

Rapport Final

Groupe 1254

18 décembre 2014

Table des matières

1 Bilan de masse	3
1.1 Introduction	3
1.2 Bilan de masse du plant	3
1.2.1 Bilan des réactions de synthèse	3
1.2.2 Bilan de la combustion du méthane	5
1.2.3 Bilan total	6
1.3 Nombre de tuyaux d'alimentation	7
2 Analyse paramétrique de la synthèse d'ammoniac	8
2.1 Synthèse NH ₃ et séparation	8
2.1.1 Manière qualitative	8
2.1.2 Manière quantitative	9
2.1.3 L'influence de la température et de la pression de sortie du réacteur de synthèse d'ammoniac	9
2.2 Aspen+	10
3 Mini-Hazop	11
3.1 Dangers des substances	11
3.2 Circulation des flux de matière	11
3.3 Tableau de la mini-HAZOP	11
3.4 Soupape	12
3.5 Disque de rupture	12
4 Dimensionnement d'une soupape de sécurité	13
4.1 Contexte	13
4.2 Données :	13
4.3 Questions	13
5 Activités de terrain	16
5.1 Production d'hydrogène par électrolyse	16
5.1.1 Conditions opératoires de production d'hydrogène	16
5.1.2 Puissance requise pour un flux d'hydrogène	18
5.2 Visite de Total à Feluy	18
5.2.1 Le rôle des catalyseurs	18
5.2.2 Sécurité	19
5.3 Visite de Yara à Tertre	19
5.3.1 Sécurité	19

5.3.2	Environnement	20
5.3.3	Aspect technique	21
5.4	Visite de Tenneville	21
5.4.1	Informations générales	21
5.4.2	Processus	21
5.4.3	Conclusion	24
A	Bilan de masse : annexes	26
A.1	Flowsheet	27
A.2	Système linéaire du bilan de masse	28
A.3	Calcul des constantes d'équilibre	28
A.4	Usage du programme Matlab	29
B	Mini-Hazop : circulation des flux de matière	30

Chapitre 1

Bilan de masse

1.1 Introduction

Ce premier rapport de projet vise à remplir plusieurs objectifs intermédiaires : tout d'abord, établir un bilan de masse complet, basé sur les 5 réactions de synthèse du plant et sur la consommation en méthane du four ; ensuite, à partir de ce bilan de masse, déterminer le nombre de tubes nécessaires pour approvisionner le réformeur primaire en méthane.

Afin d'aider à visualiser le déroulement des opérations, une flowsheet a également été réalisée. Celle-ci est fournie dans l'annexe A.1.

1.2 Bilan de masse du plant

On cherche à calculer les quantités de CH_4 , H_2O et d'air¹(respectivement n_{i,CH_4} , $n_{i,\text{H}_2\text{O}}$ et $n_{i,\text{air}}$, en moles) nécessaires pour produire n_{f,NH_3} mol d'ammoniac, avec une température du réformeur primaire de T K.

Pour ce faire, nous décomposons le bilan en deux parties : tout d'abord, nous allons considérer les réactions se passant au sein du plant (réformeur primaire, réformeur secondaire, WGS et réacteur) et en déduire les quantités de matière nécessaires ; ensuite, nous ajouterons à ce premier bilan la masse de méthane brûlée dans le four pour contrebalancer l'effet endothermique des réactions du réformeur primaire.

1.2.1 Bilan des réactions de synthèse

Pour obtenir ce bilan de masse, nous devons résoudre les dépendances entre les entrées et sorties d'espèces, et les réactions qui se produisent entre ces espèces. Ces dépendances sont de deux types : linéaires — les réactions chimiques — et non linéaires — les constantes d'équilibre thermodynamiques.



FIGURE 1.1 – Les 5 équations de synthèse du plant.

Équations linéaires

Nous allons commencer par résoudre les relations linéaires. L'ensemble des entrées, sorties et réactions se décomposent de la manière suivante :

- entrée de CH_4 et H_2O (n_{i,CH_4} et $n_{i,\text{H}_2\text{O}}$) ;
- réformeur primaire (réactions R_1 et R_2 , incomplètes) ;
- entrée d'air ($n_{i,\text{air}}$) ;
- réformeur secondaire (réaction R_3 , complète) ;
- water-gas shift (réaction R_4 , complète) ;
- sortie de H_2O et CO_2 ($n_{f,\text{H}_2\text{O}}$ et n_{f,CO_2}) ;
- synthèse de l'ammoniac (réaction R_5 , complète) ;
- sortie de Ar et NH_3 ($n_{f,\text{Ar}}$ et n_{f,NH_3}).

Au total, nous avons 12 variables : 3 entrées, 4 sorties et 5 réactions.

La conservation de la masse implique que la somme pondérée des entrées, sorties et réactions pour chaque réactif soit égale à zéro. Par exemple, pour H_2O , cela revient à :

$$n_{i,\text{H}_2\text{O}} - n_{f,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2 - R_4 = 0,$$

tandis que pour le CH_4 , nous avons :

$$n_{i,\text{CH}_4} - R_1 - 2R_3 = 0,$$

etc.

