



**TECHNIQUES
DE L'INGÉNIEUR**

Réf. : **J4040 V2**

Calcul des réacteurs catalytiques - Synthèse d'ammoniac

Date de publication :
10 juin 1999

Cet article est issu de : **Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la
réaction chimique**

par **Victor KAISER, Ermanno FILIPPI, Henri
Dominique LÉGER, Pierre LESUR**

Pour toute question :
Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :
infos.clients@teching.com
Par téléphone :
00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **30/03/2021**

Pour le compte : **7200048087 - ecole normale superieure de lyon // 140.77.246.13**

© Techniques de l'Ingénieur | tous droits réservés

Calcul des réacteurs catalytiques

Synthèse d'ammoniac

par **Victor KAISER**

*Docteur-Ingénieur de l'École polytechnique fédérale de Zürich
TECHNIP France*

et **Ermanno FILIPPI**

*Docteur en Génie chimique
Ammonia Casale SA*

avec la collaboration de **Henri Dominique LÉGER**

Heurtey Industries

et **Pierre LESUR**

Société chimique de la Grande Paroisse

1. Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse	J 4 040 - 2
1.1 Bases thermodynamiques.....	— 2
1.2 Cinétique de la réaction chimique.....	— 4
1.3 Caractéristiques des catalyseurs.....	— 4
1.3.1 Catalyseurs à base de fer.....	— 4
1.3.2 Autre catalyseur.....	— 5
2. Calcul des réacteurs industriels	— 5
2.1 Détermination de la géométrie des réacteurs.....	— 5
2.1.1 Courbes d'isovitesse.....	— 5
2.1.2 Équations de calcul.....	— 6
2.1.3 Conclusion.....	— 9
2.2 Technologie des réacteurs.....	— 9
2.2.1 Contraintes déterminant la technologie.....	— 9
2.2.2 Technologies particulières.....	— 9
2.2.3 Considérations sur la construction des réacteurs.....	— 11
2.3 Optimisation des conditions opératoires.....	— 15
Pour en savoir plus	Doc. J 4 040

La synthèse de l'ammoniac est l'un des procédés catalytiques les plus importants, au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique. En effet, ces deux procédés sont à la base de l'industrie des engrais azotés, dont l'intérêt pour l'économie mondiale est bien établi. L'autosuffisance récente en céréales de pays comme l'Inde ou l'Indonésie n'a pu être atteinte que par le développement progressif de l'industrie des engrais chimiques.

Le coût de production dépend essentiellement du **prix du gaz naturel** (matière première et énergie), la consommation totale étant comprise entre 30 et 40 GJ par tonne d'ammoniac produit.

Le calcul et l'optimisation du réacteur d'ammoniac revêt une importance de premier ordre dans l'étude d'ensemble d'une telle unité de production. Des développements récents dans le domaine des catalyseurs et de la technologie ont été menés à bien sous l'impulsion du prix croissant de l'énergie.

1. Aspects fondamentaux de la réaction de synthèse

1.1 Bases thermodynamiques

Historique
L'histoire de la synthèse de l'ammoniac remonte à la découverte par Haber en 1909 de l'effet catalytique du fer sur la synthèse directe à partir d'hydrogène et d'azote. Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé était rendu industriel. Déjà en 1920, un réacteur ayant une capacité de 50 t/j était mis en service par la société BASF à Ludwigshafen [1].
Aujourd'hui fonctionnent des capacités unitaires atteignant 1 800 t/j et la production mondiale approche 140 Mt par an (la production en France a été de l'ordre de 1,6 Mt en 1997).

La réaction de synthèse de l'ammoniac, du point de vue de la **thermodynamique des équilibres**, est un aspect fondamental dans le dimensionnement du réacteur. Ses caractéristiques délimitent assez étroitement le domaine de température (640 à 800 K) et de pression (8 à 30 MPa) de la synthèse industrielle.

Si, dans le passé, le calcul des compositions à l'équilibre posait quelques problèmes en raison de la non-idéalité du mélange de gaz à haute pression, il n'en est plus de même aujourd'hui.

En effet, l'équation d'état de Soave-Redlich (cf. articles *Thermodynamique chimique*, dans ce traité) permet un calcul précis des propriétés P, V, T (pression, volume, température) et de l'équilibre chimique des mélanges hydrogène-azote-ammoniac en tenant compte, bien entendu, des *inertes* (gaz non réactifs) tels que méthane et argon, présents dans le mélange (tableau 1). Ces calculs sont effectués par des programmes d'ordinateur, faisant souvent partie de simulateurs de schémas plus généraux [2].

Il est néanmoins utile de connaître avec précision la définition du calcul de l'équilibre chimique et d'avoir une vue globale des conditions d'équilibre. Cela permet des réflexions intéressantes pour la conduite de la réaction et servira d'illustration pour la suite de l'exposé. Dans ce but, le tableau 2 présente les données thermodynamiques de base de la réaction.

Le tableau 3 donne la définition des constantes d'équilibre en fonction de l'unité de mesure utilisée pour la composition du gaz. Pour permettre un calcul manuel approché de ces compositions, les corrections K_ϕ de non-idéalité sont également reportées pour certaines conditions de température et de pression (marge d'erreur environ 5 % sur les constantes d'équilibre).

Les abaques des figures 1, 2 et 3 présentent, par ailleurs, la variation de la teneur en ammoniac à l'équilibre en fonction de la température et de la pression, pour certaines compositions du mélange réactionnel, exprimées en rapport molaire hydrogène/azote. Ces abaques peuvent servir de base pour le suivi de l'évolution du mélange réactionnel dans le réacteur. La droite AB (figure 1) représente ainsi l'évolution de la température et de la composition dans un réacteur adiabatique alimenté aux conditions A et aboutissant aux conditions B en sortie. La courbe d'équilibre indique la teneur en ammoniac maximale à la sortie du réacteur si l'équilibre chimique était atteint (volume de catalyseur infini), par exemple au point C à 10 MPa avec 0 % de gaz inertes.

Tableau 1 – Composition typique (en % molaire) du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur

Hydrogène	65 à 70				
Azote	21 à 25				
Ammoniac	2 à 5				
Gaz inertes	<table border="0"> <tr> <td>{ Argon</td> <td>1 à 3</td> </tr> <tr> <td>{ Méthane</td> <td>5 à 10</td> </tr> </table>	{ Argon	1 à 3	{ Méthane	5 à 10
{ Argon	1 à 3				
{ Méthane	5 à 10				
Total	100,0				

Tableau 2 – Propriétés thermodynamiques de la réaction de synthèse d'ammoniac

$3 \text{ H}_2 + \text{ N}_2 \rightarrow 2 \text{ NH}_3$			
Enthalpie standard de réaction : - 45,96 kJ/mol NH ₃ (référence : 298,15 K ; 0,1013 MPa ; gaz idéal).			
Conditions de la synthèse : 650 K < T < 775 K.			
Enthalpie de réaction ΔH_R			
(à utiliser dans l'équation (7) pour des calculs approchés) :			
53 à 53,2 kJ/mol entre 8 et 10 MPa			
54 à 54,3 kJ/mol entre 18 et 20 MPa			
Constante d'équilibre de référence K_0 (1)			
T K	K_0	T K	K_0
373	249,651	723	$4,609 \cdot 10^{-5}$
423	6,531 30	773	$1,478 \cdot 10^{-5}$
473	$3,489 \cdot 10^{-1}$	823	$5,371 \cdot 10^{-6}$
523	$3,146 \cdot 10^{-2}$	873	$2,169 \cdot 10^{-6}$
573	$4,143 \cdot 10^{-3}$	923	$9,654 \cdot 10^{-7}$
623	$7,375 \cdot 10^{-4}$	973	$4,646 \cdot 10^{-7}$
673	$1,674 \cdot 10^{-4}$	1 023	$2,397 \cdot 10^{-7}$
		1 073	$1,314 \cdot 10^{-7}$

(1) Valable pour la réaction écrite ci-dessus (2 mol NH₃), K_0 ne dépend que de la température et de la pression de référence, ici 0,1013 MPa ; c'est la constante relative aux fugacités (sans dimension).

Capacité thermique molaire C_p des mélanges $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$ (2)

Teneur en hydrogène (3) (% molaire)	50	55	60	65	70	75	
C_p	(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	37,0	35,3	33,6	31,9	30,8	30,0

(2) Elle varie peu avec la pression et la température. Pour des calculs non approchés, on utilisera les valeurs calculées à partir des formules $C_p = f(T)$ données dans l'article *Thermodynamique chimique* (J 1029, § 9,32).

(3) Les teneurs complémentaires en azote et en ammoniac sont déduites des proportions stœchiométriques de la réaction.

Tableau 3 – Définition des constantes d'équilibre

	NH ₃	H ₂	N ₂	Constante d'équilibre
Fraction molaire	X ₁	X ₂	X ₃	K _x (sans dimension)
Concentration (kmol/m ³)	[NH ₃]	[H ₂]	[N ₂]	K _c (en m ⁶ · kmol ⁻²)
$K_x = K_0 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 K_\phi^{-1} = \frac{X_1^2}{X_2^3 X_3} ; K_c = K_0 \left(\frac{RTZ}{P_0}\right)^2 K_\phi^{-1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$				
avec	K ₀ constante définie dans le tableau 2, P pression absolue (en MPa), P ₀ pression de référence : 0,1013 MPa, R constante molaire des gaz : 8,314 J · mol ⁻¹ · K ⁻¹ , T température (en K), Z facteur de compressibilité (sans dimension), K _φ correction de non-idéalité, sans dimension (pratiquement indépendante de la composition).			
Valeurs de K_φ et de Z en fonction de P et T				
		P = 8 MPa	P = 15 MPa	P = 25 MPa
K _φ	T = 600 K	0,924	0,692	0,434
	T = 800 K	0,980	0,935	0,860
Z	T = 600 K	1,016	1,026	1,032
	T = 800 K	1,023	1,043	1,077

