

Faculté des Sciences de l'ingénierat

Département de Génie des Procédés

**Ministère de L'enseignement supérieur de la Recherche
scientifique**



UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA

THESE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master



**Amélioration du taux de conversion du réacteur de
synthèse d'ammoniac**

105-D

Unité de synthèse de l'ammoniac FERTIAL ANNABA

Options

Génie pétrochimique

Par :

BELLILI Abdelmalek

BELKHOUDIR Mohamed Saleh

DIRECTEUR DE MEMOIRE

BECHIRI Ouahiba

Professeur

Université Badji Mokhtar –Annaba

DEVANT LE JURY

KHERRAT Rochdi

Professeur

Université Badji Mokhtar –Annaba

FERKOUS Hamza

M.C.B

Université Badji Mokhtar -Annaba

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

*Merci à **ALLAH**, et nul remerciement ne Lui sera suffisant, l'unique Dieu, pour nous avoir éclairé le droit chemin, et pour tous ses bienfaits apparents et cachés.*

*Nous remercions **Mme O.BECHIRI** pour son encadrement, ses conseils et ses directives qui nous ont permis de mener à bien notre travail.*

*Nous remercions les membres de jury, qui nous ont fait l'honneur de participer au jugement de ce travail : Monsieur **R.KHERRAT** qui a accepté de présider ce jury ainsi que Monsieur **H.FERKOUS** qui a accepté d'examiner notre travail.*

Nous remercions aussi tout le corps enseignant et administratif qui a contribué à notre formation universitaire.

Dédicace

*Nous rendons nos profondes gratitudee à **ALLAH** qui nous a aidé à réaliser ce modeste travail.*

Nous exprimons nos profondes gratitudee à nos parents pour leurs encouragements, leurs soutiens et pour les sacrifices qu'ils ont enduré.

Nous dédions ce modeste travail à nos frère et nos sœurs.

*Nous remercions notre encadreur **Mme O.BECHIRI** pour les efforts qu'elle a déployés, pour nous aider, conseiller, encourager et diriger.*

Nous remercions aussi tout le corps enseignant et administratif qui a contribué à notre formation universitaire. Sans oublier tout nos famille et nos amis.

Résumé du mémoire

Le développement économique ne cesse de croître et par ce fait la demande en matière première explose, donc les ingénieurs se surpassent quotidiennement pour améliorer leurs procédés de fabrication et maximiser la production et tout ça à moindre cout.

Notre travail mets le jour sur le développement du convertisseur de synthèse de l'ammoniac, un développement qui consiste en le réarrangement de l'ancien réacteur pour l'accueil d'un écoulement de gaz de façon axial-radial a la place de l'ancien qui n'est qu'axial .

ملخص

يستمر التطور الاقتصادي في النمو ونتيجة لذلك ينفجر الطلب على المواد الخام، لذلك يبذل المهندسون قصارى جهدهم يومياً لتحسين عملية التصنيع وزيادة الإنتاج وكل هذا بتكلفة أقل

يؤدي عملنا إلى تطوير محول تخليق الأمونيا ، وهو تطور يتكون من إعادة ترتيب المفاعل القديم لاستيعاب تدفق غاز محوري شعاعي بدلاً من القديم المحوري فقط.

Summary :

Economic development continues to grow and as a result the demand for raw materials is exploding, so engineers go out of their way daily to improve their manufacturing process and maximize production and all this at a lower cost.

Our work leads to the development of the ammonia synthesis converter, a development which consists of the rearrangement of the old reactor to accommodate an axial-radial gas flow instead of the old which is only axial .

Sommaire général

Introduction générale

Chapitre I: Présentation de L'entreprise FERTIAL

I.1.Situation géographique	03
I.2.Historique.....	03
I.3.Présentation de FERTIAL.....	04
I.3.1.Zone sud	04
I.3.2..Zone nord	04
I.4.Objectifs de l'entreprise	05

Chapitre II. Synthèse de l'ammoniac

II.1.Introduction.....	08
II.2.Objectif du procédé.....	01
II.3.Description du procédé.....	08
II.3.1.Préparation de matières brutes d'alimentation.....	08
II.3.2. Purification du gaz de synthèse.....	08
II.3.3. Synthèse d'ammoniac.....	08
II.4.Description de l'unité par section.....	09
II.4.1.Préparation de matières brutes d'alimentation.....	09
II.4.1.1.Opération de désulfuration.....	10
II.4.1.2. Opération de reformage du gaz avec la vapeur.....	10
II.4.2.Purification du gaz de synthèse	13
II.4.2.1. Opération de conversion de CO.....	13
II.4.2.2. Extraction du gaz carbonique	14

II.4.2.3. Méthanisation de gaz.....	15
II.4.3. Synthèse de l'ammoniac	16
II.4.3.1. Compression du gaz de synthèse.....	16
II.4.3.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac.....	18
II.4.3.3. Stockage et distribution du produit.....	20

Chapitre III. Hygiène, sécurité et environnement

III.1. Hygiène.....	22
III.2. Sécurité	23
III.3. Les risques et les dangers rencontrés dans l'unité d'ammoniac	23
III.3.1. Feu et explosion	23
III.3.2. Electricité	24
III.3.3. Travail en hauteur.....	24
III.3.4. Bruit	24
III.4. Machine tournante et outils	24
III.4.1. Matériels de protection individuelle	24
III.4.2. Lutte contre les accidents	25
III.3. Environnement	25
III.3.1 Les principaux polluants	25
III.3.2. Les méthodes de protection de l'environnement	26

Chapitre IV. Les réacteurs chimiques

Introduction	28
IV.1. Classification des réacteurs.....	28
IV.1.1. Critère de classification	28
IV.2. Type des réacteurs	29
IV.2.1. Réacteurs monophasiques	30

IV.2.1.1. Réacteurs discontinus	30
IV.2.1.2. Réacteurs parfaitement agités.....	30
IV.2.1.3. Réacteurs piston tubulaires	30
IV.2.2. Réacteurs poly-phasiques	30
IV.2.2.1. Réacteurs catalytiques	31
IV.3. Choix d'un réacteur	31
IV.4. Réacteur tubulaire avec recyclage	32

Chapitre V. Réacteur de conversion d'Ammoniac 105-D

V.1.Critères de sélection du catalyseur	34
V.2.Detail du catalyseur JOHNSON MATTHEY	34
V.3.Details des condition d'utilisation	34
V.4.Taille du catalyseur et densité en vrac.....	35
V.5.Description du procédé.....	36
V.6. Design et aspect du convertisseur	39
V.7.Aspect de sécurité.....	40
V.8.Chargement du catalyseur	41
V.9.Sécurité	42
V.10.Le catalyseur	43
V.10.1.Équipement pour le chargement du catalyseur	43
V.10.2.Criblage du catalyseur	44
V.10.3.Pesage du catalyseur	45
V.10.4.Chargement	45
V.10.5.Test de pression de la boucle de synthèse	46
V.10.6.Réduction du catalyseur de synthèse	47
V.11.Boucle de synthèse	49
V.11.1.Système de réfrigération	49

V.11.2. Alignement de réduction de la boucle de synthèse	49
V.11.3. Réduction du catalyseur du convertisseur de l'ammoniaque	51
V.11.4. Réduction de la réaction	55
V.11.5. Points d'entretien du convertisseur d'ammoniaque	56
V.11.6. Problèmes prévus , de dépannage et de sécurité	57
V.12. Comparaison des paramètres de fonctionnement	58
VI. Conclusion générale	59
Références bibliographiques	60

Sommaire des schémas :

Schéma de la direction [1]	06
Schéma représentant la section de désulfuration du gaz naturel [2]	09
Schéma représentant la section du reformage à la vapeur [3]	10
Schéma représentant la section reforming secondaire [4]	12
Schéma de la section du convertisseur de shift 104-D [5]	13
Schéma de la section décarbonatation [6]	15
Schéma de la section de méthanisation [7]	16
Schéma de la compression du gaz de synthèse [8]	17
Schéma de la boucle de synthèse [9]	18
Schéma de réfrigération [10]	19
Schéma de convertisseur 105-D Axiale et Radiale [11]	39
Schéma de tuyauterie à l'extérieur du plan [12]	56

Sommaire des figures

Figure.01 Situation Géographique D'ASMIDAL-ANNABA	03
Figure.02 Magazine de l'usine	04

Sommaire des tableaux

Tableau Types des réacteurs chimiques et leurs critères de classification.[1]	28
Tableau Types des réacteurs chimiques rencontrés en pratique [2]	29
Tableau d'entrée et sortie de gaz dans le réacteur 105-D [3]	37
Tableau des températures du 105-D [4]	38
Tableau de comparaison Axiale et Axiale-Radiale [5]	58

Liste des symboles et acronymes

Symboles :

PFTR : Plug Flow Tubulaire Réacteur

B : Fours

C : Echangeur

D : Réacteur

F : Ballon de séparation

E : Colonne

J : compresseur

LTS : Low temperature Shift

HTS: High temperature shift

TRCv103 : vanne de contrôle

FIC : vanne de commande

Acronymes

CO : Le monoxyde de carbone

CO₂ : Dioxyde de carbone

H₂S : Le sulfure d'hydrogène

ZnS : Le sulfure de zinc

CH₄ : Méthane

MEA : Le mono-éthanol-amine

N₂ : Diazote

H₂ : Hydrogène

PPM : Partie par million

Mm : Millimètre

Introduction générale

La chimie industrielle est l'activité économique qui produit des molécules et autres composés chimique en grandes quantités ; dite industrielle , en exploitants les avancements du génie chimique et le génie pétrolier . L'utilisation de ces différents composés chimiques concerne de divers produits chimiques et pétroliers , notant l'ammoniaque ; ce produit chimique de synthèse utilisé dans la production de polymères , d'explosif et d'engrais , fait l'objet de plusieurs recherches et applications approfondies afin d'augmenter le taux de conversion au sein du réacteur et réduire au maximum le cout économique vu sa nécessité à l'échelle mondiale . Alors , comment augmenter son taux de conversion tout en réduisant ses frais financiers ? .

Dans cet mémoire , il est question des différentes étapes de procèdes industriels de synthèse de l'ammoniaque dans le réacteur utilisé nommé le réacteur 105-D élaborant la méthode de KELLOG .

D'abord , on a fait la description du procédé , qui consiste à purifier le gaz de synthèse après avoir préparer de la matière brute d'alimentation , cette préparation est suivie par des opérations de désulfurisation , de reformage du gaz avec de la vapeur , de conversion du CO , ensuite , il y'a eu l'extraction du gaz carbonique , et la méthanisation ainsi la synthèse de l'ammoniaque souligne ce document .De plus , on a évoqué dans un chapitre une partie très importante qui est l'hygiène , la sécurité et les relations avec l'environnement .En dernier , on a pu étudier les différents réacteurs chimiques en mettant l'accent sur notre principal réacteur de conversion d'ammoniaque 105-D.

Chapitre I: Présentation de l'entreprise FERTIAL

I. Présentation de l'entreprise FERTIAL

I.1.Situation géographique

L'usine se situe à 4 km à l'est de la ville d'Annaba, elle est limitée par Oued Seybouse à l'ouest et la cité Sidi Salem à l'est, la mer méditerranée au Nord, la route nationale n°44 et la plaine de Annaba au sud ^[1]

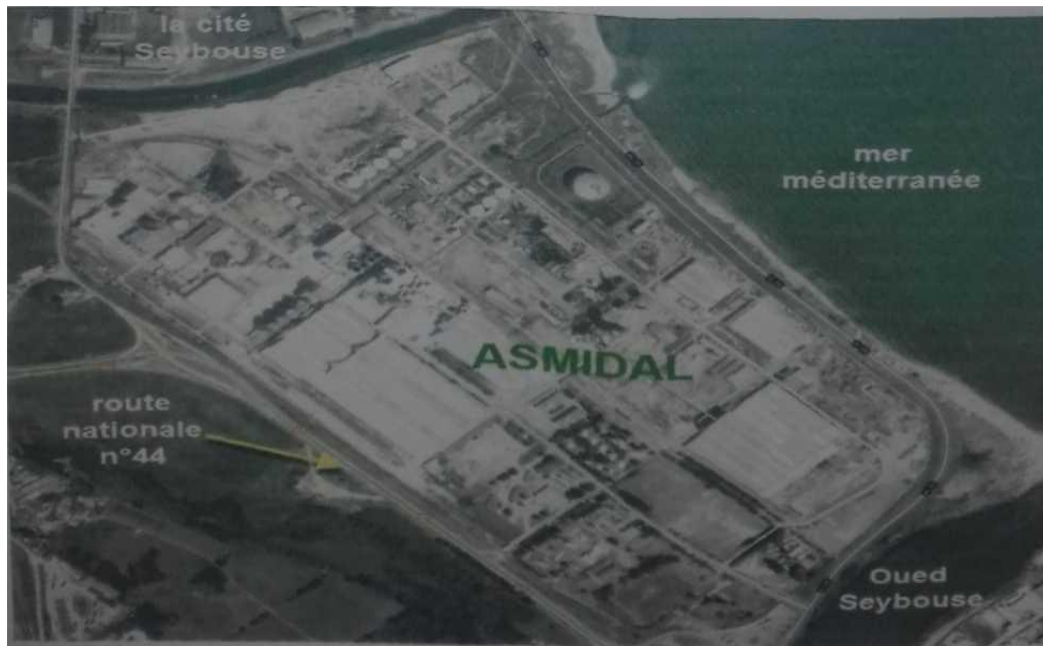


Figure01.Situation Géographique D'ASMIDAL-ANNABA

I.2.Historique

Le complexe d'engrais phosphatés et azotés d'Annaba a été construit en 1972 par la société **SONATRACH** dans le but de satisfaire les besoins du pays en fertilisant et éventuellement exporter les excédents cependant en 1985 suite à la restructuration de SONATRACH, ASMIDAL a été désigné pour prendre en charge la production, la commercialisation et le développement des activités en engrais.

En 1997 L'E.P.E (Entreprise. Publique. Economique) ASMIDAL a retenu dans son plan de restructuration la finalisation des deux plates-formes de production d'Annaba et d'Arzew, c'est ainsi qu'en 2000 les filiales Alzofert (Arzew) et Fertial (Annaba) ont vu le jour ^[1].



Figure02.Magasine de l'usine

En 2005, ASMIDAL et le groupe Vilar Mir (Espagnol) ont conclu un accord de partenariat pour les deux plates-formes (Arzew) et (Annaba) réservant une majorité de 66% à la partie Espagnole ^[1] .

I.3.Présentation de FERTIAL

Fertial est divisée en deux plates-formes **Figure.1.** (Direction EST – Annaba et Direction OUEST – Arzew), la plate-forme EST – Annaba produit des engrais phosphatés et azotés et comprend deux zones :

I.3.1.Zone sud : (Engrais phosphatés)

Cette zone, en coopération a été mise en exploitation en 1969 en coopération avec la société française Krebs, elle a commencé la production en 1972, elle est composée de ^[1] :

- ✚ Un atelier acide phosphorique PO5
- ✚ Un atelier simple super phosphaté SSP
- ✚ Un atelier des engrais phosphaté et azoté NPK
- ✚ Une centrale unité II

I.3.2..Zone nord : (Engrais azotés)

Cette zone a été créé en 1975 en coopération avec la société Creusot Loire Kellogg et Krebs, elle a débuté la production en 1982 (unité acide nitrique et nitrate d'ammonium).

L'unité ammoniacale a été lancée en 1987 et elle comprend :

- ✚ Une centrale utilité II
- ✚ Une unité d'ammoniac NH₃.
- ✚ Unité d'acide nitrique HNO₃
- ✚ Unité de nitrate d'ammonium NH₄NO₃.
- ✚ Une installation de manutention et de stockage.

I.4. Objectifs de l'entreprise

Dans le cadre du développement économique et social du pays, l'entreprise est chargée de ^[1] :

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais.
- Exploiter, gérer et rentabiliser les moyens humains, matériels et financiers, dont elle dispose en vue de :
 - Satisfaire le marché en matière d'engrais pour l'amélioration de la productivité Agricole.
 - Favoriser l'épanouissement de l'esprit de l'imagination, initiative et faire appel aux moyens locaux
 - Développer la coopération dans le cadre de la diversification des partenaires afin de mieux assurer la sérénité de la production.

Liste des produits fabriqués par FERTIAL

FERTIAL D'ANNABA est présenté dans plusieurs activités, A titre d'exemple

Les plus importants ^[1] :

- Production de l'ammoniac : 1000T/J Production de nitrate d'ammonium ou/et d'ammonium calcique à 27 % d'azote : 02 ligne de 500T/J
- Production d'acide nitrique : 02 ligne de 400T/J chacune
- Production des engrais phosphatés : 1000TT/J

- ✓ -NPK 15.15.15S
- ✓ -NPK 15.15.15C
- ✓ -PK 04.20.25
- ✓ -TPS0.46.0

- SSP (super simple phosphate) : capacité 1200T/J
- UAN (urée acide nitrique) capacité 600 T/J
- Des engrais azotés :
 - Nitrique d'ammoniac
 - UAN 32%
 - UREE 46% (importée)
 - Sulfate d'ammonium (importée)

Une partie du nitrate et de l'ammoniac est autoconsommée par FERTIAL pour la production d'autres produits.

