de travailler à une basse température et une pression élevée et pour préserver le palier de la vitesse de la réaction, il faut utiliser un catalyseur. Dans la première réaction d'**Haber**, il est utilisé l'osmium et le ruthénium comme un catalyseur, après **Carl Bosch** est utilisé le fer comme un catalyseur parce qu'il est économique ; plus favorable ; plus stable et plus actif dans la température **400** et **450°C**.

III.4.3) Le procédé

La synthèse de l'ammoniac nécessite la présence de deux éléments importants et essentiels (l'hydrogène et le nitrogène). D'abord il y a plusieurs processus à faire selon notre mélange principal :

- a) Synthèse d'ammoniac gazeux à partir d'hydrocarbures
- b) Synthèse d'ammoniac gazeux à partir d'huiles lourdes
- c) Synthèse d'ammoniac à partir de combustibles solides

La production d'ammoniac consiste à respecter les étapes suivantes comme représentent les figures (**Figure III.05** et **Figure III.06**) :

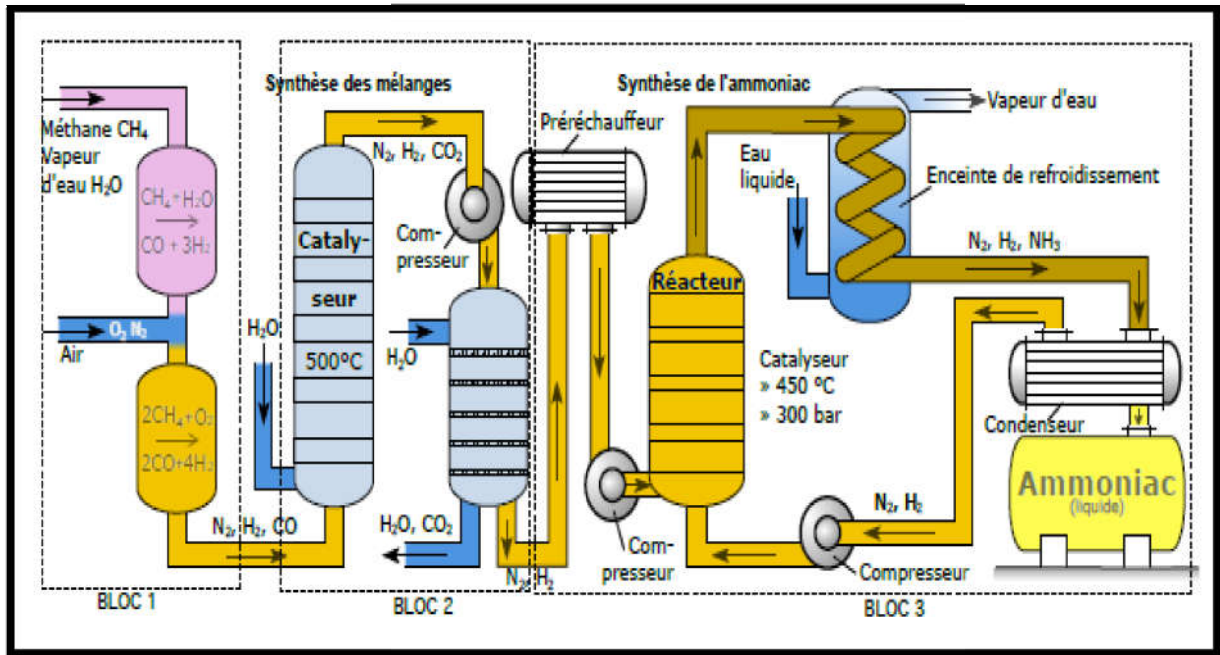


Figure III. 05 : Schéma simplifié du procédé Haber-Bosch pour la synthèse industrielle d'ammoniac [28].

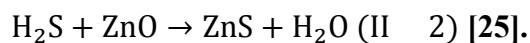
III.4.4) Les étapes de procédé

a) Synthèse d'ammoniac gazeux à partir d'hydrocarbures légers :

Les figures (**Figure III.05** et **Figure III.06**) représentent ce genre de mélange (Hydrocarbures légers) ; on prend le méthane comme un exemple

III.4.4.1) La désulfuration

La charge utilisée pour obtenir l'hydrogène pur doit être exemptes d'impuretés pouvant désactiver le catalyseur comme le soufre. Ce dernier est totalement éliminé dans le prétraitement incorporé à l'unité de vaporeformage. La teneur maximale admissible en soufre est de **0,1 ppm** en volume [31]. On élimine le soufre ou autrement dit la désulfuration comme représentent les réactions suivantes :



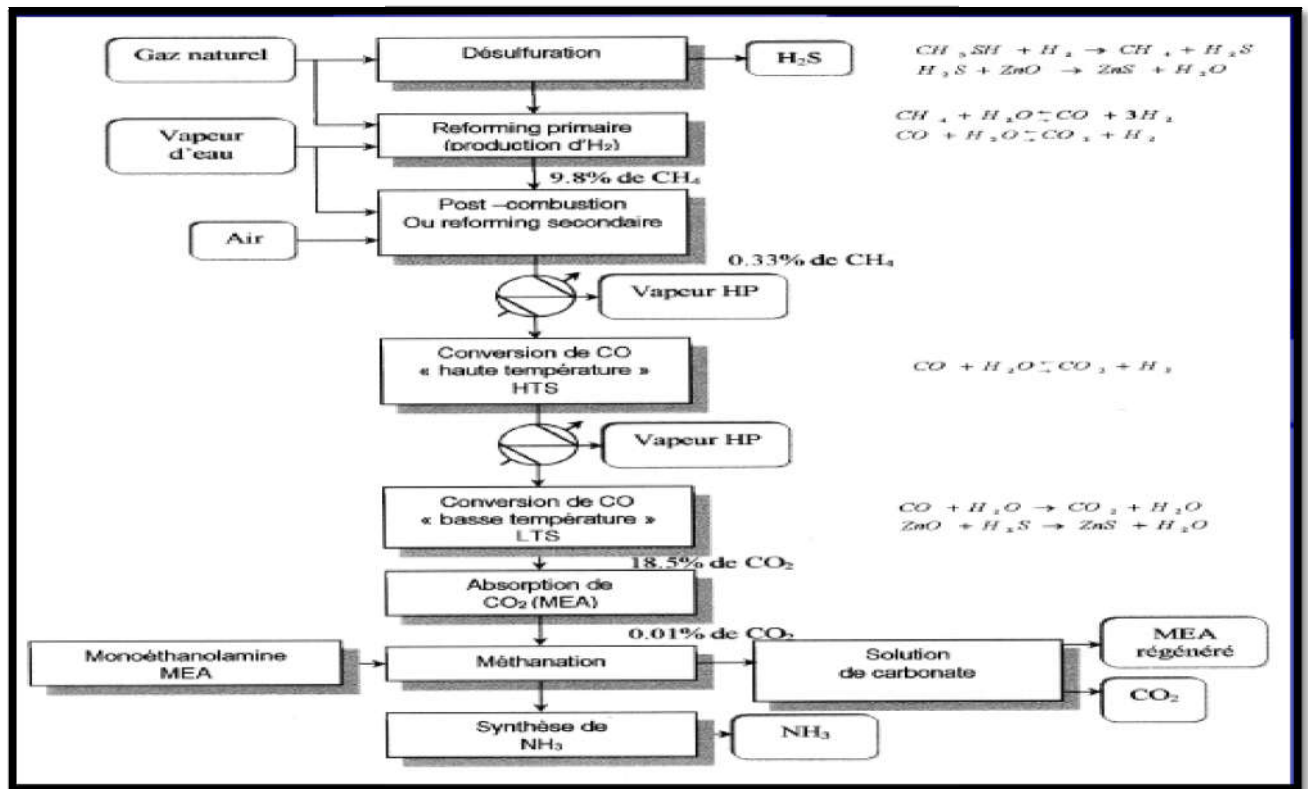
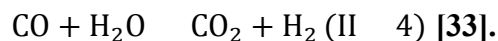


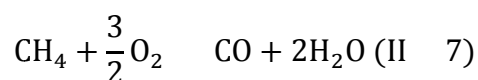
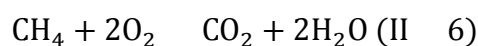
Figure III. 06 : Schéma de principe de production de l'ammoniac.

III.4.4.2) Le reformage

Cette étape est constituée par deux parties très nécessaires sont à la suite : le reformage primaire et le reformage secondaire (bloc 1 dans Figure III.05) ; Entre les deux, se trouvent des échangeurs de récupération de chaleur qui permettent de préchauffer certains flux du procédé [32] . Le reformage primaire résulte dans l'équation suivante :



Les équations suivantes représentent le reformage secondaire :



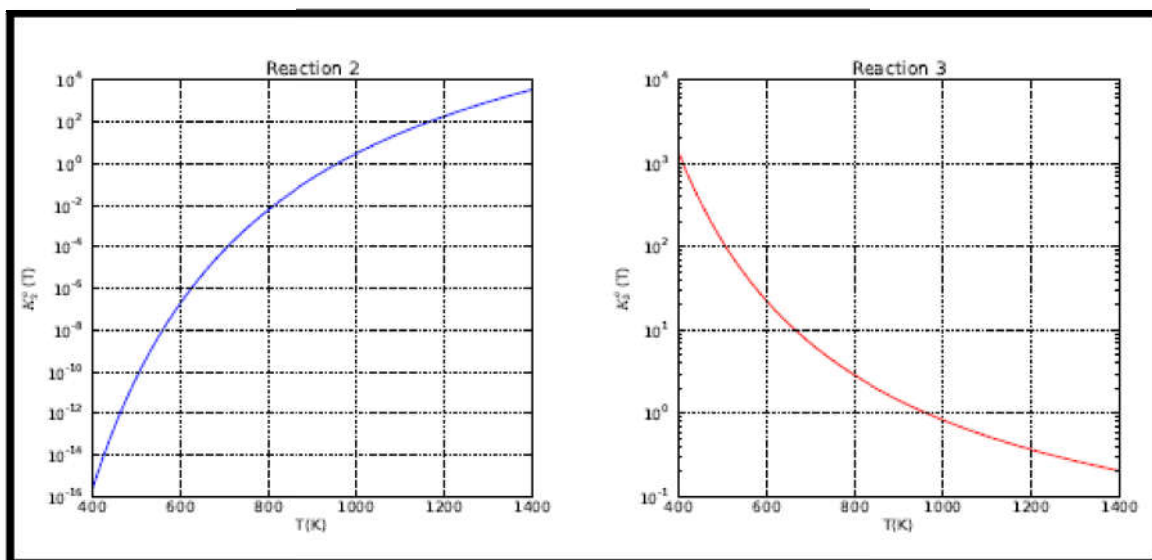


Figure III. 07 : Constantes d'équilibre des réactions (II-2) et (II-3).

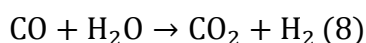
Dans la première partie du reformage le méthane est réagi avec l'eau qui produit un gaz plus riche en CO, en H₂ et ainsi le CO₂; ces réactions sont faites à l'aide d'un catalyseur qui est le nickel; la seconde ou shift conversion se fait à une température très basse. L'objectif visé dans ces processus est d'obtenir l'hydrogène pur c'est pour cette raison il faut éliminer le CO et le CO₂.

Le réacteur du reformage secondaire est plutôt un grand cylindre composé de deux à trois lits catalytiques, la quantité de la chaleur est surtout apportée par la combustion rapide de l'hydrogène. Il s'agit là d'une combustion indirecte due qui disparaît [32].

III.4.4.3) La purification de mélange

A) La conversion :

Le bloc 02 résume la purification du mélange; la première étape est la conversion du monoxyde de carbone :



Cette réaction est faite dans une température basse et la pression n'influe pas sur l'équation de conversion. Le gaz doit être refroidi et après cela, il est envoyé vers un convertisseur. 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 [32].

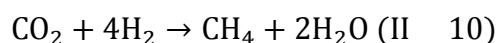
B) La décarbonations :

La deuxième étape est la décarbonations ou l'élimination de CO_2 ; pour éviter l'empoisonnement du catalyseur, la dilution et les réactions secondaires non désirées donc l'élimination du CO et du CO_2 est obligatoire.

La décarbonations est un processus basé essentiellement sur l'adsorption du gaz dans une solution liquide et elle a favorisé dans des conditions spéciales (une température basse et une pression très élevée). Pour abaisser sa température, le gaz passe donc encore dans une chaudière de récupération avant la zone de décarbonation où le devra être absorbé par des solutions basiques notamment de NaOH ou de carbonates (ou surtout) ou encore n d'éthanol amines [32]. Le choix du milieu absorbant (allant de l'eau à NaOH en passant par les éthanol amines et les carbonates) va dépendre de plusieurs facteurs. L'eau est économique mais il faut des débits très grands et des fortes pressions. 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 [34].

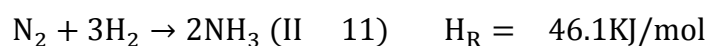
C) La méthanation :

La dernière étape de la purification est la méthanation, c'est la transformation de CO et CO_2 restants (0.5%) en méthane ; ce processus est le contraire de reformage ; le principe de cette méthode est basé sur les réactions suivantes :



III.4.4.4) La compression et la synthèse

Le bloc 3 dans **Figure III.05** représente la synthèse de l'ammoniac qui est la réaction fondamentale de cette installation, et leur stockage à l'état liquide ; la réaction fondamentale d'Haber-Bosch est :



Généralement, cette réaction favorise des conditions spéciales (une basse température et une pression élevée) ; l'objectif d'augmenter la pression est cinétique c'est-à-dire pour élever la vitesse de la réaction ; la boucle de la synthèse d'ammoniac doit respecter les conditions de pression (entre **200** et **300 bars**), il y a d'autres objectifs de la forte pression comme l'amélioration d'échanges de chaleur et le relèvement de la température de condensation.

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 (**Fe₃O₄** réduit par **H₂** dans le réacteur et déposé sur l'alumine) [32]. La boucle de la synthèse contient aussi un dispositif de réfrigération, une purge et une compression.

Tableau III. 01 : La conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et pressions.

P (bar)	10	100	300	600
T (c)				
200	50.7	81.5	89.9	95.4
400	3.8	25.1	47	65.2
500	1.2	10.6	26.4	42.1
700	0.23	2.2	7.3	12.6

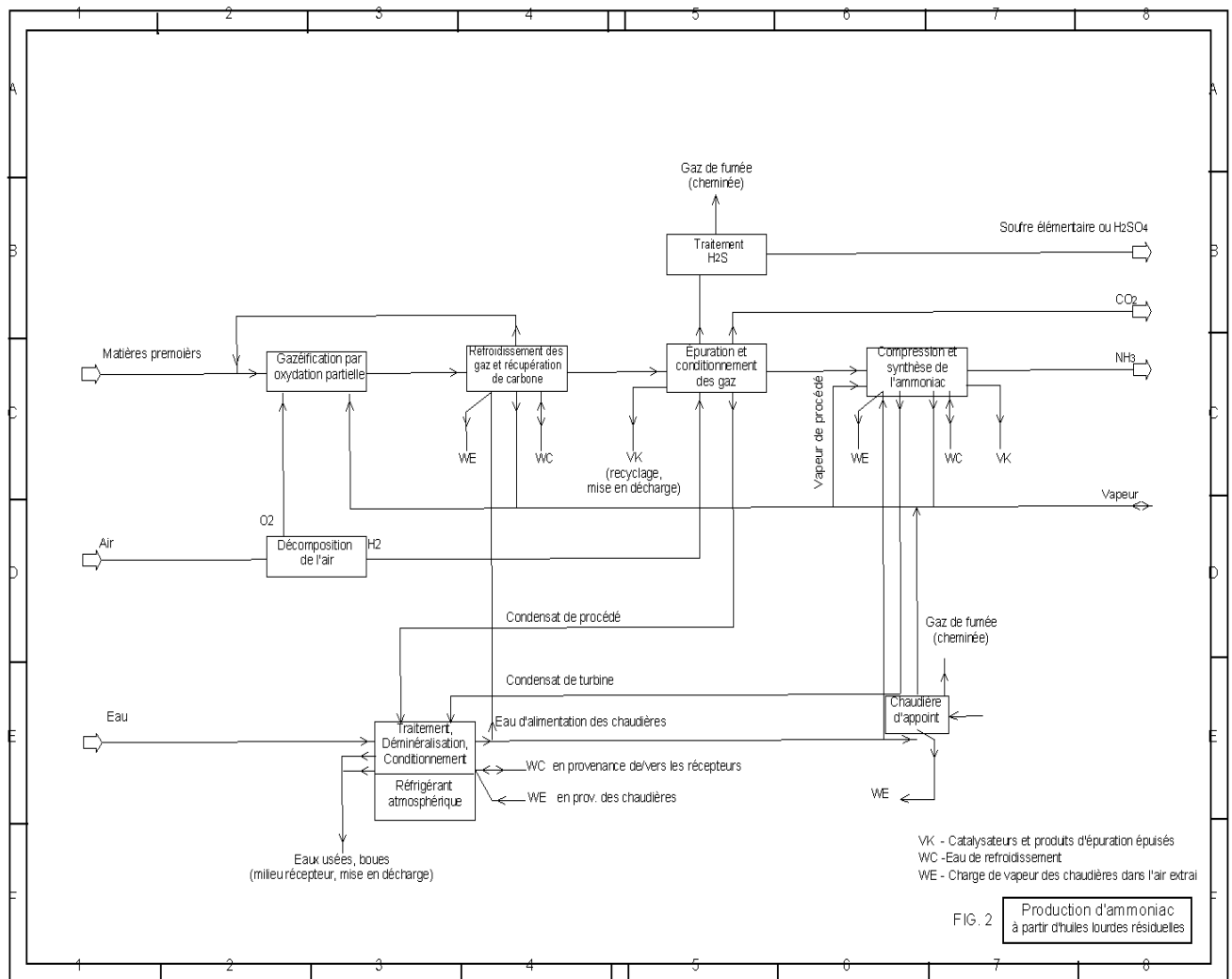
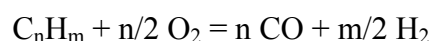
b) Synthèse d'ammoniac à partir d'huiles lourdes résiduelles :**Figure III. 08 :** Synthèse d'ammoniac à partir d'huiles lourdes résiduelles [35].