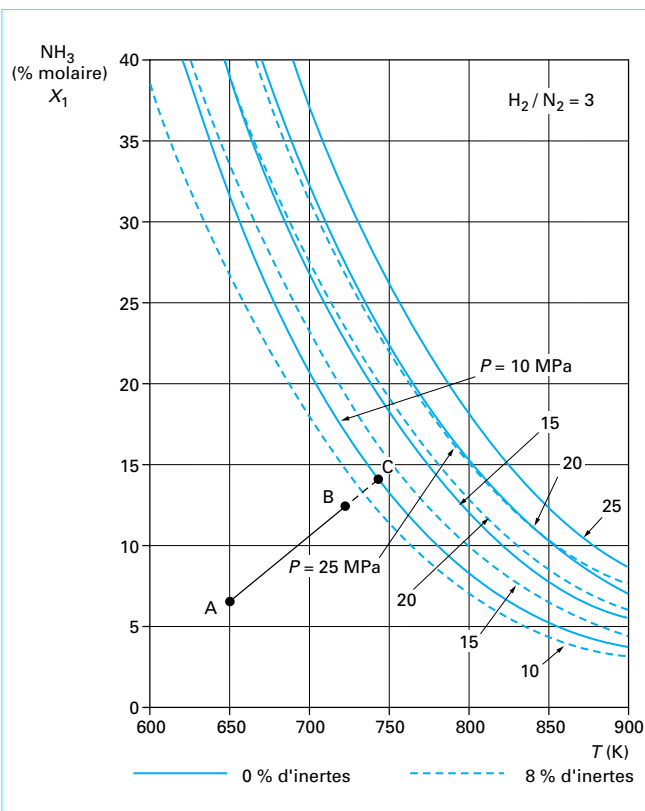


Figure 1 – Courbes d'équilibre pour un mélange stœchiométrique

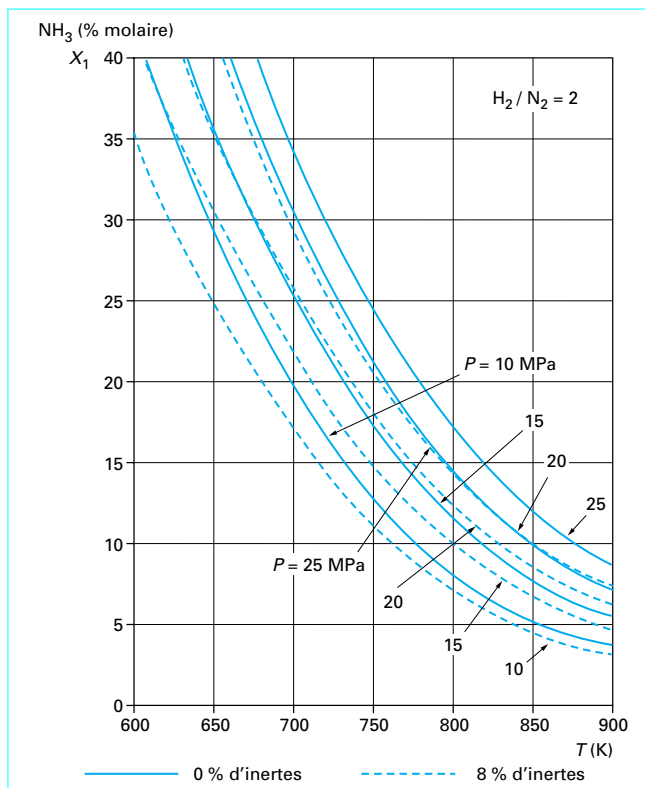


Figure 2 – Courbes d'équilibre en excès d'azote

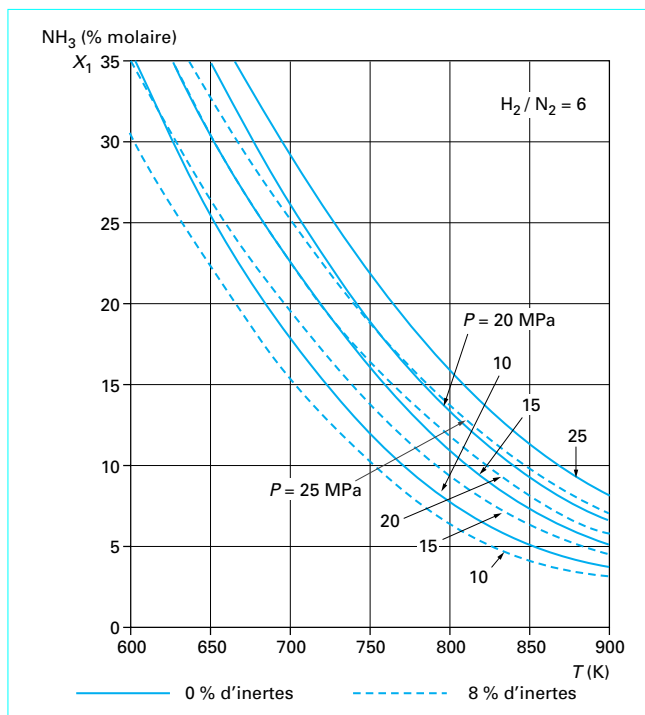


Figure 3 – Courbes d'équilibre en excès d'hydrogène

1.2 Cinétique de la réaction chimique

La réaction spontanée entre l'hydrogène et l'azote pour former de l'ammoniac étant lente dans toutes les conditions de température et de pression, il serait impossible d'obtenir des taux de conversion satisfaisants, même loin des conditions d'équilibre étudiées précédemment. Un **catalyseur à base de fer** est, par conséquent, indispensable.

Les nombreuses études menées sur le mécanisme moléculaire de la réaction catalytique ont permis de le clarifier et de le quantifier. Il s'agit en effet d'une **absorption chimique dissociative de l'azote** sur les sites actifs, qui permet d'initier une réaction en chaîne aboutissant à la formation de l'ammoniac. La surface catalytique est de type hétérogène ; l'**isotherme d'adsorption de Temkin** (cf. article *Catalyse hétérogène* (J 1 250, figure 6) est par conséquent à la base de la dérivation des équations de vitesse [3, 4, 5].

Équation de vitesse de réaction (équation de Temkin-Pyzhev) :

$$r_R = k \left(\frac{P}{P_0} \right)^{m-1} X_3 \left(\frac{X_2}{X_1} \right)^m \gamma_3 \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^m \left[K_0 (P/P_0)^2 - \frac{X_1^2}{X_2^2 X_3} \cdot \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2^2 \gamma_3} \right] \quad (1)$$

- avec r_R vitesse de réaction (en $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$),
- k constante de vitesse (en $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$),
- m exposant constant,
- X fractions molaires (cf. tableau 3 pour les indices),
- γ coefficients d'activité (avec les mêmes indices que X),
- K_0 constante d'équilibre (cf. tableau 2),
- P_0 pression de référence : 0,1013 MPa,
- P pression totale (en MPa).

Les valeurs numériques des constantes m et k d'après [6] sont :

$$m = 0,5 ; k = 1,7698 \cdot 10^{15} \exp(-20516/T)$$

avec T température (en K).

Pour des calculs approchés, on peut prendre $\gamma_3 = 1,1$ et $\gamma_1^2/\gamma_2^2 \gamma_3 = K_\phi$ (cf. tableau 3).

Pour des calculs précis, on utilise, d'après [6] l'équation :

$$\gamma = a_0 + a_1 (T/100) + a_2 (T/100)^2 + b_1 (P/100) + b_2 (P/100)^2$$

avec	a_0	a_1	a_2	b_1	b_2
pour γ_1	0,143 899 6	0,202 853 8	$-11,429 45 \cdot 10^{-3}$	-0,448 767 2	0,276 121 6
pour γ_3	0,934 317 37	0,031 018 04	$-2,707 279 \cdot 10^{-3}$	0,295 896	0,477 520 7

$$\text{et } \ln \gamma_2 = (10,13 P) \exp(-3,8402 T^{0,125} + 0,541) - (10,13 P)^2 \exp(-0,1263 T^{0,5} - 15,980) + 300 [\exp(-0,011901 T - 5,941)] [\exp(P/30) - 1]$$

La valeur de la constante de vitesse k correspond à un **catalyseur à grains fins**. Pour les granulométries usuelles, il faut appliquer un *facteur correcteur* dont le calcul approché est proposé en [6]. Il est préférable de travailler avec des vitesses de réaction relatives et d'apporter la correction en fin de calcul, comme expliqué dans le paragraphe 2.1.2 et dans les exemples numériques (1) et (2).

Pour faciliter les calculs, on peut exprimer les fractions molaires en fonction de la fraction molaire de l'ammoniac.

Soient les fractions molaires initiales :

X_{01} d'ammoniac, X_{02} d'hydrogène, X_{03} d'azote, X_{04} d'inertes.

La formation d'ammoniac ayant progressé, la fraction molaire d'ammoniac est devenue X_1 et l'on trouve :

$$X_2 = \left[X_{02} (1 + X_1) - \frac{3}{2} (X_1 - X_{01}) \right] / (1 + X_{01})$$

$$X_3 = \left[X_{03} (1 + X_1) - \frac{1}{2} (X_1 - X_{01}) \right] / (1 + X_{01})$$

$$X_4 = X_{04} (1 + X_1) / (1 + X_{01})$$

Remarque : bien que l'équation de vitesse (1) tienne parfaitement compte du mécanisme moléculaire de la réaction, des phénomènes de transfert de masse et de chaleur s'y superposent en pratique. Ces phénomènes ont une influence notable sur les valeurs numériques à attribuer à la constante de vitesse k (fonction de la température) et, dans une moindre mesure, à l'exposant m . Ce dernier est compris entre 0,4 et 0,6.

Le catalyseur se présente sous la forme de particules irrégulières de taille variable (1,5 à 20 mm), dont la porosité est produite notamment au cours de la réduction de l'oxyde de fer. Les transferts de masse et de chaleur, de l'intérieur des particules vers leur surface et de la surface vers le gaz s'écoulant dans les interstices, introduisent des résistances supplémentaires pouvant être prises en compte dans la valeur numérique de la constante de vitesse (cf. article précédemment cité).

En raison de la conductivité thermique élevée ($3,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) du fer et du gaz riche en hydrogène, les différences de températures à l'intérieur des particules sont assez faibles (moins de 1°C). Par contre, la concentration en ammoniac peut, à l'intérieur des particules de 5,7 mm de diamètre, être supérieure de 4 à 5 % à sa teneur dans le gaz [7], ce qui réduit considérablement l'activité apparente du catalyseur. Si les particules de 2 mm sont prises comme référence, l'activité apparente relative des particules de 4 et 6 mm est respectivement de 65 % et de 50 %. On voit bien l'importance de ce point dans le calcul du réacteur.

Malgré la difficulté d'identifier avec certitude le mécanisme moléculaire sur des surfaces catalytiques hétérogènes comme celle du catalyseur au fer avec addition d'autres oxydes, on constate que l'équation de Temkin-Pyzhev est parfaitement utilisable en pratique. La **taille des particules de catalyseur** est l'élément principal jouant sur l'activité apparente du catalyseur et elle influe sur les valeurs de la constante de vitesse k et de l'exposant m .

1.3 Caractéristiques des catalyseurs

1.3.1 Catalyseurs à base de fer

L'élément actif de tous les catalyseurs utilisés industriellement est la forme cristalline α du fer, obtenue par réduction de la magnétite Fe_3O_4 . Des additifs à base d'oxydes d'autres métaux sont nécessaires pour assurer une stabilité thermique et mécanique suffisante.

Les qualités du catalyseur sont déterminées par les éléments suivants.

■ **Rapport $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$** : il s'agit, en fait, du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ qui est de 0,5 pour la magnétite pure. Un surplus de FeO augmente la surface active après réduction, de sorte que le rapport optimal est situé entre 0,5 et 0,6, soit une teneur en FeO comprise entre 31 et 35 % en masse.

■ **Promoteurs** : ils sont de deux types.

- Les oxydes Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Cr_2O_3 , V_2O_5 et ZrO_2 modifient la structure du catalyseur. Ainsi Al_2O_3 diminue le diamètre des pores

et la dimension des cristaux de fer, et augmente par conséquent la stabilité thermique du catalyseur au détriment de son activité. La surface interne est maximale vers 3 % en masse de Al_2O_3 , ce qui compense partiellement la perte d'activité.

- Les oxydes basiques K_2O et CaO favorisent l'activité du catalyseur, mais le rendent plus fragile au vieillissement. Par ailleurs, ces additifs rendent le catalyseur sensible aux *poisons* tels que H_2O , CO_2 et CO .

Le tableau 4 présente des compositions typiques de catalyseurs de synthèse de l'ammoniac.

L'interaction des additifs est forte, de sorte que leur formulation représente un sujet d'étude considérable.

Il faut également tenir compte du fait que le catalyseur est produit par mélange et fusion, en atmosphère inerte, des oxydes de fer et des additifs. Après concassage produisant des grains irréguliers de taille comprise entre 1,5 et 20 mm environ, le catalyseur est chargé dans le réacteur puis réduit *in situ* par passage du gaz riche en hydrogène à une température convenable. La **stabilité du catalyseur** aux conditions de réduction est un autre élément pris en considération dans la formulation des compositions. L'opération de réduction étant longue, on peut *prévoir* le catalyseur avant remplissage du réacteur.

Dans l'intérêt de conduire la synthèse à **pression relativement basse** (8 à 10 MPa) et ainsi d'économiser l'énergie de compression, il est intéressant de travailler à **température relativement basse** pour trouver des conditions d'équilibre favorables à la formation d'ammoniac (cf. figures 1, 2 et 3). Il faut donc disposer de catalyseurs de forte activité. Ces catalyseurs, développés récemment, contiennent de l'**oxyde de cobalt** comme promoteur. Une composition typique d'un tel catalyseur *basse pression* est donnée dans le tableau 4 [8].

Tableau 4 – Compositions typiques (en % massique) des catalyseurs de synthèse de NH_3

Composition	Catalyseur usuel	Catalyseur basse pression
FeO	31 à 38	27,5
Fe ₂ O ₃	52 à 72	61,4
Al ₂ O ₃	1,5 à 3,7	2,5
MgO	0,2 à 3,5	0,2
SiO ₂	0,3 à 1,1	0,5
K ₂ O	0,5 à 1,5	0,8
CaO	0,2 à 3,0	1,9
CoO	5,2
Total	100 %	100 %

1.3.2 Autre catalyseur

En 1985, les sociétés British Petroleum et The M.W. Kellogg Co. ont annoncé avoir développé un nouveau catalyseur fondamentalement différent, à **base de ruthénium sur support de graphite** [9, 10]. Ce catalyseur serait très actif à basse température, ce qui permet une synthèse à basse pression. Une unité industrielle a été mise en service dans les années 1990 au Canada, sur technologie M.W. Kellogg (voir § 2.2.3).

2. Calcul des réacteurs industriels

2.1 Détermination de la géométrie des réacteurs

2.1.1 Courbes d'isovitesse

La détermination du volume et de l'agencement des lits de catalyseur passe par une connaissance précise de la vitesse de réaction.