Si l'on fait la même chose pour chacune des 9 espèces impliquées, on obtient un système² de 9 équations linéaires homogènes à 12 inconnues. La résolution de ce système — sous forme matricielle, via Matlab — nous donne un espace vectoriel V de dimension 3, qui prend en compte toutes les dépendances linéaires entre les entrées, sorties et réactions.

Pour obtenir une solution unique, il faut donc fournir trois équations supplémentaires pour réduire cet espace à un point. Une de ces équations est linéaire : il s'agit simplement d'égaler n_{f,NH_3} au nombre de moles de NH_3 que l'on veut produire.

-
1. La composition de l'air étant : 78% N_2 , 21% O_2 , 1% Ar, en fraction molaire.
 2. Le système en question est représenté sous forme matricielle dans l'annexe A.2.

Équations non-linéaires

Les deux dernières équations, comme nous l'avons dit, sont non-linéaires et correspondent aux équilibres thermodynamiques des espèces en présence dans le réformeur primaire (réactions R_1 et R_2).

À chacune des deux réactions chimiques concernées correspond un quotient réactionnel et une constante d'équilibre, ici K_1 et K_2 . Le calcul détaillé de la valeur ces constantes est expliqué dans annexe A.3.

À l'aide d'un tableau d'avancement des réactions, nous allons déterminer la quantité de réactifs et de produits au début et à l'équilibre des réactions 1 et 2 :

	CH_4	H_2O	CO	H_2	CO_2
n_{init}	n_{i,CH_4}	$n_{i,\text{H}_2\text{O}}$	R_1	0	0
n_{eq}	$n_{i,\text{CH}_4} - R_1$	$n_{i,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2$	$R_1 - R_2$	$3R_1 + R_2$	R_2

On voit ici que R_1 et R_2 symbolisent le degré d'avancement des réactions du réformeur primaire. Les valeurs obtenues dans les deux tableaux d'avancement nous permettent de calculer l'expression des activités des 5 différentes espèces en présence. Soit le gaz X et p_X sa pression partielle ; son activité est la suivante :

$$a_X = \frac{p_X}{p_{\text{tot}}} = \frac{n_X}{n_{\text{tot}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0},$$

avec p_{tot} la pression moyenne du réacteur qui vaut 29 bar³, n_X le nombre de moles de X en présence, n_{tot} le nombre de moles total en présence — ici $(n_{i,\text{CH}_4} + n_{i,\text{H}_2\text{O}} + 2R_1)$ — et p^0 la pression de référence qui vaut 1 bar.

À partir de cela, on obtient les équations suivantes :

$$K_1 = \frac{a_{\text{CO}}(a_{\text{H}_2})^3}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(R_1 - R_2)(3R_1 + R_2)^3}{(n_{i,\text{CH}_4} - R_1)(n_{i,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2)} \left(\frac{p_{\text{tot}}}{(n_{i,\text{CH}_4} + n_{i,\text{H}_2\text{O}} + 2R_1)p^0} \right)^2$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(3R_1 + R_2)(R_2)}{(R_1 - R_2)(n_{i,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2)}$$

Enfin, l'ajout de ces deux dernières équations à notre système et leur résolution⁴ réduit à zéro la dimension de l'espace V , fournissant la solution au problème, c'est-à-dire la valeur des différents fluxs d'entrée et de sortie, ainsi que les coefficients des réactions.

1.2.2 Bilan de la combustion du méthane

$$\Delta H_{\text{RP}} = R_1 \Delta H_{m,\text{R1}} + R_2 \Delta H_{m,\text{R2}}.$$

Lorsque l'on calcule la variation d'enthalpie ΔH_{RP} des deux réactions se produisant au sein du réformeur primaire, pondérée par les nombres de moles qui réagissent, on se rend compte que celle-ci est positive : le bilan énergétique du réformeur primaire est endothermique. Il en découle que, pour y maintenir une température T constante, il est

3. Information trouvée sur le forum du projet.

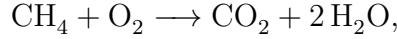
4. Si les équations linéaires étaient encore relativement facile à résoudre à la main, les équations que nous avons ici sont d'un degré bien trop élevé et nécessitent un outil numérique — dans notre cas Matlab.

nécessaire d'injecter une quantité de chaleur $Q = \Delta H_{RP}$; c'est le rôle du four. L'inconnue que nous cherchons est n_{four} , le nombre de moles de méthane à brûler.