Figure III.08 représente la synthèse de l'ammoniac gazeux à partir des résidus lourds ; les résidus de raffinage de pétrole peuvent en revanche être utilisés pour synthétiser l'ammoniac. Après la purification, 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 [35]:



L'étape suivante est la conversion une nouvelle fois avec la vapeur d'eau ensuite la séparation des impuretés comme les **H₂S**, oxysulfure de carbone **COS** et le cyanure d'hydrogène **HNC**. L'objectif de l'application de ces procédés est d'obtenir l'hydrogène pur pour continuer la synthèse de l'ammoniac.

c) Production d'ammoniac de synthèse à partir de combustibles solides :

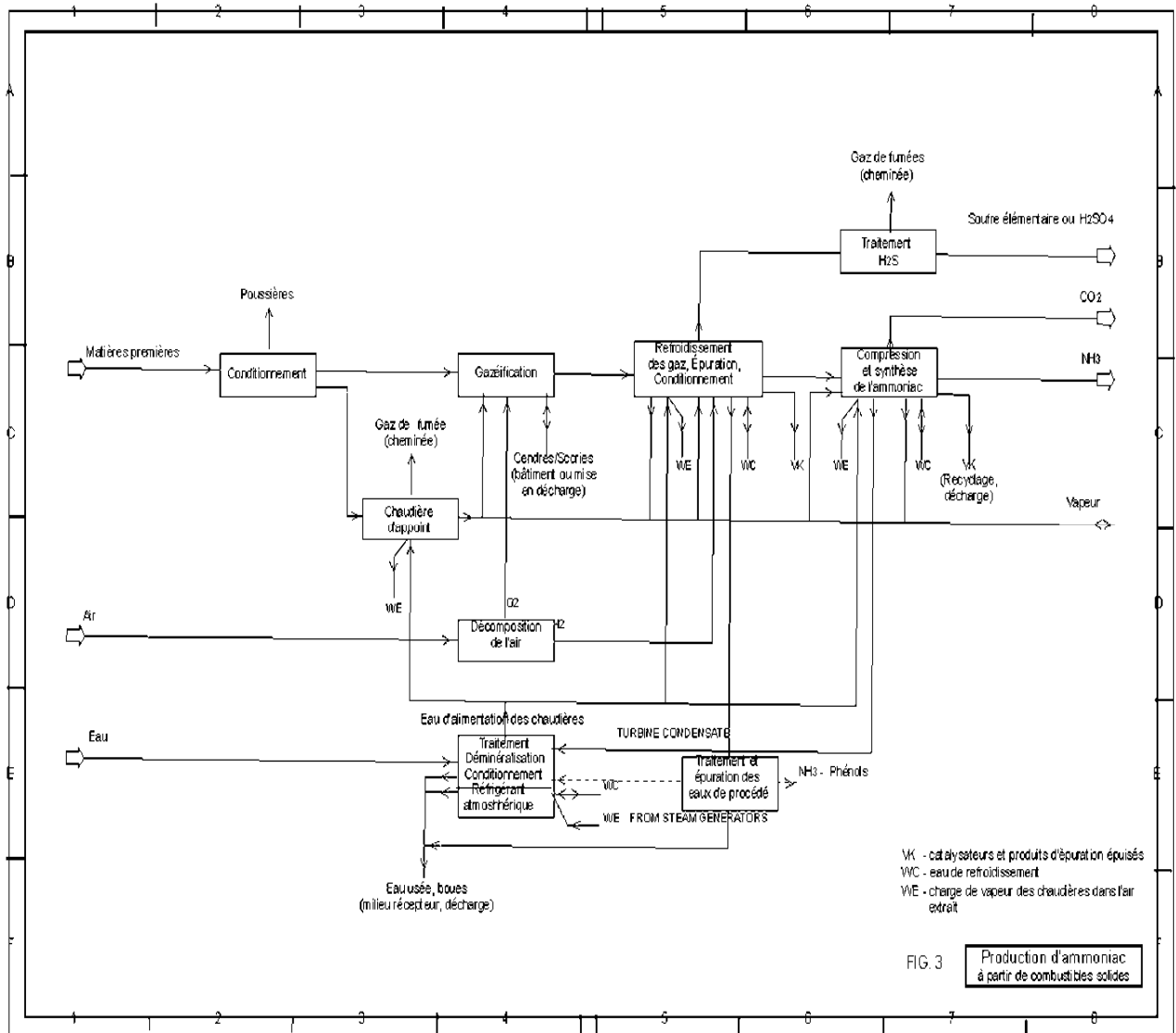


Figure III. 09 : Production d'ammoniac de synthèse à partir de combustibles solides [35].

La première étape est l'oxydation partielle des composés solides comme de houille, lignite, coke, tourbe à l'aide d'oxygène qui est fournis par une installation de décomposition de l'air ; ce processus favorise la présence de la vapeur d'eau et des conditions spéciales comme la température est supérieure à **1200°C** et après cela l'épuration pour éliminer les impuretés.

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)[36].

L'étape suivante est le refroidissement des gaz et ainsi la synthèse de la production d'ammoniac.

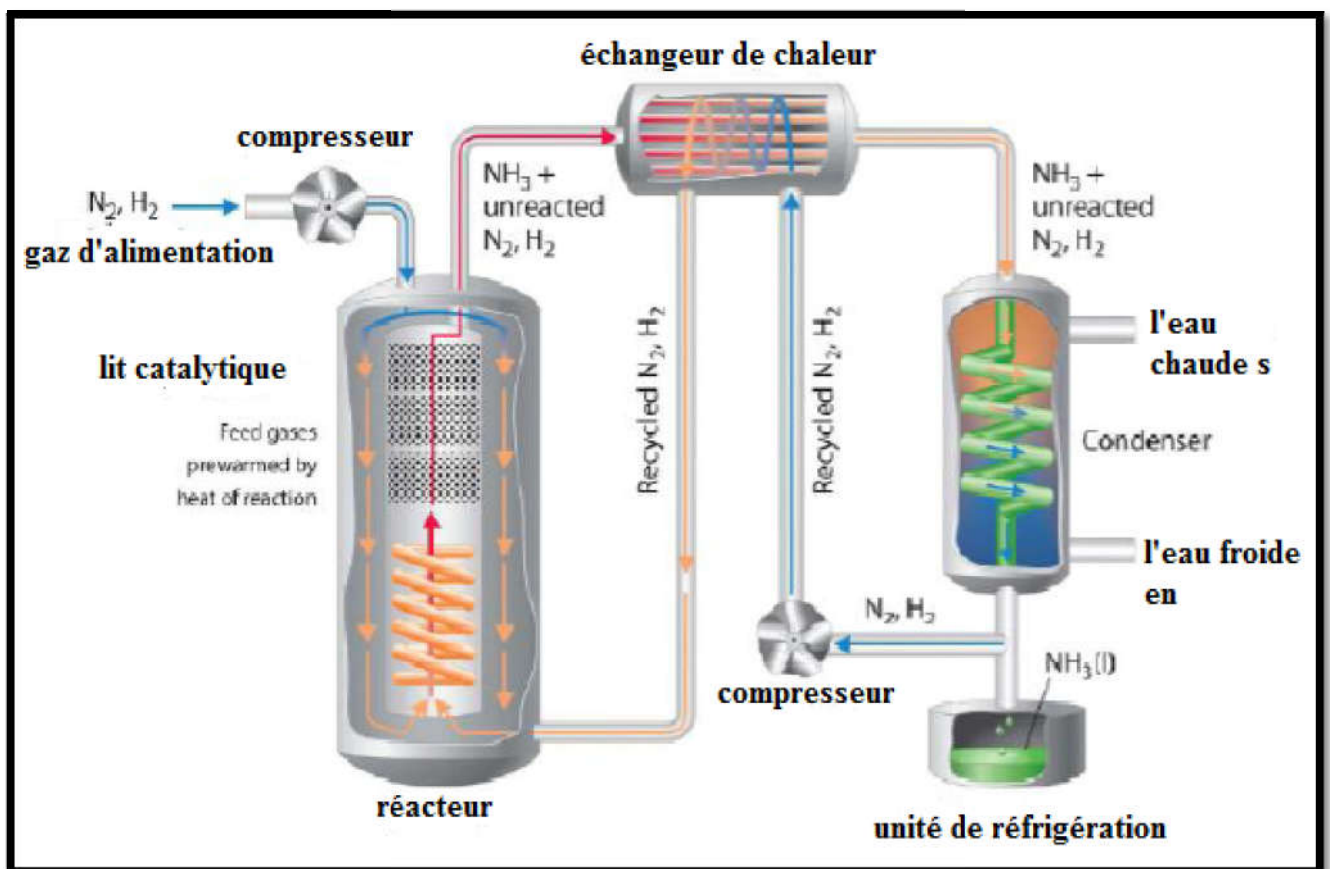


Figure III. 10 : La synthèse d'ammoniac Haber-Bosch.

III.5) Les produits obtenus

L'ammoniac est un produit à l'état liquide, anhydre, généralement à la température de $-33^\circ C$, ce qui permet son stockage dans des réservoirs à pression atmosphérique. La qualité standard généralement obtenue contient :

NH ₃	99,5 % en masse, minimum ;
H ₂ O.....	0,5 % en masse, maximum ;
Incondensables	0,3 % en volume ;
Huile.....	5 ppm (5×10^{-6} en masse)[24] ;

III.6) Le réacteur

Le réacteur (comme représente **Figure III.11**) est un dispositif très nécessaire dans la production de l'ammoniac ; il permet de réaliser une réaction dans une enceinte. 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 [37] généralement, il faut surveiller le réacteur de l'ammoniac à fin d'éviter l'encrassement et donc la diminution de la production de l'ammoniac.

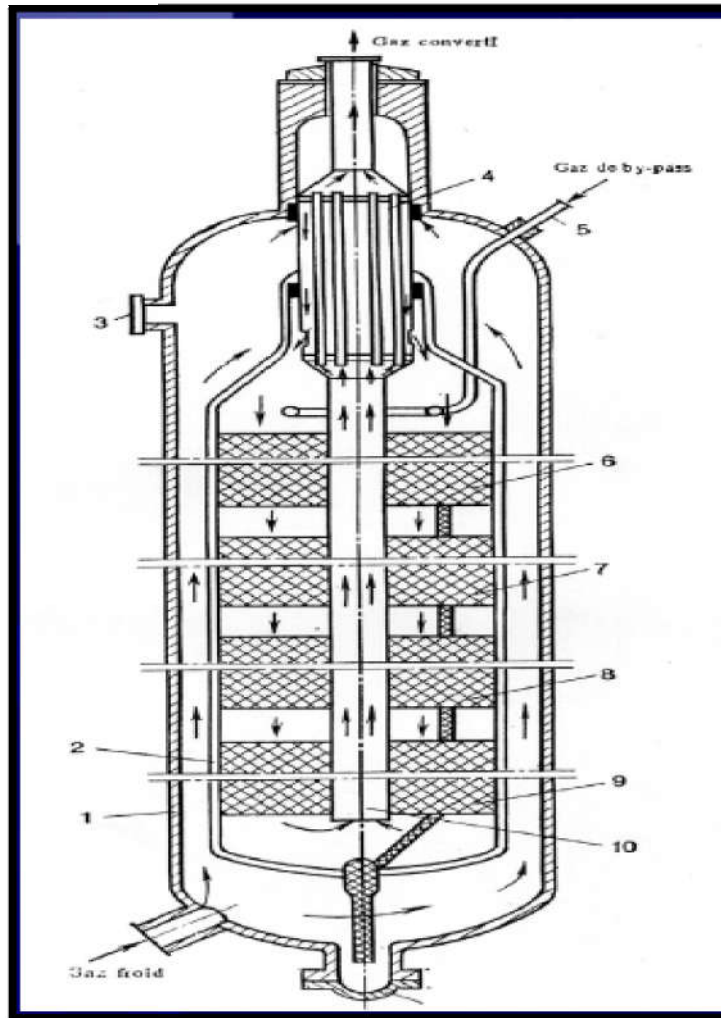


Figure III. 11 : Un réacteur pour la synthèse de l'ammoniac.



Figure III. 12 : Le réacteur 208R001

III.7) Test du gaz ammoniac

Pour détecter le gaz d'ammoniac il y on a plusieurs méthodes :

Le seul gaz est alcalin ; c'est le gaz ammoniac ; qui se reconnait par cette propriété [38]. On connaitre que les alcalins retournent le papier de tournesol rouge en bleu et ainsi l'ammoniac.

Aussi l'ammoniac est réagi avec le chlorure hydrogène HCl en formant une fumée blanche c'est le chlorure d'ammonium NH_4Cl . Lorsque deux pots de gaz contenant de l'ammoniac et du HCl sont inversés l'un sur l'autre, un effet est produit.

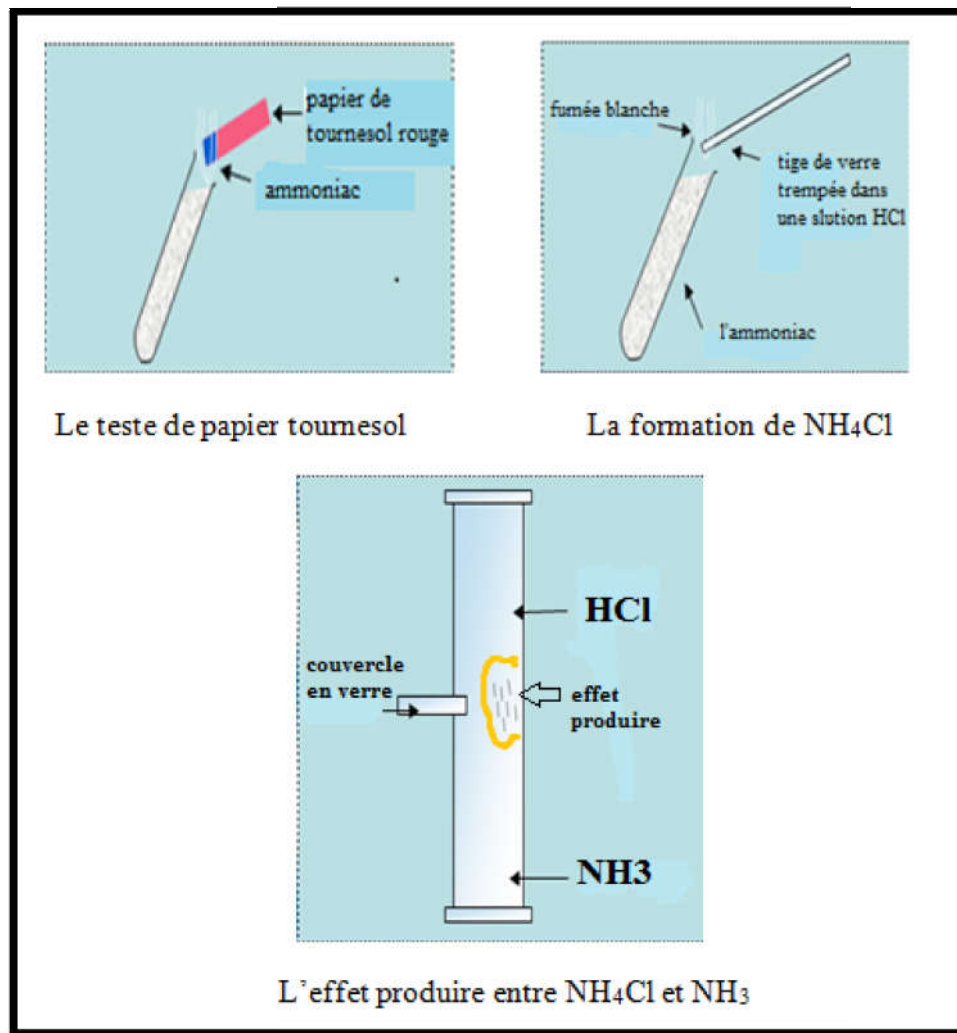


Figure III. 13 : Les tests du gaz ammoniac.