La figure 4 montre l'allure des **courbes d'isovitesse** calculées à partir de l'équation de Temkin-Pyzhev pour une pression de 20 MPa. Chaque courbe présente un maximum dont le lieu est la ligne AB.

L'équation de la ligne AB (figure 1) se déduit de l'équation de vitesse de la manière suivante.

L'équation de vitesse (1) peut s'écrire :

$$r_R = A \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^2} \right]$$

avec $A = k(P/P_0)^{m-1}$

$$B = K_x = K_p (P/P_0)^2$$

en supposant de plus $\gamma_2^{3(m-1)}/\gamma_1^{2(m-1)} = 1$.

Le maximum de r_R à X et P constants s'obtient en annulant la dérivée de r_R par rapport à T :

$$\left(\frac{\partial r_R}{\partial T} \right)_{X,P} = \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left(BX_3 - \frac{X_1^2}{X_2^2} \right) \frac{dA}{dT} + \frac{AX_2^{3m}}{X_1^{2m}} X_3 \frac{dB}{dT} = 0$$

$$\text{Or } A = k(P/P_0)^{m-1} = k_0 (P/P_0)^{m-1} \exp \left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

avec E énergie d'activation,

R constante molaire des gaz,

k_0 constante de vitesse à la température T_0 .

$$\text{Donc : } \frac{dA}{dT} = + A \frac{E}{RT^2}$$

De même :

$$\frac{dB}{dT} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \frac{dK_p}{dT} \text{ et } \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

d'où :

$$\frac{dB}{dT} = - B \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

avec ΔH_R enthalpie de réaction pour la formation de 2 mol d'ammoniac.

En reportant les dérivées de A et de B dans l'expression de $\partial r_R / \partial T$, il vient

$$\frac{\partial r_R}{\partial T} = A \frac{X_2^{3m}}{X_1^{2m}} \left[\left(B X_3 - \frac{X_1^2}{X_2^2} \right) \frac{E}{RT^2} - B X_3 \frac{\Delta H_R}{RT^2} \right] = 0$$

et après quelques transformations, on peut écrire pour la ligne AB :

$$K_p = \left(\frac{E}{E - \Delta H_R} \right) \frac{X_1^2}{X_2^2 X_3} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (2)$$

Pour déterminer la température optimale, on procède comme suit.

En fixant X_1, X_2, X_3 , on calcule le membre de droite de l'expression (2) avec

$$E = 20516 \times R = 170,6 \text{ kJ/mol}$$

(d'après l'expression numérique de k en fonction de T déduite de l'équation de Temkin-Pyzhev).

$$\Delta H_R = 2 \times 54 = 108 \text{ kJ/mol (cf. tableau 2)}$$

$$E / (E - \Delta H_R) = 2,725$$

On cherche la valeur de la température correspondant à la valeur de K_P ainsi fixée. On a intérêt à dresser un abaque de K_P en fonction de T pour faciliter la recherche.

La température ainsi déterminée est la **température optimale** pour la concentration en NH_3 considérée.

On peut ainsi construire point par point la ligne AB de la figure 4.

On peut, par ailleurs, rechercher le **rapport optimal des teneurs en hydrogène et en azote**, donnant la vitesse de réaction maximale à teneur en ammoniac et à température constantes.

En dérivant l'équation de vitesse par rapport à X_2 et X_3 (à X_1 et T constants) et en posant la dérivée égale à zéro, il vient

$$\left(\frac{X_2}{X_3}\right)_{\text{opt}} = 3m B / [B - 3(1 - m) X_1^2 / X_2^4] \quad (3)$$

On en déduit les valeurs extrêmes suivantes :

$$X_1 = 0 ;$$

$$(X_2/X_3)_{\text{opt}} = 3m \approx 1,5 \text{ à } 2 ;$$

$$X_1 \text{ à l'équilibre ; } (X_2/X_3)_{\text{opt}} = 3$$

Loin de l'équilibre, on a intérêt à avoir un **excès d'azote** : $X_2/X_3 < 3$. Les procédés *basse pression* font appel à ce moyen d'augmenter la vitesse de réaction pour limiter le volume de catalyseur. Une purge d'azote est alors indispensable pour maintenir le rapport hydrogène/azote à la valeur souhaitée.

L'équation de la ligne AB peut aussi s'écrire

$$B = \frac{X_1^2 X_2}{X_2^4 X_3} \frac{E}{E - \Delta H_R}$$

En insérant la valeur du rapport X_2/X_3 de l'équation (3) et, après transformation, on trouve :

$$B = 3 \frac{X_1^2}{X_2^4} \left[1 + \frac{m \Delta H_R}{E - \Delta H_R} \right] \quad (4)$$

Pour X_1 et X_2 donnés, cette équation permet de déterminer la température donnant la vitesse de réaction maximale avec un rapport H_2/N_2 optimal. Ce rapport peut ensuite être calculé par la relation (3).

En partant d'une concentration en ammoniac à l'entrée du réacteur donnée (point A), la ligne AB représente le profil de température idéal pour faire évoluer le mélange réactionnel à la vitesse de réaction maximale pour toute concentration d'ammoniac le long du lit catalytique. En pratique, un tel trajet n'est pas possible car il supposerait un refroidissement continu pour transférer la chaleur de réaction et abaisser la température du mélange.

En partant d'une condition d'entrée au lit de catalyseur représentée par le point C (figure 4) ; on voit que la réaction exothermique fait évoluer le mélange vers une condition d'équilibre à teneur en ammoniac assez modeste, en raison de la forte montée en température dans le réacteur adiabatique. Pour augmenter la teneur en ammoniac en sortie de réacteur, un refroidissement intermédiaire DE et une deuxième section de réaction EF sont nécessaires.

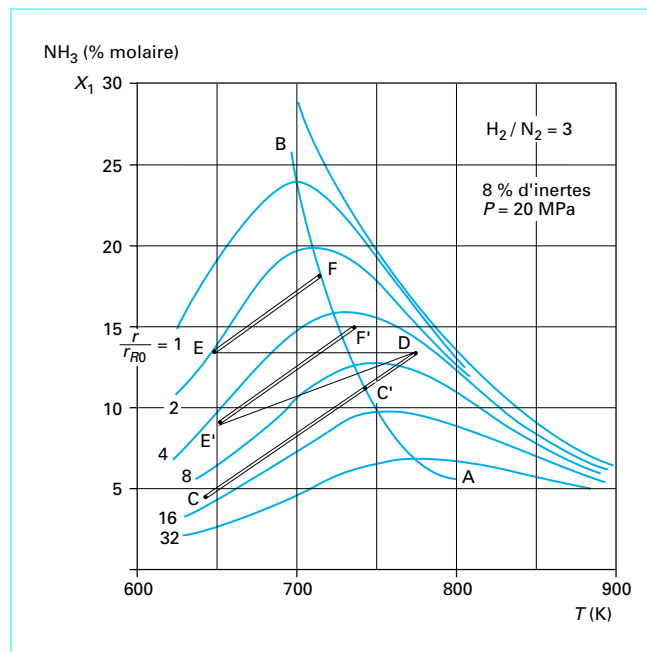


Figure 4 - Courbes d'isovitesse

Les réalisations industrielles sont en effet fondées sur une succession de lits adiabatiques avec *interrefroidissement*. Pour des teneurs en ammoniac fixées à l'entrée et à la sortie du réacteur (par exemple, au point C : 4 % molaire, au point F : 18 % molaire), le volume total de catalyseur sera d'autant plus faible que le nombre de lits adiabatiques est important. Il existe, en fait, un cas limite, le réacteur à *nombre infini de lits*, représenté par le trajet CC' adiabatique suivi par le trajet C'F le long de la ligne AB de vitesse maximale. Cette référence est précieuse car elle permet de quantifier la diminution de volume de catalyseur encore possible à nombre de lits fixé (voir aussi [11]).

Pour éviter des échangeurs internes parfois difficiles à réaliser, on peut obtenir l'abaissement de température entre les lits par **injection de gaz froid** prélevé sur le flux d'entrée (cf. figure 9 a, réacteur du type 1 et [14]). Il s'ensuit alors le trajet DE' puis E'F dans le deuxième lit catalytique. Aux mêmes conditions de sortie du premier lit (T, X), le réacteur à trempe conduit à une teneur en ammoniac inférieure à celle obtenue par échange indirect entre lits. La simplicité de construction du réacteur à trempe se paye par un plus grand débit de gaz dans la boucle, comme nous le verrons dans les exemples numériques (1) et (2).

2.1.2 Équations de calcul

Les équations nécessaires au calcul du volume de catalyseur sont les suivantes (cf. article *Réacteurs chimiques. Principes*, J 4 010) :

— **vitesse de réaction** r_R avec la constante d'équilibre K_0 donnée dans le tableau 2 ;

— **débit de circulation** du gaz de synthèse :

$$\dot{M}_\alpha = \dot{N} (1 + X_\omega) / (X_\omega - X_\alpha) \quad (5)$$

$$\dot{M}_\omega = \dot{M}_\alpha (1 + X_\alpha) / (1 + X_\omega) \quad (6)$$

avec $\dot{M}_\alpha, \dot{M}_\omega$ débits de gaz respectivement à l'entrée et à la sortie du lit (en kmol/h),

\dot{N} production d'ammoniac (en kmol/h),
 X_α, X_ω fractions molaires d'ammoniac respectivement à l'entrée et à la sortie du lit ;

— élévation de température dans le lit catalytique :

$$\Delta T = \frac{\Delta H_R}{C_p} \ln \frac{1 + X_\omega}{1 + X_\alpha} \quad (7)$$

avec ΔT élévation de température (en K),
 ΔH_R enthalpie de réaction (en J/mol), aux conditions de la synthèse (cf. tableau 2),
 $\overline{C_p}$ capacité thermique molaire (valeur moyenne pour la teneur en hydrogène en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) (cf. tableau 2) ;

— volume de catalyseur V (en m^3) :

$$V/\dot{M}_\alpha = (1 + X_\alpha) \int_{X_\alpha}^{X_\omega} \frac{dX}{(1 + X)^2 r_R(X)} \quad (8)$$

Si la vitesse de réaction varie peu dans l'intervalle ΔX , on trouve alors :

$$V/\dot{M}_\alpha = \Delta X / [(1 + X_\alpha + \Delta X) \overline{r_R}] \quad (9)$$

avec $\overline{r_R}$ vitesse de réaction moyenne (en $kmol \cdot h^{-1} \cdot m^{-3}$).

Dans l'utilisation des abaques, par exemple figures 4 et 7, on a intérêt à paramétrer la vitesse de réaction relative r_R/r_{R0} où r_{R0} est la vitesse aux conditions précisées.

Les deux exemples numériques ci-après permettront de mieux comprendre la procédure de calcul.

Exemple 1 - Réacteur à échangeur interlits :

Les notations utilisées sont données dans la figure 5.

- ① On fixe la pression moyenne dans le lit catalytique à 20 MPa.
- ② On fixe à 0 °C la température de condensation de l'ammoniac dans le séparateur d'ammoniac liquide. Sur la figure 6, on lit la teneur en ammoniac : 4 % molaire à 20 MPa (nous négligeons la perte de charge du système), d'où :

$$X_\alpha = 0,04.$$

- ③ Par le bilan matière de la boucle, on détermine la composition du gaz à l'entrée du réacteur. Le résultat dépend de la composition du gaz d'appoint et du schéma de procédé. Nous utilisons ici un rapport $H_2/N_2 = 3$ et une teneur en inertes de 8 % molaire.

La composition du mélange est par conséquent :

H_2	0,66	N_2	0,22
NH_3	0,04	$CH_4 + Ar$	0,08

- ④ En utilisant les relations donnant K_X (tableau 3) et r_R , on construit la figure 4. Les vitesses sont exprimées en valeur relative par rapport à la vitesse r_{R0} à 20 % d'ammoniac et 660 K.

- ⑤ On initialise la température d'entrée dans le premier lit : $t_\alpha = 643$ K (point C) (c'est la température la plus basse à laquelle le catalyseur est encore actif).

- ⑥ On trace la ligne CD qui s'apparente à une droite, en appliquant d'abord la relation (7) pour les teneurs suivantes en sortie du premier lit :

NH_3	$X_{\omega1} = 0,130$
H_2	$X_{\omega2} = 0,587$
N_2	$X_{\omega3} = 0,196$
inertes	$X_{\omega4} = 0,087$

$$\Delta T = (54\,000/34,1) \times \ln(1,13/1,04) = 131 \text{ K}$$

34,1 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ étant la valeur $\overline{C_p}$ interpolée à partir du tableau 2 pour une teneur en hydrogène en sortie de 58,7 %.