Pour commencer, nous allons considérer en détail ΔH_{RP} , la variation d'enthalpie dans le réformeur primaire. Celle-ci se décompose en deux, une partie provenant de la réaction 1, l'autre provenant de la réaction 2 :

$$\Delta H_{RP} = R_1 \Delta H_{m,R1} + R_2 \Delta H_{m,R2}.$$

Passons au four : dans celui-ci, nous brûlons du méthane selon la réaction de combustion



avec $\Delta H_{comb} < 0$ et un rendement thermique $\eta_{th} = 75\%$. La chaleur fournie par la combustion de n moles de méthane dans le four est donc :

$$Q = -n_{four} \Delta H_{m,comb} \cdot \eta_{th}.$$

La relation $Q = \Delta H_{RP}$ nous permet de résoudre pour n_{four} :

$$-n_{four} \Delta H_{m,comb} \cdot \eta_{th} = R_1 \Delta H_{m,R1} + R_2 \Delta H_{m,R2}$$

$$n_{four} = -\frac{R_1 \Delta H_{m,R1} + R_2 \Delta H_{m,R2}}{\Delta H_{m,comb} \cdot \eta_{th}}.$$

Notons qu'il s'agit à la fois de la quantité de méthane consommée et — pensons à la planète — de CO_2 produite.

1.2.3 Bilan total

Le bilan total est simplement la synthèse des valeurs trouvées dans les deux bilans précédents. Pour une production de 1500 t de méthane par jour et une température du réformeur primaire de 1000 K, nous avons les résultats suivants (calculés via le gestionnaire Matlab) :

	Entrées [t/jour]	Sorties [t/jour]
Réformeur primaire	CH_4 624.98	
	H_2O 1383.94	
Réformeur secondaire	O_2 379.39	
	N_2 1233.67	
	Ar 22.55	
Séparation		CO_2 1714.49
		H_2O 407.49
Synthèse de l'ammoniac		Ar 22.55
		NH_3 1500.00

Les détails des flux et les valeurs en mol/s peuvent être obtenues à l'aide du gestionnaire Matlab.

1.3 Nombre de tuyaux d'alimentation

Grâce au programme Matlab que nous avons écrit, nous sommes arrivés à déterminer le nombre de moles journalières de CH₄ nécessaires pour pouvoir produire 1500 tonnes d'ammoniac par jour. A partir de cela, nous sommes parvenus à exprimer le débit de masse du CH₄ qui est :

$$\dot{m} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{24 \text{ h}}$$

$$\dot{m} = \frac{624.98 \text{ t}}{86400 \text{ s}} = 7.23 \text{ kg/s}$$

On cherche dans un premier temps le flux d'écoulement de CH₄, \dot{V}_{tot} . On sait que : $\dot{V}_{tot} = \dot{m}/\rho$. Il nous faut donc \dot{m} (connu) et ρ . On sait aussi que :

$$\rho = \frac{1}{v}$$

Selon la loi des gaz parfaits :

$$pv = R^*T \Leftrightarrow v = \frac{R \cdot T}{M \cdot p}$$

$$v = \frac{8.314 \text{ J/Kmol} \cdot 1000 \text{ K}}{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot 31 \text{ bar}} = 0.168 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Et donc :

$$\rho = \frac{1}{v} = 5.95 \text{ kg/m}^3 \quad \text{et} \quad \dot{V}_{tot} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 1.215 \text{ m}^3/\text{s}$$

Pour trouver le nombre de tuyaux nécessaires, il nous faut diviser \dot{V}_{tot} par le débit d'un seul tuyau $\dot{V}_{1t} = A \cdot c = \pi r^2 c$. Connaissant le rayon d'un tuyau ($r = 0.05 \text{ m}$) et la vitesse ($c = 2 \text{ m/s}$), on a :

$$x = \frac{\dot{V}_{tot}}{\dot{V}_{1t}} = \frac{1.215 \text{ m}^3/\text{s}}{0.0157 \text{ m}^3/\text{s}} = 77.39 \text{ tuyaux}$$

Il nous faudrait donc 78 tuyaux pour satisfaire le besoin en CH₄ dans le réacteur du reformage primaire.

Parallèlement, connaissant la masse d'eau demandée par le réformeur primaire grâce à notre programme Matlab (1383.94 t) et en utilisant un raisonnement analogue au précédent⁵, on obtient que le nombre de tuyaux nécessaire pour le transport de l'eau est de 151.

Au total, nous aurons donc besoin de 229 tuyaux pour approvisionner notre réformeur primaire à la fois en CH₄ et en eau.

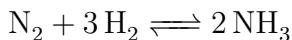
5. À un détail près : parce-que la vapeur d'eau n'est pas un gaz parfait, nous sommes obligés d'utiliser l'équation de Van der Waals.

Chapitre 2

Analyse paramétrique de la synthèse d'ammoniac

2.1 Synthèse NH₃ et séparation

Nous allons maintenant étudier de manière plus précise la dernière étape du procédé qui comprend le réacteur de synthèse d'ammoniac et l'étape de séparation des produits. La réaction de synthèse de NH₃ est suivante :



2.1.1 Manière qualitative

Voyons de quelle manière évolue la réaction en faisant varier d'une part la température, et d'autre part la pression. Pour cela, nous nous basons sur le fait qu'une réaction chimique a toujours tendance à aller à l'encontre des modifications qui lui sont apportées, à savoir le principe énoncé par Le Chatelier. Dans notre cas, nous devons favoriser la réaction allant dans le sens de production de NH₃.