III.8) Les dérivés de l'ammoniac

Dans cette partie on trouve quelques produits dérivés de l'ammoniac :

III.8.1) L'hydrazine

L'hydrazine où le diazane est de formule N_2H_4 ; il est un composé chimique liquide incolore. Les voies de synthèse de l'hydrazine à partir d'ammoniac sont les plus utilisées dans le domaine industriel [39].

III.8.2) Monoxyde d'azote

le NO est un gaz qui, à l'état dissous, peut aisément franchir les membranes biologiques et donc diffuser librement d'une cellule à l'autre, constituant ainsi le messager paracrine idéal [40].

III.8.3) Acide nitrique

L'acide nitrique est de formule générale HNO_3 ; l'acide nitrique étant nécessaire à la fabrication des explosifs [41].

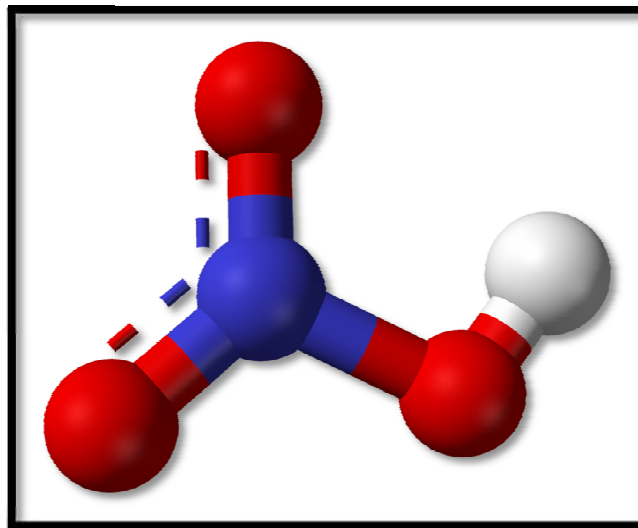


Figure III. 14 : Structure de l'acide nitrique.

III.8.4) Nitrates

Généralement le nitrate est un composé chimique ou plus précisément est un sel de formule générale NO_3^- . L'utilisation de nitrate se fait sous 03 formes qui sont : le nitrate de potassium (pour les engrais), le nitrate de sodium (pour les engrais et les bombes à fumée) et le nitrate d'ammonium (principalement utilisées pour les engrais).

III.8.5) Nitrite

L'ion nitrite, dont la formule chimique est NO_2^- , est un anion symétrique avec des longueurs de liaison N – O égales. Lors de la protonation, l'acide nitreux acide faible instable est produit. Les nitrites peuvent être oxydés ou réduits, le produit dépendant quelque peu de l'agent oxydant / réducteur et de sa force [42].

III.8.6) Hydroxylamine

L'hydroxylamine est un composé chimique de formule NH_2OH ; cette molécule est utilisée comme un agent réactif, elle est utilisée par exemple dans la réaction de production du nylon.

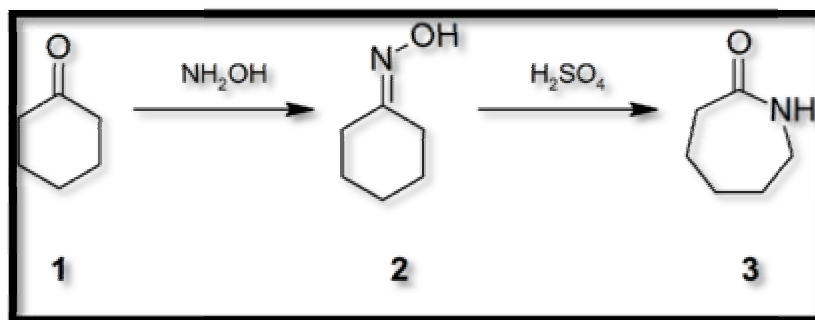


Figure III. 15 : Synthèse du caprolactame précurseur du nylon à partir de la cyclohexanone.

III.8.7) Sel d'ammonium

Le sel d'ammonium où NH_4^+ est un composé chimique qui est obtenu à partir la protonation de l'ammoniac. On peut aussi dire que le sel d'ammoniac est une molécule d'ammoniac ionisé.

III.8.8) Urée

L'urée est un composé chimique de formule $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ qui est utilisé principalement dans les engrais azotés ; l'urée est synthétisée principalement de l'ammoniac et ainsi le dioxyde de carbone CO_2 .

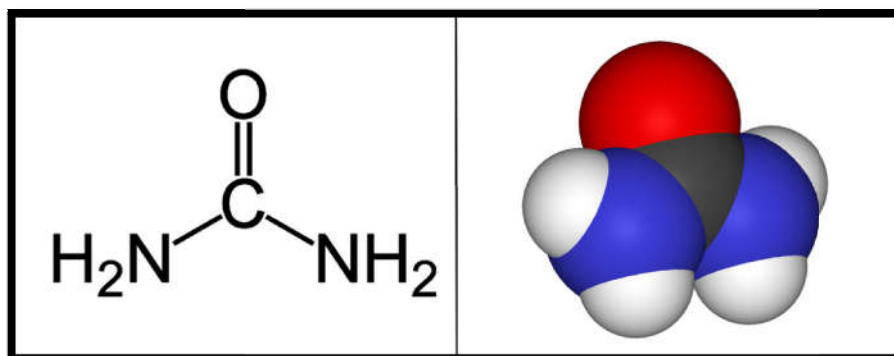


Figure III. 16 : Structure de l'urée.

III.9) Conclusion

Le principe de procédé (la synthèse d'ammoniac) est très simple mais nécessite un travail des multiples processus. Il consiste à faire réagir, en présence d'un catalyseur Fe, l'hydrogène provenant d'hydrocarbures et de l'eau avec l'azote de l'air. La production d'hydrogène s'effectue principalement par reformage des hydrocarbures par la vapeur d'eau, puis la conversion par la vapeur d'eau du monoxyde de carbone produit. L'hydrogène est purifié de tous les composés oxygénés qui l'accompagnent, avant d'être introduit dans le réacteur catalytique de synthèse d'ammoniac [24].

Malgré la progression de la science et la technologie mais la synthèse d'**Haber-Bosch** reste toujours la base de la production de l'ammoniac donc on peut dire c'était la découverte du **20^{ème}** siècle sans aucun doute.

Enfin, l'ammoniac est un produit très intéressant dans le domaine chimique, ses utilisations sont multiples mais il est spécialement utilisé dans les engrais et les produits explosifs.

CHAPITRE IV: Généralité sur la simulation par HYSYS

IV.1) Introduction

Actuellement, le procédé industriel répond à trois principaux aspects qui sont : l'économie, la sécurité et l'environnement, lorsqu'un nouveau procédé doit être développé, l'ingénieur couramment sert à trouver le système le plus adapté en termes d'efficacité et de sécurité et le cout bien sûr et en général, la simulation aide à résoudre ces problèmes.

La simulation à plusieurs définitions, c'est l'étude du comportement d'un système grâce à un modèle thermodynamique en appliquant des règles bien définies ou un outil précieux qui représente un phénomène physique à l'aide d'un modèle mathématique. Elle représente des phénomènes notamment le transfert de matière et le transfert de chaleur, la simulation permet d'analyser, d'optimiser le fonctionnement et tester plusieurs solutions. Cette technique est réalisée par plusieurs simulateurs qui sont plus en plus nombreux et parmi eux on cite: **Aspen Plus, Pro-II, HYSYS (Figure IV-01)**...Fréquemment, c'est l'utilisation des expressions mathématiques pour décrire une situation réelle.

HYSYS est un logiciel qui est utilisé lors de la conception d'un procédé industriel pour faire des bilans de matière et d'énergie. Il souvent facilite les calculs, ce simulateur contient une bibliothèque des modèles qui permet de calculer des propriétés physiques et thermodynamiques pour les corps purs et les mélanges couplés aussi.

Le logiciel de simulation HYSYS, développé par la société canadienne **HYPROTECH**, est spécifique pour les procédés de génie chimique, séparations bi-phasiques et tri-phasiques, la distillation et la transformation chimique [42].



Figure IV. 01 : Ouverture du Logiciel HYSYS

IV.2) La simulation

La simulation informatique ou numérique désigne l'exécution d'un programme informatique sur un ordinateur ou réseau en vue de simuler un phénomène physique réel et complexe avec plusieurs scénarios. Les simulations numériques scientifiques reposent sur la mise en œuvre de modèles théoriques ; en effet les systèmes et phénomènes physiques les plus intéressants sont aussi les plus complexes à étudier [43]. La simulation étudie le comportement d'un système. Elle permet, en particulier, d'étudier l'évolution du système en faisant varier un ou plusieurs facteurs et en confrontant les valeurs calculées aux valeurs observées [44].

IV.3) Objectif de simulation

La simulation a pour but de :

- Calculer les caractéristiques physiques et chimiques comme la température et la pression.
- Fournir les éléments nécessaires pour dimensionnements.
- Estimer le cout après les démarches aux projets (tels que : la colonne de distillation).
- Optimiser les conditions « le point optimale de fonctionnement ».
- La motivation de la simulation de procédé et l'utilisation de simulateurs.

➤ Apprendre à se servir d'un logiciel de simulateur d'un procédé professionnel.

IV.4) Modélisation mathématique

Un modèle mathématique est une représentation ou interprétation abstraite de la réalité physique qui est accessible à l'analyse et au calcul. La simulation numérique permet de calculer sur l'ordinateur les solutions de ces modèles, et donc de simuler la réalité physique [45]. La modélisation vise à représenter de la meilleure façon possible un objet réel par un ou des modèles sous forme mathématique [44].

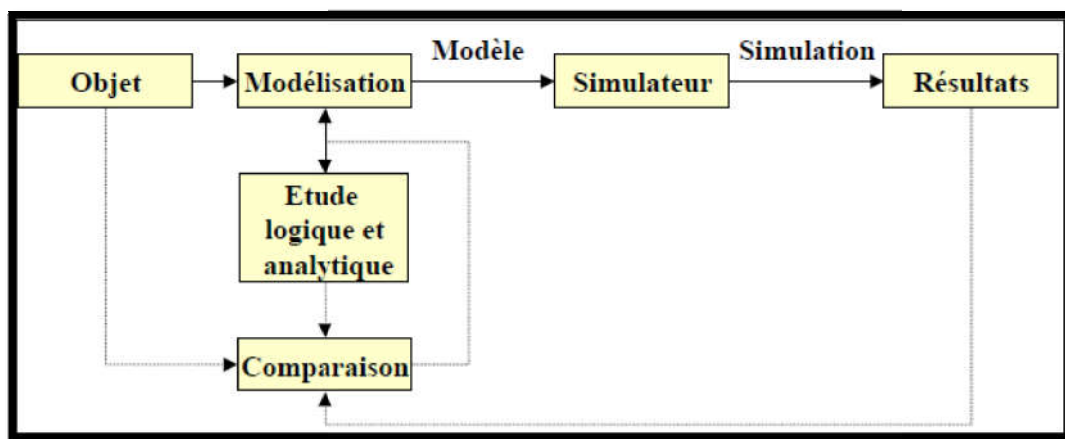


Figure IV. 02 : Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation.

IV.5) Simulation statique et dynamique

Un simulateur est caractérisé principalement par deux manières de fonctionnement : stationnaire (statique) ou transitoire (dynamique).

IV.5.1) Simulation statique

Les équations statiques qui traduisent le fonctionnement en régime permanent, c'est la simulation statique. La simulation statique d'un procédé vise à définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée, ...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en régime stabilisé. Le procédé est décomposé en blocs représentant les différentes opérations unitaires mises en œuvre. Les blocs sont liés entre eux par des flux de matières ou d'énergie [46].

IV.5.2) Simulation dynamique

La simulation dynamique évalue les variables par rapport le temps à partir de résolution des équations différentielles. Les simulateurs dynamiques ne traitent que des systèmes à paramètres localisés, c'est-à-dire ceux où une seule valeur décrit l'état d'une variable dans un volume. Ils calculent l'évolution d'un système en régime transitoire. Contrairement aux simulateurs statiques, ces logiciels tiennent compte des phénomènes d'accumulation dans le procédé. Pris au sens le plus large [47].

IV.6) Simulateur commerciaux

On a plusieurs simulateurs commerciaux comme :

- **Aspen Plus** : permet le design conceptuel de procédé orienté équations dans le secteur des procédés chimiques. Les modèles Aspen Plus peuvent être liés à Excel et à Visual Basic.
- **ProSimPlus** : effectue la simulation en régime statique de procédés basé sur les bilans de matière et d'énergie appliquée aux secteurs d'activité de l'industrie chimique, pharmaceutique et pétrochimique.
- **Design II** : est un logiciel de simulation de procédé dans le domaine de l'industrie chimique et les hydrocarbures. Le logiciel comporte une interface pour Visual Basic (VB) / C++ et produit des résultats compatibles Excel.
- **ProPhyPlus 2** : est dédié au calcul des propriétés physiques des fluides et de leur mélange [48].

On a ainsi le HYSYS (Hyprotech) et le PRO (Simulation Sciences Inc) ... Ces derniers n'ont pas le même fournisseur.

Tableau IV. 01 : Comparaison des propriétés physiques de Pro II et HYSYS [49].

	Poids moléculaire (kg/mol)		Masse volumique (kg/m ³)		T ébullition (°C)	
	HYSYS	PRO II	HYSYS	PRO II	HYSYS	PRO II
H ₂ O	18,02	18,02	997,46	997,99	100	100
N ₂	28,01	28,01	807,96	806,37	-195,81	-195,8
CO ₂	44,01	44,01	816,43	825,34	-78,48	-78,55
C ₁	16,04	16,04	299,7	299,39	-161,49	-161,52
C ₂	30,07	30,07	355,04	355,68	-88,6	-88,6

Tableau IV. 02 : Comparaison des propriétés critiques dans HYSYS et PRO II [49].

	Tc (°C)		Pc (bar)		Facteur acentrique	
	HYSYS	PRO II	HYSYS	PRO II	HYSYS	H2O
H ₂ O	373,98	374,15	220,55	221,2	0,3449	0,344
N ₂	-146,95	-146,96	34	33,94	0,0377	0,04
CO ₂	31,06	30,95	73,83	73,7	0,2236	0,2389
C ₁	-82,59	-82,45	45,99	46,41	0,0115	0,0115
C ₂	32,17	32,28	48,72	48,84	0,0995	0,0986
C ₃	96,68	96,75	42,48	42,57	0,1523	0,1524
nC ₄	151,97	152,05	37,96	37,97	0,2002	0,201

IV.7) Utilisation de la simulation

Les différentes tâches qu'un simulateur de procédé devrait effectuer sont :

- **Dans la conception (engineering) :**
 - La résolution des bilans de matières et d'énergie ;
 - Le dimensionnement des équipements ;
 - L'évaluation économique du procédé ;
 - L'optimisation du procédé ;
- **Dans le suivi des procédés :**
 - Réajustement des paramètres de fonctionnement dans le cas des changements de composition de l'alimentation ;
 - Détermination de la performance des équipements [50] ;

IV.8) Concepts et caractéristiques du simulateur HYSYS

HYSYS est un simulateur de procédé qui est utilisé précisément dans l'industrie chimique et pétrolière. Il n'est pas le logiciel de simulation le plus flexible, ni le plus utilisé dans l'industrie, mais il a l'avantage d'être convivial et facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris [46]. Aspen HYSYS est le premier logiciel de simulation de processus de l'industrie de l'énergie utilisé par les principaux producteurs de pétrole et de gaz, les raffineries et l'ingénierie [42].

- « **Flowsheet** » : c'est un ensemble d'objets « Flowsheet Elements » (Courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamiques «Fluid Package » [44].
- « **Fluid Package** » : généralement, il consiste à faire la définition des modèles thermodynamiques qui sont utilisées essentiellement pour calculer les propriétés des mélanges et les cinétiques des réactions chimiques qui sont présentes dans le procédé encore, le « **Fluid Package** » définit les composants chimiques qu'il existe dans le processus simulé.
- « **Process Flow Diagram** » : les courants et les opérations unitaires se trouvent sous forme des symboles dans le « **Flowsheet** » qui sont représentés par ce diagramme.

- **Workbook** : il sert à aider à connaître plusieurs d'informations sous forme de tableau de données sur les courants et les opérations unitaires.
- « **Desktop** » : c'est l'endroit où on aperçoit les fenêtres de **HYSYS** lors de la conception [44].
- « **Property view** » : il donne des informations sur un objet (opération ou courant).
- « **Simulation case** » : il rassemble les « **Fluid Package** », « **Flowsheet** » et « **Flowsheet Elements** » qui constituent le modèle.