Produits soumis à l'exploitation :

- **NH₃**: Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba, grand Bretagne, Turquie et Maroc.
- **UAN** : France, Espagne et USA.
- **Nitrate** : Tunisie et Maroc.
- **SPP** : Maroc, Grèce, France, Italie et Brésil.

L'unité d'ammoniac représente une grande valeur économique de la société, pour cela FERTIAL, la mise toujours en priorité par rapport aux autres unités.

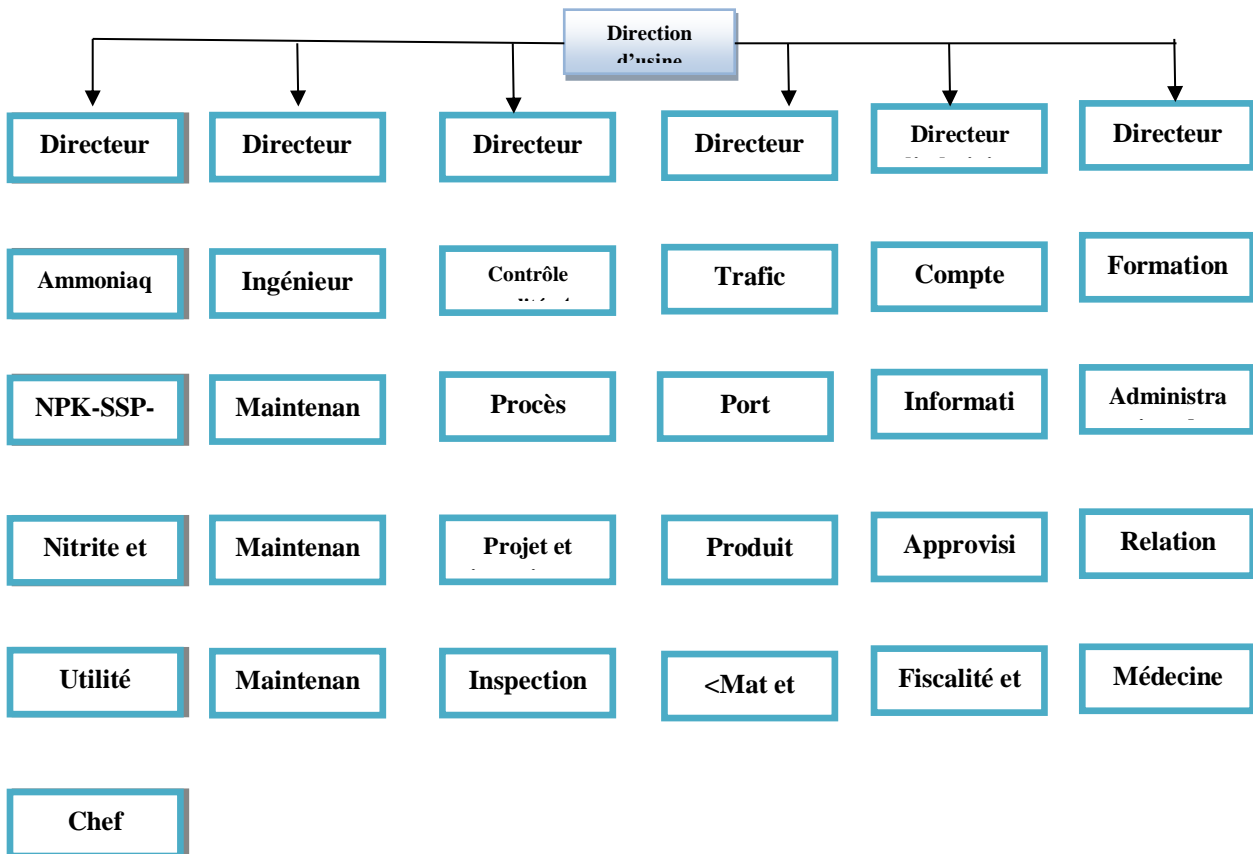


Schéma de la direction [1]

Chapitre II :

Synthèse de l'ammoniac

II.1.Introduction

Dans ce chapitre on définit le procédé de l'ammoniac et ses différentes étapes de fabrication .

II.2.Objectif du procédé

L'installation est conçue pour la production de 1000 tonnes d'ammoniaque liquide par journée (production de l'ammoniac liquide) , en utilisant comme matières première (le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'air) , ce procédé est désigné par la méthode du reformage de **KELLOG** à haute pression.

II.3.Description du procédé

II.3.1.Préparation de matières brutes d'alimentation

- 1- Compression et désulfuration du gaz naturel
- 2- Reformage
 - a-Primaire
 - b-Secondaire

II.3.2. Purification du gaz de synthèse:

- 1- Conversion de CO en CO₂
- 2- Extraction du gaz carbonique
- 3- Méthanisation

II.3.3. Synthèse d'ammoniaque :

- 1- Compression du gaz de synthèse purifié
- 2- Synthèse et réfrigération de l'ammoniac
- 3- Stockage et distribution du produit

II.4.Description de l'unité par section

II.4.1.Préparation de matières brutes d'alimentation:

II.4.1.1.Opération de désulfuration

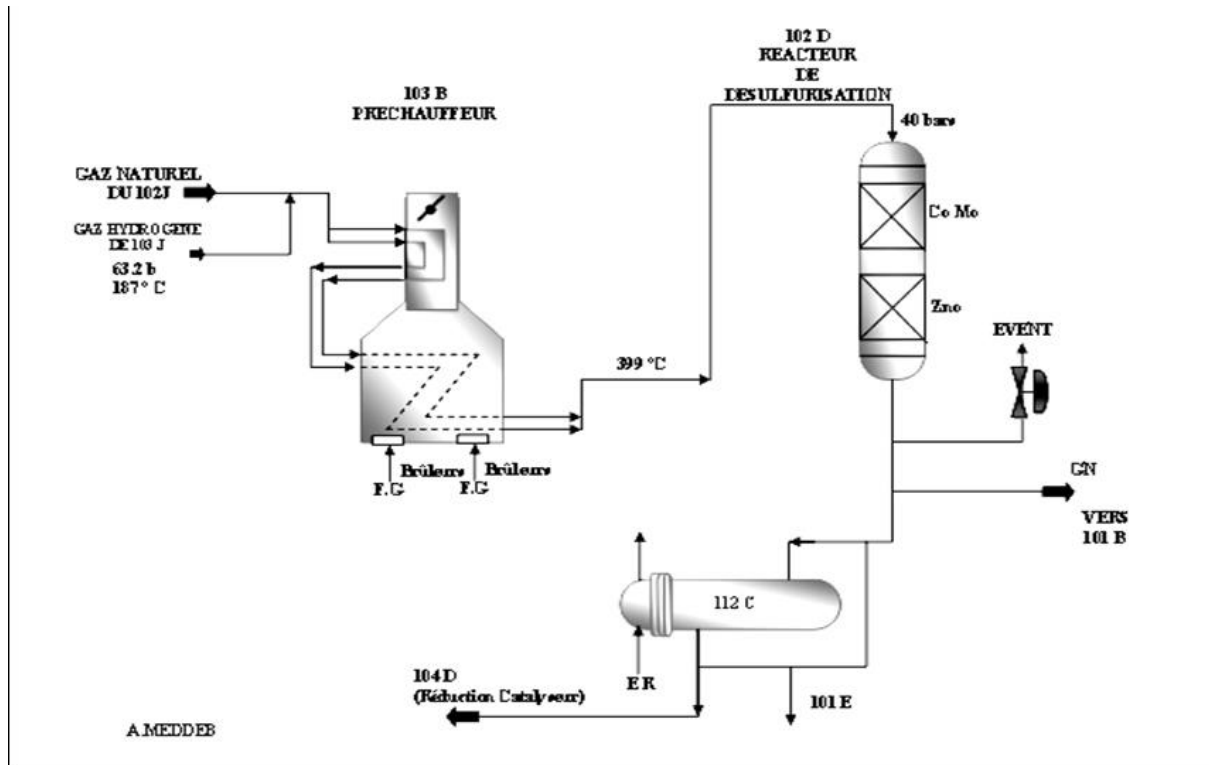


schéma représentant la section de désulfuration du gaz naturel.[2]

Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac, contient des composés sulfurés qui agissent comme un paralysant pour le nickel et le cuivre, métaux sur lesquels se basent les catalyseurs.

Pour assurer une durée de vie raisonnable et prolongée de ces catalyseurs, il est nécessaire que la teneur en soufre dans le gaz d'alimentation soit inférieure **0.5 ppm**.

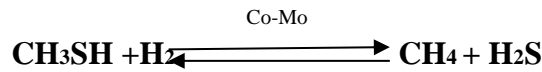
Pour obtenir ces conditions le gaz naturel est désulfuré par une hydrogénation des composés de soufre non réactifs et, postérieurement, une adsorption du sulfure d'hydrogène formé sur l'oxyde de zinc (ZnO). L'hydrogénation est effectuée à une température de l'ordre de **400°C** et en présence d'un catalyseur de **cobalt - molybdène(CO-MO)**.

Le gaz naturel est à environ (**45 bar et 25° C**), il est divisé en deux courants : un comme alimentation pour le procédé et l'autre, est utilisé comme gaz combustible avec les gaz de purge après une détente pour arriver à une pression de **1.8 bar**.

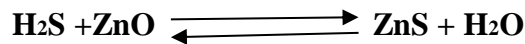
Le courant utilisé comme gaz d'alimentation, est préchauffé dans la partie convection basse température du four ; postérieurement le **FR-122** qui mesure le débit nécessaire pour le gaz d'alimentation, en le réchauffant jusqu'à **400°C** à peu près dans le préchauffeur de désulfuration **103-B**, en ayant préalablement ajouté le gaz d'hydrogénation nécessaire (**200-1300 Nm³/h**).

Ce mélange de gaz réchauffés à **400°C** passe dans le réacteur de désulfuration **102-D**, composé d'un lit de catalyseur de cobalt - molybdène et un lit d'oxyde de zinc^[2].

Le premier lit transforme les composés de soufre en **H₂S** qui seront adsorbés dans le second lit par l'oxyde de zinc pour avoir le **ZnS** selon les réactions suivantes :



Le deuxième lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbant du composé sulfureux.



Dans cette opération, la teneur en soufre est réduite de **1 ppm** à **0,25 ppm** à la sortie de la désulfuration le gaz contient moins de **0.50 ppm** de soufre, et il est disponible pour l'alimentation du reformage, pour le chauffage du gaz dans le **103-B**, on utilise le gaz de combustion.

II.4.1.2. Opération de reformage de gaz avec la vapeur

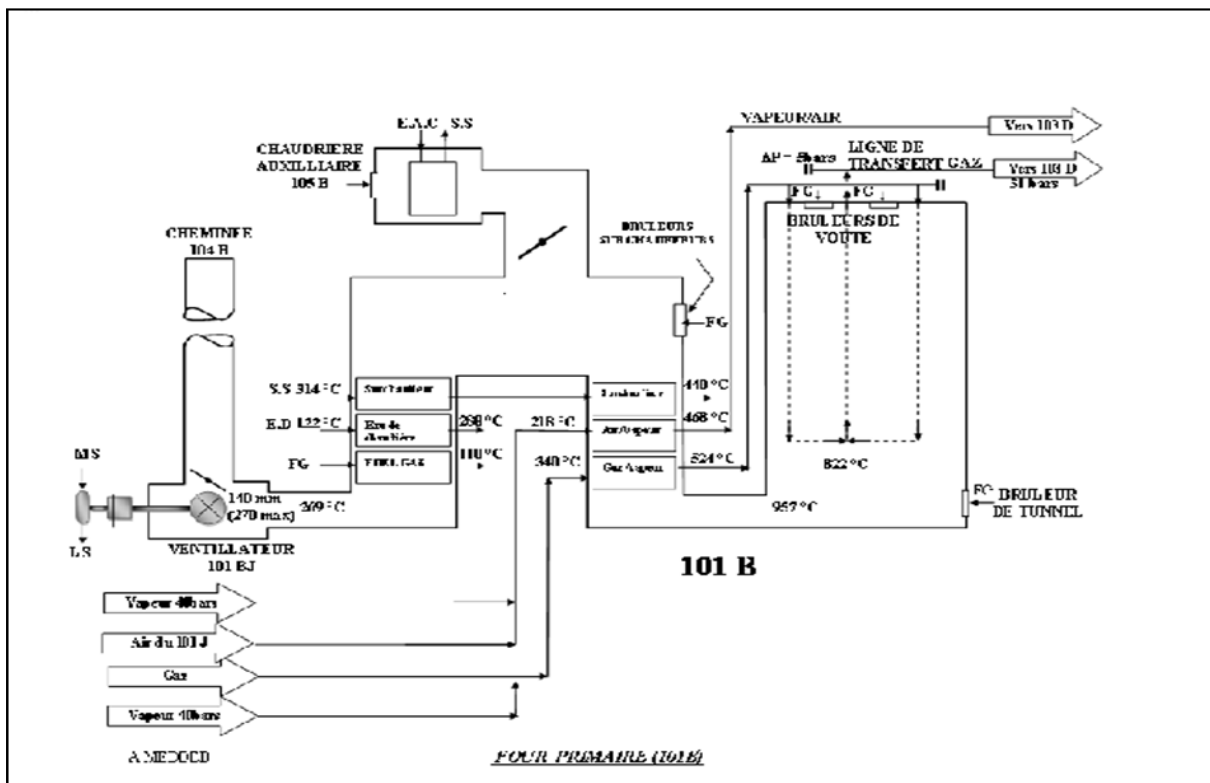


Schéma représentant la section du reformage à la vapeur [3]

Le procédé de reformage à la vapeur est effectué à travers deux étapes.

Le gaz d'alimentation, et le gaz d'hydrogénation de désulfuration sont contrôlés par la **FIC-104** et sont mélangés avec de la vapeur d'eau d'une pression d'environ 39 bar, laquelle est contrôlée par FIC-105 et pour l'injecter au reformage primaire, Le rapport normal vapeur/carbone, pour les conditions de travail est aux environs de 3.3/1.

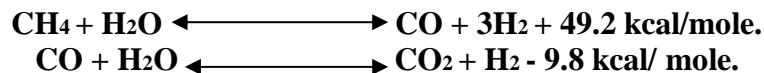
La distribution de l'alimentation du reformage primaire est effectuée dans 378 tubes catalytiques, disposés verticalement et distribués dans 9 files de 42 tubes chaque tube contient du catalyseur composé principalement d'oxyde de nickel (NiO).

Les tubes porte-catalyseurs se trouvent dans le dénommé four de reformage, qui a des parois couvertes de réfractaire et d'isolant.

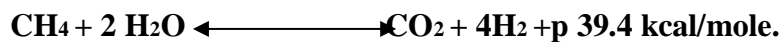
La chaleur nécessaire pour les réactions endothermiques qui ont lieu, est fournie par 200 brûleurs distribués dans 10 rangés de 20 brûleurs qui utilisent comme combustible le gaz naturel de combustion, en réglons la température de sortie du reformage primaire avec la température TI-101-31.

Les fumées de la combustion sortent par la partie latérale inférieure et passent dans le canal de fumées, où sa chaleur est cédée pour réchauffer le mélange gaz/vapeur (la ligne mixte), l'air d'alimentation, (réchauffe la vapeur à haute pression 100 bar), préchauffé l'eau d'alimentation des chaudières, qui réchauffe de même le gaz de combustion du four de reformage.

Les réactions qui se produisent dans des conditions normales d'opération peuvent être simplifiées dans les formules suivantes ^[2] :



Réaction globale:



Le pourcentage de CH₄ est contrôlé par le service laboratoire avec une fréquence d'une fois toutes les 6 heures, dont la valeur normale 8 -12 %.

Le reformage secondaire reçoit le gaz effluent du primaire, plus de l'air atmosphérique pour apporter le N₂ nécessaire afin de fournir le rapport H₂/N₂ requis pour la synthèse de l'ammoniac.

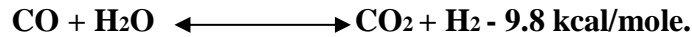
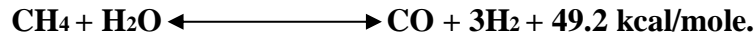
L'air est réchauffé dans un serpentin installé dans la partie convection chaude du four de reformage primaire d'où il sort à une température de 590°C et passe dans un brûleur installé dans la partie supérieure du reformeur secondaire où il se mélange avec l'effluent du reformeur primaire, dans cette zone ce passe la première réaction, fortement exothermique, celle de l'oxygène de l'air avec l'hydrogène du gaz.

D'ici coulent les gaz à travers le lit de catalyseur de nickel, en présence du quel les réactions de reformages ont lieu.

Premier lit:



Deuxième lit:



La température du gaz à la sortie est généralement entre 950°C et 1.100°C, suivant l'activité du catalyseur, cette activité est contrôlée au moyen d'analyse de CH₄ à la sortie du 103-D par le service laboratoire, sa valeur normale est de 0.2 à 0,6 %).

Le gaz qui sort du reformage secondaire est dirigé vers les chaudières de récupération de chaleur **101-C** et **102-C** génératrices de vapeur, pour en sortir avec une température de 315 à 380°C, ce qui est nécessaire pour passer à l'opération suivante, celle de conversion de CO en CO₂, Cette température est contrôlée par le contrôleur TRCa102 [2] .