Tout d'abord, regardons ce qu'il en est au niveau de la pression. Nous devons augmenter celle-ci car de cette manière le système réagira en favorisant le sens de réaction produisant un plus petit nombre de moles de gaz, à savoir NH₃, dans le but de rétablir la pression.

Ensuite, nous allons étudier le comportement de notre réaction lorsqu'on modifie la température. Pour cela, nous devons déterminer si la réaction est endothermique ou exothermique. Nous calculons donc le ΔH de la réaction.

$$\Delta H_r^0 = -92,4 \text{ kJ/mol}$$

Le signe de ΔH étant négatif, notre réaction est bien exothermique. De ce fait, nous devons diminuer la température afin de favoriser la réaction qui libère de la chaleur, c'est-à-dire, la réaction directe.

Nous en venons donc à la conclusion qu'il nous faudrait une pression théoriquement infinie et une température la plus basse possible. Cependant, nous sommes restreint économiquement et techniquement, nous devons donc trouver un juste milieu, une conversion

totale n'est donc pas envisageable.

Une pression très élevée est économiquement et techniquement irréalisable car les tuyaux et autres équipements supportant les flux devront aligner leurs performances pour répondre à des critères beaucoup plus stricts qu'avec de basses pressions. Pour cette raison, il serait plus judicieux de réinjecter le diazote et le dihydrogène qui n'ont pas réagi au cours de la réaction (la réaction est à l'équilibre !) dans le réacteur. Pour effectuer cette séparation, les éléments du réacteur sont refroidis, l'ammoniac est liquéfié (l'ammoniac se condense à température plus élevée que le dihydrogène et diazote) et les réactifs sont réintroduits dans le réacteur.

2.1.2 Manière quantitative

De manière plus rigoureuse, nous pouvons démontrez l'influence de la température et de la pression sur le rendement de la réaction à l'aide d'une modélisation mathématique.

Démontrons qu'une diminution de la température favorise la production de produits pour toute réaction exothermique avec l'équation de Van't Hoff.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$\Delta H_r^0 < 0$, si $T_2 < T_1$ alors $1/T_2 > 1/T_1$. Donc $\ln K_2/K_1 > 0$, ce qui implique que $K_2/K_1 > 1$ et donc que $K_2 > K_1$.

Si K augmente, la réaction favorise les produits, le principe de Le Chatelier est donc bien vérifié pour la température.

Pour la pression, il faut étudier l'influence de la pression totale p_{tot} dans le quotient réactionnel Q_r car $K(T)$ ne dépend que de la température. Ensuite, il suffit de comparer Q_r et $K(T)$ sans faire varier la température.

$$Q_r = \frac{(\chi_{\text{NH}_3} p_{tot})^2}{(\chi_{\text{N}_2} p_{tot}) \cdot (\chi_{\text{H}_2} p_{tot})^3} = \frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2} \chi_{\text{H}_2}^3 \left(\frac{p_{tot}}{p^0}\right)^2}$$

Lorsque la pression augmente, Q_r diminue, $Q_r < K$ et donc la réaction favorise les produits.

Lorsque la pression diminue, Q_r augmente, $Q_r > K$ et donc la réaction favorise les réactifs.

Le principe de Le Chatelier est vérifié pour la pression.

2.1.3 L'influence de la température et de la pression de sortie du réacteur de synthèse d'ammoniac

Pour déterminer l'influence de ces paramètres à la sortie de notre dernier réacteur, il faut établir un tableau d'avancement de notre réaction.

	N ₂	3 H ₂	2 NH ₃	\sum
n_{init}	a	b	0	a+b
n_{eq}	$a - \xi$	$b - 3\xi$	2ξ	$a + b - 2\xi$
χ_i	$\frac{a - \xi}{a + b - 2\xi}$	$\frac{b - 3\xi}{a + b - 2\xi}$	$\frac{2\xi}{a + b - 2\xi}$	1
a_i	$\chi_i \frac{p_{eq}}{p^0}$	$\chi_i \frac{p_{eq}}{p^0}$	$\chi_i \frac{p_{eq}}{p^0}$	$\frac{p_{eq}}{p^0}$

avec a et b respectivement le nombre de moles initiales de N₂ et H₂, ξ le degré d'avancement, χ_i et a_i respectivement la fraction molaire et l'activité correspondante au composé *i*.

Il faut maintenant résoudre l'égalité suivante pour déterminer la variable ξ et donc la quantité de NH₃ (qui vaut 2ξ) à la sortie du réacteur en fonction de T et p_{tot} :

$$Q_r = K(T)$$

$$\frac{\chi_{\text{NH}_3}^2}{\chi_{\text{N}_2}\chi_{\text{H}_2}^3(\frac{p_{tot}}{p^0})^2} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right)$$

Notre outil de gestion(cfr. manager.Task2) nous indique que pour 1529.1 moles de N₂ et 509.7 moles de H₂ à T=750 K et p = 270 bars, nous obtenons 152.2542 moles de NH₃. Ce qui correspond approximativement au rendement du procédé de Haber-Bosch (environ 15 %).