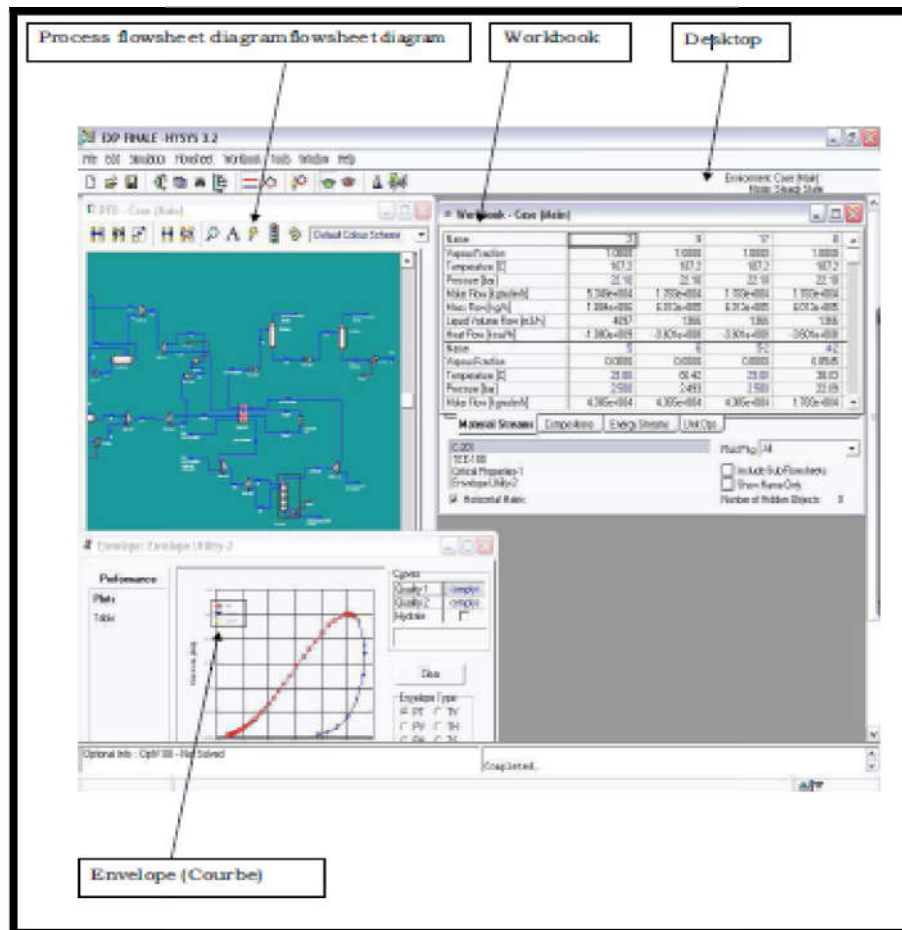


Figure IV. 03 : Interface HYSYS montrant quelques vocabulaires qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle [44].

IV.9) Environnement de simulation

Il y a 5 environnements qui sont très importants, ils sont par les suites :

- « **Basis Manager** » : il fait la création et la modification de « **Fluid Package** ».
- « **Oil Characterization** » : les fluides pétroliers sont caractérisés par cet environnement.

- « **Sub-Flowsheet** » : il donne des définitions sur la topologie d'un sous-ensemble.
- « **Column** » : il admet de définir précisément la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller.
- « **Main Flowsheet** » : la topologie du **Flowsheet** principale de la simulation est définie par eux.

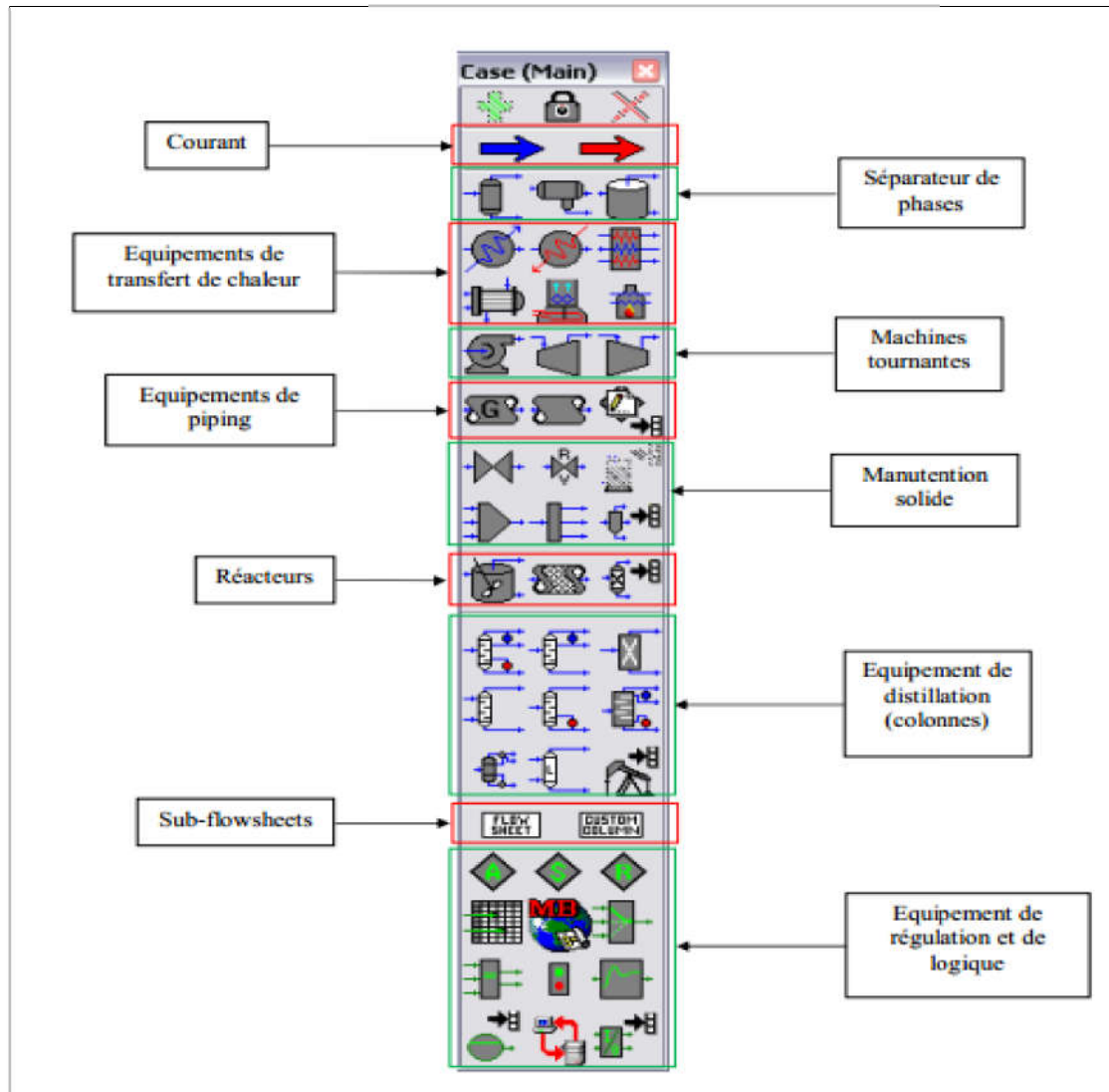


Figure IV.04 : Palette d'objets HYSYS [51].

IV.9) Les modèles thermodynamiques du HYSYS :

Le modèle thermodynamique est contenu une série d'équations afin d'écrire le comportement d'un système.

IV.9.1) Les équations d'état :

Les équations d'état ont pour but de calculer les différentes propriétés sachant que la masse volumique, le volume molaire, l'enthalpie, l'indice de fugacité ... Etc.

a) Equation d'état REDLICH-KWONG :

Cette équation est très facile à faire et souvent utilise pour étudier la phase de vapeur.

$$p = \frac{RT}{V - b} \frac{\alpha}{T^{1/2}} \times \frac{1}{V(V + b)}$$

Avec: $a = 0.427480 \frac{R^2}{P_c} \times T_c$ et $b = 0.86640 \frac{RT_c}{P}$

- Et l'équation cubique avec z est :

$$Z^3 - Z^2 + (A + B)Z - AB = 0 \quad \text{Avec:} \quad A = a \frac{P}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{ET} \quad B = b \frac{P}{R} \times \frac{1}{T}$$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

- Equation du coefficient de fugacité de constituant pur s'écrit :

$$\ln \frac{f}{P} = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{\alpha^{0.5}}{\alpha} - \frac{b}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right)$$

Pour le mélange : $a = \sum y \alpha^{0.5}$ et $b = \sum y b$

- Fugacité du constituant i dans le mélange en phase vapeur :

$$\ln \phi = \frac{b}{b} (Z - 1) - (Z - B) \frac{A}{B} \left(\frac{\alpha^{0.5}}{a} - \frac{b}{b} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right)$$

- Enthalpie résiduelle d'un mélange :

$$(H - H)_T = RT(Z - 1) \frac{T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} - \alpha \right)}{b} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right)$$

b) Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KAWLIG (SRK) :

Généralement, elle est utilisée pour calculer l'enthalpie et K_i :

$$p = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V(V + b)}$$

$$A = A[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T^{0.5})]^2$$

$$\text{On a : } a = 0.427480 \frac{R^2}{P_c} \times T_c \text{ et } b = 0.86640 \frac{RT_c}{P_c} ; T = \frac{T}{T_c}$$

c) Equation de PENG- ROBINSON (PR) :

Couramment, cette formule est utilisée pour le traitement de gaz précisément au voisinage du point critique.

$$p = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2 + 2Vb + b^2}$$

IV.10) L'utilisation de HYSYS

Pour utiliser ce logiciel, la première étape c'est l'installation de HYSYS sur l'ordinateur puis la simulation par eux à des règles afin d'être effectué les études, les calcule ... Etc. en revanche, il faut les respecter pour réussir cette simulation et on cite quelques étapes qui sont respectivement :

- Le choix du système d'unités, il vous faut sélectionner préférences dans menu Tools puis choisir l'unité désirée.
- Crée un nouveau cas, pour effectuer cette étape, il doit être choisi **New case** dans le menu File.
- Crée un **Fluid Package**, cette étape est très importante pour passer à la simulation, elle consiste à contenir au moins les composants, et les méthodes (**équation d'état**) pour calculer les propriétés des composants.

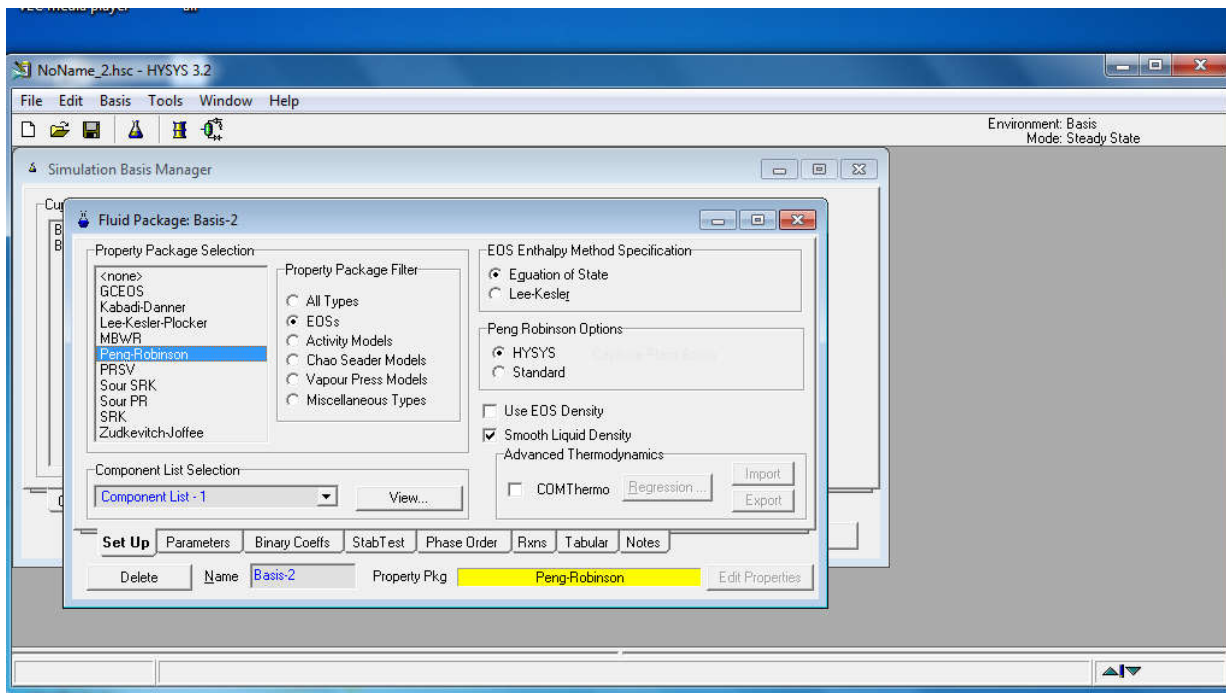


Figure IV. 05 : Système d'unité de HYSYS

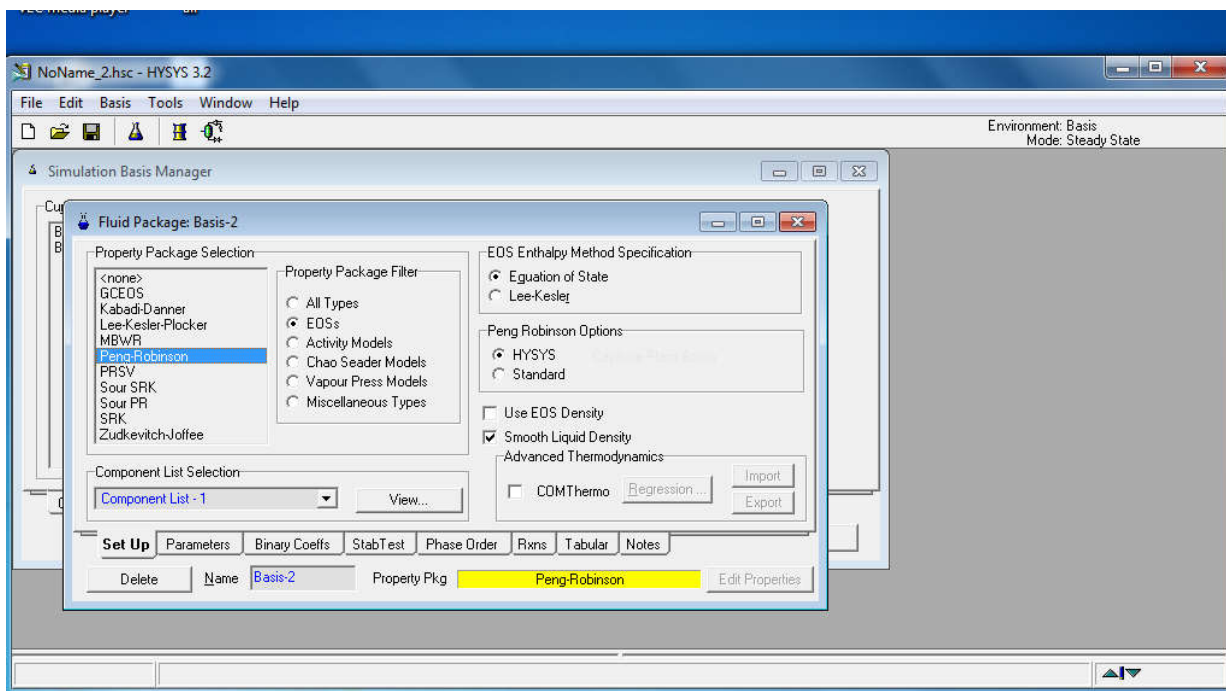


Figure IV. 06 : Le choix d'un modèle thermodynamique.

➤ L'introduction des composants, il est possible d'apercevoir les propriétés des composants par la touche **View component**. En outre on ferme la liste et on obtient le nouveau **Fluid Package (Basis-1)**.

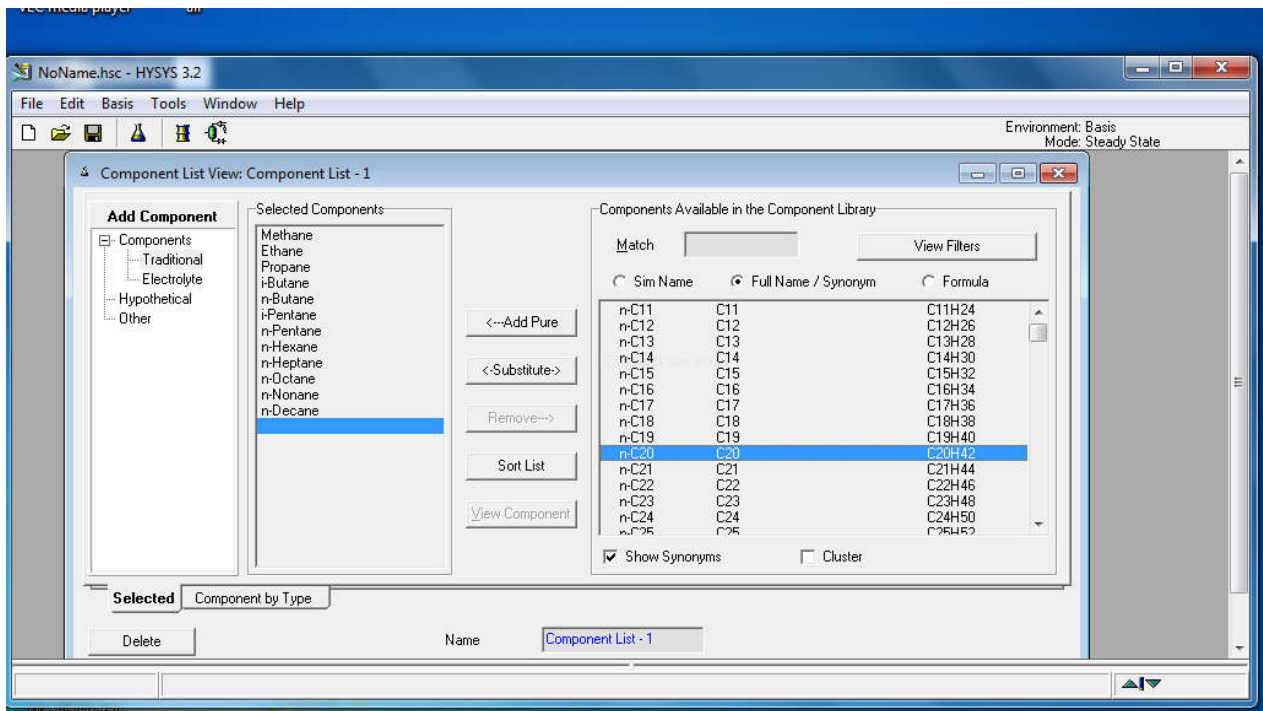


Figure IV. 07 : Un exemple de création de composants.