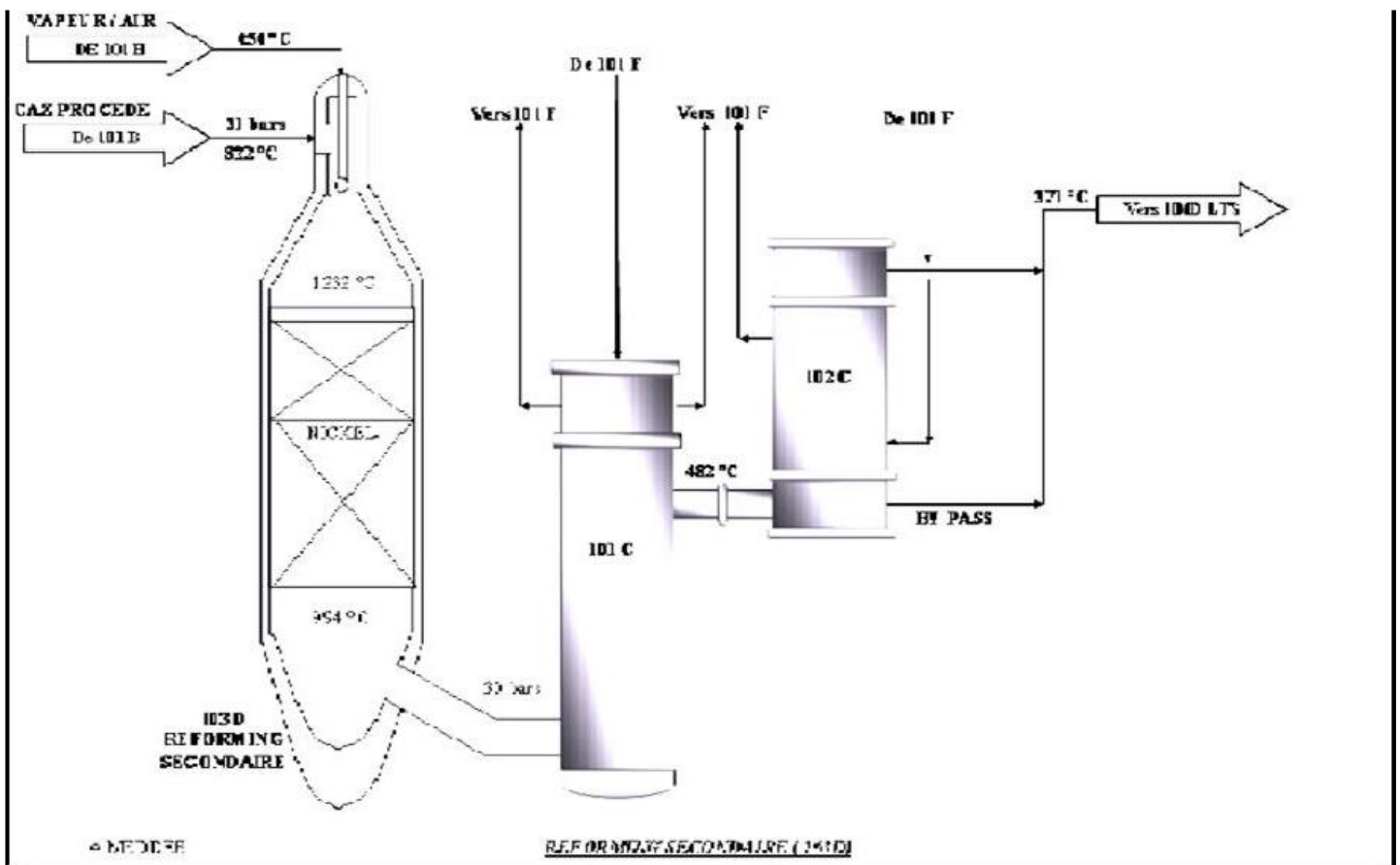


schéma représentant la section reforming secondaire.[4]

II.4.2.Purification du gaz de synthèse

II.4.2.1. Opération de conversion de CO

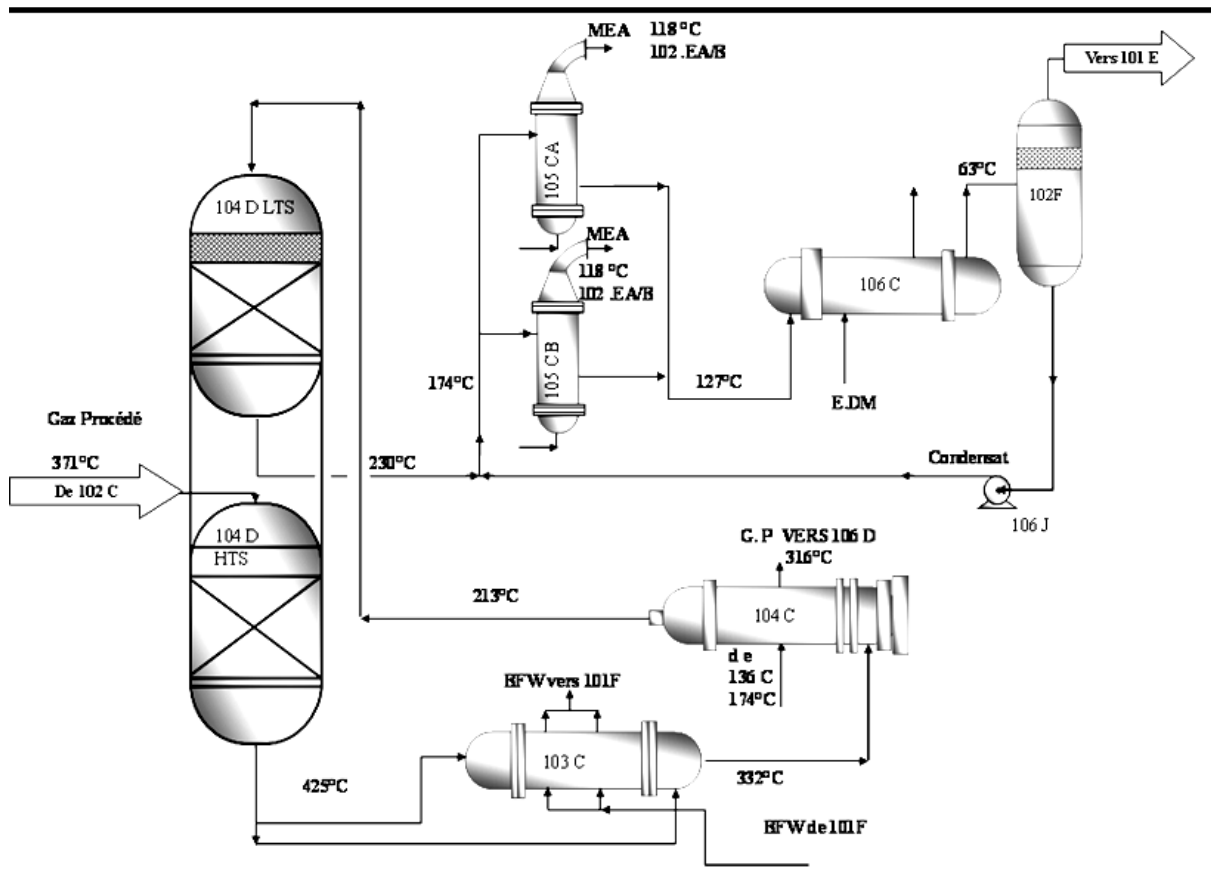
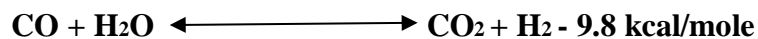


schéma de la section du convertisseur de shift 104-D. [5]

Dans cette section on réalise la conversion de la plus grande quantité du **CO** contenu dans le gaz, qui en présence d'un catalyseur, réagit avec la vapeur d'eau, pour être transformé en **H₂** et **CO₂**, en réduisant ainsi la teneur en **CO** jusqu'à **0.16** ou **0,50** %, selon la réaction suivante :



La réaction est exothermique, c'est pourquoi la température du gaz à la sortie est supérieure qu'à l'entrée.

Pour des raisons d'équilibre chimique, la réaction de conversion est effectuée en deux étapes, conversion de CO à haute et à basse température.

Le gaz d'alimentation sortie du reformeur, est refroidie à 315 - 380°C, avant de pénétrer dans le réacteur de conversion de CO à haute température, il contient un lit de catalyseur de chrome, fer et cuivre, le gaz en sort à une température situer entre 330 et 400° C.

Le CO dans le gaz sortant de ce réacteur est analysée par le laboratoire.

Le gaz d'alimentation doit être refroidis jusqu'à environ 190 - 230°C avant d'entrer dans le réacteur de conversion de CO en CO₂ à basse température, ce courant de gaz se refroidie en passant par deux échangeurs :

Dans le premier nous produisons une partie de la vapeur saturée de 100 bar .

Dans le deuxième nous réchauffons le gaz à l'entrée du méthanateur.

Le contrôle de température à l'entrée du LTS est effectué par le contrôleur TRCv103.

La teneur en CO dans le gaz à la sortie de ce réacteur est analysée par les laborantins les valeurs normales sont entre **0.1% et 0,7 %**.

Le gaz et la vapeur qui n'ont pas réagi sortent du réacteur à une température de **210 -240°C**.

II.4.2.2. Extraction du gaz carbonique

1. Rôle et importance de la section :

Le rôle de la section décarbonatation est de réduire la concentration de CO₂ dans le gaz brut de synthèse jusqu'à moins de 0,01% (100ppm). Une solution aqueuse d'environ 20% de MEA (monoéthanolamine) absorbe le CO₂ qui est un poison pour le catalyseur de la synthèse d'ammoniac.

Le gaz brut de synthèse contient de la synthèse d'ammoniac contient environ 18,5% de CO₂ à l'entrée de l'absorbeur. L'arrêt de la section décarbonatation nécessitera l'arrêt total de la synthèse de l'ammoniac.

La section décarbonatation se situe dans la partie sud-ouest de l'unité d'ammoniac. Elle inclut l'équipement qui sert à purifier le gaz brut de synthèse sortant du convertisseur de shift de basse température 104-D jusqu'à la sortie du séparateur 118-F. Les circuits de régénération du MEA, avec ses auxiliaires, font partie intégrale de la section de décarbonatation ^[4].

2. Epuration du gaz

Dans cette partie de l'unité, le gaz de synthèse brut venant de **102-F** à environ 27 bar effectifs et 63°C est traité pour extraire le gaz carbonique et une faible quantité résiduelle de monoxyde de carbone et produire un gaz de synthèse hydrogène/azote très pur avec pourcentage d'oxydes carboniques de 0,6 mol sur la base d'un gaz sec.

En effet, le gaz brut de synthèse provenant du convertisseur de shift BT : 104-D et contenant 18,5% de CO₂ est d'abord refroidi par une injection de condensat. Puis, il passe à contrecourant d'une solution de MEA pour être épuré dans l'absorbeur 101-E et sort du haut pour arriver finalement au séparateur 118-F. A ce point, le gaz ne doit contenir que 0,01% (100ppm) de CO₂ [4] .

3. Régénération de l'MEA

La solution de MEA riche à cause de sa forte teneur en CO₂ sort du fond de l'absorbeur 101E. Une partie de ce débit est continuellement nettoyée par passage à travers le filtre 105-L. La solution de MEA riche est ensuite réchauffée par échange de chaleur dans l'échangeur 109-C avant d'entrer dans le haut des strippers de CO₂ :102-EA et 102-EB. Les strippers fonctionnent à basse pression et haute température ; une partie du CO₂ est libérée par l'effet du flash

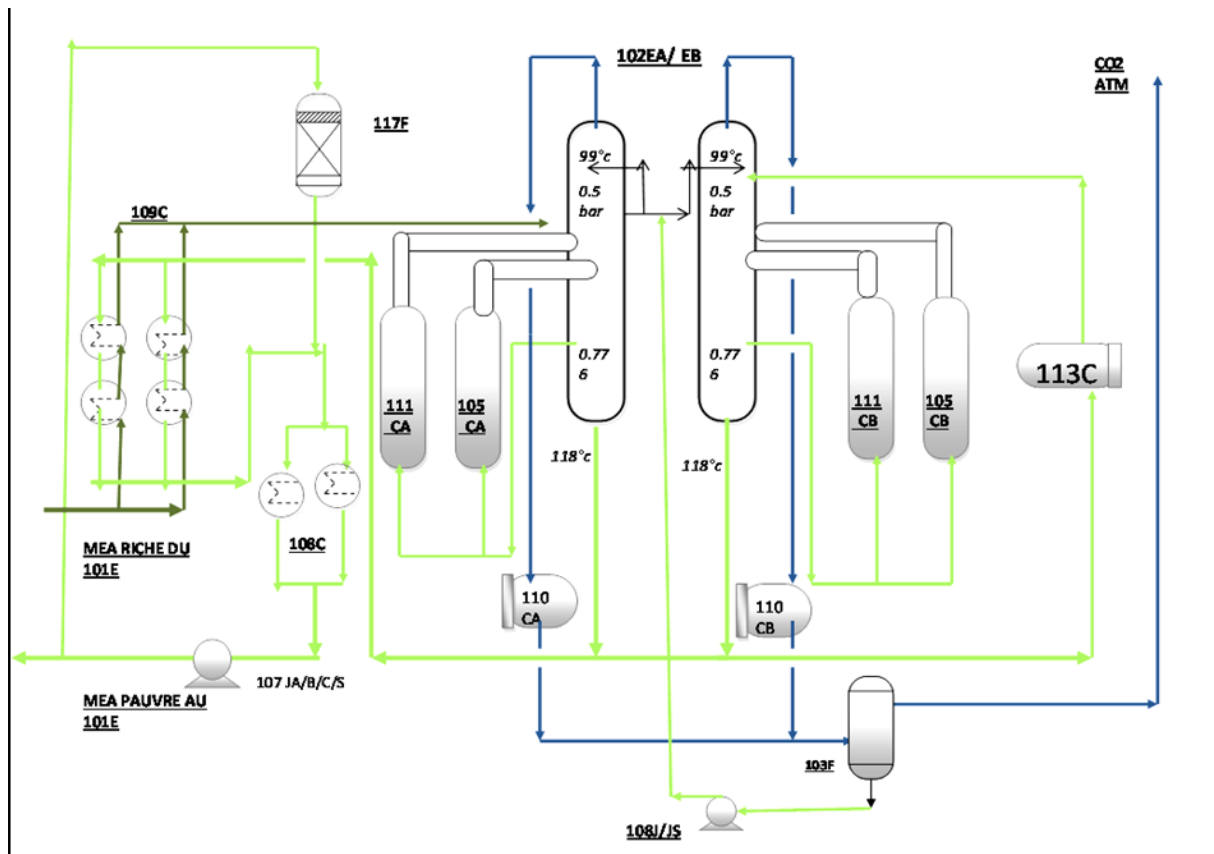


schéma de la section décarbonatation.[6]

La solution de MEA riche descend à travers les plateaux contactant la vapeur d'eau et de MEA pauvre et leur cédant son contenu de CO₂.

La chute de pression à l'entrée des strippers 102-EA/EB sert aussi à dégager le CO₂ par effet de flash.

Les débits de solution de MEA régénérée sortant du fond des strippers à 118°C et 0,77 bar se réunissent avant de passer aux échangeurs 109-C1/C2. Une proportion du MEA pauvre est dirigée sur le vaporisateur 113-C. Dans cet appareil l'MEA est réchauffé jusqu'à 138°C par échange avec la vapeur pour évaporer l'MEA tout en laissant les produits lourds au fond du vaporisateur.

Le circuit principal de MEA pauvre de 46°C, est refoulée jusque au premier plateau de l'absorbeur 101-E. Le débit qui est normalement égale à 967 m³/h, est mesuré par un capteur spécial.

Une proportion du l'MEA pauvre au refoulement des pompes est déviée ver le filtre 117-F et rejoint le circuit principal à l'entrée des échangeurs 108-C1/C2.

II.4.2.3. Méthanisation de gaz

Le gaz de procédé venant du séparateur 118-F de l'absorbeur de CO₂ est orienté vers le méthanateur 106-D, sa température étant accrue par l'échange de chaleur avec le gaz de synthèse qui vient du refoulement du premier étage du 103-J dans 136-C et par l'effluent du convertisseur de shift HT dans 104-C.

La température est à environ 315°C à l'entrée du méthanateur.

Le gaz de procédé entre par le haut du méthanateur et traverse le lit catalytique de nickel où tous oxydes carboniques résiduels se transforment en méthane et eau ^[3].

La réaction de méthanisation étant exothermique la chaleur produite augmente la température du gaz à la sortie jusqu'à environ 359°C.

Le méthanateur est calculé sur la base d'une concentration de 0,61% mole de CO + 0,01 mole de CO₂ (sur la base d'un gaz sec) dans le gaz d'alimentation.

Toute augmentation importante de concentration de CO ou de CO₂ aura pour résultat l'accroissement rapide des températures dans le récipient et du gaz de sortie.

Un système d'évacuation compris dans l'étude pour protéger le méthanateur contre la haute température, ferme la vanne à passage direct dans la ligne d'entrée du récipient.

Une description complémentaire de la section apparaît sur le schéma.