2.2 Aspen+

Tout d'abord il est bon de dire que la première méthode nous a permis d'affiner notre modèle fait via Aspen+. L'analyse qualitative nous a permis de faire varier nos variables de manière à obtenir un meilleur rendement pour notre procédé. Cette première analyse qualitative est donc essentielle pour assurer une bonne modélisation du procédé par Aspen+. Maintenant pour ce qui est de l'analyse qualitative il est très compliqué d'obtenir des résultats précis sans Aspen+, notamment à cause du fait que nous recyclons une partie des produits. C'est donc là que Aspen+ démontre toute son utilité en nous fournissant des valeurs très précises, et ce pour chacun des flux dans notre procédé.

Chapitre 3

Mini-Hazop

3.1 Dangers des substances

Premièrement, on retrouve dans la production d'ammoniac deux réactifs sous forme de gaz : l'azote, N₂, et l'hydrogène, H₂. Ces gaz ont la particularité d'être à la fois incolores et inodores. Le premier présente un danger de par le fait qu'il va "prendre la place" de l'oxygène présent dans l'air, provoquant ainsi un risque d'asphyxie (un taux d'oxygène inférieur à 19% est létal).

L'hydrogène quant à lui est d'une part explosif (une fuite d'hydrogène augmentant donc grandement le risque d'incendies!) et d'autre part fortement corrosif envers les couches de fer composant les parois des réacteurs et reformateurs. Ainsi, ce composé crée des lèvres et des fissures dans lesdites parois, provoquant l'échappement des gaz présents dans le procédé chimique.

En second lieu, l'ammoniac qui est lui aussi sous forme gazeuse, implique bien des risques. Bien qu'il soit facilement repérable grâce à son odeur particulière et prononcée (odeur repérable à partir de 5 ppm), il représente de gros risques pour la santé. En effet, une concentration d'NH₃ comprise entre 400 et 700 ppm provoquera chez un inhalateur des irritations de la gorge variant en intensité tandis qu'une concentration de 10 000 ppm provoquera de graves conséquences médicales.

Par ailleurs, l'ammoniac peut devenir explosif sous certaines conditions particulières de température et de pression. Il attaque également le zinc et le cuivre, nécessitant un équipement approprié lors de sa manipulation. Finalement, le NH₃ présent sous l'état liquide s'évapore très rapidement lorsqu'il entre en contact avec de l'eau : il faudra donc pratiquer le spinning si nous sommes amenés à nettoyer une plaque d'ammoniac.

3.2 Circulation des flux de matière

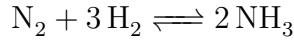
Les flux et noeuds se trouvent aux figures B.1, B.2, B.3. Le positionnement des noeuds se trouve à la figure B.4. Ces figures sont disponibles dans l'annexe B

3.3 Tableau de la mini-HAZOP

(voir tableau excel)

3.4 Soupape

La réaction de production d'ammoniac du procédé que nous utilisons (HABER - BOSCH) est la suivante :



Cette réaction est donc caractérisée par une diminution de moles de gaz. En nous rappelant la loi des gaz parfaits, on peut déduire que la réaction est aussi caractérisée par une diminution de pression. Il y a donc peu de risque d'une surpression dans le réacteur principal, rendant l'ajout d'une soupape et / ou d'un disque de rupture inutile.

3.5 Disque de rupture

L'eau chauffant, dans l'échangeur 124-MC, nous avons une augmentation de pression car

$$pV = nRT$$

et que le nombre de mole reste constant. Cette pression augmentante entraîne alors un danger de suppression, un disque de rupture est alors nécessaire afin d'avoir une installation sécurisée. L'eau chauffant nous avons une augmentation de pression car

$$pV = nRT$$

et que le nombre de mole reste constant. Cette pression augmentante entraîne alors un danger de suppression, un disque de rupture est alors nécessaire afin d'avoir une installation sécurisée.

Chapitre 4

Dimensionnement d'une soupape de sécurité

4.1 Contexte

Il nous ait demandé de prévoir une soupape de sécurité à installer sur un tank de NH₃ à l'état liquide. En effet, ce tank est situé à proximité d'un réservoir de mazout et celui-ci représente un risque d'ignition qui pourrait causer une surpression sur le tank.

4.2 Données :

- Hauteur totale du tank : 12m
- Niveau de NH₃ liquide dans le tank : 8m
- Diamètre du tank : 6m
- T normale de stockage : 20°C
- Pression de design : 15 barg
- Cp/Cv du NH₃ : 1.33
- Facteur de compressibilité Z : 1.0

4.3 Questions

1. *Quelle est la pression normale de stockage ?*

En utilisant le graphe de la pression en fonction de la température donné dans l'énoncé et sachant que la température de stockage est de 20°C, nous pouvons aisément en déduire la pression normale de stockage qui sera approximativement de 7.5 barg, soit 8.51325 bar.