- Espace simulation, dans l’environnement de simulation, l’endroit où on a fait la simulation.

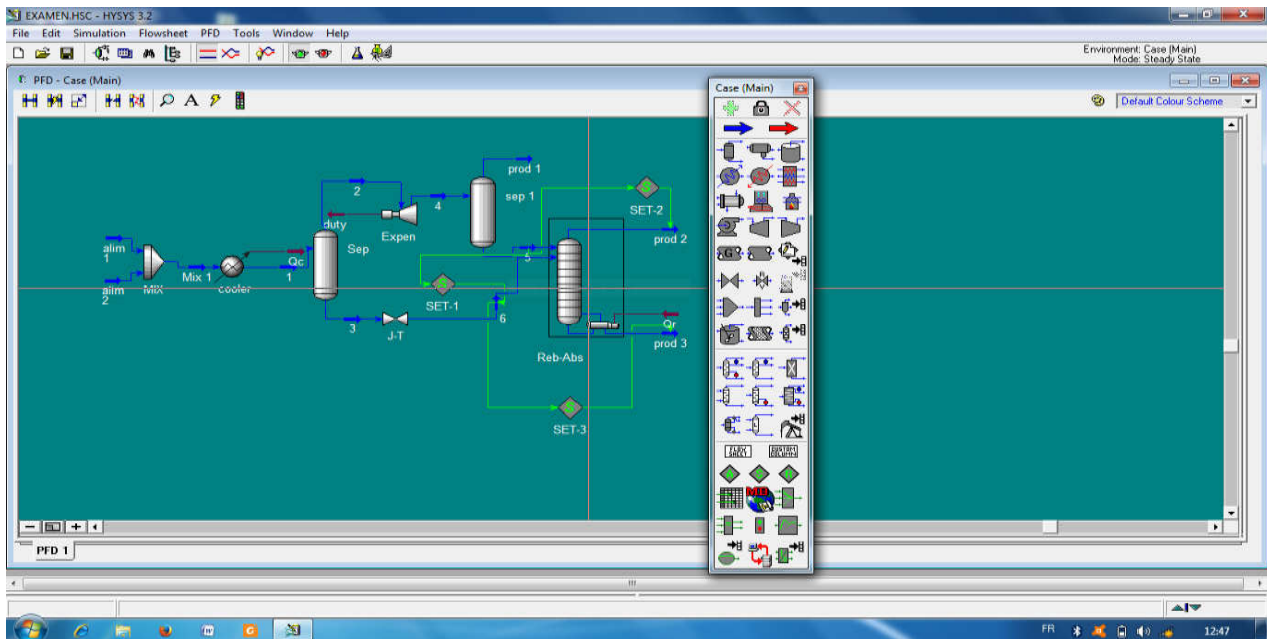


Figure IV. 08 : Espace de simulation.

IV.11) Conclusion

Dans ce chapitre, on obtient une simple connaissance concernant l'importance de la simulation dans ce monde technique en particulier l'industrie de pétrole et gaz.

La simulation numérique où la conception assistée par ordinateur (**CAO**) est une méthode simple mais très nécessaire avant de réaliser n'importe quelle installation ou un projet parce qu'elle gagne beaucoup de temps, l'argent et la disponibilité de l'effort. Le logiciel convaincu pour cette simulation est le **HYSYS V3.2**.

L'Aspentech, cette technique qui offre un simulateur HYSYS mondialement reconnu et utilisé particulièrement dans l'industrie.

HYSYS est un simulateur qui a beaucoup d'avantages tout en facilitant les calculs, d'une part, les résultats sont très précis et qu'il donne des valeurs valables d'autre part, il estime bien le cout.

Ce choix, même s'il a nécessité le besoin de s'investir sur la pris en main, la compréhension, la maîtrise, l'adaptation d'un outil aussi puissant qu'HYSYS, a permis de démontrer la faisabilité de la procédure développée alliée à l'utilisation de simulateurs de procédés commerciaux et donc, son caractère générique [52].

Globalement, ce logiciel est destiné pour les ingénieurs afin de réussir leurs travaux.

CHAPITRE V : CALCULE ET SIMULATION

V.1) Introduction

Ce dernier chapitre contient les simulations et les calculs. On a fait la simulation de notre réel design par le simulateur HYSYS ainsi nous avons fait l'interprétation des résultats obtenus par ce logiciel.

On a équipé tous les instruments afin de convertir le gaz de synthèse pour obtenir la boucle de production de l'ammoniac. Généralement ce travail est fait pour améliorer le rendement et optimiser la capacité du réacteur de production de l'ammoniac afin d'éviter plusieurs problèmes comme nous avons dit précédemment ainsi pour obtenir le taux de l'ammoniac de design en réalité.

V.2) La simulation de la boucle de synthèse NH_3

Nous avons faits la simulation de la boucle de synthèse de production de l'ammoniac à partir les données de design. On utilise dans cette simulation les deux modèles thermodynamiques Soave-Redlich-Kawlig (SRK) et Peng-Robinson (PR) pour comparer entre eux. Cette comparaison permet de connaître le modèle thermodynamique le plus vraisemblable.

V.3) Les étapes de la simulation

D'abord, on introduit les compositions suivantes (N_2 , H_2 , NH_3 , Ar, CH_4) qui sont constitué notre mélange initial, ensuite on fait le choix de modèles thermodynamiques ou autrement dit la création du fluide package.

Enfin, l'introduction dans l'espace de simulation.

V.3.1) Les équipements utilisés

On utilise dans cette simulation plusieurs équipements qui sont :

V.3.1.1) Le réacteur

Dans notre cas, on utilise le réacteur du type Plug Flow Reacteur (PFR) souvent appeler un réacteur tubulaire continu, généralement le fluide est mélangé dans le sens radial ; ce modèle est habituellement utilisé pour découvrir le comportement des réacteurs chimiques.

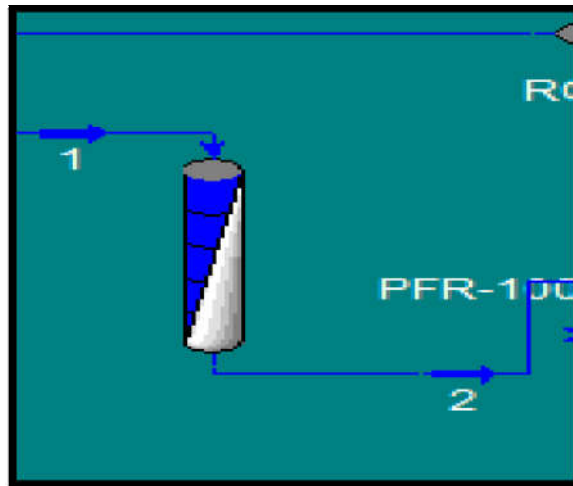


Figure V. 01 : Le réacteur PFR dans HYSYS

V.3.1.2) L'échangeur de chaleur

Un échangeur peut avoir différentes fonctions dans une installation et avoir d'autres noms :

➤ **Échangeur**

Il permet le transfert de chaleur d'un fluide vers un autre sans changement d'état de ces fluides.

➤ **Condenseur**

Il permet le changement d'état d'un fluide : exemple passé de l'état gazeux à l'état liquide.

➤ **Rebouilleur**

Échangeur de chaleur utilisé pour réchauffer ou vaporiser un fluide.

➤ **Réchauffeur**

Il permet d'augmenter la température d'un fluide ou d'un solide pour l'utiliser dans un système exemple réchauffage de l'huile pour une meilleure circulation dans les pipes, réchauffage du gaz avant l'entrée dans une turbine.

➤ Cooler

Il permet de refroidir un gaz ou un fluide après que celui-ci ait été utilisé exemple soustraire les calories emmagasinées par de l'huile lubrification d'un moteur thermique.

Chacune de ses différentes applications nécessitent des techniques de mise en œuvre particulière [53].

V.3.1.3) Les séparateurs

Un séparateur est une capacité sous pression incorporée à un circuit où elle provoque un ralentissement de la vitesse d'écoulement de l'effluent. À la faveur de cette tranquillisation les fluides déjà partialement séparés en amont se trient par différence de densité [54].

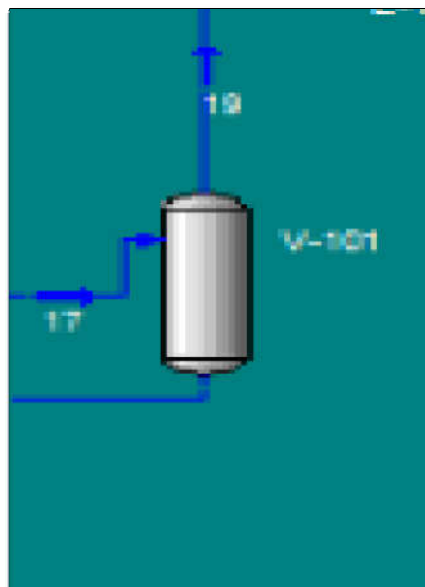


Figure V. 02 : Un séparateur dans le logiciel HYSYS.

V.3.1.4) Mixer et tee

Généralement le mixeur mélange deux fluides d'entrer pour obtenir un Stream de sortie ; mais le Tee fonctionne contrairement au mixeur c'est-à-dire un sel d'entrée mais produire plusieurs sorties.

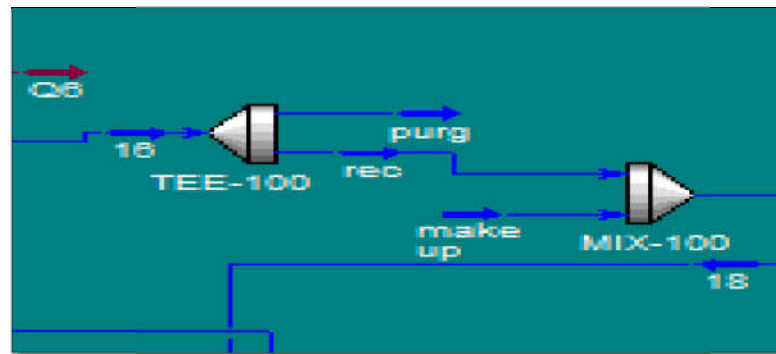


Figure V. 03 : Le mixer et le Tee

V.3.1.5) Le compresseur

Le compresseur est équipement nécessaire pour augmenter la pression de Stream qui est généralement un gaz ou vapeur.

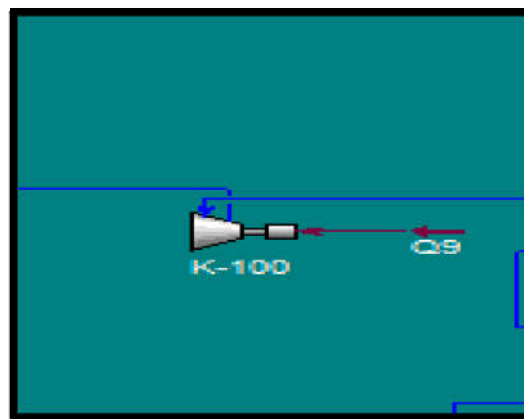


Figure V. 4 : Le compresseur

V.3.2) La simulation

V.3.2.1) Les données de départ

A) L'introduction de composition :

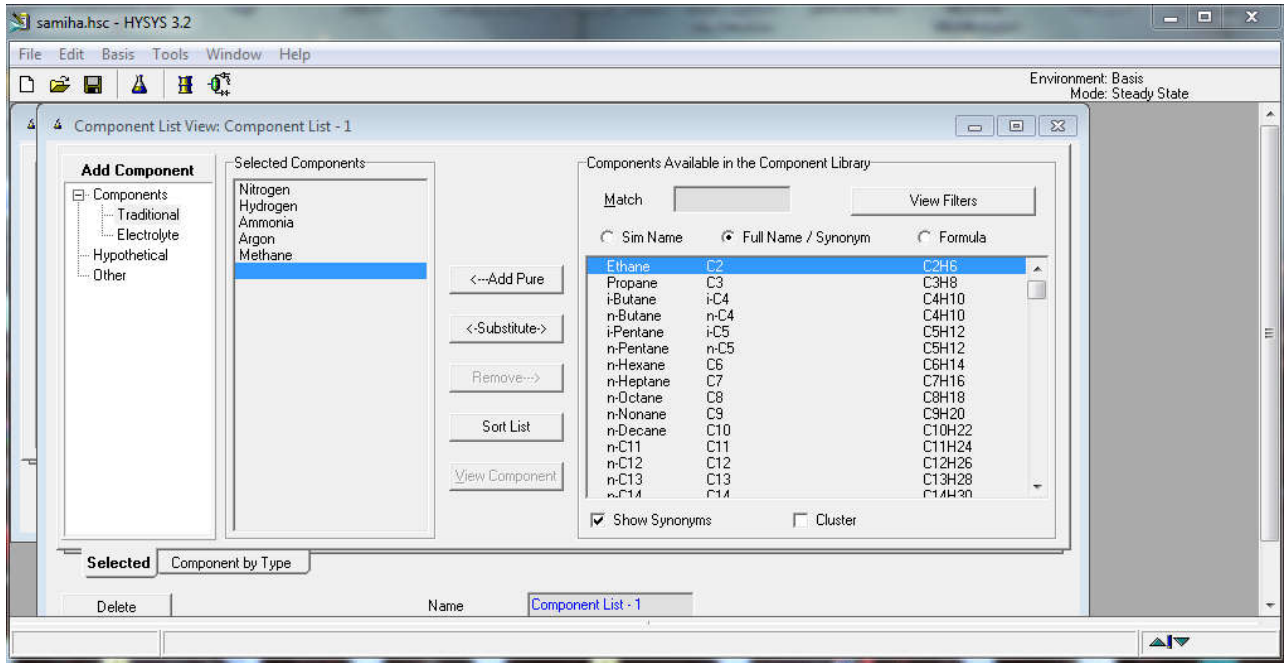


Figure V. 05 : Les compositions.

B) Le choix de modèle thermodynamique :

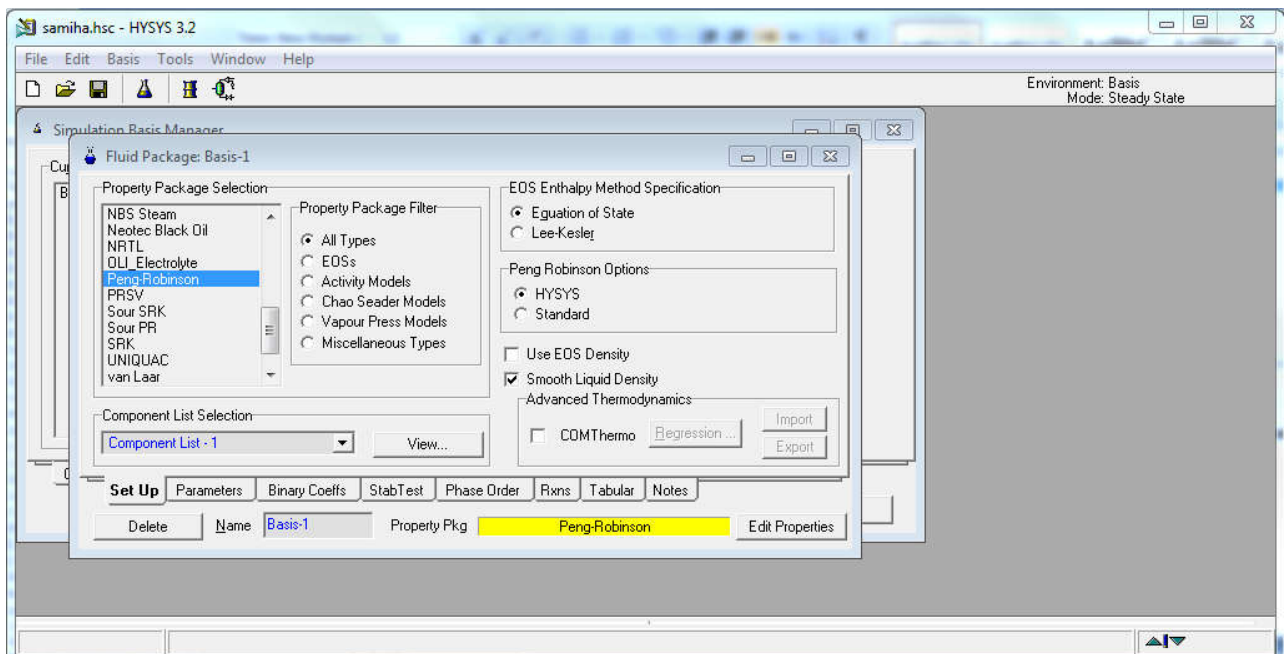


Figure V. 06 : Le choix de modèle thermodynamique PR.