Le gaz qui sort du méthanateur est alors progressivement refroidi par l'eau d'alimentation de la chaudière dans 114-C, par l'eau déminéralisée dans le 115-C et enfin par l'eau tempérée dans le réservoir 2003-F.

Le gaz entre dans le 104-F, le ballon à l'aspiration du compresseur du gaz de synthèse, à environ 38°C.

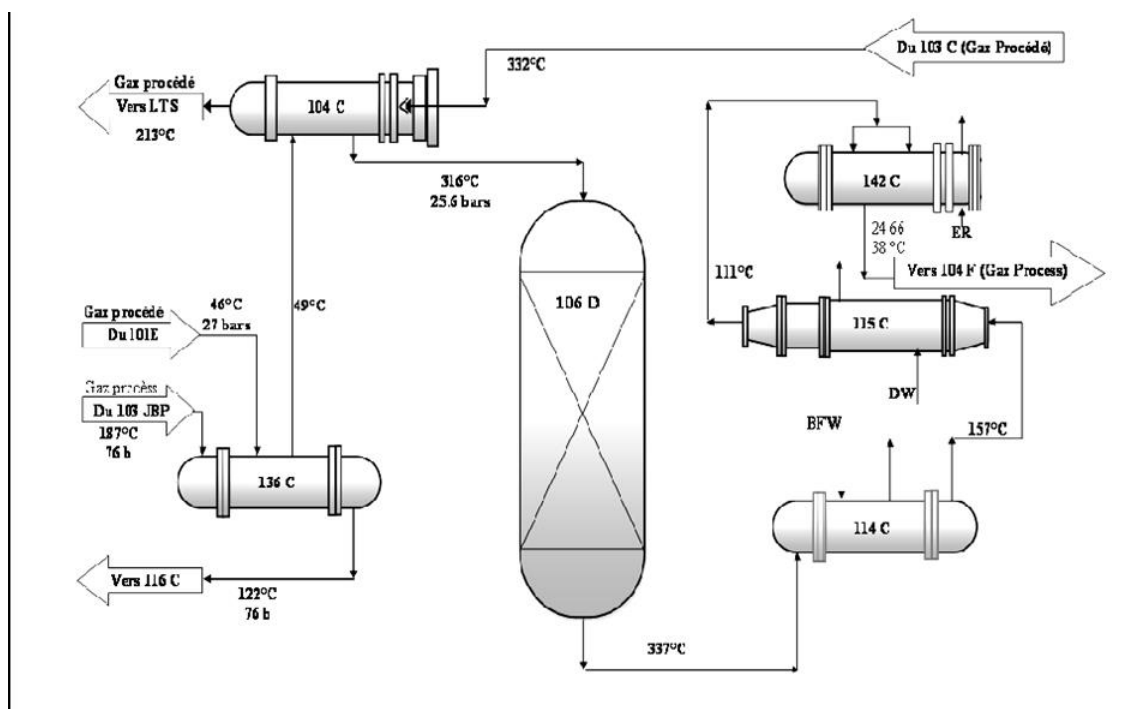


schéma de la section de méthanisation.[7]

II.4.3. Synthèse de l'ammoniac

II.4.3.1. Compression du gaz de synthèse

L'eau séparé du gaz de synthèse dans 104-F est évacuée vers l'égout.

Des alarmes de niveaux haut et bas sont indiqués sur place, et à distance dans la salle de contrôle. Un niveau très élevé dans le 104-F actionne l'interrupteur qui arrête le compresseur de gaz de synthèse 103-J.

La pression dans le 104-F, est normalement de l'ordre de 24,6 bars eff, et est contrôlée par une vanne qui régule ainsi l'arrivée de vapeur responsable de la vitesse du compresseur du gaz de synthèse 103-J.

Le gaz de synthèse sort du 104-F par un tamis contre d'entraînements et est sous analyse constante pour le CH₄.

Partant du collecteur de sortie de 104-F, un piquage alimente le convertisseur de shift BT en gaz de synthèse en cas de besoin.

Pendant la mise en route, ou lorsque la production du gaz de synthèse dépasse les besoins de la boucle de synthèse, le gaz est libéré à l'atmosphère par le collecteur de sortie du 104-F.

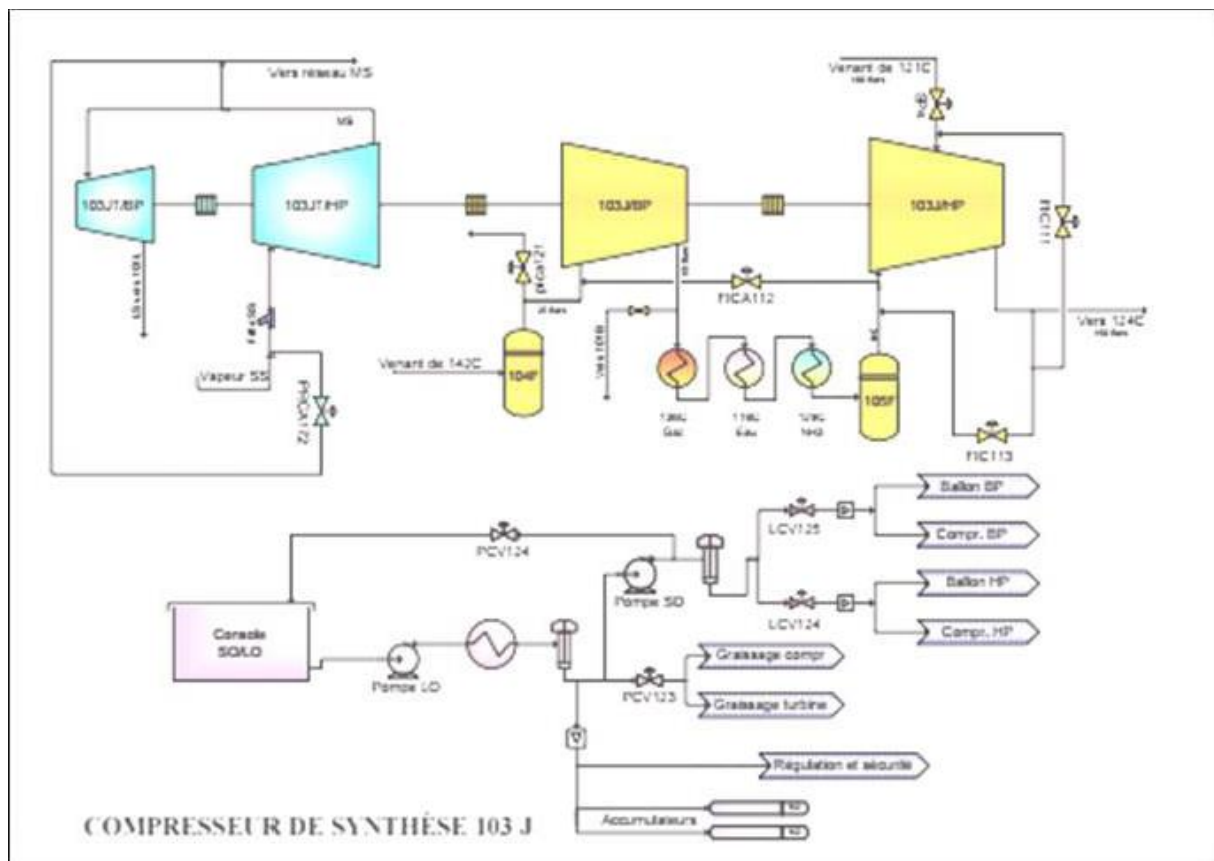


Schéma de Compression du gaz de synthèse. [8]

Le gaz de synthèse refoulé par le 103-J contenant 10% d'NH₃ est refroidi d'abord par échange de chaleur avec l'eau dans l'échangeur 124-C, ensuite, le collecteur se divise en deux circuits parallèles.

Une partie du débit procède à travers les échangeurs 117-C et 118-C pour être refroidi par échange avec l'ammoniac de réfrigération.

L'autre partie passe à travers l'échangeur 120-C pour être refroidie par le gaz de synthèse provenant du ballon 106-F, les deux courants se rejoignent pour finalement traverser l'échangeur d'ammoniac 119-C et à ce point la plupart de l'ammoniac dans le gaz de synthèse est condensée, dans le ballon séparateur 106-F, l'ammoniac liquide est séparé du gaz de synthèse et sera détendue et dirigée vers le ballon 107-F^[4].

Les inertes sont purgés vers le réseau de gaz combustible et l'ammoniac liquide est envoyée au système de réfrigération.

Les vapeurs du ballon séparateur 106-F, ne contenant que de l'ammoniac, seront réchauffées avant d'entrer dans le réacteur 105-D pour conversion de l'hydrogène et de l'azote en ammoniac à 12% de concentration.

D'abord les vapeurs passent par l'échangeur 120-C, ensuite traversent l'échangeur 121-C ; elles sont réchauffées par l'effluent du réacteur 105-D et normalement passent directement au réacteur.

Un four de démarrage est prévu à ce point pour réchauffer le gaz de synthèse si nécessaire. Le gaz de synthèse sortant du réacteur 105-D passe par l'échangeur 123-C où il sera refroidi par échange avec l'EAC, ensuite il traverse l'échangeur 121-C, avant d'entrer dans le compresseur 103-J, un soutirage est prélevé pour purger les inertes.

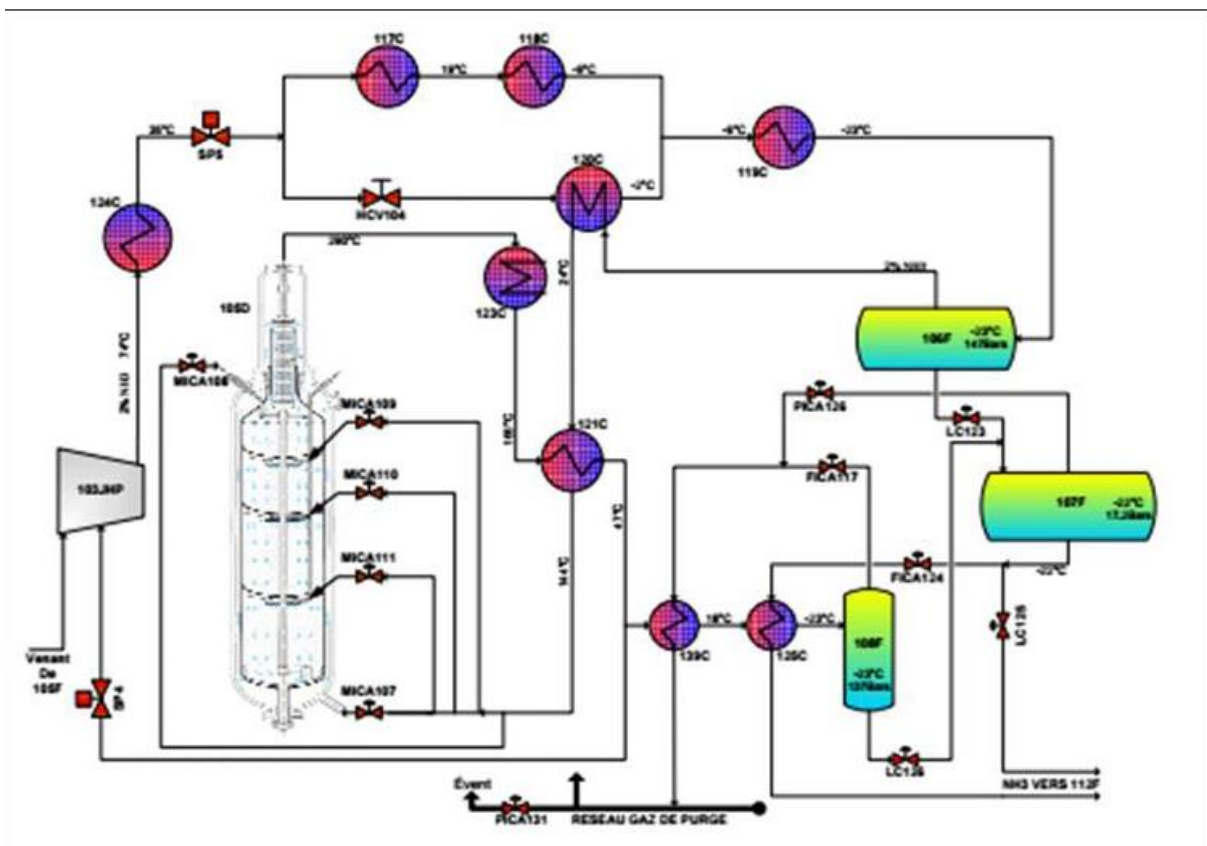


schéma de la boucle de synthèse.[9]

II.4.3.2. Synthèse et réfrigération de l'ammoniac

Le système de réfrigération d'ammoniac à trois niveaux permet la récupération de l'ammoniac contenu dans le gaz synthèse et le gaz de purge, il sert aussi à assurer le refroidissement entre les étages du compresseur 103-J. le transfert de l'ammoniac vers le stockage et les unités NINA se fait à partir du système de réfrigération.

Les vapeurs d'ammoniac refoulées du compresseur 105-J sont refroidies par échange avec l'eau de mer dans les échangeurs 127-CA/CB. L'ammoniac ainsi condensée est accumulée dans le ballon 109-F et les gaz inertes sont enlevés à ce point, passant d'abord par l'échangeur d'ammoniac 126-C avant de rejoindre le réseau de gaz combustible^[2].

L'ammoniac liquide du fond du 109-F traverse l'échangeur 143-C, avant d'être détendu et passé au ballon du premier niveau 110-F pour réchauffer l'ammoniac envoyé vers l'unité ouest.

L'ammoniac liquide du fond du ballon 110-F traverse l'échangeur 117-C pour refroidir le gaz de synthèse d'ammoniac provenant du compresseur 103-J.

Les vapeurs retournent dans le 110-F.

le liquide du 110-F sert aussi à refroidir les gaz de purge passant par l'échangeur 126-C et le gaz de synthèse traversant l'échangeur 129-C entre les étages du compresseur 103-J.

Ces vapeurs sont envoyées au ballon du deuxième niveau 111-F avec l'excédent du liquide requis pour maintenir un niveau.

Les vapeurs d'ammoniac du ballon 110-F sont aspirées par l'étage à haute pression du compresseur 105-J.

L'ammoniac liquide du fond du ballon 111-F est envoyée à l'échangeur 118-C pour refroidir le gaz de synthèse d'ammoniac provenant du compresseur 103-J, les vapeurs produites retournent au ballon 111-F, l'excédent du liquide est détendu et dirigé vers le ballon du troisième niveau 112-F.

Les vapeurs du ballon 111-F sont aspirées par l'étage intermédiaire du compresseur 105-J.

L'ammoniac liquide du fond du ballon 112-F est alors envoyée à l'échangeur 119-C pour refroidir le gaz de synthèse d'ammoniac provenant du compresseur 103-J, l'excédent est pompé vers le bac de stockage ou envoyé à l'unité ouest.

L'ammoniac liquide venant de la boucle de synthèse passe d'abord dans l'échangeur 125-C pour refroidir les gaz de purges ou peut passer directement dans le ballon 112-F.

Les vapeurs des échangeurs 125-C et 119-C se rejoignent pour retourner au 112-F.

les vapeurs d'ammoniac du haut du ballon 112-F sont aspirées par l'étage basse pression du compresseur de réfrigération 105-J.

Les gaz inertes sont purgés du système mais leur contenu d'ammoniac doit être récupéré par refroidissement et séparation [2].

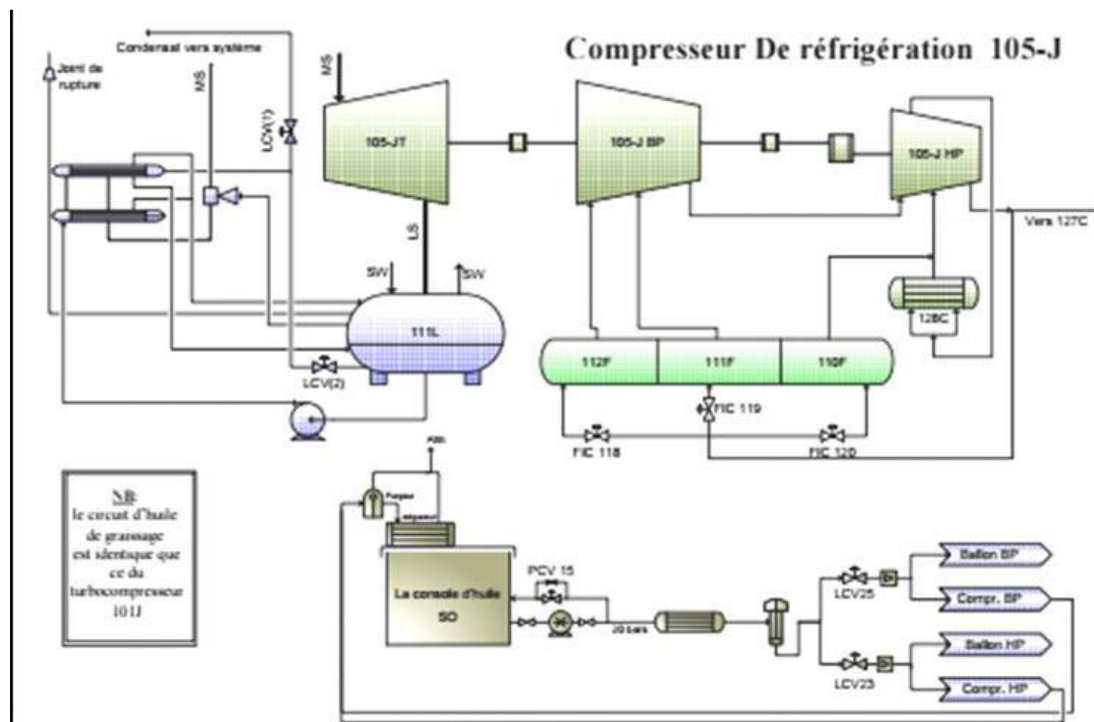


Schéma de réfrigération. [10]

II.4.3.3. Stockage et distribution du produit

L'ammoniac est extraite du ballon de détente du troisième étage de réfrigération, 112-F à -33°C.