2. *Quelle sera la pression de stockage en été (30°C) ?*

De la même manière, mais en utilisant cette fois une température de stockage de 30°C, nous trouvons une pression de 11 barg, soit 12.01325 bar.

3. Quelle sera la pression maximale de tarage de la soupape de sécurité ?

La pression de tarage maximale d'une soupape doit toujours être supérieure à la pression opératoire mais également inférieure à la pression de design. Supérieure à la pression opératoire afin d'avoir une marge si jamais une petite surpression venait à se produire sans pour autant être dangereuse. Cela nous évite de perdre toute une « fournée ». Inférieure à la pression de design parce que la soupape ne sait pas immédiatement rétablir l'ordre et que la pression continue donc à monter un petit peu avant d'atteindre son maximum. Dans notre cas, la pression maximale de tarage sera donc de 15 barg, soit 16.01325 bar

4. Quelle sera la pression durant la décharge ?

Dans le cas traité, c'est-à-dire quand l'accident est un incendie, on doit considérer que la décharge se fera à une pression de 121% de la pression de tarage. Celle-ci étant fixée à 16.01325 bar, la pression lors de la décharge sera donc de 19.376 bar.

5. Quelle sera la température du liquide durant la décharge via la soupape ?

Ayant trouvé la pression de décharge, on peut directement trouver la température à l'aide du graphique. Elle vaut 323.15K.

6. Quelle sera la taille de la soupape nécessaire ? La formule déterminant la chaleur totale absorbée par le liquide est :

$$Q = C \cdot F \cdot A^{0.82}$$

Dans notre cas,

- C = 43 200
- F = 1
- A = 143.2566 m²

Nous trouvons donc une chaleur 2.5322 10⁶W. Sachant que la pression maximale de tarage est de 15 barg, nous pouvons en déduire la température à l'aide du graphique. Celle-ci est donc de 40°C, soit 313.15K. En utilisant le second graphe, nous trouvons que l'enthalpie de vaporisation vaut 1150 kJ/kg. Ainsi, nous pouvons obtenir le flux de masse.

$$W = \frac{Q}{\Delta H_{vap}} = \frac{2.5322 \cdot 10^6 \cdot 3600}{1150 \cdot 10^3} = 7.9269 \cdot 10^3 \text{ kg/h}$$

Afin d'obtenir l'aire de l'orifice de la soupape, nous avons utilisé la formule suivante :

$$A = \frac{W}{C \cdot K_d \cdot P_1 \cdot K_b \cdot K_c} \cdot \sqrt{\frac{T \cdot Z}{M}}$$

avec

$$C = 0.03948 \cdot \sqrt{k \cdot \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}}}$$

Ce qui nous donne C = 0.0265 et donc A = 680 10⁻⁶m².

L'aire de l'orifice de notre soupape est donc de 680 10⁻⁶m².

7. Si la pression de design de l'équipement était 20 barg, quel serait l'effet d'augmenter la pression de tarage de 5 bar et de la porter à 20 barg ?

La soupape ne sait pas agir directement dans la seconde. Si on met la pression de tarage à 20 barg, la soupape s'ouvre à cette pression mais la pression continuera à augmenter encore un peu avant d'atteindre son maximum et puis de diminuer. Ce qui fait qu'il est possible d'atteindre une pression plus haute que la pression de design de l'équipement. Celui-ci pourrait donc être endommagé.

8. Pour la première pression de tarage, quelle est l'influence d'isoler thermiquement le tank tel que le coefficient d'échange avec l'extérieur soit réduit à une valeur de 10 W/m²K ?

En isolant le tank, on diminue le facteur d'environnement. En effet, celui-ci vaudrait alors 0.15. Multiplier la facteur d'environnement par 15% revient à multiplier la chaleur totale reçue de 15%, ce qui revient à multiplier de 15% le flux de masse, ce qui revient à multiplier de 15% l'aire de l'orifice de la soupape. Nous aurions donc besoin d'une soupape dont l'aire de l'orifice vaut $102 \cdot 10^{-6} \text{m}^2$.

Chapitre 5

Activités de terrain

5.1 Production d'hydrogène par électrolyse

Au cours du laboratoire, nous avons fait varier plusieurs paramètres afin de déterminer les meilleures conditions de production d'hydrogène. Les trois paramètres sont le pH, la température et le courant (en Ampère). Nous avons étudié la vitesse de production d'hydrogène.

Remarque : Certaines mesures manquent ou sont imprécises, nous nous sommes donc inspirées de la solution donnée.¹

5.1.1 Conditions opératoires de production d'hydrogène

La température

La température influence la vitesse de réaction : une augmentation de température implique un apport de chaleur qui contribue à diminuer l'énergie à apporter à la réaction (qui est endothermique) et donc l'énergie électrique à apporter sera moindre.