C) L'introduction de la réaction dans HYSYS :

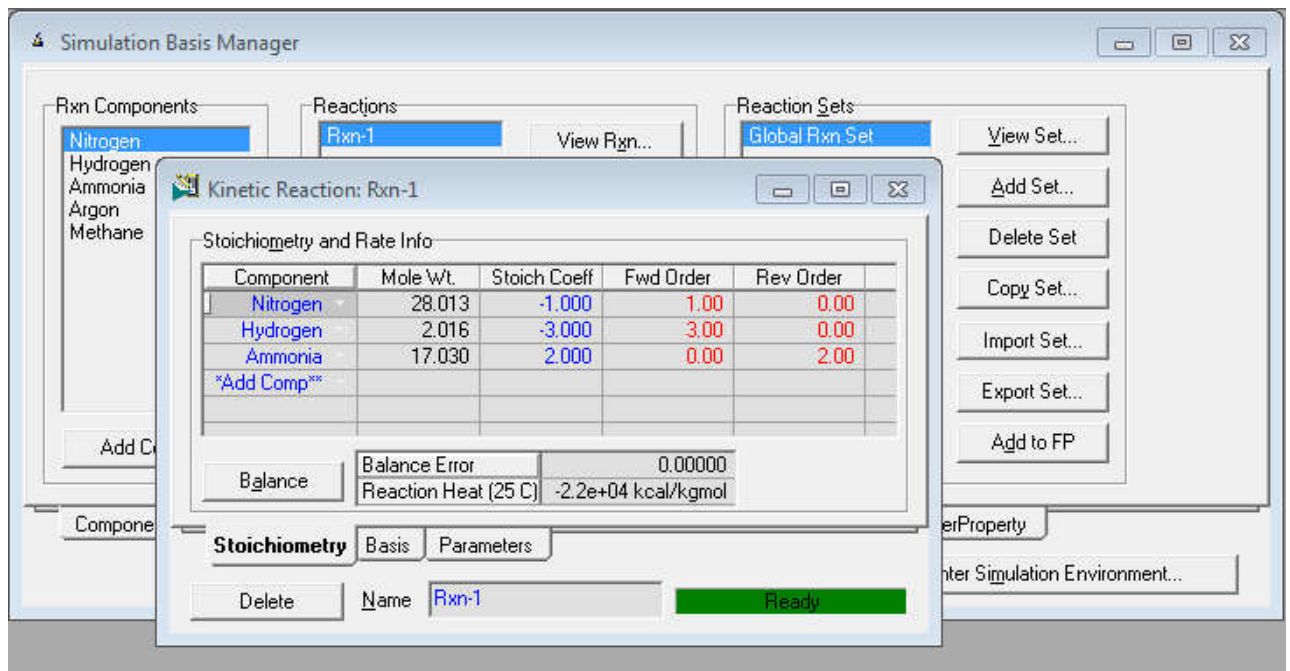


Figure V. 07 : La réaction de synthèse de l'ammoniac.

V.3.2.2) Le compression

Après le prétraitement de gaz de synthèse c'est-à-dire l'extraction de l'hélium, mercure, la désulfuration ... ainsi que la conversion, le décarbonation et le méthanation en dernier lieu ; le gaz méthanisé doit être comprimé dans le compresseur de 32 bar jusqu'à 209 bar et une température de 11°C jusqu'à 46°C.

V.3.2.3) Le convertisseur d'ammoniac (108/208 R 001/002)

Le convertisseur « en boucle » de synthèse de l'ammoniac dans cette unité est composé par 03 lits catalytiques radiaux, deux lits sont installés dans le premier convertisseur que sont séparés par un échangeur de chaleur. Le 3^{ème} lit est placé dans le deuxième convertisseur (Figure V.08).

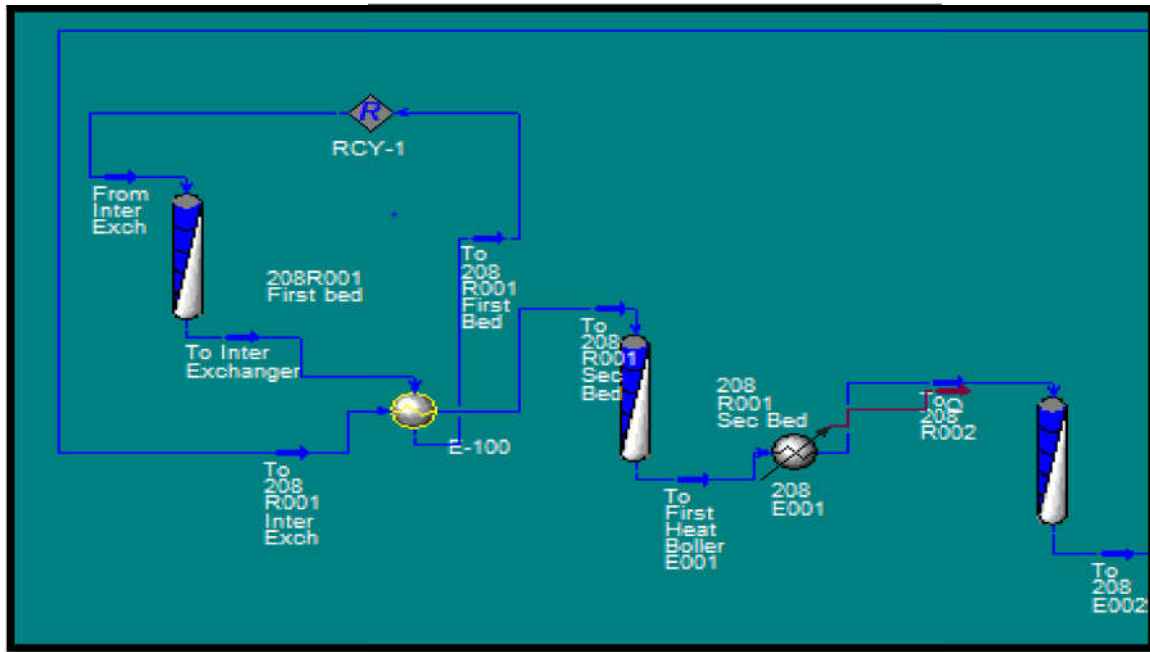


Figure V. 08 : Les trois lits catalytiques

Les caractéristiques de chaque lit catalytique ont résumé dans le **Tableau V.01**; ainsi que les données de l’entrée et sortie de chaque lit catalytique ont résumé dans le **Tableau V.02**.

Tableau V. 01 : Caractéristiques des trois lits du convertisseur d’ammoniac.

Numéro de lit	1	2	3
Sens de l’écoulement	Radial de l’extérieur vers le centre		
Taille de grains du catalyseur (mm)	1,5 – 3,0		
Qualité de catalyseur	Pré-réduit	Oxydé	Oxydé
Diamètres du lit radial (mm)	1391/2726	873/2726	820/2580
Volume de catalyseur actif par lit (m ³)	19,4	23,7	38,5
Volume total de catalyseur par lit (m ³)	21,2	25,8	40,8

Tableau V. 02 : Données d'entrées et de sortie des lits catalytique (1,2 et3).

Lit catalytique 1					
Composition	%(mole)	Température (°C)		Pression (bars)	
		Entrée	sorti	Entrée	sorti
N₂	0,2391	380	510,2	204,3	204,3
H₂	0,6195				
NH₃	0,0477				
Ar	0,0235				
CH₄	0,0702				
Lit catalytique 2					
N₂	0,2168	430	478,2	204,3	204,2
H₂	0,5441				
NH₃	0,1374				
Ar	0,0255				
CH₄	0,0762				
Lit catalytique 3					
N₂	0,2075	412	454,2	209,1	209,1
H₂	0,5128				
NH₃	0,1714				
Ar	0,0263				
CH₄	0,0787				

V.3.2.4) Les résultats et discussions

Après l'installation du convertisseur d'ammoniac, on obtient dans le dernier lit catalytique suivant le modèle thermodynamique de PR les résultats suivants :

Tableau V. 03 : Paramètres de sortie du réacteur 208R002 (modèle Peng Robinson)

Paramètres	Design	Simulation par PR	Erreur (%)
Y_{NH_3}	20,46	20,32	0.0016
Y_{H_2}	48,61	47.97	0.013
Y_{N_2}	19,92	19.53	0.019
Y_{Ar}	2,80	2.68	0.04
Y_{CH_4}	8,22	8.10	0.014
Température (°C)	456	455.03	0.0021
Pression (bars)	202,2	200.83	0.0062
Flux gazeux (kg/h)	422288	422267	0.004

Le calcul de l'erreur est fait suivant la relation suivant :

$$Erreur = \left| \frac{(V_{Design} - V_{Simulé})}{V_{Design}} \right| * 100$$

Tableau V. 04 : Paramètres de sortie du réacteur 208R002 (modèle SRK)

Paramètre	Design	Simulation par SRK	Erreur (%)
NH_3	20,46	20.39	0.003
H_2	48,61	48.55	0.0012
N_2	19,92	20.07	0.0075
Ar	2,80	2.76	0.014
CH_4	8,2	8.01	0.0231
Température (°C)	456	457.46	0.0032
Pression (bars)	202,2	201.87	0.0016
Flux (kg/h)	422288	422271	0.045

Ce tableau (**Tableau V.04**) résume les paramètres de sortie de réacteur 208R002, mais cette fois on utilise le modèle (SRK). L'erreur obtenue dans tous les paramètres est inférieure à 4%.

V.3.2.4) Le cas actuel de 208 R002 de complexe SORFERT

Après avoir obtenu les résultats de complexe SORFERT les données de cas actuel pour le 23/07/2019 à 9h : 00 du matin dans le but se compare avec les paramètres de design et savoir s'il y a un décalage entre les deux.

Tableau V. 05 : Paramètres de fonctionnement de sortie du réacteur 208R002 (cas actuel).

Paramètres	Design	Actuel	Erreur
Y_{NH_3}	20,46	18.82	0.08
Y_{H_2}	48,61	47,83	0.016
Y_{N_2}	19,92	23,74	0.19
Y_{Ar}	2,80	2,48	0.114
Y_{CH_4}	8,2	7,75	0.045
T (°C)	456	453,02	0.006
P (bars)	202,2	186,91	0.075

Selon le **Tableau V.05**, nous remarquons que la valeur de fraction molaire de l'ammoniac à la sortie du réacteur **208R002** pour le cas réel est très éloignée de celle du design.

V.3.2.5) Le refroidissement

Le refroidissement de gaz recyclé et de condensat de l'ammoniac formé est fait par quatre étapes qui sont les suivants :

1. Echange de chaleur dans l'échangeur de chaleur gaz/gaz (208E003) avec le gaz recyclé froid provenant de l'étage de circulation.
2. Refroidissement à 43°C dans le refroidisseur de gaz (208E004).
3. Echange de chaleur dans l'échangeur froid (208E005) avec le gaz recyclé froid provenant du séparateur (208F002).
4. Refroidissement à température finale de 4°C par évaporation de l'ammoniac dans les deux groupes réfrigérants de NH_3 (208E006) et (208E007).

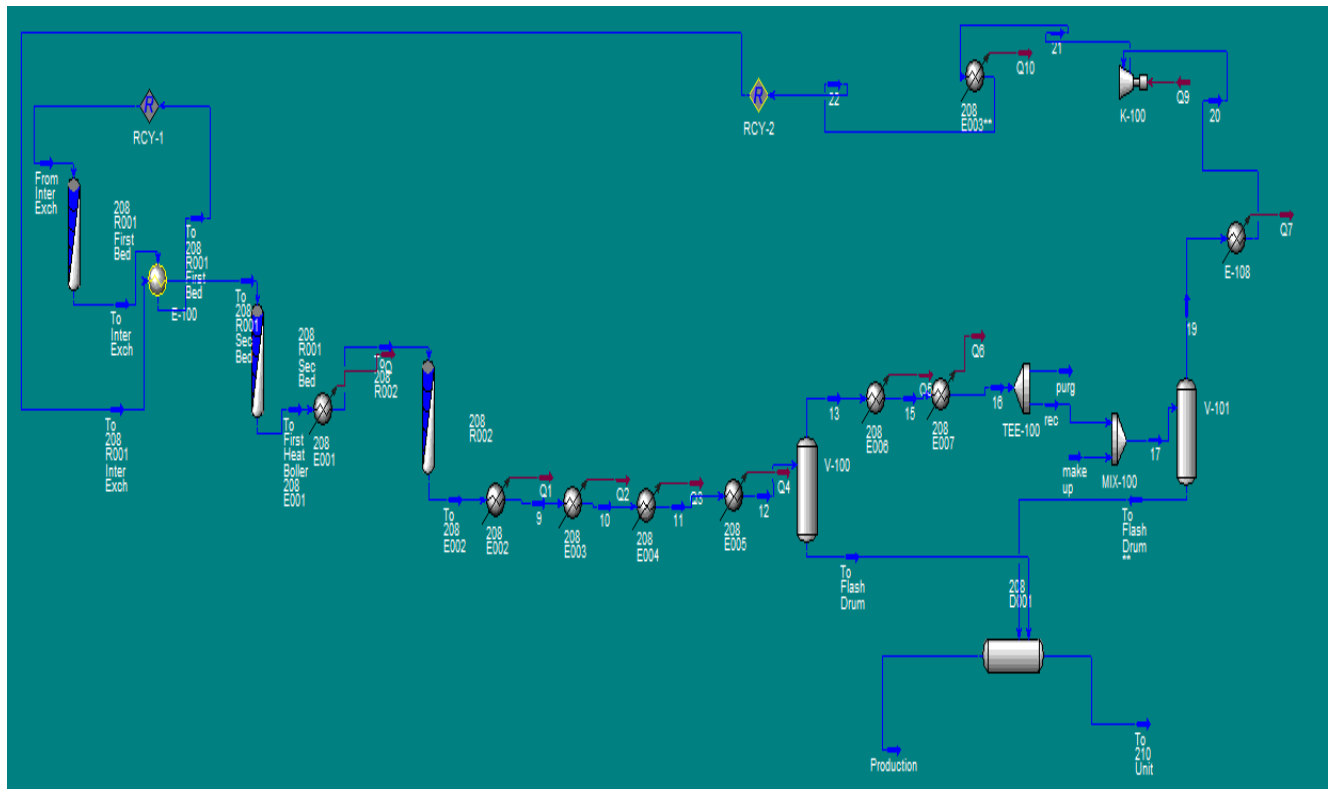


Figure V. 09 : Schéma de simulation de boucle de synthèse.

Le gaz d'appoint provenant du compresseur de gaz de synthèse est refroidi à 4°C dans les serpentins de refroidissement séparés des groupes réfrigérants de NH₃ (208E006/7) et mélangé au gaz recyclé en aval de la boucle de condensation de NH₃ (208E007). Le gaz recyclé mélangé est ainsi refroidi à 0°C par évaporation de l'ammoniac. L'ajout de gaz d'appoint à cet endroit du cycle sert de mesure de protection du catalyseur de synthèse de l'ammoniac étant donné que les traces de H₂O et CO₂ dans le gaz de synthèse sont extraites par l'ammoniac liquide formé.

L'ammoniac condensé est prélevé dans le cycle en deux points. Environ 70 T/h, soit un taux de 76% de l'ammoniac produit au total, sont prélevées dans la partie séparation de l'échangeur froid (208E005) et envoyées vers le ballon de détente (208D001) à une température d'environ 28°C. Les 24% restants de l'ammoniac produit sont condensés dans les groupes réfrigérants de NH₃ (208E006/7), séparés du gaz recyclé dans le séparateur (208F002), puis envoyés de la même manière dans le ballon de détente (208D001).

Le gaz recyclé circule du séparateur (208F002) vers l'échangeur froid (208E005), où il est chauffé de 0 à 36°C. Il passe ensuite vers le côté aspiration de l'étage de circulation de compresseur de gaz de synthèse (207K001).

Le ballon de détente (208D001) fonctionne à une pression de 20 bars. Les gaz dissous auparavant dans l'ammoniac liquide, et qui se libèrent pendant la détente sont refroidis dans le refroidisseur de reflux (208E008) par évaporation de l'ammoniac afin de réduire la teneur en NH_3 du gaz. Les gaz sont ensuite envoyés vers l'absorbeur (210C001). À partir du ballon de détente, 2200 MT/j d'ammoniac produit sont envoyés vers l'unité d'urée ou vers le stockage d'ammoniac via le système de réfrigération.