La température de sortie est donc :

$$T_{\omega1} = 643 + 131 = 774 \text{ K.}$$

- ⑦ On utilise les figures 4 et 7 pour déterminer respectivement la température le long du trajet CD et la vitesse de réaction relative en fonction de X :

X	0,04	0,08	0,115	0,13	0,142
r_R/r_{R0}	13	13	10,5	5,5	0

- ⑧ L'intégration numérique de la relation (8) donne

$$V_1/\dot{M}_\alpha = 7,2 \cdot 10^{-3} / r_{R0}$$

- ⑨ r_{R0} varie avec l'activité du catalyseur et sa granulométrie, entre 7 et 10 $kmol \cdot h^{-1} \cdot m^{-3}$. Choisissons un catalyseur de 3 à 9 mm avec $r_{R0} = 8 \text{ kmol} \cdot h^{-1} \cdot m^{-3}$ (r_{R0} sera éventuellement déterminé par des essais de laboratoire).

- ⑩ La capacité de production d'ammoniac totale est de 1 000 t/j, soit 2 451 kmol/h. D'après la figure 4, nous anticipons la sortie du deuxième lit de catalyseur avec une teneur d'ammoniac $X_{\omega2} = 0,18$.

La relation (5) donne :

$$\dot{M}_\alpha = 2\,451 (1 + 0,18) / (0,18 - 0,04) = 20\,658 \text{ kmol/h}$$

- ⑪ Le volume de catalyseur est donc :

$$V_1 = \frac{7,2 \cdot 10^{-3}}{8} \times 20\,658 = 18,6 \text{ m}^3 \text{ (premier lit).}$$

- ⑫ Le même calcul pour le deuxième lit avec $X_{\alpha2} = 0,13$, $X_{\omega2} = 0,18$, $T_{\alpha2} = 647$ K et $T_{\omega2} = 715$ K donne :

$$V_2/\dot{M}_{\alpha2} = 16,70 \cdot 10^{-3} / r_{R0}$$

$$\dot{M}_{\alpha2} = \dot{M}_{\alpha1} = 20\,658 \times (1,04/1,13) = 19\,013 \text{ kmol/h}$$

$$V_2 = 16,7 \cdot 10^{-3} \times (19\,013/8) = 39,7 \text{ m}^3$$

- ⑬ Le volume total est donc :

$$V = 18,6 + 39,7 \approx 58 \text{ m}^3$$

auquel s'ajoutent les espaces entre lits, les échangeurs internes, etc.

Exemple 2 : Réacteur à trempe :

Un tel réacteur est schématisé sur la figure 8, avec les notations correspondantes.

Supposons que le premier lit soit défini comme précédemment par le trajet CD de la figure 4 ; dans ce cas, les étapes de calcul ① à ⑨ sont inchangées, avec les mêmes compositions du mélange, à savoir :

1er lit	Entrée	Sortie
NH_3	$X_{\alpha1} = 0,04$	$X_{\omega1} = 0,130$
H_2	$X_{\alpha2} = 0,66$	$X_{\omega2} = 0,587$
N_2	$X_{\alpha3} = 0,22$	$X_{\omega3} = 0,196$
inertes	$X_{\alpha4} = 0,08$	$X_{\omega4} = 0,087$

- ⑩ Initialisons la température d'entrée du deuxième lit : $T_{\alpha2} = 650$ K et supposons que le gaz arrive dans le réacteur à une température $T_0 = 515$ K.

- ⑪ Un bilan enthalpique permet de déterminer le rapport entre le débit de gaz d'entrée du premier lit $\dot{M}_{\alpha1}$ et le débit de trempe \dot{M}_t :

$$\dot{M}_t \times 31,7 (650 - 515) = \dot{M}_{\alpha1} [(1 + X_{\alpha1}) / (1 + X_{\omega1})] \times 34,1 (774 - 650)$$

31,7 et 34,1 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ étant les valeurs de $\overline{C_p}$ (cf. tableau 2) pour les teneurs en hydrogène du tableau ci-avant, d'où : $\dot{M}_t/\dot{M}_{\alpha1} = 0,909$ 3.

12 Fixons la teneur en ammoniac à la sortie du deuxième lit à $X_{\omega 2} = 0,15$. En appliquant la relation (5), le débit total est :

$$\dot{M}_\alpha = [(1 + 0,15)/(0,15 - 0,04)] \times 2\,451 = 25\,624 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{M}_{\alpha 1} = \dot{M}_\alpha / 1,909\,3 = 13\,420,4 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{M}_t = 12\,203,6 \text{ kmol/h.}$$

13 Le bilan matière donne alors les débits et les compositions des flux en kmol/h (tableau 5).

14 Le volume du premier lit est alors :

$$V_1 = 7,2 \cdot 10^{-3} \times \frac{1}{8} \times 13\,420,4 = 12,1 \text{ m}^3.$$

15 Le calcul du volume du deuxième lit utilise les données de la droite E'F' (figure 4) :

$$X_{\alpha 2} = 0,0853 ; \quad X_{\omega 2} = 0,15 ;$$

$$T_{\alpha 2} = 650 \text{ K} ; \quad T_{\omega 2} = 742 \text{ K (calculé par la relation (7)) ;}$$

$$V_2 / \dot{M}_{\alpha 2} = 10,47 \times 10^{-3} / r_{R0} ;$$

$$\text{d'où : } V_2 = 24\,554,7 \times 10,47 \times 10^{-3} / 8 = 32,1 \text{ m}^3.$$

16 Le volume total est donc

$$V = 12,1 + 32,1 \approx 44 \text{ m}^3.$$

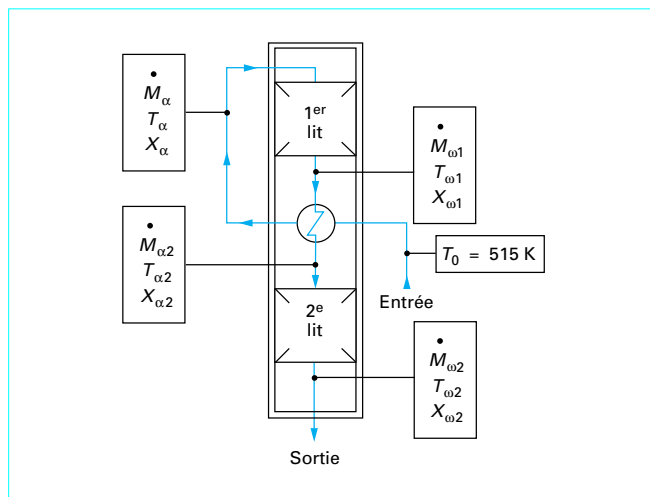


Figure 5 – Schéma d'un réacteur à échangeur interlits

Tableau 5 – Bilan matière du réacteur à trempe

	Entrée du premier lit $\dot{M}_{\alpha 1}$	Débit de trempe \dot{M}_t	Sortie du premier lit $\dot{M}_{\omega 1}$	Mélange à l'entrée du 2 ^e lit $\dot{M}_{\alpha 2}$
X	$X_{\alpha 1} = 0,04$	$X_{\alpha 1} = 0,04$	$X_{\omega 1} = 0,13$	$X_{\alpha 2} = 0,085\,3$
Débit de NH ₃(kmol/h)	536,8	488,1	1 605,7	2 093,8
Débit total(kmol/h)	13 420,4	12 203,6	12 351,1	24 554,7
			relation (6)	relation (5)

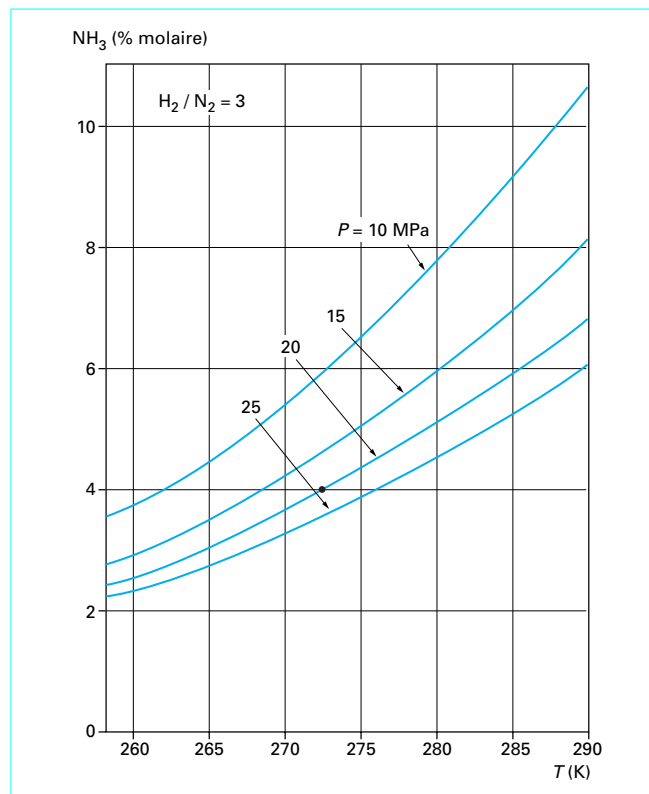


Figure 6 – Courbes d'équilibre liquide-vapeur de l'ammoniac et du gaz de synthèse dans le séparateur d'ammoniac liquide

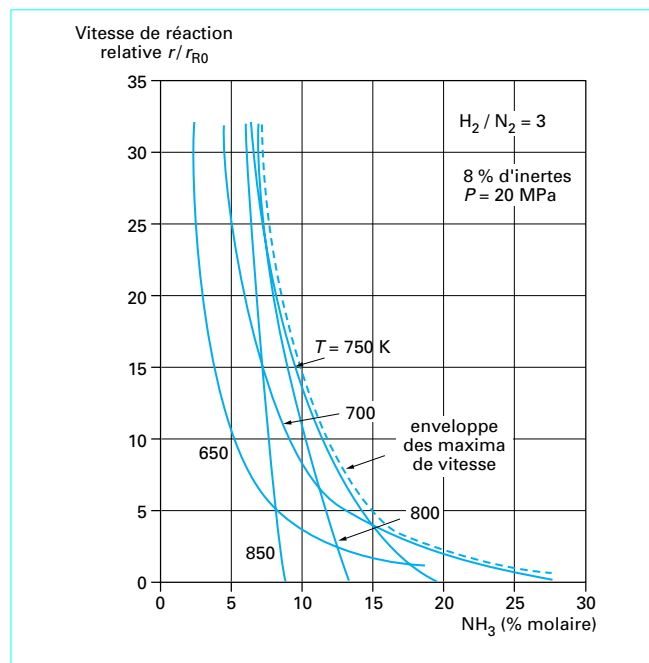


Figure 7 – Vitesse de réaction relative en fonction de la teneur en ammoniac

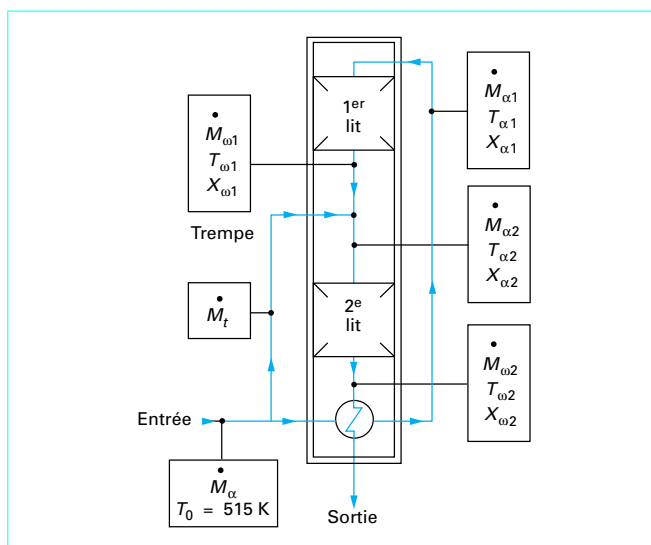


Figure 8 – Schéma du réacteur à trempe

2.1.3 Conclusion

Ces calculs sont de préférence effectués par ordinateur [11], ce qui permet de faire varier les paramètres de départ tels que les teneurs en ammoniac à l'entrée et à la sortie des lits, les températures d'entrée des lits, etc.

Cependant, les deux exemples numériques montrent que l'optimisation du réacteur ne peut se faire sans considérer ses conséquences sur la *boucle de synthèse*.