Les pompes 110-J/JS refoulent 1000 T/J au réservoir de stockage.

Le débit réel est déterminé par rapport au niveau de l'ammoniac dans le ballon et est contrôlé par un régulateur de niveau : LC-135.

De plus, des dispositions sont prises pour fournir de l'ammoniac à la température ambiante (10°C), à d'autres installations consommatrices et jusqu'à concurrence de 750 T/J, le reste de production est dirigé vers le stockage à -33°C.

Une collaboration étroite doit exister entre le personnel d'exploitation de l'unité d'ammoniac et celui des unités consommatrices.

Les renseignements relatifs aux changements imminents dans les installations doivent être échangés bien à l'avance pour éviter les changements brusques des conditions.

Chapitre III: Hygiène , Sécurité et Environnement .

III. Hygiène, sécurité et environnement

III.1. Hygiène

Dans le domaine de travail industriel, la santé des travailleurs est soumise à différents risques, surtout dans l'unité d'ammoniac, à cause de l'utilisation des matières dangereuses. Parmi les produits rencontrés dans notre industrie et qui peuvent causer des dommages graves s'ils sont inhalés nous citerons :

1. L'ammoniac

C'est un gaz extrêmement irritant pour les muqueuses, il provoque aussi des atteintes oculaires qui se manifestent par des larmoiements, conjonctivites et détérioration de la cornée. Son inhalation provoque l'irritation des voies respiratoires ainsi que l'enflure des poumons. Il peut provoquer chez les travailleurs exposés des intoxications aiguës telles que les brûlures des yeux, irritation de la peau, brûlures dans la gorge, et la mort par des hémorragies pulmonaires.

Le teneur admissible par poste de travail de 8 heures est de 25 ppm ; si par malheur une projection sur la peau ou les yeux a lieu, on doit laver en grande quantité d'eau.

Au niveau de FERTIAL des pulvérisateurs sont prévus pour le réservoir de stockage T-101 au niveau de l'unité de l'ammoniac en vue de création d'un rideau d'eau formant un écran. ^[1]

Il est important d'informer le personnel, appelé à manipuler l'ammoniac gazeux ou en solution, des risques auxquels il est exposé. Ainsi, des lunettes, des masques à cartouches et à bouteilles à oxygène, des bottes, des vêtements en coton... etc. sont indispensables. En cas de fuite d'ammoniac, seul les personnels munis de casques peuvent intervenir.

2. MEA (monoéthanolamine)

La MEA fortement alcaline, a un effet irritatif sur la peau. La matière non diluée et les solutions qui contiennent plus de 10% de MEA sont capables de provoquer des blessures graves sur la peau par suite de contacts répétés ou prolongés. Des contacts courts et éparés ne devraient produire aucun effet nocif. ^[2]

3. Autre produits

Les vapeurs d'hydrocarbures non toxiques par elle-même créent des vertiges et peuvent entraîner des chutes. Il convient d'éviter le contact et l'absorption des produits suivants ; la Soude, la potasse, les acides, certains additifs...etc. Cela demande notamment une toilette soignée : main et ongles et en particulier avant les repas.

III.2. Sécurité

Le problème de la sécurité pendant le travail doit être envisagé sous trois points de vue (économique, social et humain), un accident peut avoir des conséquences graves : Le blessé souffre physiquement et moralement, il subit une perte financière, avec toutes les répercussions que vous imaginez sur sa vie familiale. Il faut donc se protéger des conséquences de ces accidents par des méthodes de prévention:

4. Prévention technique

Cette notion englobe les installations, les dispositifs et les moyens divers destinés à garantir la sécurité des ouvriers et les équipements (soupapes de sécurité, casques,... et autres protections).

5. Prévention appliquée à l'homme

Celle-ci a pour but d'introduire un esprit de sécurité à toute personne, grâce à des actions à plusieurs niveaux : Educatifs, psychologiques, discipline et organisation générale. Tout doit être fait pour créer chez l'ouvrier cet esprit de prévention contre les accidents ^Informations, propagande, réunion, films, ...etc.).

III.3. Les risques et les dangers rencontrés dans l'unité d'ammoniac

III.3.1. Feu et explosion

Les risques majeurs dans l'industrie pétrolière demeurent l'explosion et l'incendie non par leurs fréquences ; mais par la gravité des conséquences.

Les vapeurs d'hydrocarbures forment avec l'air des mélanges inflammable pouvant entraîner des incendies et des explosions. Toute personne travaillant dans l'industrie du pétrole ou de la pétrochimie doit avoir la hantise du feu; une fausse manœuvre dans la conduite des unités, un détail négligé au cours des travaux peut compromettre à la fois des vies humaines et la destruction des installations.

Le contact de l'ammoniac avec certain produit tel que le mercure, les halogènes, le calcium, l'oxyde d'argent, est une source d'incendies et d'explosion. Les feux provoqués par l'ammoniac sont difficiles à éteindre ^[3].

Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone et les poudres, essayant de refroidir les récipients voisins exposés au feu en les arrosant avec de l'eau pour éviter les risques d'explosion.

L'un des problèmes les plus connus qui existent dans l'unité est l'accumulation des gaz combustibles dans le four à l'arrêt. Ce gaz doit être extrait avant de tenter l'allumage d'un brûleur faute de quoi, il pourrait s'ensuivre une explosion capable d'endommager le four et blesser le personnel.

III.3.2. Electricité

Le matériel sous tension peut entraîner des brûlures ou la mort par électrocution en cas de contact direct ou par l'intermédiaire d'un matériau insuffisamment isolé ce peut être le cas l'on arrose avec un jet d'eau matériel sous tension.

III.3.3. Travail en hauteur

Le travail en hauteur provoque de multiples risques tels que ; risque de chute, de personnes ou d'objet.

III.3.4. Bruit

L'excès de bruit provoque la fatigue et dans des cas extrêmes, il est dangereux pour la sécurité. Des protèges tympan qui atténuent considérablement le bruit sur une gamme importantes de fréquence doivent être portés par le personnel.

III.4. Machine tournante et outils

Tous les organes en mouvement présentent un danger si on entre accidentellement en contact avec eux.

Dans cette industrie un risque important est constitué par les accouplements des pompes. Chocs -chute -efforts : ils peuvent se produire des accidents en de nombreuses circonstances au cours du travail : Inaptitude physique permanente ou temporaire à la suite par exemple d'un accident d'une maladie d'intempérance ou de colère.

III.4.1. Matériels de protection individuelle

- Masque anti-poussière : il comporte un filtre destiné à protéger les poumons des poussières de tout ordre, ces masques doivent être utilisés en particulier dans les travaux suivants : Manipulation ou manutention catalyseur et criblage, tous les nettoyages développant d'abondantes poussières etc.
- Protection de la tête : Les blessures à la tête peuvent provenir de chocs d'objet de choc contre un objet fixe, à la suite d'une chute ou d'un faux mouvement ; un casque assure la protection dans tous les cas. Il n'est ni lourd ni gênant et il est recommandé de le porter pendant toute la durée du travail.
- La protection des mains : Les mains sont parmi les parties du corps les plus exposées, leur protection est assurée par le port des gants.
- Protection des pieds : Les pieds se trouvent naturellement sur le chemin de l'objet laissé tombé et les pièces reçues peuvent être lourdes par exemple les brides ... etc. C'est pour cette raison que le port de chaussures de sécurité possède une coquille en acier pour la protection des orteils est vivement recommandée et obligatoire dans certains, poste de travail ^[5].

III.4.2.Lutte contre les accidents

La prévention représente le meilleur moyen de lutte contre ces dangers, et ceci ne peut s'accomplir qu'avec un développement de l'esprit de sécurité chez l'ensemble des travailleurs. Plusieurs moyens préventifs (information du personnel, affichage de sécurité) sont déployés dans l'unité afin de faire connaître aux travailleurs ^[5] :

- Le fonctionnement des appareils ainsi que le danger qu'ils peuvent représenter (compresseur, four,...).
- L'utilisation des appareils de sécurité (casque, gant, antibruit, lunette,...).
- Lorsqu'il y a risque d'accident de ce genre sur les yeux, des règles sont à observer rigoureusement. Toute personne doit porter soit un masque à protection totale de la face, ou des lunettes avec protection sur les côtés, ou l'équivalent, et des lave œil pour rinçage des yeux, doivent être placés à proximité.

III.3.Environment

La protection de l'environnement naturel est devenue une des principales préoccupations de la population dans la plus part des pays industrialisés et même dans les pays en voie de développement, et constitue aujourd'hui une composante essentielle dans la stratégie des entreprises.

Le problème de l'environnement est la pointe du combat pour les prochaines années, il en découle de ces enjeux industriels de première importance favorisant le développement.

Le respect de l'écosystème sera désormais une dimension de la macro comme la micro économie.

III.3.1 Les principaux polluants

➤ **L'ammoniac** ^[6] :

Parmi les gaz polluants qui peuvent s'échapper des différents organes de l'unité, il y a le NH₃, qui provoque plusieurs effets sur la nature.

Les émissions d'ammoniac dues à la fois à la croissance et à la décomposition des végétaux fertilisés (émissions des cultures) sont en général étroitement liées aux quantités d'engrais azotés utilisées.

L'intensification de l'agriculture à induit des apports plus ou moins massifs d'engrais azotés et autres, et de pesticides. Une fraction de ces apports se retrouve alors dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou particulaire, voir dans les précipitations.

Il se produit un transfert de ces produits vers l'atmosphère, soit au moment de l'application, soit plus tard de puis le sol ou la plante. La contamination de l'atmosphère par des polluants gazeux d'origine agricole est observée en particulier pour l'ammoniac et les phytosanitaires. Les concentrations sont variables dans l'espace et dans le temps et facilement évaluables pour l'ammoniac.

Les processus contribuant à la contamination de l'atmosphère sont divers. La volatilité concerne assez facilement l'ammoniac, l'équilibre entre la phase dissoute et la phase vapeur dépend étroitement de la température. Le transfert sol végétation atmosphère est conditionné par la vitesse du vent. Le rayonnement solaire intervient en augmentant la température et donc la volatilité, mais aussi en activant les processus de photo dégradation des pesticides.

Les cultures agricoles peuvent être lésées par l'exposition à des concentrations élevées de polluants atmosphériques. Les dommages peuvent aller de marques visibles sur le feuillage à la mort prématurée du plant en passant par un ralentissement de croissance et une baisse de rendement

III.3.2. Les méthodes de protection de l'environnement

Les produits azotés résultent de processus matériels et les sources sont nombreuses dans l'environnement. Les pesticides même s'ils existent sous forme de vapeur en faible quantité peuvent contaminer durablement l'atmosphère.

Il est nécessaire de choisir les molécules et d'adapter le matériel d'application (buse, système antidérive). Cependant en cherchant à limiter l'impact sur l'atmosphère, on peut parfois augmenter l'impact sur les eaux et les sols, et contrôler les fuites d'ammoniac dans l'unité. Pour cela, il conviendrait de procéder à une étude complète du procédé afin d'éviter le pire.

Chapitre IV: Réacteurs chimiques

IV. Introduction

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

Le fonctionnement d'un réacteur (conversion, distribution des produits) conditionne en grande partie la nature des installations de préparation de la charge et de séparation des produits.

Un gain en conversion ou en sélectivité du réacteur peut conduire à supprimer une colonne à distiller aval.

La conception et l'optimisation du réacteur doivent donc faire l'objet d'une étude attentive. En ce sens, on peut dire que le réacteur est véritablement le cœur du procédé, qui requiert toute l'attention de l'ingénieur ^[2].

IV.1. Classification des réacteurs

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

IV.1.1. Critère de classification

Le Tableau rassemble les types des réacteurs chimiques, et leurs critères de classification.

Tableau: types des réacteurs chimiques et leurs critères de classification. [1]

Critère	Types de réacteur	Exemple industrielle
Circulation de mélange réactionnel	Réacteur fermes (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur)	Polymérisation en discontinu, chimie fine
	Réacteur semi fermes (une partie de la charge est ajoutée ou extraite en cours de l'opération)	Chloration organique de petit produit
	Réacteur ouvert (la charge circule dans le réacteur)	Synthèse et traitement de l'intermédiaire pétrochimique de gros tonnage
Evolution dans le temps	Fonctionnement en régime transitoire	Opération discontinu Démarrage de réacteur continue
	Fonctionnement en régime permanent	Marche continue de réacteur ouvert
Degrés de mélange de substance en réaction (cas extrême)	Réacteur parfaitement agiter (composition uniforme, mélange parfait)	Sulfonation, nitration, polymérisation
	Réacteur en écoulement piston (Progression de la charge en bloc son mélange entre tranches successive)	Réacteur catalytique tubulaire a lit fixe Réacteur homogène en régime turbinant
Mis en contact des phases	Co-courant	Hydrodésulfuration catalytique
	Contre-courant	Absorption réactif d'un gaz dans un réacteur a ruissellement

IV.2. Type des réacteurs

La combinaison des divers régimes, des modes de mise au contact des phases en présence, ainsi que l'association de zones à régime d'écoulement défini permet de classer la plupart des réacteurs industriels. A partir des critères évoqués ci-dessus, il est possible maintenant de dresser une transformation des divers réacteurs rencontrés en pratique (Tableau II.2) Les deux caractéristiques principales qui ont été retenues sont donc ^[4] :

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

Tableau: Types des réacteurs chimiques rencontrés en pratique [2]

Phase en présence		Mode opératoire			
		Discontinu	Continu		
			Tubulaire	Étagé	Parfaitement agiter
Monophasique	Gaz	/	Vapocraquage	/	/
	Liquide	Polymérisation en solution	Fabrication urée	Polymérisation en solution	Estérification
Polyphasique	Gaz/liquide	Fermentation	Tour d'absorption de CO ₂ et H ₂ S	Oxydation de cyclohexane	Traitement biologique des eaux
	Liquide/liquide	Sulfatation d'aromatique par l'oléum	Hydrolyse d'ester	Polymérisation en émulsions	Nitration d'aromatique
	Fluide(s)/solide (catalyseur)	Hydrogénation avec catalyseur en suspension	Lit fixe .lit mobile	Lit fluide a étage	Lit fluide catalyseur en suspension

IV.2.1. Réacteurs monophasiques

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

IV.2.1.1. Réacteurs discontinus

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu (en anglais "batch") sont les suivantes: Mélange homogène au niveau moléculaire. Température homogène du milieu.

IV.2.1.2. Réacteurs parfaitement agités

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

- Mélange homogène au niveau moléculaire.
- Température homogène du milieu réactionnel.
- Volume et densité constants (débit d'entrée = débit de sortie)

- Concentrations et température du flux de sortie sont les mêmes que celles dans le réacteur

IV.2.1.3. Réacteurs piston tubulaires

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

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

IV.2.2. Réacteurs polyphasiques

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

Deux phases liquides non miscibles ;

Une phase gazeuse et phase liquide / phase solide ;

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

IV.2.2.1. Réacteurs catalytiques

Ce sont les plus répandus. Ils se distinguent à la fois par le mode de chauffage, le mode de travail (continu, périodique, cyclique);

La nature du catalyseur (solide, liquide), le mode de récupération ou de régénération du catalyseur. La phase fluide (liquide ou gaz) doit entrer en contact avec la phase solide qui constitue le catalyseur. On distingue trois types principaux de réacteurs catalytiques: à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé ^[4] .

➤ **Réacteurs à lit fixe**

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

➤ **Réacteurs à lit mobile**

Les réacteurs à lit mobile ont un lit de catalyseur en mouvement; c'est-à-dire le catalyseur s'écoule à co-courant ou à contre-courant. Ce type de réacteur permet ainsi la régénération du

catalyseur en continu mais les applications sont limitées (phénomène d'usure des grains de catalyseur par frottement) .

➤ Réacteurs à lit fluidisé

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

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

Parmi les applications, on cite le craquage catalytique

IV.3. Choix d'un réacteur

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

- Le taux de conversion d'un réactif donné.
- Le rendement en produit cherché, c'est-à-dire la sélectivité dans le cas très fréquent où la réaction cherchée est accompagnée d'un ou de plusieurs réactions parasites; la recherche de cette sélectivité peut en effet amener à se contenter d'un faible taux de conversion, surtout si les réactifs sont faciles à isoler des produits de réaction en vue de leur recyclage.
- La minimisation de la formation d'une impureté très difficile à séparer, ou susceptible de créer des problèmes (pour la sécurité, l'environnement, sa destruction, etc.).
- La maximisation de la capacité de production.
- La sécurité du fonctionnement.
- La qualité du produit obtenu.