Le méthane, l'hélium et l'argon contenus dans le gaz d'appoint s'accumulent dans le cycle de synthèse de l'ammoniac. La concentration de ces gaz inertes est maintenue à une valeur prédéterminée par prélèvement d'un flux de gaz de purge dans le cycle, immédiatement, en aval de la boucle de condensation de NH_3 (208E007), où la concentration en gaz inertes est la plus élevée dans le cycle de synthèse de production de l'ammoniac.

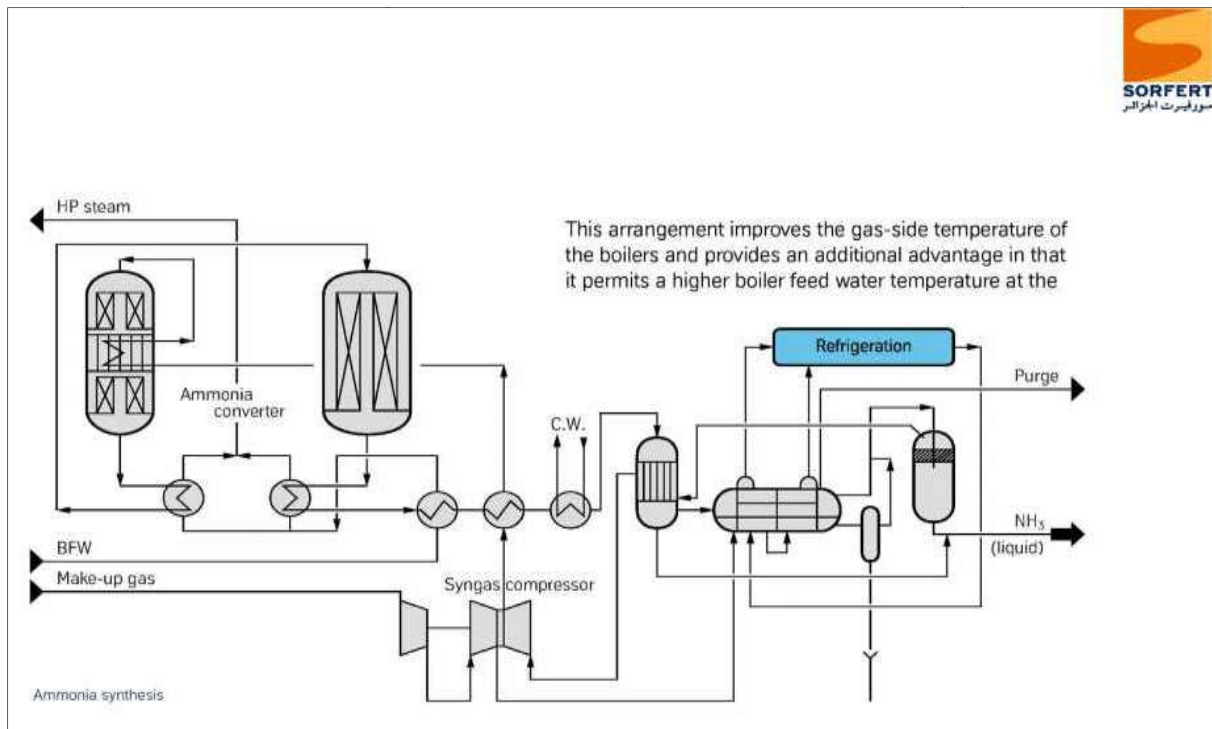


Figure V. 10 : Boucle de synthèse de l'ammoniac (NH₃). « SORFERT »

V.4) Les résultats finals

Dans la simulation de boucle de synthèse de production de l'ammoniac, on a obtenu ces résultats :

	17	To Flash Drum **	19
Nitrogen	0.23875642	0.00314658	0.23875642
Hydrogen	0.59858810	0.01250951	0.59858810
Ammonia	0.05253318	0.96375626	0.05253318
Argon	0.02742662	0.00707272	0.02742662
Methane	0.08269568	0.01351494	0.08269568

Figure V. 11 : Le taux de l'ammoniac.

	12	To Flash Drum	13
Nitrogen	0.23875642	0.03134587	0.23875642
Hydrogen	0.59858810	0.08311979	0.59858810
Ammonia	0.05253318	0.80157634	0.05253318
Argon	0.02742662	0.02267806	0.02742662
Methane	0.08269568	0.06127995	0.08269568

Figure V. 12 : Le taux de l'ammoniac obtenir dans Stream (To Flash Drum)

La température du gaz de purge lavée est ensuite ajustée pour obtenir des performances optimales des séparateurs « Prisme ». Le fonctionnement de ces séparateurs repose sur le principe de la perméabilité sélective des gaz à travers des membranes semi-perméables. Ils récupèrent un flux riche en hydrogène pour le recycler vers le côté aspiration du compresseur de gaz de synthèse.

Le gaz de purge restante, qui est maintenant pauvre en hydrogène est récupéré comme gaz combustible dans le reformeur primaire. Le système est conçu de telle manière que le gaz soit purgé en dehors de l'unité d'ammoniac.

Une quantité considérable de condensat est obtenue durant la synthèse du gaz de production. Les indésirables les plus fréquents sont NH_3 , méthanol, éthanol et CO_2 , en plus du CH_4 , N_2 et H_2 dissous issues de nombreuses réactions secondaires, lors de la synthèse de l'ammoniac. Ce qui engendre une haute conductivité de ce condensat qui sera alors traité par stripage à la vapeur.

V.5) Conclusion

En général dans ce travail, la pression de fonctionnement est augmentée de 204,3 bar à 210 bar ; la température est abaissée de 380 à 0°C puis on a augmenté à 300 °C dans le cycle de recyclage, ainsi que nous avons changé le modèle thermodynamique afin d'obtenir les données favorables pour que le réacteur de la boucle fonctionne bien

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail, qui été réalisé au niveau du complexe « SORFERT Algérie » de production d'ammoniac et d'urée d'Arzew (Oran), a consisté à trouver les Conditions les plus favorables de fonctionnement de la boucle de synthèse d'ammoniac ; afin d'augmenter le taux de production d'ammoniac.

Faut note que la performance et l'efficacité du réacteur de la boucle a démunie au fur et à mesure à cause de changement de plusieurs paramètres opératoires.

En outre, l'utilisation du simulateur Aspen Hysys 3.2, m'a permis de simuler la boucle de synthèse de l'ammoniac en introduisant les paramètres de design du mélange gazeux (N_2 , H_2 , NH_3 , Ar, CH_4) à la pression de fonctionnement entre [204,3 - 210] bar ; la température est variée entre 380°C et 0°C et ce, pour comparer le taux de production à la sortie du réacteur catalytique (le convertisseur 208R002) ;on utilisant les deux modèles thermodynamiques Soave-Redlich-Kawlig (SRK) et Peng- Robinson (PR).

Après la simulation nous avons obtenu le taux d'ammoniac est 18% qu'est acceptable et l'étude de ce problème est toujours encore nous espérons se trouver la meilleure solution et la plus moins cher, pour protéger le réacteur de la boucle et éliminer le décalage entre la réalité et le design.

Les principaux résultats de simulation de la boucle de synthèse de l'ammoniac par les 2 modèles montre un écart entre le désigne et l'état opératoire pour les paramètres de sortie qui justifie la diminution du taux de convertisseur.

Pour plus de valeur à ce travail, je suggère le suivant :

- Etude plus profond de la cinétique du catalyseur utiliser et voir la possibilité de la substitution.
- Redimensionnement des équipements principaux (réacteur catalytique et compresseur).

Nomenclature

NH₃: Ammoniac ;

N₂: Diazote ;

H₂: Dihydrogène ;

N: Azote ;

NH₄⁺: Ion d'ammonium ;

ClNH₄: Un sel de chlorure d'ammoniaque ;

g: Gaz ;

aq: Aqueux ;

CH₂O: Méthanal ;

H₂O: Eau ;

CO₂: Dioxyde de carbone ;

OH⁻: Hydroxyde ;

NO_x: Oxyde d'azote ;

NO₂⁻: Dioxyde d'azote ;

NO₃⁻: Nitrate ;

H⁺: Ion hydrogène ;

O₂: Oxygène ;

NH₄OH: Ammoniaque ;

Numéro CAS: Chemical Abstracts Service ;

Code de danger RTMD: Risque de Transport de Matière Dangereuse ;

°C: Degré Celsius ;

bar abs: Bar absolu ;

KJ: Kilo joule;

Nomenclature

Kg: Kilo gramme;

Kcal: Kilo calorie;

mPa.s : Mili pascal fois seconde ;

g : Gramme ;

L : Litre ;

m³ : Mètre cube ;

MJ : Méga joule ;

Ppm : Partie par million ;

USA : États-Unis ;

H₂SO₄: Acide sulfurique ;

$\Delta_r H^\circ$: Enthalpie de réaction ;

NaOH : Hydroxyde de sodium ;

H₂S :Soufre d'hydrogène ;

ZnO : Oxyde de zinc ;

ZnS : Sulfure de Zinc ;

CH₄ : Méthane ;

CO : Monoxyde de carbone ;

Fe₂O₃ : Oxyde de fer ;

HCl : Chlorure d'hydrogène ;

NH₄Cl : Chlorure d'ammonium ;

Ar : Argon ;

208 R002 : Réacteur ;

208E003 : Echangeur de chaleur ;

Nomenclature

208 E004, 208 E005, 208 E006, 208 E007 : Refroidisseur ;

208F002 : Séparateur ;

208D001 : Ballon détente ;

207K001 : Compresseur ;

210C001 : Absorbeur

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 01 : Situation géographique du complexe « SORFERT	4
Figure I. 02 : Localisation des systèmes sur site	6

Chapitre II

Figure II. 01 : La molécule d'ammoniac	11
Figure II. 02 : Cycle naturel de l'azote	12
Figure II. 03 : Situation de l'ammoniac dans la production industrielle	14
Figure II. 04 : Les étiquettes de danger.....	20

Chapitre III

Figure III. 01 : Appareil de laboratoire utilisé par Fritz Haber pour synthétiser de l'ammoniac en 1909.....	26
Figure III. 02 : La synthèse de l'ammoniac	26
Figure III. 03 : Les compositions de l'air.....	28
Figure III. 04 : Les sources de production de l'hydrogène	28
Figure III. 05 : Schéma simplifié du procédé Haber-Bosch pour la synthèse industrielle d'ammoniac.	30
Figure III. 06 : Schéma de principe de production de l'ammoniac.....	31
Figure III. 07 : Constantes d'équilibre des réactions (II-2) et (II-3)	32
Figure III. 08 : Synthèse d'ammoniac à partir d'huiles lourdes résiduelles	35
Figure III. 09 : Production d'ammoniac de synthèse à partir de combustibles solides.....	36
Figure III. 10 : La synthèse d'ammoniac Haber-Bosch	37

Figure III. 11 : Un réacteur pour la synthèse de l'ammoniac.....	39
Figure III. 12 : Le réacteur 208R001	40
Figure III. 13 : Les tests du gaz ammoniac	41
Figure III. 14 : Structure de l'acide nitrique.....	42
Figure III. 15 : Synthèse du caprolactame précurseur du nylon à partir de la cyclohexanone	43
Figure III. 16 : Structure de l'urée	43

Chapitre IV

Figure IV. 01 : Ouverture du Logiciel HYSYS.....	47
Figure IV. 02 : Schéma nécessaire pour la modélisation et la simulation.....	48
Figure IV. 03 : Interface HYSYS montrant quelques vocabulaires qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle	52
Figure IV.04 : Palette d'objets HYSYS	53
Figure IV. 05 : Système d'unité de HYSYS.....	56
Figure IV. 06 : Le choix d'un modèle thermodynamique	56
Figure IV. 07 : Un exemple de création de composants.....	57
Figure IV. 08 : Espace de simulation	57

Chapitre V

Figure V. 01 : Le réacteur PFR dans HYSYS	61
Figure V. 02 : Un séparateur dans le logiciel HYSYS	62
Figure V. 03 : Le mixer et le Tee.....	63
Figure V. 4 : Le compresseur	63

Figure V. 05 : Les compositions.....	64
Figure V. 06 : Le choix de modèle thermodynamique PR.....	64
Figure V. 07 : La réaction de synthèse de l'ammoniac	65
Figure V. 08 : Les trois lits catalytiques.....	66
Figure V. 09 : Schéma de simulation de boucle de synthèse.....	70
Figure V. 10 : Boucle de synthèse de l'ammoniac (NH ₃). « SORFERT ».....	72
Figure V. 11 : Le taux de l'ammoniac.....	72
Figure V. 12 : Le taux de l'ammoniac obtenir dans Stream (To Flash Drum).....	73

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 01 : Composition du GN utilisé comme charge d'entrée..... 5

Chapitre II

Tableau II. 01 : L'identification de l'ammoniac 15

Tableau II. 02 : La solubilité de l'ammoniac en fonction de la température..... 16

Tableau II. 03 : La masse volumique de l'ammoniac en fonction de la température 16

Tableau II. 04 : La pureté de l'ammoniac 17

Tableau II. 05 : La pureté de la solution aqueux de l'ammoniac 18

Chapitre III

Tableau III. 01 : La conversion en ammoniac (en %) à différentes températures et pressions.
..... 34

Chapitre IV

Tableau IV. 01 : Comparaison des propriétés physiques de Pro II et HYSYS..... 50

Tableau IV. 02 : Comparaison des propriétés critiques dans HYSYS et PRO II 50

Chapitre V

Tableau V. 01 : Caractéristiques des trois lits du convertisseur d'ammoniac..... 66

Tableau V. 02 : Données d'entrées et de sortie des lits catalytique (1,2 et3)..... 67

Tableau V. 03 : Paramètres de sortie du réacteur 208R002 (modèle Peng Robinson)..... 68

Tableau V. 04 : Paramètres de sortie du réacteur 208R002 (modèle SRK)..... 68

Tableau V. 05 : Paramètres de fonctionnement de sortie du réacteur 208R002 (cas actuel).. 69

Nomenclature

NH₃: Ammoniac ;

N₂: Diazote ;

H₂: Dihydrogène ;

N: Azote ;

NH₄⁺: Ion d'ammonium ;

ClNH₄: Un sel de chlorure d'ammoniaque ;

g: Gaz ;

aq: Aqueux ;

CH₂O: Méthanal ;

H₂O: Eau ;

CO₂: Dioxyde de carbone ;

OH⁻: Hydroxyde ;

NO_x: Oxyde d'azote ;

NO₂⁻: Dioxyde d'azote ;

NO₃⁻: Nitrate ;

H⁺: Ion hydrogène ;

O₂: Oxygène ;

NH₄OH: Ammoniaque ;

Numéro CAS: Chemical Abstracts Service ;

Code de danger RTMD: Risque de Transport de Matière Dangereuse ;

°C: Degré Celsius ;

bar abs: Bar absolu ;

KJ: Kilo joule;

Nomenclature

Kg: Kilo gramme;

Kcal: Kilo calorie;

mPa.s : Mili pascal fois seconde ;

g : Gramme ;

L : Litre ;

m³ : Mètre cube ;

MJ : Méga joule ;

Ppm : Partie par million ;

USA : États-Unis ;

H₂SO₄ : Acide sulfurique ;

***r*H°** : Enthalpie de réaction ;

NaOH : Hydroxyde de sodium ;

H₂S : Soufre d'hydrogène ;

ZnO : Oxyde de zinc ;

ZnS : Sulfure de Zinc ;

CH₄ : Méthane ;

CO : Monoxyde de carbone ;

Fe₂O₃ : Oxyde de fer ;

HCl : Chlorure d'hydrogène ;

NH₄Cl : Chlorure d'ammonium ;

Ar : Argon ;

208 R002 : Réacteur ;

208E003 : Echangeur de chaleur ;

Nomenclature

208 E004, 208 E005, 208 E006, 208 E007 : Refroidisseur ;

208F002 : Séparateur ;

208D001 : Ballon détente ;

207K001 : Compresseur ;