En effet, le calcul montre que le volume de catalyseur du réacteur à trempe est inférieur, pour la même production d'ammoniac, à celui nécessaire au réacteur à échange de chaleur interlits (44 m³ comparé à 58 m³). Mais nous remarquons que le débit de circulation passe de 25 624 kmol/h pour le réacteur à trempe à 20 658 kmol/h pour le réacteur à échange de chaleur interlits, soit une diminution de 20 %. Cette diminution se répercute sur tous les équipements de la boucle de synthèse, notamment les échangeurs dont la surface est réduite dans les mêmes proportions. De plus, la puissance de réfrigération est également réduite, ce qui diminue à la fois l'investissement relatif au compresseur de réfrigération et le coût opératoire représenté par la puissance de compression.

Pour l'ensemble de ces raisons, il n'est pas possible de dissocier le calcul de l'optimisation du réacteur de l'étude de la boucle de synthèse dans son ensemble. Une augmentation de volume du réacteur peut être largement compensée par l'avantage d'une diminution du débit de circulation.

Ayant déterminé le volume de chaque lit de catalyseur, il reste à déterminer le diamètre du panier cylindrique devant recevoir le catalyseur. On a intérêt à choisir un rapport hauteur/diamètre supérieur à 2 (avec $H/D > 2$) pour chacun des lits de catalyseur. Le coût minimal d'un appareil sous pression (10 à 20 MPa) est en effet obtenu pour un rapport H/D supérieur à 10.

Il faut toutefois tenir compte de la perte de charge des lits de catalyseur, qui augmente quand H/D croît. Il s'agit du problème de la technologie des réacteurs, abordé ci-après.

2.2 Technologie des réacteurs

2.2.1 Contraintes déterminant la technologie

La technologie des réacteurs s'est développée à partir de quelques contraintes caractéristiques de la synthèse de l'ammoniac.

- 1) Pression opératoire : 8 à 35 MPa.
- 2) Température minimale de réaction : 640 à 700 K.
- 3) Élévation de température maximale par lit de catalyseur : 100 à 130 K.
- 4) Taux de recyclage du gaz de synthèse : 4,5 à 5,5.
- 5) Nuances d'acier utilisables en milieu hydrogène-azote, pour le corps de force :
 - jusqu'à 575 K : acier au molybdène ;
 - de 575 à 700 K : acier au chrome/molybdène.
- 6) Acier utilisé au-delà de 700 K (pour les parties internes) : aciers austénitiques.
- 7) Opération continue pendant 10 ans (durée de vie du catalyseur).

Les effets technologiques sont les suivants :

- les conditions 1) à 3) imposent au moins deux lits adiabatiques avec interrefroidissement ou trempe ;
- la condition 4) détermine la disposition du catalyseur, de façon à minimiser la perte de charge ;
- les contraintes 5) et 6) imposent le refroidissement du corps de force par le gaz de synthèse *frais* pour éviter les aciers austénitiques de coût excessif, compte tenu de 1) et elles nécessitent au moins un échangeur charge/effluent ;
- la condition 7) impose un choix judicieux de la nuance d'acier utilisée.

2.2.2 Technologies particulières

Les bases et les contraintes générales étant fixées, il existe plusieurs solutions technologiques pour la réalisation des réacteurs [1] [12].

La figure 9 montre schématiquement les quatre principales constructions disponibles et le tableau 6 rassemble les options fondamentales sur lesquelles repose leur conception.

La lecture du tableau 6 permet de se faire une idée de la multiplicité des facteurs à prendre en compte.

Pour éclairer la situation, nous allons prendre un exemple réaliste permettant de mieux cerner les éléments de choix à la disposition du décideur.

Le tableau 7 résume les principales caractéristiques des réacteurs des types 1 et 2, étudiés pour une capacité de production de NH₃ de 1 000 t/j.

Le corps de force est en général réalisé en tôles roulées soudées, plus rarement en matériaux multicouches.

Une comparaison de l'épaisseur de la virole montre que le réacteur du type 1 est beaucoup plus difficile à réaliser.

Le développement des machines permettant de cintrer des tôles de forte épaisseur a rendu la réalisation multicouche moins attractive, car les délais de construction sont plus longs et les prix sensiblement identiques. De plus, ce type de construction est délicat, car il faut éviter tout décollement des couches les unes par rapport aux autres.

Cependant certains constructeurs ne peuvent pas réaliser le cintrage de tôles au-delà de 150 mm d'épaisseur. Le réacteur du type 2 échappe à cette limitation, ce qui peut être important si le choix des constructeurs est restreint par des problèmes de transport ou par des clauses contractuelles.

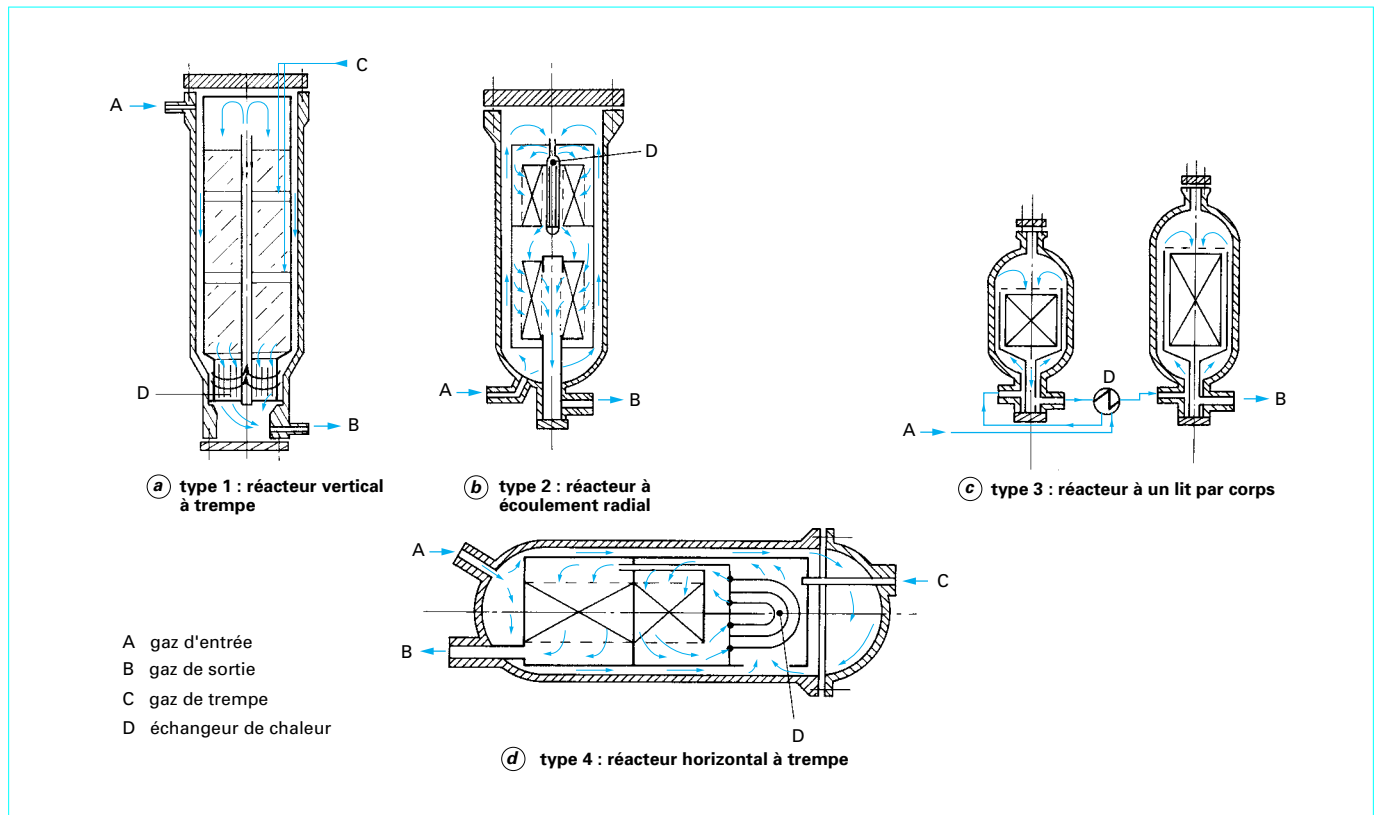


Figure 9 – Différents types de réacteur de synthèse d'ammoniac

Tableau 6 – Principaux types de réacteurs

Type du réacteur	Particularités	Avantages et limitations	Concepteur
Type 1 Écoulement axial avec échangeur incorporé (figure 9 a)	Un seul corps avec échangeur charge/effluent incorporé et trempe entre lits. Axe vertical.	Lit de catalyseur homogène et répartition uniforme de l'écoulement. Simplicité de conception des parties internes même avec 3 lits. Régulation en température à l'entrée de chaque lit. Extraction des paniers de catalyseur sans démontage. Volume total limité à environ 100 m ³ en raison de la perte de charge. Appliqué surtout aux pressions 20 MPa et plus.	BASF AG. ICI Ltd The M.W. Kellogg Co. Société chimique de la Grande Paroisse
Type 2 Écoulement radial ou axial/radial avec échangeur incorporé (figure 9 b)	Un seul ou deux corps avec échangeur entre lits incorporé. Axe vertical.	Écoulement horizontal de la périphérie vers l'axe du réacteur. Permet une perte de charge faible, même avec un volume élevé de catalyseur à grains fins. Profil de température favorable grâce à l'échangeur interlits. Dilatation des parties internes facile à compenser. Extraction des paniers de catalyseur même au-delà de 100 m ³ de volume. Bien adapté aux basses pressions. Limitation de longueur (transport et manutention) nécessitant deux corps en série pour une forte capacité à faible pression.	Ammonia Casale SA. Haldor Topsoe AS.

Tableau 6 – Principaux types de réacteurs (suite)

Type du réacteur	Particularités	Avantages et limitations	Concepteur
Type 3 Écoulement axial ou transversal avec échangeurs externes (figure 9 c)	Chaque lit de catalyseur est placé dans un réacteur adiabatique. Écoulement axial, axe vertical. Chaque lit de catalyseur est placé dans un réacteur adiabatique. Écoulement transversal, axe horizontal. Échangeurs extérieurs permettant une régulation en température	Construction très simple du corps de force et des parties internes (une seule tubulure entrée/sortie). Volume de catalyseur et capacité de production élevés, car chaque corps ne contient qu'un lit de catalyseur à l'exclusion des échangeurs. Réacteur utilisable à basse pression. Parties internes non démontables. Mise en place et extraction du catalyseur très aisées. Tubulures et tuyauteries entre réacteurs et échangeurs soumises à des températures élevées nécessitant des aciers austénitiques et une étude spéciale de l'expansion thermique. Température de calcul des corps de 425 °C, nécessitant des épaisseurs accrues et un acier Cr-Mo.	Brown and Root Société chimique de la Grande Paroisse
Type 4 Écoulement transversal avec échangeur (figure 9 d)	Écoulement du gaz, perpendiculairement à l'axe, dans des lits parallélépipédiques. Axe horizontal. Faible profondeur de lit.	Permet une perte de charge faible, même avec un gros volume de catalyseur. Spécialement étudié pour les fortes capacités, avec échangeur interlits. Compensation des dilatations plus difficile, rigidité des parties internes plus difficile à réaliser. Pas de régulation individuelle de la température du 2 ^e lit. Emprise au sol importante, nécessité d'espace pour la manutention.	The M.W. Kellogg Co.

Tableau 7 – Caractéristiques des réacteurs

	Type 1	Type 2
Volume de logement (m ³)	75	75
Diamètre intérieur (cm)	300	235
Longueur (m)	16	28
Pression d'étude (MPa)	18	18
Épaisseur de la virole(mm)	144	112
Matériau de base du corps de force	Acier 16 MN D5 (1)	Acier 16 MN D5 (1)
Matériau de base des parties internes	Acier Z6CNT 18-10 (2)	Acier Z6CNT 18-10 (2)
Nombre de lits de catalyseur	2	2
Perte de charge (MPa)	0,25	0,15
Masse transportable (4)(t)	275	270
Calorifugeage	non (3)	non (3)

(1) Limite d'élasticité maximale : 400 à 450 N/mm² ; composition : Mo : 0,5 ; Mn : 1,5 Ni : 0,6 (en %).
 (2) Composition : Cr : 18 ; Ni : 10 ; Ti : 0,5 (en %).
 (3) Oui en cas de réchauffage externe si la température ambiante est inférieure à - 10 °C.
 (4) Après démontage des parties internes.