Mais il faut tenir compte d'autres facteurs, notamment:

- De la nature des réactifs et des produits de la réaction. Le réacteur ne peut en effet être le même selon qu'il s'agit d'une réaction en milieu homogène entre gaz ou entre liquides, ou d'une réaction entre deux phases liquides, entre un gaz et un liquide, entre des solides fondus, etc.
- La gamme de température mise en jeu dans la transformation. Cette dernière peut être endothermique, athermique ou exothermique. On doit remarquer à ce propos, à titre d'exemple, qu'une réaction rapide et fortement exothermique orientera sur un réacteur en continu, même si les tonnages sont relativement modestes, et que la conception du réacteur sera influencée par l'intérêt qu'il y a à utiliser la chaleur produite, ou une partie de celle-ci, pour amener les réactifs à la température de la réaction.

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

IV.4. Réacteur tubulaire avec recyclage

Un autre moyen de faire varier les performances d'un réacteur tubulaire consiste à effectuer un recyclage des produits sortant, vers l'entrée du réacteur.

On a déjà signalé précédemment qu'un taux de recyclage élevé conduit à un système identique à un réacteur parfaitement agité. Il est néanmoins intéressant de voir plus en détail l'effet du taux de recyclage sur la conversion.

Chapitre V: Réacteur de conversion de l'ammoniac 105-D

V. Réacteur de conversion d'Ammoniac 105-D

V.1.les Critères de sélection du catalyseur sont :

- Haute stabilité thermique.

- Résistance mécanique élevée, fines minimales et par conséquent, faible perte de tamisage.
- Résistance aux intoxications temporaires et permanentes.
- Capable de fonctionner à des taux de fonctionnement élevés.

V.2.Le catalyseur Johnson-Matthey

Le catalyseur de Johnson-Matthey est caractérisé par :

- Masse volumique: KATALCOJM 35-8 GRADE A / C - 2200 kg / m³, KATALCOJM 35-4 GRADE A - 2800 kg / m³ KATALCOJM 74-1 GRADE A - 2750 kg / m³
- Taille des granulés de catalyseur :
 - 1,5 à 3 mm
 - 3,0 à 6 mm
 - 6 à 10 mm

V.3.Détails des conditions d'utilisation du catalyseur :

Les dispositions de chargement du catalyseur sont :

1) 1^{er} Lit

- ✓ 0,41 m³ KATALCO 35-8E (PR)
- ✓ 6,39m³ KATALCO 35-8A (PR)
- ✓ 1,70m³ KATALCO 35-4C (OX)

2) 2^{ème} Lit

- ✓ 0,42 m³ KATALCO 35-4E (OX)
- ✓ 11,73 m³ KATALCO 35-4A (OX)

3) 3^{ème} Lit 3A

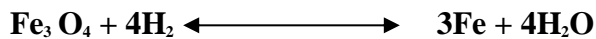
- ✓ 0,41 m³ KATALCO 35-4E (OX)
- ✓ 17, 25 m³ KATALCO 74-1A (OX)

4) 4^{ème} Lit 3B

- ✓ 0,47 m³ KATALCO 35-4E (OX)
- ✓ 29,29 m³ KATALCO 74-1A (OX)

Le catalyseur pré-réduit réduit le temps de réduction du catalyseur.

Le catalyseur est activé en réduisant l'oxyde de fer en fer libre avec circulationsyn-gas.



Les composés des éléments suivants agissent comme des poisons pour le catalyseur :

- Soufre
- Arsenic [Un empoisonnement permanent peut survenir en raison de la pénétration de lubrification du compresseur ou huile d'étanchéité dans la boucle de synthèse]
- Chlorure .
- Composés d'oxygène (tels que O₂ CO, CO₂ et H₂O) --- [empoisonnement temporaire, a présence d'oxydes de carbone dans le gaz d'appoint est le résultat d'un mauvais fonctionnement du méthanateur.

Des économies d'énergie significatives sont également réalisées avec ce catalyseur, car l'activité permet un fonctionnement à température et pression de boucle réduites l'utilisation de KATALKO JM 35-8 (pré-réduit) réduit considérablement le temps nécessaire pour l'activation du catalyseur, minimisant ainsi les temps d'arrêt de l'installation. De plus, l'activation de KATALKO 35-8 ne génère que de petites quantités d'eau et minimise les problèmes d'élimination de l'alcool .

V.4.Taille du catalyseur et densité en vrac

- Le catalyseur peut être obtenu dans une gamme de tailles de particules. (Généralement, une taille plus grande).
- Le catalyseur est utilisé avec les convertisseurs de débit axial, tandis qu'un catalyseur de plus petite taille est utilisé dans les convertisseurs de débit radial.
- Un calibrage serré aide à éliminer la poussière et fournit une pression minimale tombé.
- Un catalyseur de plus petite taille a une activité plus élevée par unité de masse, mais aussi une chute de pression plus élevée.
- La densité apparente, chargée du catalyseur dans le réacteur, dépendra de la taille de la particule.

Une particule de plus petite taille aura moins de force d'impact lorsqu'elle est versée sur un lit. Cela tend à réduire la quantité de mouvement, ou "roulis" de particules, qui autrement répartiraient les particules dans un centre de gravité plus stable et plus bas positions.

Le degré de pontage ou de cambrure est donc plus élevé, et la densité apparente peut être inférieure dans les lits de petites particules. Dans ce cas, secousse / vibration peut réorienter les particules et régler le lit entier dans une configuration plus dense.

Un lit plus dense assurera une meilleure répartition du débit de gaz.

La tendance à la décantation ultérieure du lit sera également minimisée et l'utilisation du volume du convertisseur disponible sera maximisée.

➤ Une chute de pression élevée n'a jamais été attribuée à un encombrement initial trop élevé. Par conséquent, il faut se concentrer sur la maximisation de la densité apparente pour obtenir les meilleures performances de l'unité ^[1].

V.5.Description du procédé

Le convertisseur de synthèse se compose d'une enveloppe haute pression contenant un catalyseur et un échangeur de chaleur. La section de catalyseur est une coquille cylindrique qui s'insère à l'intérieur d'une coque de pression et s'appelle le panier. Le panier contient trois lits de catalyseur (le lit est divisé en deux lits séparés 3A et 3 B), pris en charge sur le support de lit existant. Le lit supérieur est le plus petit, chacun des lit suivant contenant un plus grand volume de catalyseur pour limiter l'exothermie qui est la réaction la plus forte dans les lits supérieurs).

Le panier de catalyseur laisse un espace annulaire entre le panier et la coque de pression.

Un nouveau panier a été installé dans 105-D dans le cadre de la refonte. Le gaz design les compositions sur base sèche pour le 105-D sont les suivantes (1000 MTPD, EOR):

Tableau d'entrée et sortie de gaz dans le réacteur 105-D [3]

	Entrée	Sortie
H₂	63,86%	54,01%
N₂	21,26%	17,97%
CH₄	9,26%	10,32%
Ar / H	3,23%	3,6%
NH₃	2,4%	14,11%

Le gaz de synthèse entre et sort du nouveau convertisseur d'ammoniac 105-D lit 1 à 412°C (E.O.R) et sort du 106-D à 318 °C (E.O.R) et s'écoule vers le NH₃

Convertisseur d'effluent / générateur de vapeur, 123-C.

La température de conception existante de la coque du convertisseur est de 205°C, avec un maximum recommandé température de la coque métallique de 170°C. Dans la refonte, la coque existante est utilisée et le panier est remplacé par une nouvelle configuration de 3 lits de catalyseur et 2 échangeurs, 3 lits est divisé en deux lits séparés 3A et 3B. L'écoulement à travers tous les lits est axial et radial.

L'alimentation du convertisseur (P = 117,6 bar (g), T = 148 ° C, pour 1000 MTPD-EOR) est divisée en quatre flux lorsqu'il entre en 105-D.

Le premier flux pénètre dans l'échangeur d'alimentation / d'effluent du convertisseur d'ammoniac 122-C à 150,5°C. Le courant est chauffé jusqu'à 401,3°C à la sortie de 122-C. Ce flux puis rejoint le flux d'effluent 1122- C1 et entre dans le lit 1 à 412°C

MICA-107 est utilisé pour contrôler le débit de ce flux vers 122-C. Ceci est également utilisé pour contrôler la température d'entrée du lit-1. MICA-107 a un disque coupé pour permettre 50.000 kg / h à une pression différentielle de 0,5 kg / cm². Le flux à travers MICA-107 devrait garantir que les températures du métal de la coque restent du tout conforme à la conception fois et ne pas dépasser 170°C

LA MICA-107 ne s'ouvre pas en cas de panne d'air de l'instrument ou de perte de signal elle est équipée d'un cric manuel pour un fonctionnement manuel

Le deuxième flux est un tir froid pour le lit 1 il est utilisé pour contrôler la température d'entrée du lit 1

MICA-108 contrôle le débit de trempe.

MICA-108 ne s'ouvre pas en cas de panne d'air de l'instrument ou de perte de signal elle est équipée d'un cric manuel pour un fonctionnement manuel

Le troisième flux entre dans l'échangeur d'entrée du lit 2 1122-C1. Avant d'entrer

Le flux d'effluent 1122-C1, 1122-C2 rejoint ce flux.

MICA-109 contrôle le débit vers 1122-C1 et est utilisé pour contrôler la température d'entrée du lit 2

MICA-109 ne s'ouvre pas en cas de panne d'air de l'instrument ou de perte de signal. elle est fournie avec un cric manuel pour un fonctionnement manuel.

Le Convertisseur d'eau d'alimentation de chaudière L'échangeur, 123-C a été remplacé avec un nouveau design de tube en U. L'échangeur d'effluent BFW, 123-C est muni d'un bypass côté tube, le Débit BFW pour l'opération de réduction est de (1000 MTPD) car l'échangeur est conçu pour fonctionner à 1500 MTPD à plein capacité. HIC-1032 contrôle la vanne de dérivation HV-1032 qui échoue en dernier en cas de perte d'air de l'instrument et se ferme en cas de perte du signal de commande. HV-1032 est muni d'un cric pour opération manuelle. Le tableau ci-dessous présente le profil de température de 105-D, pour 1000 MTPD - EOR Cas de conception.

Tableau des températures du 105-D [4]

Temperature	Bed I	Bed II	Bed III
Inlet	412	423	387
Outlet	491	464	436

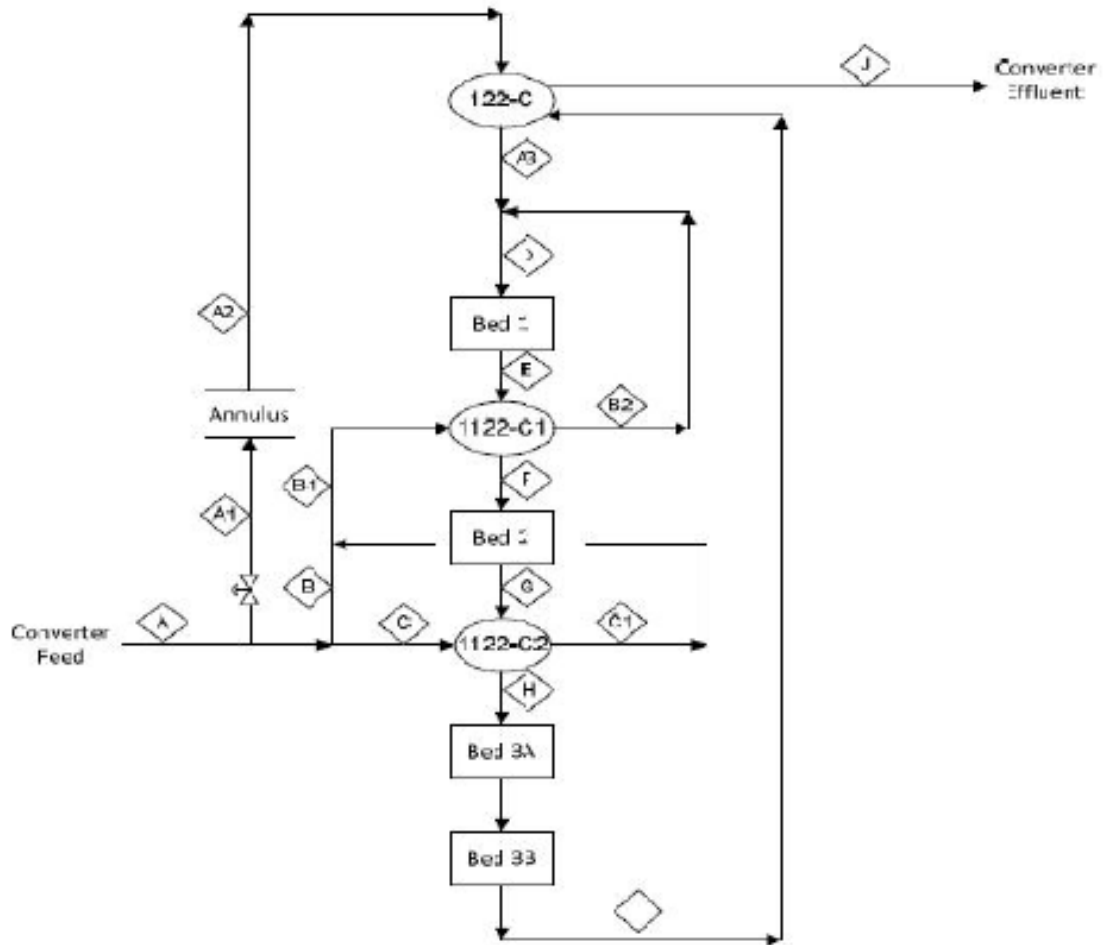


Schéma de convertisseur 105-D Axiale et Radiale [11]

V.6.Design et aspect du convertisseur

- La conception du modèle d'écoulement existant est maintenant en cours de changement en écoulement radial axial pour une meilleure efficacité de conversion. Le modèle d'écoulement axial en lit radial est de l'extérieur vers l'intérieur dans la plupart des lits - Le grillage profilé prend en charge le catalyseur, tandis que les distributeurs intégrés assurent une bonne distribution à travers le lit de catalyseur. Le gaz de sortie du lit est collecté et acheminé vers le capot supérieur buse de sortie par un tuyau interne avec soufflet d'expansion.
- Le panier interne et ses pièces sont fabriqués à partir de matériaux 304 SS / 321 SS en fonction de l'épaisseur du composant. Les écrans de fil de profil intérieur et extérieur

doivent avoir des plaques de distribution intégrées qui permettent de concevoir les écrans et les fabriquer en une seule structure composite. Pour la conception à flux radial, le dessus solide et les plaques de recouvrement sont boulonnées en position sur le dessus du lit enjambant l'intérieur vers écrans extérieurs. La tête inférieure du panier interne est bordée de champ réfractaire pour isoler la tête inférieure de l'exposition à la température de sortie du lit

- L'accès à la tête inférieure du panier interne se fait en passant par l'écran central. L'écran central a un couvercle supérieur boulonné qui peut être retiré pour accès. La tête inférieure du panier interne est isolée, un trou d'homme permet le passage dans le panier qui se trouve dessous.
- La distribution uniforme du gaz de synthèse sur le lit catalytique est assurée par des distributeurs conçus spécialement pour.
- La hauteur du lit de catalyseur est faible et une grande zone d'écoulement à travers les lits entraîne une faible perte de charge même avec des particules de catalyseur comparativement plus petites. Ces modifications se traduisent par une réduction de la puissance du compresseur et une conversion élevée par passage.
- L'utilisation de la métallurgie standard pour éviter les problèmes d'attaque par l'hydrogène et de nitruration.
- Utilisation d'un catalyseur de synthèse d'ammoniac à haute activité.
- Les lits de catalyseur ont une configuration axiale-radiale qui améliore l'utilisation du catalyseur dans la zone de franc-bord par rapport aux conceptions radiales conventionnelles.
- La conception des circuits de tuyauterie pour faciliter l'inspection et l'entretien des joints de dilatation internes.
- Une conversion améliorée par passage pour ouvrir la voie et un fonctionnement de synloop réduit la pression et augmente l'efficacité énergétique des installations

V.7.Aspect de sécurité

Le convertisseur doit être arrêté immédiatement dans toutes les circonstances spécifiées dans un manuel d'utilisation et d'entretien en toute sécurité conformément aux procédures, y compris les conditions suivantes ^[1] :

- Pression ou température dépassant les valeurs établies dans la spécification de ses performances
- Toutes fissures, renflements, amincissement important de la paroi dans la cuve ou les pièces sous pression; sections non soudées, fissures ou suintement des joints soudés; fuites dans la bride (déformations) des joints de bride; ruptures au niveau des articulations;
- Toute fixation de bride en panne ou manquante;
- Instrumentation défectueuse;
- Dans toute autre circonstance pouvant conduire à une urgence.

Il est aussi interdit de dépasser les paramètres spécifiés dans la fiche de caractéristiques pendant le fonctionnement du convertisseur.

V.8.Chargement du catalyseur

Lorsque les granulés sont versés au hasard dans des unités de grand diamètre et à grande échelle on recherche l'homogénéité et ceci suivant des méthodes telles que le compactages localisés. L'ampleur de cela dépend de la méthode de remplissage et du compactage du lit.

Un tassement dense et ordonné des particules réduira l'étendue de l'inhomogénéité.