210C001 : Absorbeur

Référence bibliographique

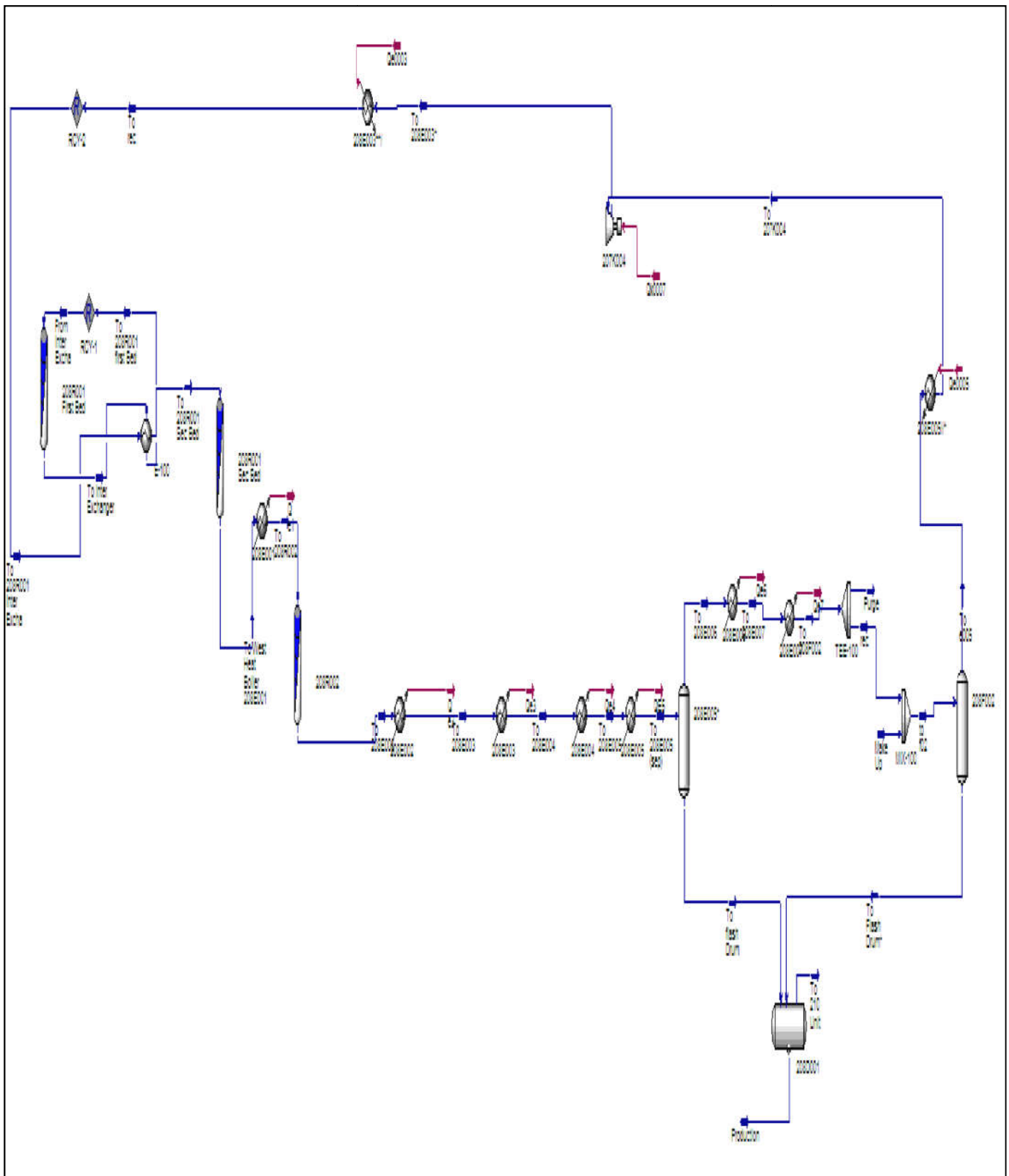
- [1] SORFERT, « manuel opératoire », ARZEW.
- [2] C. Bliefert et R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Supérieur, 2007.
- [3] « L'eau de la Terre : origine et répartition », *Onglet Pédagogique 7e Continent*. .
- [4] J. E. McKee et H. W. Wolf, « Water quality criteria », *Water quality criteria*, 1963. [En ligne]. Disponible sur: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=167381&indexSearch=ID>. [Consulté le: 28-mars-2019].
- [5] U.S. Environmental Protection Agency, *Quality criteria for water*. Washington. 1976.
- [6] P. W. Atkins, *Chimie générale*. Paris; Ville Mont-Royal (Québec): InterEditions ; Décarie, 1992.
- [7] B. Bogdanovic et C. I. E. Engl, « Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Том 1.- Литература », *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, vol. 15, p. 434–463, 1995.
- [8] C. Jacoboni, « Liaison chimique », p. 8.
- [9] T. Sizun, « Effet de l'humidité sur la réponse à l'ammoniac de capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires », phdthesis, Université de Bourgogne, 2012.
- [10] B. Bensaude-Vincent et I. Stengers, *A History of Chemistry*. Harvard University Press, 1996.
- [11] « Société Chimique de France ». .
- [12] R. Luebs et A. Laag, « Ammonia and relate emanating from a lar dairy area », *Calif. Agric.*, vol. 27, n° 2, p. 10–12, 1973.
- [13] C. C. Delwiche, « The nitrogen cycle », *Sci. Am.*, vol. 223, n° 3, p. 136–147, 1970.
- [14] B. Loubet, « Modélisation du dépôt sec d'ammoniac atmosphérique à proximité des sources », PhD Thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2000.
- [15] « Ammoniac et solutions aqueuses Fiche toxicologique n°16 ». juill-2018.
- [16] R. Bouet, « AMMONIAC Essais de dispersion atmosphérique à grande échelle », institut national de l'environnement industriel et des risques, 1999.
- [17] *Bretherick's handbook of reactive chemicals hazards*, 6^e éd., vol. 1. Oxford, Butterworth-Heineman, 1999.
- [18] A. BARNEAUD, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », *ammoniac*. p. 110, 10-mai-2012.
- [19] T. Delaunay, E. Escat, et N. Pujol-Söhne, « RAPPORT D'ETUDE ».
- [20] « Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Index to Volumes 1 - 26, 5th Edition », *Wiley.com*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.wiley.com/en-us/Kirk+Othmer+Encyclopedia+of+Chemical+Technology%2C+Index+to+Volumes+1+26%2C+5th+Edition-p-9780471484967>. [Consulté le: 13-avr-2019].
- [21] G. V. Taplin, S. Chopra, R. L. Yanda, et D. Elam, « Radionuclidic lung-imaging procedures in the assessment of injury due to ammonia inhalation », *Chest*, vol. 69, n° 5, p. 582-586, mai 1976.
- [22] « Fiches de sécurité », *Air Liquide*, 05-mai-2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.airliquide.com/fr/fiches-securite>. [Consulté le: 05-avr-2019].
- [23] « G. D. Clayton and F. E. Clayton (eds). Patty's industrial hygiene and toxicology. Toxicology, 4th edn, vol. ii, parts A - f. John Wiley & Sons, New York, Part A, 1993; Parts B -; F, 1994; 5045 pp., total price £944/\$1350 », *J. Appl. Toxicol.*, vol. 15, n° 5, p. 421-421, 1995.

- [24] J.-P. MAZAUD, « Ammoniac », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10-juin-1997. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/ammoniac-j6135/>. [Consulté le: 20-mai-2019].
- [25] M. Appl, *Ammonia: principles and industrial practice*. Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 1999.
- [26] V. Smil, « Detonator of the population explosion », *Nature*, vol. 400, n° 6743, p. 415, 1999.
- [27] A. TOWNSEND et R. HOWARTH, « Réduire la pollution par l'AZOTE », *Pour Sci.*, n° 393, p. 54–60, 2010.
- [28] « Apports de la chimie dans l'agriculture (1/2) - les engrais ». [En ligne]. Disponible sur: <http://culturesciences.chimie.ens.fr/apports-de-la-chimie-dans-lagriculture-12-les-engrais>. [Consulté le: 09-mai-2019].
- [29] V. Smil, *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. Cambridge, Mass. London: The MIT Press, 2004.
- [30] « La population mondiale au 1er janvier 2019 - ECONOMIE DURABLE ». [En ligne]. Disponible sur: <http://economiedurable.over-blog.com/2018/12/la-population-mondiale-au-1er-janvier-2019.html>. [Consulté le: 09-mai-2019].
- [31] M. MBODJI, « Conception et dimensionnement de réacteurs échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane », Lorraine, l'ENSIC, 2013.
- [32] A. BELLIL, « Optimisation d'un réacteur de production de l'ammoniac », Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [33] A. Rakib, « Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique », 2012.
- [34] K. S. Suslick, « Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology », *J Wiley Sons N. Y.*, vol. 26, p. 517–541, 1998.
- [35] « 2.1 Synthèse d'ammoniac gazeux ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.nzdl.org/gsdldmod?e=d-00000-00---off-0envl--00-0----0-10-0---0---0direct-10---4-----0-11--11-en-50---20-about---00-0-1-00-0--4----0-0-11-10-0utfZz-8-10&cl=CL1.8&d=HASHf1af2aa74116b50c3bd64e.4.1.2.1>=1>. [Consulté le: 15-mai-2019].
- [36] « Ch32 ». [En ligne]. Disponible sur: <http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envfr/vol232.htm>. [Consulté le: 17-mai-2019].
- [37] K. Emilian, *aide mémoire Génie chimique*, 3^e éd. paris.
- [38] *Encyclopédie méthodique: ou par ordre de matières*. Panckoucke, 1819.
- [39] B. Celia, « Nouvelle stratégie d'extraction et de purification de l'hydrazine N₂H₄ de grade spatial via le procédé Raschig : synthèse, modélisations cinétiques, équilibres entre phases et schémas de procédé », Claude Bernard, Lion, 2014.
- [40] F. Crépel et G. Lemaire, « Le monoxyde d'azote. », 1995.
- [41] C. BADOUAL, « Acide nitrique », *Ref: TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10-juin-1996. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/acide-nitrique-j6085/>. [Consulté le: 19-mai-2019].
- [42] I. A. Wolff et A. E. Wasserman, « Nitrates, nitrites, and nitrosamines », *Science*, vol. 177, n° 4043, p. 15–19, 1972.
- [43] O. I, « Optimisation des paramètres de fonctionnement du turbo-expander », Boumerdes, 2007.

- [44] M. DAHMANI et S. AKKOUCHE, « MODELISATION NUMERIQUE DU PHENOMENE DE TRANSPORT DE MASSE DANS LES MILIEUX POREUX SATURES », béjaia, 2018.
- [45] S.-Y. Ilhem, « SIMULATION d'un réacteur catalytique pour la synthèse du méthanol », PhD Thesis, 2011.
- [46] G. Allaire, *Analyse numérique et optimisation: une introduction à la modélisation mathématique et à la simulation numérique*. Editions Ecole Polytechnique, 2005.
- [47] Y. BOUDJAMAA, « Polycopie du TP simulation des procédés industriels conformément au programme officiel (L3 GP). », 2017 2016.
- [48] « Introduction au logiciel de simulation ASPEN », *ExoCo-LMD*, 27-déc-2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.exoco-lmd.com/index.php?topic=1035.0>. [Consulté le: 26-mai-2019].
- [49] J. Ruel, « Développement de simulateurs de procédés pour la commande automatique et l'optimisation: approche de conception hybride avec Modelica et Matlab/Simulink », 2010.
- [50] A. Gouri, « Thème: simulation d'un train de traitement de gaz à l'aide des outils HYYSYS et PRO II ».
- [51] M. MEKCEM, « Dimensionnement d'un échangeur à tube et calandre de l'unité de décarbonation du complexe GL1K SKIKDA », Badji Mokhtar-Annaba, 2016.
- [52] A. Miles, « Optimisation des cycles de liquéfaction du Gaz Naturel », 2009.
- [53] H. LAMARA, « Etude d'une unité de fabrication de produits fluorés », Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [54] Nassim, Elhatimi « Optimisation d'exploitation d'un échangeur de chaleur tubulaire dans le processus de séparation de pétrole brut », 2018.
- [55] B. HANANE, « Installation d'un séparateur avec pomprie au manifold ONI31 », PhD Thesis, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.

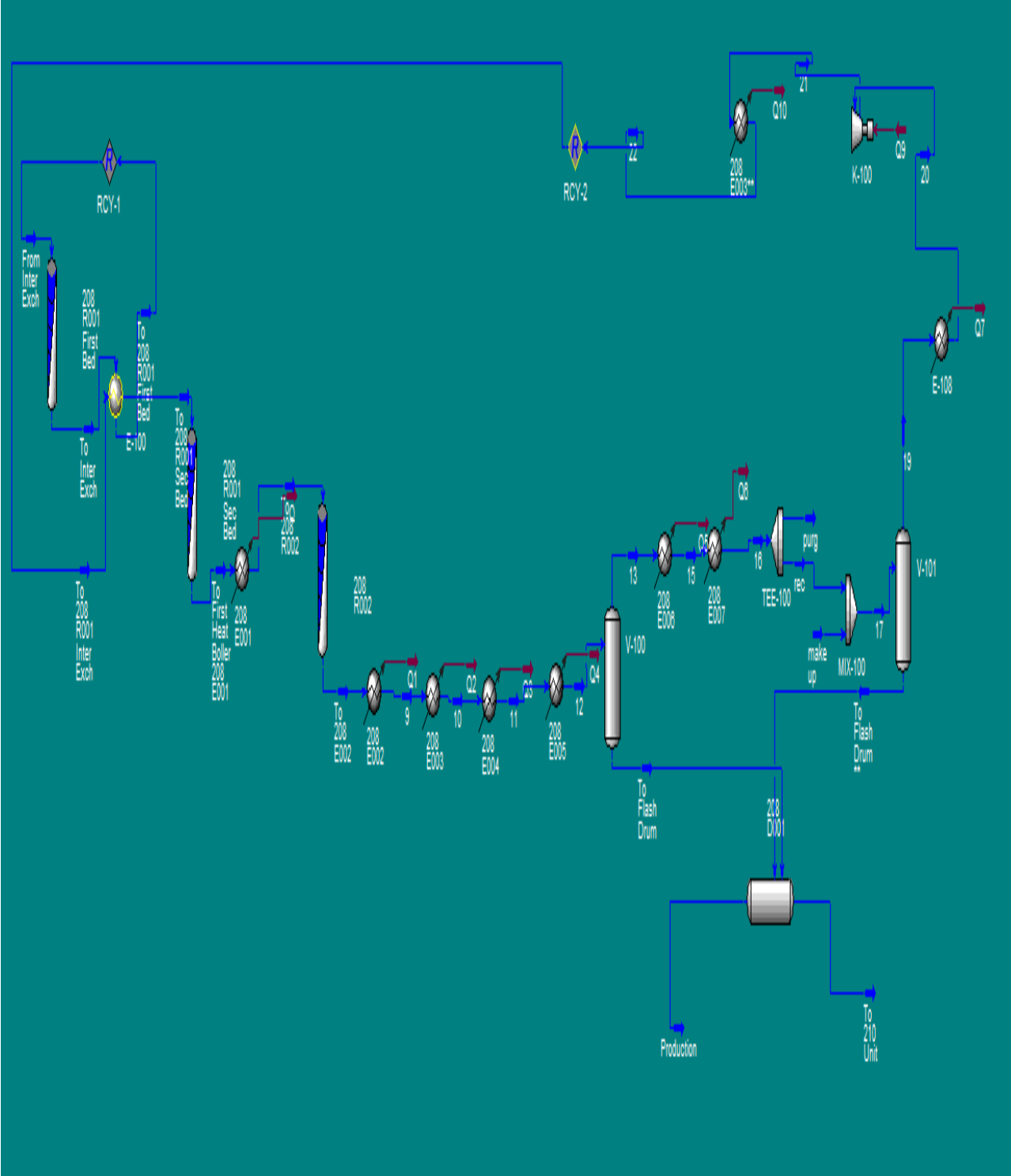
Annexe 01 :

Schéma de boucle de synthèse de l'ammoniac par logiciel HYSYS 0.9 « SORFERT »



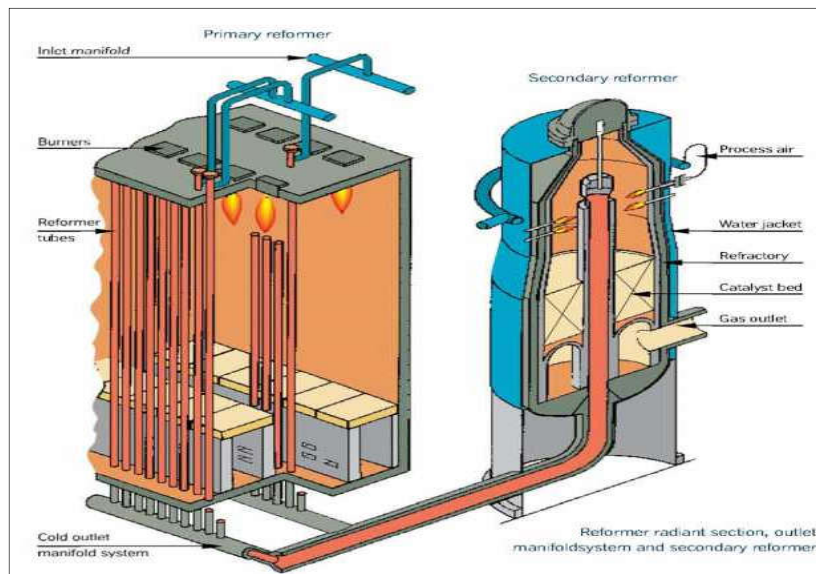
Annexe 02 :

Schéma de boucle de synthèse de production de l'ammoniac par HYSYS 3.2



Annexe 03 :

Schéma descriptif de la section de reformage



Annexe 04 :

Différents types de réacteurs de synthèse de l'ammoniac