Le réacteur du type 2, ayant un diamètre plus réduit, est aussi plus facilement assemblé par soudage automatique continu. En effet, les bobines de fil à souder ont des dimensions limitées par leur poids maximal admissible, de sorte que le soudage de très gros diamètres demande un nombre accru d'interruptions pour changements de bobines.

Enfin, les problèmes de transport sont plus difficiles à résoudre, à poids égal, quand le diamètre est important et la longueur relative faible. L'encombrement en hauteur et la concentration du poids posent alors des problèmes exceptionnels.

Les synthèses modernes de NH₃ sont souvent étudiées pour des pressions plus basses, de l'ordre de 8 à 15 MPa, de sorte que le volume de catalyseur nécessaire pour une capacité de 1 000 t/j sera compris entre 100 et 150 m³.

Le réacteur du type 2, et également celui du type 3, apparaît comme une solution correspondant bien au problème posé. Il faut toutefois disposer des moyens de levage nécessaires à l'introduction des paniers de catalyseur après érection de la virole sur le site (pour le type 2). Enfin, l'exploitant doit avoir accès à ces mêmes moyens de levage, lors du changement de catalyseur qui intervient tous les 10 ans environ.

2.2.3 Considérations sur la construction des réacteurs

La très longue période opératoire entre arrêts pour entretien de l'ordre de 10 ans impose un choix particulièrement étudié des nuances d'acier à utiliser dans la construction des réacteurs et des internes. Ces éléments sont soumis à des conditions sévères de pression, température et milieu chimique. Les principales causes de détérioration sont les suivantes.

■ Attaque par l'hydrogène

Les métaux exposés à l'hydrogène à hautes pressions et températures subissent une fragilisation en raison de la perméation du gaz dans la structure cristalline. Un abaissement de la température libère de l'hydrogène sous haute pression dans les interstices, conduisant à des microfissures et une fracture fragile.

Les aciers contenant du chrome (1 à 2,25 %) et du molybdène (0,5 à 1 %) sont généralement utilisables mais nécessitent néanmoins des vitesses de refroidissement limitées lors des arrêts. D'autre part, la soudure de ces alliages doit être réalisée en continu et suivie d'un traitement de « détensionnement » à environ 650 – 700 °C.

■ **Attaque par l'azote**

Au-dessus de 300 à 350 °C, l'acier réagit avec l'azote pour former des nitrures ayant une dureté très supérieure à celle du métal de base, mais une faible résistance à la tension. La couche de nitrures se fissure lors des variations de température, ce qui permet à l'attaque de continuer et conduit à une diminution de l'épaisseur de métal sain.

Les aciers austénitiques au chrome-nickel ont une vitesse de nitruration suffisamment faible et sont utilisés pour les éléments internes du réacteur soumis aux températures les plus élevées. L'acier nitruré ne peut pas être soudé, ce qui limite les possibilités de réparation lors des arrêts.

Le nombre des fournisseurs de technologies ammoniac étant limité, il est intéressant d'exposer plus en détail les particularités de chacune d'elles.

● **Technologie M.W. Kellogg**

Le constructeur M.W. Kellogg a révolutionné la technologie ammoniac dans les années 1960, quand la capacité de production unitaire est passée de 500 t/j à 1 000 t/j. Cette nouvelle technologie eut un grand succès, à une époque où près de deux tiers des unités construites étaient de ce type. Il est intéressant de l'examiner même si depuis, des technologies plus performantes ont été développées (figure 10).

Les différences notables par rapport à la technologie ancienne étaient les suivantes :

- pression de synthèse 14 MPa au lieu de 35 MPa ;
- diamètre du réacteur 3 m au lieu de 1,5 m ;
- internes prisonniers, avec une ouverture de diamètre réduit à 1 000 mm au lieu des internes démontables et ouverture du même diamètre que le réacteur. Cette partie logeait l'échangeur de chaleur charge/effluent ;
- quatre lits de catalyseur avec trempe intermédiaire au lieu de deux lits avec échange de chaleur ;
- compresseur de synthèse centrifuge actionné par turbine à vapeur au lieu de compresseurs alternatifs à entraînement par moteur électrique.

L'ensemble avait une fiabilité exceptionnelle, qui assura son succès commercial, même si la consommation énergétique était élevée par rapport aux valeurs traditionnelles.

La technologie M.W. Kellogg des années 1990 ressemble à celle des autres constructeurs. En effet des lits adiabatiques multiples sont disposés avec écoulement radial et refroidissement intermédiaire par échangeur de chaleur (figure 11).

D'autre part, le nouveau catalyseur à base de ruthénium, mentionné au paragraphe 1.3.2, a été mis en service durant cette décennie dans un réacteur industriel au Canada.

● **Technologie Ammonia Casale**

Ammonia Casale, fondée en 1921, est une des entreprises les plus anciennes dans le domaine de l'ammoniac.

Dès le début, la technologie était caractérisée par :

- une pression de synthèse élevée, 80 MPa, en présence d'inertes ;
- la récupération de l'ammoniac par condensation au lieu d'absorption dans l'eau ;
- l'emploi comme circulateur d'un éjecteur utilisant le gaz d'appoint de la boucle comme force motrice ;
- le réchauffeur de démarrage électrique incorporé dans le réacteur.

Ce schéma très fiable eut un grand succès et des unités vieilles de 50 ans ou plus sont toujours en service.

Au début des années 1980, Ammonia Casale présente un nouveau type de réacteur à écoulement radial axial (figure 12).

Le panier de catalyseur est ouvert dans sa partie supérieure, de sorte que le gaz pénètre le lit avec un vecteur vitesse axial. Plus bas, les parois concentriques sont perforées, donnant au gaz une direc-

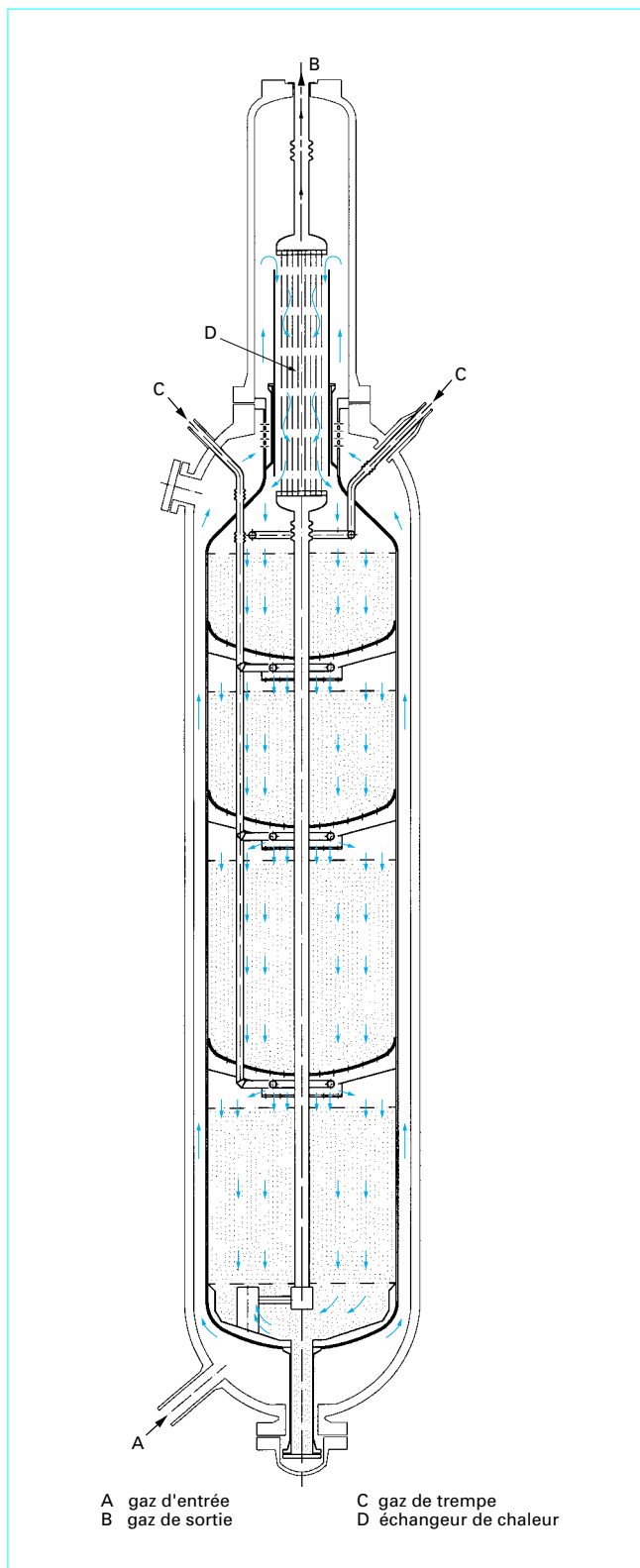


Figure 10 – Réacteur à quatre lits. Technologie M.W. Kellogg

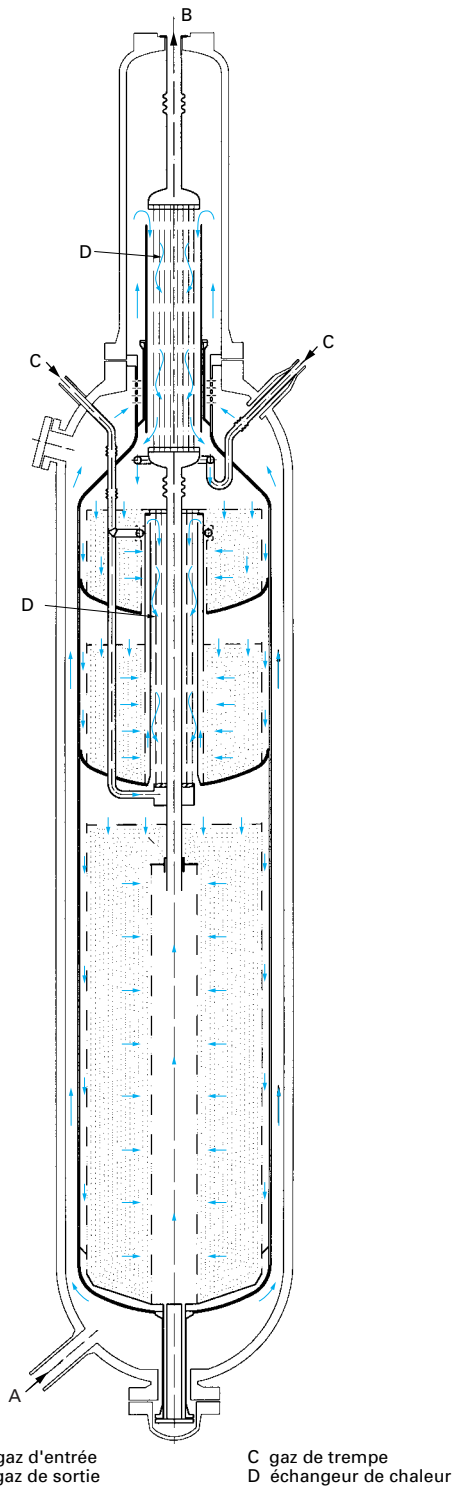


Figure 11 - Réacteur à trois lits à écoulement radial. Technologie M.W. Kellogg, modifiée par Ammonia Casale