Pour une forme uniforme et la taille des particules, ceci peut être réalisé si les particules sont introduites sur le lit à vitesse lente, de sorte que chaque particule individuelle atteigne sa position de repos avant qu'une autre particule ne tombe dessus. Un tel lit contiendra un minimum de ponts et irrégularités.

Il est extrêmement important de surveiller de près la densité apparente du catalyseur pendant le Chargement en cours. Cela peut être fait en mesurant la profondeur de la surface du catalyseur contre une marque de référence. Cette vérification doit être effectuée fréquemment pour s'assurer que la bonne quantité de catalyseur a été chargée à chaque niveau. Un soin supplémentaire à ce stade bénéficie au fonctionnement tout au long de la vie du catalyseur.

Les instructions de chargement de catalyseur sont de nature générique. Des détails devraient être élaborés avec le fournisseur de catalyseur et l'entrepreneur chargé du chargement de catalyseur.

Le volume effectif du convertisseur du convertisseur 106-D de Fertial est de 68,07 m³.

Un enregistrement précis et complet doit être tenu de la quantité du catalyseur chargé.

Cela garantira que la quantité et le type corrects de catalyseur ont été chargés et aidera éventuellement à résoudre de futures difficultés d'exploitation.

Un échantillon de chaque lot de catalyseurs chargés doit être collecté.

Préparation :

Le personnel travaillant à l'intérieur des paniers et le surveillant de passage d'homme requis doivent avoir la formation de sécurité approuvée avant le début de l'opération de chargement.

L'Entrée des permis avec essais atmosphériques est exigés en tout temps les travaux sont en cours dans les navires.

L'assemblage du panier aura été inspecté avant le chargement pour s'assurer que tous les éléments internes nécessaires sont correctement installés, tous les matériaux de construction enlevés et qu'aucune eau n'est présente.

Si de l'eau est observée, elle doit être éliminée à l'aide de tampons de coton ou d'un autre absorbant matériau non pelucheux.

L'eau qui ne peut pas être atteinte peut être séchée avec de l'air frais, propre et sec comme l'air des instruments.

V.9.Sécurité

- Toutes les personnes impliquées dans la manipulation du catalyseur doit examiner les documents de sécurité du catalyseur et les procédures de chargement avant l'installation du catalyseur. La fiche de données de sécurité du matériel doit être respectée pour une manipulation correcte.
- Les fûts de catalyseur doivent être stockés sur des palettes dans un entrepôt ventilé.
- Des précautions extrêmes doivent être prises lorsque les tambours sont à l'extérieur pour se protéger complètement contre la pluie et l'humidité.
- Il est très important d'empêcher l'eau d'entrer en contact avec le catalyseur pré-réduit car l'eau peut réagir avec le catalyseur pour former de l'hydrogène, ce qui augmente la température. Le catalyseur humide ne doit jamais être autorisé dans le convertisseur. Si le catalyseur humide pénètre dans le convertisseur, le catalyseur doit être retiré et le convertisseur doit être purgé avec de l'azote.
- Il est conseillé d'utiliser des masques à oxygène pendant le chargement du catalyseur.
- Le catalyseur pré-réduit peut libérer de l'ammoniac. Les personnes impliquées dans

Le chargement du convertisseur doit porter des masques à air avec des filtres à ammoniac et à poussière.

- Si le catalyseur pré-réduit est chargé pendant l'été chaud, le tambour doit être protégé de la lumière du soleil.
- Ne pas ouvrir le tambour de catalyseur pré-réduit trop tôt lorsque le catalyseur est chargé afin de l'empêcher de l'humidifier et de l'empoisonner.
- La disponibilité de l'azote doit être assurée à l'avance afin de pouvoir purgé en continu le lit catalytique ou le maintenir sous pression atmosphérique des inerte pour éviter toute contamination.
- Les ampoules dans le convertisseur doivent être maintenues à distance de sécurité du catalyseur.
- Lors du chargement des lits inférieurs, les opérateurs doivent être correctement positionnés sur les élévations sur le chemin des lits inférieurs pour assurer leurs sécurités et la facilité de leurs évacuations de l'intérieur

V.10.Le Catalyseur

V.10.1.Équipement pour le chargement du catalyseur

La liste générique des équipement est la suivantes :

1. Trémie et tube de chargement de catalyseur avec une toile ou un tuyau flexible à l'extrémité inférieure pour guider la mise en place du catalyseur .
2. Antidéflagrant / basse tension ou GFI, défaut à la terre interrompu, maillage protégé lumières .
3. Arrivée d'air .
4. Vibreur à béton, actionné par air avec pointe de tige, à utiliser avec de l'azote .
5. Alimentation en azote pour la purge .
6. Matériel de nettoyage par aspirateur .
7. Seaux à tamis en polyéthylène.
8. Planches d'échafaudage aux bords arrondis pour éviter d'endommager l'écran ou les «raquettes à neige» pour la personne à l'intérieur du récipient pour se tenir debout et éviter des dommages excessifs au catalyseur .

9. Équipements de protection du personnel tels que vêtements jetables, masques anti-poussière, lunettes, gants.
10. Grue mobile avec capacité de levage du catalyseur pour le charger.
11. Lampe de poche ou lanterne à piles.
12. Balance capable de peser au moins 100 kilogrammes.
13. Boîte exacte de 0,0283 m³
14. Moteur à air pour assurer la ventilation à l'intérieur du navire.
15. Couvrir l'extrémité du navire et la zone du catalyseur si la pluie est probable.

V.10.2.Criblage de catalyseur

- Le criblage du catalyseur, si nécessaire, doit être commencé avant opération de chargement
- . Cela garantira que le chargement peut se poursuivre sans interruption une fois qu'il a débuté.
- Le criblage du catalyseur n'est pas nécessaire car il est pré-criblé par le fabricant avant d'être chargé dans des fûts ou des sacs en vrac. Cependant, l'attrition peut survenir lors d'une manipulation ou d'un transport brutal et le dépistage est souhaitable pour éviter les chutes de pression excessives dans les lits .
 - L'ouverture du tamis doit être dimensionnée pour laisser passer quelque chose de plus petit que le plus petit diamètre spécifié du catalyseur. Cela dépasse 1,4 mm au moins pour le catalyseur, spécifiez de 1,5 à 3 mm à titre d'exemple.
 - Le criblage est mieux fait en versant simplement le catalyseur sur un tamis incliné et le laisser couler par gravité directement dans la trémie de chargement et dans le navire ou dans un tambour pour la manipulation.
 - L'angle de l'écran doit être suffisamment grand pour permettre au catalyseur de s'écouler librement sans vibration ni utilisation de moyen mécanique pour aider l'écoulement du catalyseur. Les râtaux vibrants, les grattoirs, etc. peuvent augmenter l'attrition du catalyseur et doit être évitée.

- L'écran doit être suffisamment large pour avoir une surface suffisante pour permettre aux catalyseurs de couler en quantité suffisante et ne pas ralentir le chargement traité.

Les côtés courts doivent être construits sur l'écran pour éviter les éclaboussures et pour aider à guider le catalyseur vers la sortie du tamis. Une unité d'aspiration portable peut être utilisée pour aider à contrôler la poussière, si nécessaire.

V.10.3.Pesage de catalyseur

- Pendant le criblage ou le chargement, des échantillons représentatifs de catalyseur doivent être pesés pour confirmer la masse volumique apparente et donc le poids total du catalyseur en cours de chargement.
- Remplissez la boîte de 0,0283 m³ mentionnée précédemment de catalyseur et assurez-vous que le catalyseur est au niveau du haut de la boîte. Pesez et enregistrez les résultats en kilogrammes par mètre cube (livres par pied cube).

V.10.4.Chargement

Atteindre une densité de charge de catalyseur uniforme à travers le convertisseur est une clé prise en compte lors du chargement du catalyseur. Une densité de charge élevée sera directionnelle pour soutenir les taux de production.

La vibration, à l'aide d'un vibreur de type béton, peut être utilisée pour obtenir la densité requise.

Un modèle doit être développé et utilisé pour garantir que la vibration est effectuée uniformément sur tout le lit de catalyseur ou qu'une canalisation peut se produire.

La vibration du catalyseur pré-réduit dans une atmosphère d'air n'est pas recommandée. La vibration est connue pour créer suffisamment de chaleur pour déclencher une réaction et une ré-oxydation du catalyseur.

Un catalyseur de taille 1,5 x 3 mm sera chargé directement dans chacun des quatre lits.

Tous les lits seront chargés à la hauteur marquée pour le catalyseur de 1,5x3 mm, puis nivelés avant de compléter avec le catalyseur 6x10 mm à la hauteur désirée. La vibration, à l'aide d'un vibreur de type béton, peut être utilisée pour devenir plus dense et uniforme

Chargement en cours. La hauteur de chargement doit être marquée pour vibrer à un niveau prédéterminé intervalles. Un gabarit doit être développé, dimensionné pour s'adapter aux lits de catalyseur et utilisé pour s'assurer que la vibration est faite uniformément sur tout le lit de catalyseur ou la canalisation peut se produire.

Lorsque le chargement du catalyseur est terminé, la densité du catalyseur doit être de 99% de conception ou plus.

Placer le convertisseur sous une couverture d'azote et purger en continu.

Des précautions doivent être prises pour éviter la pénétration de la pointe vibrante dans l'interface entre le plus petit et le plus gros catalyseur. Mélange serré des deux tailles de catalyseur pourrait entraîner des chutes de pression excessives dans les lits.

V.10.5. Test de pression de la boucle de synthèse

La procédure suppose que les étapes suivantes ont été effectuées:

1. Chargement du catalyseur du convertisseur tel que décrit selon le fournisseur du catalyseur procédure.
2. L'équipement, les instruments et les commandes 105-D ont été vérifiés pour opérabilité.
3. L'extrémité avant est alignée pour fournir un rapport hydrogène: azote de 3 à 1.

Après avoir veillé à ce qui précède, entreprenez les étapes suivante ;

- ✓ Purger la boucle de synthèse avec N₂. Assurer à travers un échantillon de laboratoire (teneur en oxygène moins plus de 0,1 mole%)
- ✓ Pressuriser la boucle de synthèse avec N₂ jusqu'à 5 bar
- ✓ Vérifiez / confirmez s'il y a des fuites (le cas échéant) sur toutes les brides, couvercles de regard, instrument en tapant etc.
- ✓ Effectuer un contrôle des fuites d'azote haute pression de la boucle de synthèse, si haute pression l'azote est disponible

- ✓ Introduisez le gaz de synthèse.
- ✓ Vérifiez s'il y a des fuites (à ~ 25 bar) s'il y en a sur toutes les brides, couvercles de trous d'homme, enregistrements d'instruments, etc.
- ✓ Démarrer le compresseur de gaz de synthèse
- ✓ Effectuez un contrôle d'étanchéité haute pression de la boucle de synchronisation au cas où elle n'aurait pas été déjà fait avec de l'azote haute pression
- ✓ Les tests d'étanchéité consistent à envelopper le joint d'étanchéité de chaque joint non soudé visible. Le film d'étanchéité est percé d'un seul trou de 2 mm ou 3 mm. La fuite est détectée par un test de bulles dans le trou avec une solution savonneuse ou un détecteur de gaz.

V.10.6. Réduction du catalyseur de synthèse

Un catalyseur de synthèse d'ammoniac disponible dans le commerce est généralement fourni en forme de magnétite, qui doit être réduite en fer métallique. Les principaux facteurs régissant une réduction sont ;

1. Teneur en eau du gaz en circulation
 2. Débit de gaz
 3. Pression de réduction
 4. Température de réduction
- ✓ Teneur en eau: doit être réduite au minimum. Ceci afin d'éviter la ré-oxydation de catalyseur qui a déjà été réduit. Donc, la teneur en eau du gaz sortant .Le lit de catalyseur influence l'activité finale du catalyseur réduit.
 - ✓ Débit de gaz: la réduction doit être effectuée au niveau de gaz le plus élevé possible débits pour accélérer la réduction et assurer une distribution adéquate du gaz. Une bonne distribution du gaz est importante car un débit irrégulier entraîne une réduction inégale, concentration d'eau élevée localisée, température localisée élevée lorsque la réaction

commence et par conséquent, une certaine perte d'activité. Avec convertisseur à plusieurs lits,

La synthèse d'ammoniaque commence lorsque le premier lit est réduit et la chaleur de la réaction complète l'apport de chaleur du chauffage de démarrage.

Cela permet au débit de gaz d'être augmenté de manière significative pour les étapes suivantes.

Si la taille du chauffage de démarrage est limitée, le temps de réduction sera plus long. Ainsi, le dimensionnement de l'appareil de chauffage est fondamentalement un équilibre économique entre le coût en capital d'un appareil de chauffage plus grand et le coût de fonctionnement de réduction prolongée

Avant la réduction du catalyseur du convertisseur de synthèse, il faut s'assurer que :

- ✓ Les tests de pression de la boucle de synthèse d'ammoniac sont terminés.
- ✓ L'équipement, les instruments et les commandes de la boucle de synthèse ont été vérifiés pour opérabilité.
- ✓ Le frontal sort pour fournir un rapport hydrogène: azote de 3 à 1.

Le Contrôle primaire (teneur en eau) :

- Le contrôle primaire pour la réduction du catalyseur du convertisseur et la vitesse de chauffe est la mesure du dégagement d'eau du catalyseur.
- La teneur en eau dans l'effluent du catalyseur du convertisseur peut être vérifiée en conservant un enregistrement de l'accumulation d'eau dans le 107-F Ammonia Letdown Drum.
- L'analyse de l'eau de l'effluent du convertisseur doit être effectuée au moins une fois tous les deux heures, de préférence toutes les heures pendant la dernière période de réduction du catalyseur .
- Il est très important que l'effluent du convertisseur soit <2 500 ppm d'eau.

V.11.Boucle de synthèse

V.11.1.Système de réfrigération

- Le compresseur frigorifique 105-J fonctionne avec un rebond total, les températures du compresseur sont contrôlées par trempe, avec des niveaux de liquide établi en 109-F et 110-F.
- Les pressions intermédiaires du compresseur 105-J doivent être ajustées pour contrôler la température du courant de synthèse laissant 119 ° C à 106 ° F au-dessus de 5 ° C par réglage de la vitesse.

V.11.2.Alignement de réduction de la boucle de synthèse

- ✓ Le compresseur 103-J doit fonctionner en cycle complet à une vitesse développer une pression de refoulement suffisante pour maintenir 85,0 bar dans la synthèse boucle.
- ✓ Établir le taux de diffusion selon la philosophie existante.
- ✓ Gardez le MICA-107 ouvert à environ 25% au départ afin de maintenir la température du métal de la coque dans les limites de conception et en dessous de 170 ° C à chaque fois. À l'heure actuelle, MICA-108, MICA-109, MICA-110 et MICA-111 peuvent rester fermé .

Le catalyseur de synthèse est un catalyseur à base de magnétite multi-promue catalyseur et est chargé dans le convertisseur d'ammoniac dans le pré-réduit et état oxydé.

Le catalyseur doit être activé avant la production d'ammoniac aura lieu. L'activation nécessite la réduction de l'oxyde de fer à pratiquement fer élémentaire pur.

La réduction a lieu pendant une période où l'hydrogène passe sur le catalyseur oxydé à des pressions et des températures progressivement plus élevées. L'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'oxyde de fer pour former de l'eau.

Le gaz de réduction du convertisseur, contenant de la vapeur d'eau et de l'ammoniac vapeur, sont refroidis dans le préchauffeur d'eau d'alimentation de la chaudière I23-C et l'alimentation du convertisseur échangeur d'effluent I21-C. Tout condensat formé sort du 108-F système de

purge ou l'évent V-40. Dans la dernière partie du processus de réduction de l'ammoniac l'eau est évacuée via un raccord de 50 mm situé en amont de la commande LC-125 soupape.

- L'eau est évacuée (autant que possible) avant que le gaz ne soit recyclé sur le catalyseur. La quantité d'eau produite pendant la période d'activation est une bonne indication de la progression de la réduction du catalyseur. Au début de la réduction période, une petite quantité d'eau se forme et en tant que réduction du catalyseur progresse, la formation d'eau augmente. La réduction du catalyseur est facilitée par des températures élevées et des pressions contrôlées.
- La formation d'eau atteindra un sommet puis diminuera progressivement vers la fin de la période de réduction. La température de réduction doit toujours être maintenue en dessous de celle à laquelle le catalyseur va fonctionner, pour éviter une désactivation due aux éléments suivants:
 - Concentrations élevées de vapeur d'eau dans le gaz en circulation,
 - Chaleur excessive. Cependant, une température trop basse entraînera le catalyseur réduction pour se déplacer lentement; si les températures baissent suffisamment, la réduction s'arrêtera.

Le gaz de synthèse est recyclé à travers le convertisseur pendant la réduction du catalyseur. Lorsque la réaction a commencé, il est très important que le gaz en circulation soit refroidi autant que possible pour condenser et éliminer la vapeur d'eau du gaz avant de le recycler dans le convertisseur. Sinon, un gaz avec une concentration élevée de la vapeur d'eau entrerait dans les lits de catalyseur qui sont déjà réduits. L'eau la vapeur provoquera une détérioration ou un empoisonnement du catalyseur réduit. Afin d'éviter de geler l'eau produite lors de la réduction du convertisseur.