Le courant

Le courant est un paramètre qui influence directement la vitesse de production d'hydrogène. De plus, ces deux grandeurs sont proportionnelles, la production d'hydrogène est donc linéaire avec le temps. En effet, nous nous sommes aperçus que doubler le courant doublait également la vitesse de production (voir figure 5.1). Cependant, nous verrons que celle-ci peut être perturbée par l'acidité du milieu(pH). Par conséquent, plus le courant est élevé plus le flux d'hydrogène sera important.

L'acidité du milieu

La variation du pH peut influencer la vitesse de production de l'hydrogène. Pour obtenir un même courant à des pH différents, il fallait ajuster la tension (V). A certains pH, il était même impossible d'obtenir un courant de 0.5 A à cause de la tension limitée que pouvait produire notre générateur (64 V maximum). Il est donc important de bien

1. les graphiques sont tirés du document corrigé fournis sur icampus

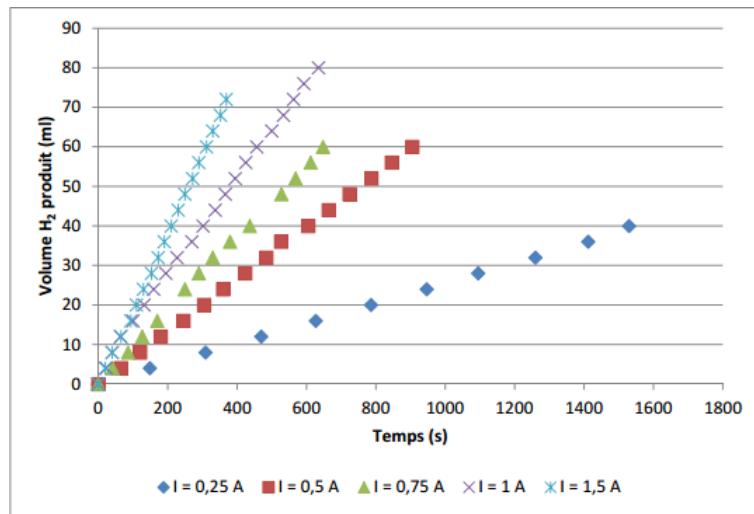


FIGURE 5.1 – Effet du courant sur la production d’H₂

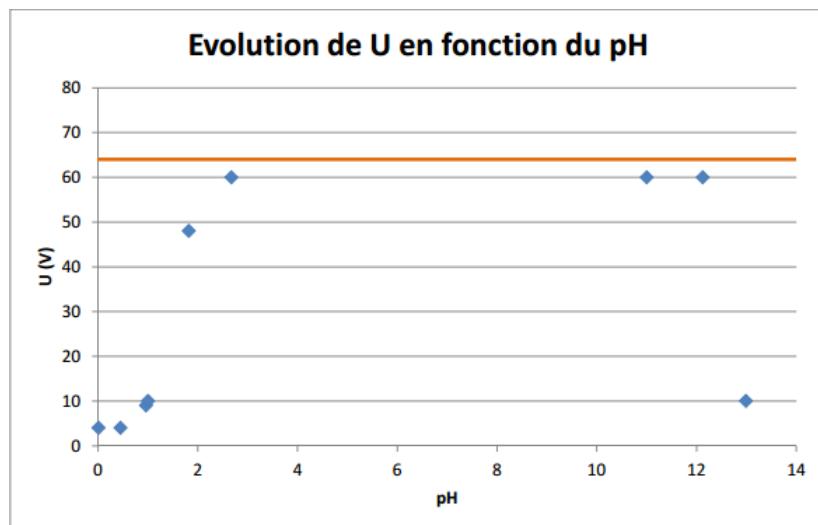


FIGURE 5.2 – Evolution de la tension en fonction du pH

ajuster l'acidité du milieu en fonction du générateur à disposition. On remarque donc que le pH influence bien la production d'hydrogène car une augmentation de tension implique une augmentation de la puissance (voir figure 5.2). Cependant, l'électrolyse peut se réaliser sans apport de changement de pH. Il est, économiquement, préférable de réaliser cette expérience à pH neutre car le modifier suggère d'importer des réactifs supplémentaires en grande quantité bien qu'il faille imposer une puissance plus intense.

5.1.2 Puissance requise pour un flux d'hydrogène

Pour produire 1500 t/j d'ammoniac, il faut disposer d'un flux d'hydrogène de 1529.1 mol/s. Nous supposerons que le rendement est de 100 % et que la réaction se déroule dans les conditions standard.