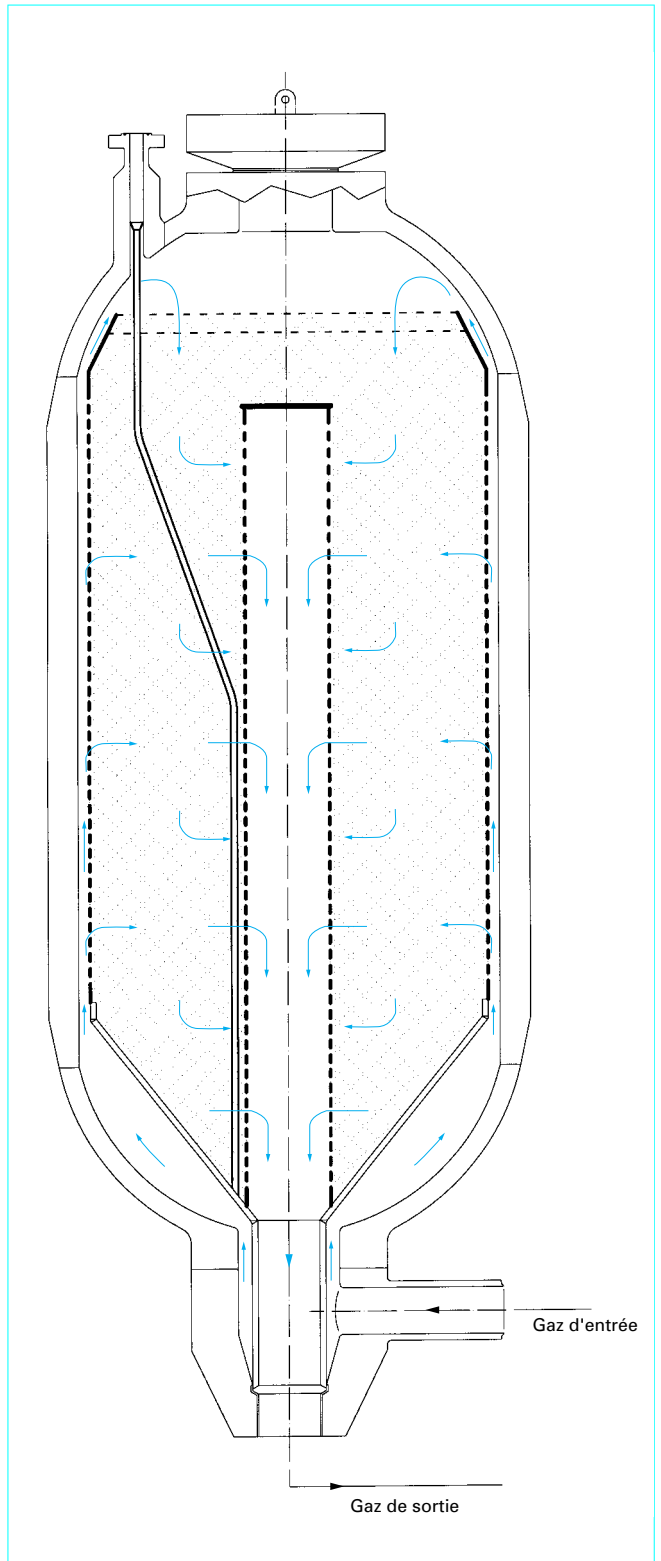


Figure 12 - Réacteur à écoulement radial/axial. Technologie Brown and Root, modifiée par Ammonia Casale

tion radiale. Cela évite des couvercles de lit axial épais, puisqu'ils devraient résister à la différence de pression engendrée par le lit de catalyseur. Le remplacement du catalyseur se trouve facilité.

Les lits à écoulement radial présentent une perte de charge faible et permettent un arrangement judicieux des échangeurs de chaleur interlits, aboutissant à une efficacité thermodynamique améliorée. L'arrangement axial/radial contribue en outre à une utilisation complète de l'espace dévolu au catalyseur, sans risque de passages préférentiels en dehors du catalyseur à la suite du tassement de celui-ci.

Mécaniquement, chaque module, constitué par un lit de catalyseur et son échangeur de chaleur, forme un ensemble cohérent, qui peut être séparé des autres modules. Cela donne un accès total aux lits inférieurs, en contraste avec d'autres constructions, nécessitant des passages réduits dans des trous d'homme.

Cette construction modulaire a permis d'introduire le premier réacteur à production de vapeur haute pression par échange de chaleur interne avec le gaz de synthèse. Ce réacteur est en opération industrielle.

● **Technologie Haldor Topsoe**

Le constructeur Haldor Topsoe a introduit le réacteur à écoulement radial dans les années 1960, en s'appuyant sur des solutions adoptées antérieurement par l'industrie pétrolière. Cette technologie a été appliquée au réacteur le plus simple, à deux lits avec trempe intermédiaire. Plus tard, un échangeur de chaleur interlit a été intégré, ce qui constitue l'arrangement de base de ce constructeur (figure 13).

Une variante à trois lits adiabatiques est constituée par deux réacteurs. Le premier loge les deux premiers lits avec un échange de chaleur intégré. Le deuxième réacteur ne contient que le troisième lit de catalyseur. En aval du premier et/ou du deuxième réacteur, on peut placer des générateurs de vapeur haute pression pour améliorer la performance énergétique.

● **Technologie Brown and Root** (antérieurement C.F. Braun Co.)

La particularité de cette technologie, introduite également dans les années 1960, est de placer chaque lit de catalyseur dans un appareil séparé des échangeurs de chaleur ou du générateur de vapeur haute pression. L'avantage de cette approche est la grande flexibilité dans le choix de la configuration réacteur/échangeur la mieux adaptée.

Elle reconduit en fait la technologie pétrolière. L'inconvénient est d'avoir des parties du réacteur (en sortie) et des tuyauteries soumises à la fois à la haute pression et la haute température atteintes à l'intérieur du réacteur. Toutes les autres technologies évitent ce problème. Ainsi, il faut faire appel à des alliages plus riches et affronter des difficultés de soudage sur site plus ardues.

La pression opératoire est parmi les plus basses de tous les constructeurs, en raison de la faible teneur en inertes du gaz d'appoint, celui-ci ayant subi une purification cryogénique spécifique au procédé Brown and Root. Cela rend cette solution constructive d'autant plus attractive.

● **Technologie Imperial Chemical Industries Ltd**

ICI Ltd a développé un procédé enregistré sous le sigle « AMV » dans les années 1980, spécialement conçu pour limiter la consommation énergétique. Ce développement incorpore un nouveau catalyseur activé au cobalt (cf. § 1.3.1) qui permet un fonctionnement à plus basses température et pression. Cette dernière est comprise entre 8 et 10 MPa.

L'analyse exergétique du procédé a aussi conduit à l'utilisation d'un rapport hydrogène/azote faible d'environ 2, ce qui implique une purge de boucle importante.

Le réacteur est généralement fourni par l'un des constructeurs précédemment cités.

● **Modernisation du réacteur M.W. Kellogg**

Sous l'impulsion de l'augmentation du prix de l'énergie et dans l'intérêt d'une augmentation de capacité, les producteurs ont cherché à moderniser les réacteurs de type M.W. Kellogg. Une solution

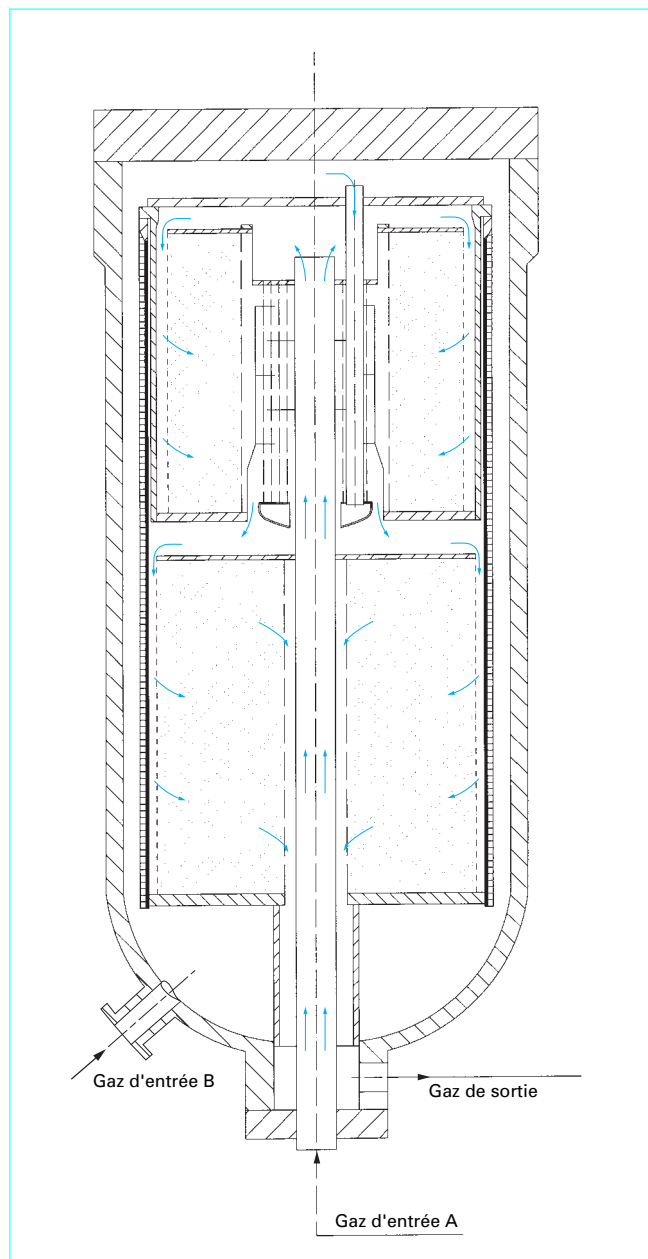


Figure 13 – Réacteur à écoulement radial avec échangeur de chaleur interlit. Technologie Haldor Topsoe

intéressante a été appliquée par Ammonia Casale, en transformant les internes à écoulement axial en un arrangement axial/radial. Les nouveaux internes étaient construits en secteurs pour pouvoir être introduits par l'ouverture de diamètre réduit. Ils étaient ensuite assemblés à l'intérieur par soudage et boulonnage. Cette modification *in situ* laissait le nombre de lits et le mode de refroidissement (par trempe) inchangés. Les premières installations ont été réalisées en 1986 et ont connu un grand succès. Plus tard, on a pu intégrer des échangeurs de chaleur interlits en réduisant le nombre de lits de 4 à 3. La première installation de ce type a été inaugurée au Canada en 1989.

Plus tard, Haldor Topsoe a aussi modernisé des réacteurs, en modifiant les internes par réduction du nombre de lits à 2 avec échangeur de chaleur interne.

2.3 Optimisation des conditions opératoires

L'optimisation d'un réacteur d'ammoniac doit prendre en compte les bilans énergétique et économique de la boucle de synthèse.

L'optimisation énergétique repose sur des bilans enthalpique et exergétique détaillé de la boucle de synthèse. Le calcul de tels bilans nécessite l'application de modèles thermodynamiques précis, comme celui de Lee-Kesler, intégrés dans des programmes de calcul informatisés [2].

Le **bilan enthalpique** permet de séparer l'énergie mise en œuvre en quatre postes :

- la différence enthalpique sur les flux de matière ;
- l'énergie de compression ;
- la récupération d'énergie (production de vapeur) ;
- la chaleur cédée à l'eau de refroidissement.

Ce bilan permet la comparaison des différentes variantes du procédé (tableau 8).

Tableau 8 – Bilan enthalpique

Enthalpie spécifique en kWh/t d'ammoniac	Procédé Basse Pression 10 MPa	Procédé Haute Pression 20 MPa
Apport par les flux de matière ...	1 371	789
Énergie de compression	326	363
Total disponible (a)	1 697	1 152
Enthalpie récupérée sur les flux chauds (b)	- 827	- 741
Chaleur cédée à l'eau de refroidissement :		
c = - a - b	- 870	- 411
Total a + b + c	0	0

L'optimisation énergétique demande l'établissement d'un **bilan exergétique** qui compare les différentes formes d'énergie exprimées dans une même unité de valeur, à savoir le *travail maximal théorique*.

La **définition de l'exergie d'un flux** est donnée par :

$$Ex = H - H_0 - T_0 (S - S_0) \quad (10)$$

- avec Ex exergie (en kWh/t d'ammoniac),
 H, H₀ enthalpie (en kWh/t),
 T₀ température de référence (en K),
 S, S₀ entropie (en kWh · K⁻¹ · t⁻¹),
 indice 0 : état de référence.

Le bilan exergétique (tableau 9) comprend les quatre postes du bilan enthalpique, plus la perte de valeur exergétique. Cette dernière exprime la dégradation de l'énergie en raison des irréversibilités de sa mise en œuvre. Un flux de chaleur garde sa valeur enthalpique

mais perd de sa valeur exergétique quand sa température baisse (son *potentiel de travail* baisse).

Tableau 9 – Bilan exergétique

Exergie spécifique en kWh/t ammoniac	Procédé Basse Pression 10 MPa	Procédé Haute Pression 20 MPa
Apport par les flux de matière ...	455	321
Énergie de compression	326 (1)	363 (2)
Total disponible (a)	781	684
Exergie récupérée sur les flux chauds (b)	- 373	- 304
Pertes par rejet vers l'eau de refroidissement (c)	- 36	- 19
Perte de valeur exergétique : L = a + b + c	372	361

(1) Production d'ammoniac à - 33 °C.
 (2) Production d'ammoniac à - 5 °C.