Dès que la synthèse de l'ammoniac a commencé, l'ammoniac produit abaissera le point de congélation et permet l'élimination de l'eau du flux de gaz à des températures plus basses et

l'injection d'ammoniac sera interrompue. Contrôle soigneux des conditions pendant l'activation du catalyseur entraînera une réduction uniforme, ce qui favorisera service de catalyseur plus long.

Démarrer un flux d'ammoniac utilisant 114-J vers la première décharge de cas de la synthèse machine à gaz. Le but de cette injection d'ammoniac est de faire de l'eau ammoniacale l'eau de saturation entrant dans la boucle de synthèse dans le gaz de synthèse frais, abaissant ainsi le point de congélation de la solution pour empêcher le gel dans le 118-C et échangeurs 119-C. Cette solution aq doit être échantillonnée à 118-C ou 119-C pour déterminer sa concentration en ammoniac. Environ 25% d'aq devrait être établi avant 118-C et en particulier 119-C sont refroidis à leur fonctionnement normal les températures. Cette injection d'ammoniac doit être maintenue tant que la synthèse la boucle est sur une opération «à passage unique». Lorsque le recyclage est démarré, l'injection peut être arrêtée, car l'ammoniac dans le gaz de recyclage remplira la même fonction.

V.11.3.Réduction du catalyseur du convertisseur d'ammoniaque

- ✓ La vitesse spatiale doit être maintenue aussi élevée que possible en fonction de la taille du chauffage de démarrage.
- ✓ La vitesse de chauffage doit être ajustée pour limiter la teneur en eau dans le réacteur effluent Pour le catalyseur pré-réduit, la teneur maximale en eau à l'effluent du convertisseur est <1000ppmv et pour un catalyseur entièrement oxydé <2500 ppm.
- ✓ La réduction du catalyseur non pré réduit (lit 2, 3A et 3B) commence normalement à environ 360 ° C.
- ✓ L'effluent du convertisseur doit être maintenu aussi chaud que possible jusqu'au passage du gaz Le 121-C afin de maximiser la température d'alimentation de 105-D. 123-C devrait être fonctionnant à charge minimale ou en dérivation

- ✓ L'augmentation moyenne de la température est normalement de 10 °C à 15 °C / h dans le début.
- ✓ Le temps de réduction minimum est d'environ 5 jours.
- ✓ La pression doit être maintenue à 85,0 bars. Pression plus élevée pendant la réduction fait le contrôle de l'augmentation de la température dans la dernière étape de réduction beaucoup plus difficile.

L'activation du catalyseur pré-réduit (lit 1) peut commencer à environ 200°C. Normal

La vitesse de chauffage moyenne est de 10 °C à 15 °C / h. Bien qu'il soit plus proche de 230-240 °C.

La réduction des paramètres contrôlés est la libération d'humidité. Sinon, les conditions avec en ce qui concerne le débit de gaz et la pression sont les mêmes pour la réduction et l'activation.

La durée d'activation estimée est d'environ une journée et une journée et demie

La procédure de réduction du catalyseur est divisée en trois périodes ou phases. Poursuivre procédure de réduction du vendeur de catalyseur pendant la réduction.

Phase 1: température d'entrée à 230°C

Avec le chauffage de démarrage allumé et le débit de gaz établi à travers le convertisseur, l'objectif de base est de chauffer le catalyseur du lit n°1 à une température de lit de 230°C, augmentation de la température de 10°C à 15°C par heure. Comme les températures requises sont approché, ralentissez le taux de montée en température de 2°C à 6°C / h, en maintenant l'humidité taux de rejet comme critère de contrôle . [2]

Les conditions de fonctionnement suivantes doivent être maintenues:

- ✓ La pression de boucle doit être maintenue à 85,0 bars.
- ✓ La vitesse d'augmentation de la température doit être maintenue entre 2°C et 6°C / h. comme indiqué par la température du point chaud dans le lit supérieur.

- ✓ L'écoulement à travers l'espace annulaire du convertisseur doit être maintenu pour maintenir la température du métal de la coque dans les limites de conception.
- ✓ Veillez à faire fonctionner la sortie de procédé 102-B dans la pression de conception / limitations de température. À mesure que la pression augmente, le maximum admissible la température diminue de manière significative et non linéaire.

Phase 2: Premier lit activé - Point chaud de 340 °C à 430 °C

- ✓ Continuez à surveiller le taux de libération d'humidité tout au long du lit 1 Avec l'opération de recyclage et la réduction du catalyseur d'ammoniac en cours, plus de gaz de synthèse sera converti en ammoniac, produisant plus d'ammoniac aqueux qui sera récupéré en 106F.

Lorsque la concentration d'ammoniac atteint 3%, sortez du convertisseur ou d'une solution aq à 25% dans 107-F, le compresseur 105-J doit être réglé (vitesse et recyclage) pour amener la machine à sa pression d'aspiration et température normales.

Les gaz de réduction du convertisseur, contenant de la vapeur d'eau et de la vapeur d'ammoniac, sont refroidis dans le préchauffeur d'eau d'alimentation de la chaudière I23-C et l'échangeur d'effluent d'alimentation du convertisseur I21-C.

Tout condensat formé sort du système de purge 108-F ou de l'évent V-40.

Au fur et à mesure que le niveau s'accumule en 106-F, l'aqua-ammoniac formé sera contrôlé au niveau (LC ~ 123) dans 107 -F et le niveau formé ici sera dirigé vers l'élimination via le raccord de 50 mm situé en amont de la vanne de régulation LC-125, la température est augmentée. Une fois que la température d'entrée du lit atteint ~ 400°C pour le premier lit, il sera une réaction exothermique suffisante pour permettre le démarrage de la réduction du lit 2. La première entrée du lit pourra augmenter à ce taux jusqu'à ~ 430°C, puis être maintenu en ajustant le tir 102-B. À ce moment, gardez la sortie du premier lit température ne dépassant pas 500°C.

- ✓ La température des lits en aval sera maintenue à 350°C en ajustant 102- B tirer et utiliser MICA-109 jusqu'à ce que le premier lit soit complètement réduit. La 2ème entrée de lit sera portée à ~ 420°C, tandis que l'entrée du lit 3A est maintenue à 350°C.

Vitesse de chauffage ~ 2-6°C / h. Surveillez le taux de libération d'humidité. Enfin, l'entrée du lit 3B sera portée à 420°C.

- ✓ Les pressions intermédiaires du compresseur 105-J doivent être ajustées pour contrôler la température du courant de synthèse laissant 119°C à 106°F au-dessus de 5°C par réglage de la vitesse de réduction de Bed-1.

Phase 3: arrêt du chauffage

- Au fur et à mesure que la réaction s'accélère et que plus de chaleur est générée, la réaction devient auto-entretenu.

Ensuite, il sera nécessaire de couper la mise à feu sur le chauffage de démarrage. Comme cela se produit, la pression peut être progressivement augmentée à environ 3,5 bars par heure pour améliorer la stabilité de la réaction.

- Les températures ont tendance à augmenter pendant cette période de transition. Comme ça continue de se produire, éventuellement le gaz de sortie du réchauffeur sera plus froid que le gaz qui a traversé l'espace annulaire et peut servir de trempe pour le premier lit.
- Il est souhaitable de réduire le chauffage sur une période de 3 à 4 heures afin que la température du réfractaire est réduite à un point où l'écoulement à travers l'appareil de chauffage peut être arrêté peu de temps après l'extinction des incendies. Avant d'arrêter le flux de gaz de synthèse à travers le réchauffeur confirme que les brûleurs sont éteints et le gaz combustible est isolé.
- Au cours des prochaines heures de fonctionnement, les conditions du convertisseur doivent être déplacées vers des figures de conception normales. La pression du

convertisseur doit être autorisée à rechercher son propre niveau, c'est-à-dire la pression développée avec la température normale conditions, taux de recyclage et taux de purge adéquats pour maintenir le niveau de conception d'inertes dans le gaz de recyclage.

V.11.4.Réduction de la réaction

- ✓ Il est fortement souligné qu'à partir du moment où le catalyseur commence à se dégager la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'elle ait été réduite, il est très important d'éviter la stagnation atmosphère de gaz de synthèse dans le convertisseur chaud. Dans une telle atmosphère, la réduction se poursuivrait et une concentration assez élevée de vapeur d'eau provoquer un empoisonnement de la partie du catalyseur déjà complètement réduite ^[2] .
- ✓ Par conséquent, il est très important qu'un flux continu de gaz à travers le convertisseur est maintenu pendant toute la période de réduction. Ce flux de gaz transporté le long de la vapeur d'eau entraînant le maintien d'un niveau bas dans le convertisseur.
- ✓ Si la réduction doit être interrompue et qu'un débit ne peut être maintenu, il est nécessaire d'abaisser la température de 50°C sous le niveau atteint avant interrompre la circulation. Cela ralentira le taux de réduction arrêt à un niveau très bas afin que la circulation puisse être arrêtée sans compromettant l'activité du catalyseur .
- ✓ Si une chute soudaine de la circulation provoquait l'interruption du débit du convertisseur avant que les températures aient été abaissées de 50°C, il est recommandé purger le gaz en aval du convertisseur par purge. Cela créera un petit trou à travers le qu'elle s'écoulera catalyseur dans le sens normal de l'écoulement et l'eau de réduction être évacuée de la partie déjà réduite du catalyseur.

Un enregistrement de données et une analyse de laboratoire spéciaux seront demandés lors de la mise en service le régulièrement .

V.11.5. Points d'entretien du convertisseur d'ammoniaque

- Les composants internes du convertisseur sont accessibles en ouvrant le trou d'homme dans le convertisseur.
- Cela nous conduit à la zone entre la tête supérieure du convertisseur et le cône du panier surface. Une fois la rénovation terminée, il y aura 4 joints de dilatation et trois garnitures de presse-étoupe à l'extérieur du panier qui sont accessibles.
- En cas d'accès à cet espace pour une raison quelconque, le soufflet doit être protégé par fournir une couverture. Les soufflets doivent également être inspectés pour déceler des bosses ou des dommages justes avant de quitter l'équipement.

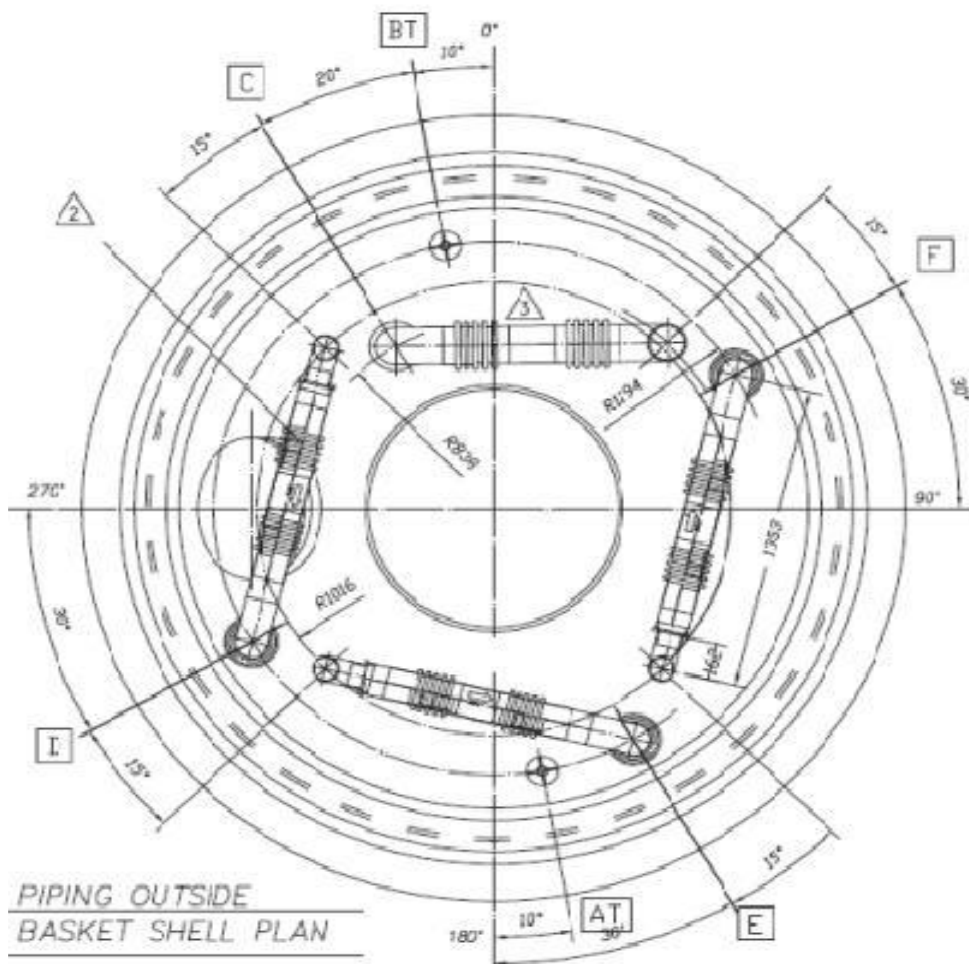


Schéma de tuyauterie à l'extérieur du plan [12]

V.11.6.Problèmes prévus, de dépannage et de sécurité

La section Matériaux est un aspect critique dans la conception du convertisseur de la synthèse de l'ammoniac. En raison de conditions de fonctionnement difficiles, les convertisseurs d'ammoniac peuvent éprouver différents types de phénomènes de détérioration du métal, en particulier attaque d'hydrogène et nitruration. La sécurité, l'efficacité et la fiabilité de les convertisseurs sont très importants car ils doivent fonctionner pendant environ 10 à 15 ans entre les changements de catalyseur, sans besoin de réparations et d'inspections.

Il est important que le catalyseur d'ammoniac, une fois réduit, n'entre pas en contact avec de l'oxygène car il est hautement pyrophorique.

Les convertisseurs d'ammoniac doivent être pressurisés et dépressurisés à un débit non plus de 7 bar / h. De même, le convertisseur ne doit plus être chauffé ou refroidi inférieure à 50 ° C. Cela ne s'applique pas en cas d'urgence lorsque la principale préoccupation est la protection de la plante.

Ceci est important pour suivre les raisons:

- ✓ Pour éviter les contraintes thermiques sur la coque du convertisseur
- ✓ Maintenir un faible différentiel de température entre les composants internes et la coque.
- ✓ Pour obtenir la libération maximale d'hydrogène de la coque du convertisseur (en raison d'attaque d'hydrogène) de manière contrôlée

Conditions

1. Attaque à l'hydrogène à haute température / fragilisation au H₂: dans un environnement riche en H₂, haute température (au-dessus de 350 ° C) et sous pression, aciers au carbone et faiblement alliés peut subir des dommages irréversibles dus à une attaque d'hydrogène. Hydrogène, à cause de sa petite taille de molécule, se diffuse dans l'acier et réagit avec le carbone pour former le méthane. Cela peut provoquer des fissures à travers la microstructure qui peuvent croître suffisamment pour entraîner une défaillance de la cuve sous pression.
2. Nitruration: au-dessus d'une certaine température, l'ammoniac réagit avec le fer pour former un composé intermétallique Fe-N dur et cassant à la surface de l'acier. C'est appelé nitruration. Bien que la nitruration soit toujours un processus continu, mais son taux diminue avec le temps. Cela rend la surface très fragile, ce qui peut causer échec.

V.12.Comparaison des paramètres de fonctionnement

Tableau de comparaison Axiale et Axiale-Radiale [5]

Paramètre	Originale	Réorganisé
Méthode de contrôle de la température du lit de catalyseur	Trempe directe avec gaz de process	Échange de chaleur dans les refroidisseurs intermédiaires
Répartition globale du flux de gaz de procédé	Tous les gaz de procédé ne sont pas en contact avec tous les catalyseurs	Tout le gaz de procédé entre en contact avec tout le catalyseur
Flux de gaz à travers des lits de catalyseur individuels	Axial	Axial + radial
Production d'ammoniac	Ligne de base	Augmentation au-dessus de la ligne de base

VI. Conclusion général

En fin de compte le convertisseur à écoulement axial-radial malgré son coût élevé et ses difficultés à l'entretien reste le meilleur choix vu tout ce qu'il apporte comme gain en énergie car le convertisseur axial-radial travaille dans des conditions bien moins sévères en comparaison avec le convertisseur original, de plus il a un taux de conversion plus élevé que l'original, un taux qui se trouve au tour de 18% contre 14% seulement pour le convertisseur axial.

Références bibliographiques

- [1] P&I-NH3 Paramètres désignes –FERTIAL
- [2] Livre TECHNIQUES DE L'INGENIEUR Réf : J6135 v2[Doc. J6135]
- [3] Thomas Hager, *The Alchemy of Air : A Jewish Genius, a Doomed Tycoon, and the Scientific*
- [4] Discovery That Fed the World but Fueled the Rise of Hitler, New York, Harmony Books, 2008, 1^{re} éd., 336 p.173
- [5] Jaime Wisniak, « Fritz Haber - a Conflicting Chemist », Indian Journal of History of Science, vol. 37, n° 2, 26 décembre 2002, p. 153-173
- [6] Carl Bosch, The Development of the Chemical High Pressure Method During the Establishment of the New Ammonia Industry, Oslo, Suède, Fondation Nobel, 1931, P45
- [7] Stephen A. Lawrence, *Amines. Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge, Cambridge University Press, 2006, 384 p