La perte exergétique est attribuable aux diverses opérations unitaires effectuées. Elle est additive et permet une hiérarchisation des pertes, elles-mêmes fonction des paramètres opératoires choisis.

On notera en particulier les relations suivantes (exprimées pour 1 t d'ammoniac produit) qui concernent le **réacteur adiabatique** :

$$L_R = - T_0 [(\Delta H_R / T_m) - \Delta S_R] \quad (11)$$

et
$$T_m = (T_\alpha - T_\omega) / \ln(T_\alpha / T_\omega) \quad (12)$$

- avec L_R perte exergétique du lit de catalyseur (en kWh/t),
 ΔH_R différence d'enthalpie du flux entre les températures de sortie T_ω et d'entrée T_α (en kWh/t) [c'est la *chaleur de réaction* dans les conditions de sortie du réacteur],
 ΔS_R différence d'entropie entre T_ω et T_α (en kWh · K⁻¹ · t⁻¹),
 W_R = ΔH_R - T_ω ΔS_R (13)

et
$$- E_Q = \Delta H_R (1 - T_0 / T_m) + T_\omega \Delta S_R (1 - T_0 / T_\omega) \quad (14)$$

avec W_R travail maximal récupérable (en kWh/t),
 E_Q exergie reçue dans ces conditions (en kWh/t).

La perte exergétique est directement liée à la notion économique du coût du kilowatt-heure fourni au compresseur.

L'énergie récupérée sous forme de vapeur est mise en œuvre pour l'entraînement des compresseurs ; la valeur économique de la vapeur est donc également liée au coût du kilowatt-heure.

Dans ces conditions, le coût énergétique de l'opération de la boucle de synthèse est exprimé par :

$$C = L c_w \quad (15)$$

et
$$L = L_R + \sum L_i \quad (16)$$

avec C coût opératoire (en F/t),
 c_w coût de l'énergie mécanique (en F/kWh),
 L_i perte exergétique de l'opération unitaire i (en kWh/t).

La décomposition de la perte totale L en postes attribuables aux opérations unitaires permet une analyse très fine de leur coût respectif.

Le tableau 10 présente cette analyse pour deux boucles de synthèse ayant des caractéristiques très différentes. Il est, par exemple, intéressant de confronter les incidences relative et absolue du com-

presseur par rapport à l'échange gaz/gaz qui s'avère être le poste unitairement le plus lourd. A noter également l'effet du nombre de lits catalytiques sur la performance du réacteur. Enfin, le mélange des gaz d'appoint et de recyclage contribue notablement au total des pertes.

Tableau 10 – Analyse de la perte exergetique L

Contributions à L	10 MPa		20 MPa	
	kWh	%	kWh	%
Échanges gaz/gaz	125	34	151	42
Compression	107	29	80	22
Récupération de chaleur	55	15	50	14
Réacteur L _R cf. équation (11)	38 (1)	10	58 (2)	16
Perte de charge dans le réacteur	9	2	7	2
Mélange appoint/recyclage	38	10	15	4
Total	372	100	361	100
Bilan du travail théorique récupérable en kWh/t	Note (1) : réacteur à trois lits		Note (2) : réacteur à deux lits	
Travail W _R cf. équation (13)	- 52		- 72	
Exergie E _O équation (14)	+ 14		+ 14	
Total net = - L_R	- 38		- 58	

Cette méthode est très efficace, en pratique, quand il s'agit d'optimiser des systèmes complexes.

L'optimisation économique doit prendre en compte l'importance relative du coût de chaque élément constitutif de la boucle de synthèse. Les variantes envisagées engendrent des différences d'investissement qu'il faut comparer à la différence de coût opératoire résultant. Le tableau 11 donne le coût d'investissement relatif des équipements principaux d'une boucle de synthèse à 20 MPa.

Tableau 11 – Coût d'investissement relatif (en %) d'une boucle de synthèse d'ammoniac à 20 MPa

Matériel principal	Capacité de production	
	400 t/j	1 000 t/j
Compresseurs	50 à 52	54 à 56
Échangeurs	19 à 20	20 à 24
Réacteur + catalyseur	19 à 20	10 à 17
Capacités et divers	8 à 10	6 à 11
Total	100	100
Boucle de synthèse construite en limites d'unité		
Matériel principal	45 à 50	
Matériel secondaire	20 à 25	
Études et construction	25 à 35	
Total	100	

Pour rechercher l'optimum d'un système complexe, on utilisera de préférence la **méthode factorielle** [13]. Les principaux facteurs à

prendre en compte et le sens de variation de chacun d'eux sont répertoriés ci-après.

— **pression opératoire** : à production d'ammoniac constante, le poids total du réacteur varie peu avec la pression ; le volume de catalyseur nécessaire est plus faible à pression élevée, ce qui compense l'augmentation d'épaisseur de la virole ;

— **teneur en ammoniac à l'entrée du réacteur** : elle est liée à la température de condensation. Il existe une *température optimale*, souvent comprise entre - 5 et + 10 °C permettant un compromis entre le débit de circulation (qui augmente quand la teneur croît) et le coût de réfrigération (qui diminue quand la teneur croît) ;

— **teneur en ammoniac à la sortie du réacteur** : le volume du réacteur augmente avec la teneur en NH₃ à la sortie, mais le débit de circulation diminue. Il faut adapter la température d'entrée dans le premier et dans le deuxième lit en fonction des teneurs à la sortie, de façon à placer les trajets adiabatiques CD et EF (figure 4) dans une zone de vitesse de réaction favorable ;

— **rapport H₂/N₂** : on vise généralement le rapport stœchiométrique 3 pour éviter une purge importante. La relation de Temkin-Pyzhev montre qu'un excès d'azote augmente la vitesse de réaction. Dans les synthèses à basse pression (8 à 15 MPa), on a intérêt à chercher à avoir un rapport de 2 à 2,5 pour limiter le volume du réacteur. Il faut alors prévoir un système de récupération d'hydrogène dans la purge. C'est la tendance appliquée dans certaines unités récentes (cf. § 2.1 pour l'épuration donnant le rapport H₂/N₂ optimal) ;

— **teneur en inertes dans la boucle** : toutes choses égales par ailleurs, une teneur élevée en inertes permet une purge de boucle faible mais demande une pression opératoire plus élevée (cf. figures 1, 2 et 3). Avec des systèmes de récupération de purge efficaces (purification et recyclage de l'hydrogène), on a intérêt à fonctionner avec une faible teneur en inertes (8 à 10 %) dans la boucle, même si celle du gaz d'appoint est relativement élevée (1,5 à 2 %).

Certains procédés partent de gaz de synthèse ayant une teneur en inertes pratiquement nulle, ce qui supprime la purge et réduit la pression de 10 à 15 % mais nécessite un système de purification de l'appoint par cryogénie ou adsorption sur tamis moléculaires ;

— **récupération de chaleur** : le préchauffage de l'eau de chaudière est le moyen le plus efficace pour récupérer la chaleur de réaction, cette chaleur étant transférée à la production de vapeur à très haute pression (12 MPa).

Considérant qu'une charge de catalyseur a une durée de vie souvent supérieure à dix ans, le coût de la charge initiale est amorti sur une période assez longue. L'incidence de cet amortissement sur le coût technique d'une tonne d'ammoniac est par conséquent faible. Par contre, le coût énergétique et celui de la matière première sont des éléments essentiels du coût à la tonne d'ammoniac produit.

En conclusion, on peut dire que l'optimum économique d'une boucle de synthèse n'est guère atteint pour un volume minimal de réacteur. La flexibilité relative à la teneur en inertes et les coûts liés à la compression et au recyclage sont, par contre, les éléments essentiels qu'il faut adapter au contexte économique de l'usine.

Calcul des réacteurs catalytiques

Synthèse d'ammoniac

Bibliographie

Références

- [1] *The design of ammonia converters* (La conception des réacteurs d'ammoniac). Nitrogen (GB) 140 novembre-décembre 1982 p. 30-7.
- [2] *Programme Syngas*. 1982 Département Procédés Technip.
- [3] BOUDART (M.). – *Kinetics of chemical processes* (Cinétique des procédés chimiques). 1968 Prentice Hall.
- [4] TEMKIN (M.), MOROZOV (N.M.) et SHAPATINE (E.N.). – *Kinetics and Catalysis* (USA) 4 1963 p. 565.
- [5] SLACK (A.V.) et RUSSEL JAMES (G.). – *Ammonia* (Ammoniac). III, chapitre 7 1977 M. Dekker Inc.
- [6] DYSON (D.C.) et SIMON (J.M.). – *A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst* (Une expression cinétique avec correction de diffusion pour la synthèse de l'ammoniac sur catalyseur industriel). *Industrial and Engineering Chem. Fundamentals* (USA) 7 n° 4 1968 p. 605-10.
- [7] NIELSEN (A.). – *An investigation on promoted iron catalysts* (Recherches sur les catalyseurs au fer). 1968 J. Gjellerups Forlag Copenhagen.
- [8] *Procédé pour la production d'ammoniac*. Brevet Européen n° 78 3 00276.9 du 10.08.78, numéro de publication 0000993. Titulaire : Imperial Chemical Industries ; Inventeur : Pinto (A.)
- [9] *A new ammonia process* (Un procédé d'ammoniac nouveau). *Chemical Engineering* (USA) 14 oct. 1985.
- [10] *Platinum group metal catalysts*. Brit. Pat. n° 147 1233 du 21 avr. 1977 British Petroleum Co, McCarroll (J.J.) et coll.
- Catalyst support*. Brit. Pat. n° 1468441 du 23 mars 1977 British Petroleum Co, McCarroll (J.J.) et coll.
- Process for the production of ammonia*. Brit. Pat. n° 1565074 du 16 avr. 1980 British Petroleum Co, McCarroll (J.J.) et coll.
- [11] REDDY (K.V.) et HUSAIN (A.). – *Modeling and simulation of an ammonia synthesis loop* (Modélisation et simulation d'une boucle de synthèse d'ammoniac). *Industrial and Engineering Chem. Process Design Developments* (USA) 21 1982 p. 359-67.
- [12] ZARDI (U.). – *Review these developments in ammonia and methanol converters* (Développements de réacteurs d'ammoniac et de méthanol). *Hydrocarbon Processing* (USA) août 1982 p. 129-33.
- [13] DAVIES (O.L.). – *The design and analysis of industrial experiments* (La conception et l'analyse d'essais industriels). 2^e éd. 1979 Longman Group Ltd.
- [14] LESUR (P.). – *Exchange or quench ?* (Échange de chaleur ou trempe ?). Nitrogen (GB) 135 juil.-août 1977.

Ouvrages

- API publication 941. American Petroleum Institute, 1990 Washington D.C.
- Tables of thermodynamic properties of ammonia*. Circular of the bureau of standard n° 142, 1978 Washington D.C.
- TWIGG (M.V.). – *Catalyst Handbook*. Wolfe Publishing Ltd, England.
- VAN GRIEKEN (C.A.). – *Factors controlling the nitriding of stainless steels in ammonia synthesis loops*. AIChE Symposium on safety in ammonia plants 1988 Denver.
- HEUSER (A.). – *Repair of a thick-walled ammonia synthesis converter containing a leak*. AIChE Symposium on safety in ammonia plants 1991 Los Angeles.
- FILIPPI (E.) et SILVA (P.). – *The Casale way*. Fertilizer Focus, septembre 1995, 64-69.
- FILIPPI (E.). – *Ammonia converters internal steam generation*. Finds, first quarter 1997.
- APPL (M.). – *Modern ammonia technology : where have we got to, where are we going ?* Nitrogen, 199 et 200, 1992.

Constructeurs. Fournisseurs

Liste non exhaustive

Ammonia Casale SA.
<http://www.casale.ch/ammonia>
 PEC-Rhin SA.
http://www.basf.fr/nos_societes/pec-rhin_sa

Société chimique de la Grande Paroisse (SCGP).
 Haldor Topsoe AS.
<http://www.haldortopsoe.com>
 BASF AG.

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre, leurs compléments et mises à jour,** et bénéficiez des **services inclus.**



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- > + de 350 000 utilisateurs
- > + de 10 000 articles de référence
- > + de 80 offres
- > 15 domaines d'expertise

- Automatique - Robotique
- Biomédical - Pharma
- Construction et travaux publics
- Électronique - Photonique
- Énergies
- Environnement - Sécurité
- Génie industriel
- Ingénierie des transports
- Innovation
- Matériaux
- Mécanique
- Mesures - Analyses
- Procédés chimie - Bio - Agro
- Sciences fondamentales
- Technologies de l'information

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com