La réaction de l'électrolyse de l'eau est la suivante :



Calculons l'enthalpie molaire de réaction :

$$\Delta H_r^0 = 285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La puissance (P) à fournir au système est simplement le produit du flux d'hydrogène exigé et de ΔH_r^0 :

$$P = 285 \cdot 1529.1 = 435793.5 \text{ kW}$$

5.2 Visite de Total à Feluy

Nous avons visité l'entreprise Total située à Feluy, c'est une entreprise pétrolière qui s'occupe de produire et fournir de l'énergie. Notre visite s'est déroulée en différentes étapes, tout d'abord une petite présentation sur l'entreprise elle-même ainsi que sa place dans le marché mondial. Ensuite, nous avons pu visiter différentes parties de l'entreprise ainsi que l'unité pilote qui leur permet de réaliser des tests à plus petite échelle afin de ne pas bloquer l'entiereté de la production en cas de tests défayants.

5.2.1 Le rôle des catalyseurs

Les catalyseurs jouent un rôle essentiel dans une grande partie des réactions chimiques. En effet, ceux-ci permettent d'augmenter la vitesse de la réaction ainsi que son rendement, ce qui est primordial dans la chaîne de production d'une entreprise. Le catalyseur va affaiblir la molécule qui réagit, ce qui va permettre à la réaction de se dérouler plus rapidement. On place souvent ces catalyseurs sur un support poreux ce qui a pour effet de sélectionner uniquement certaines molécules. Les catalyseurs sont également très utiles pour diriger une réaction lorsque qu'un réactif peut réagir de diverses manières, cela permet de diminuer les pertes vers d'autres réactions. Cependant, il faut savoir qu'il existe des réactions où le catalyseur est indispensable, sans lui rien ne se passe.

5.2.2 Sécurité

Dans une entreprise de telle ampleur, il est indispensable d'avoir des mesures de sécurité à respecter pour la santé de la population ainsi que du point de vue environnemental. Il existe donc une multitude de précautions à prendre. Sur le site de Feluy, nous avons, par exemple, remarqué ces tours qui montent à une centaine de mètres de hauteur, elles permettent en cas de problèmes, de brûler les composants et de les faire sortir vers l'extérieur. La hauteur se justifie par la quantité de chaleur qui est dégagée lors de ce processus.

5.3 Visite de Yara à Tertre

5.3.1 Sécurité

Risques encourus

Premièrement, on retrouve dans la production d'ammoniac deux réactifs sous forme de gaz : l'azote, N_2 , et l'hydrogène, H_2 . Ces gaz ont la particularité d'être à la fois incolores et inodores. Le premier présente un danger de par le fait qu'il va "prendre la place" de l'oxygène présent dans l'air, provoquant ainsi un risque d'asphyxie (un taux d'oxygène inférieur à 19% est létal).

L'hydrogène, quant à lui, est d'une part explosif (une fuite d'hydrogène augmentant donc grandement le risque d'incendies !) et d'autre part fortement corrosif envers les couches de fer composant les parois des réacteurs et reformateurs. Ainsi, ce composé crée des lèvres et des fissures dans lesdites parois, provoquant l'échappement des gaz présents dans le procédé chimique.

En second lieu, l'ammoniac qui est lui aussi sous forme gazeuse, implique bien des risques. Bien qu'il soit facilement repérable grâce à son odeur particulière et prononcée (odeur repérable à partir de 5 ppm), il représente de gros risques pour la santé. En effet, une concentration d' NH_3 comprise entre 400 et 700 ppm provoquera chez un inhalateur des irritations de la gorge variant en intensité tandis qu'une concentration de 10 000 ppm provoquera de graves conséquences médicales.

Par ailleurs, l'ammoniac peut devenir explosif sous certaines conditions particulières de température et de pression. Il attaque également le zinc et le cuivre, nécessitant un équipement approprié lors de sa manipulation. Finalement, le NH_3 présent sous l'état liquide s'évapore très rapidement lorsqu'il entre en contact avec de l'eau : il faudra donc pratiquer le « spinning » si nous sommes amenés à nettoyer une « flaque » d'ammoniac.

Enfin, divers risques viennent se rajouter à ceux créés par la manipulation de produits chimiques. On compte notamment le travail en hauteur ainsi que la présence de réacteurs à haute pression.

Mesures de sécurité

Vu le nombre de risques présents sur le site de Yara, il est normal que plusieurs mesures de sécurité soient prises pour éviter autant que faire se peut les accidents mortels.

On distingue avant tout deux types de signaux sonores d'une durée de deux minutes. D'abord, un signal sonore continu synonyme d'un risque modéré. Les mesures à prendre dans un tel cas sont de rentrer dans un bâtiment et de se conformer aux consignes données.

Le deuxième type d'alarme est un son ondulé. Il est synonyme de problème majeur et nécessite de se rassembler immédiatement aux lieux prévus à cet effet. Ces deux sirènes sont testées chaque premier jeudi du mois pour s'assurer de leur bon fonctionnement.

Chaque personne pénétrant le site de production se voit aussi attribuer un masque de fuite sous vide à utiliser en cas de fuite de gaz toxique et/ou d'odeur anormale. Ce masque est adapté à tous les fluides néfastes présents sur le site. En outre, chacun doit aussi être muni d'un casque de chantier, de lunettes de protection, de chaussures solides et éventuellement, d'une forme d'isolation sonore.

Il y a aussi plusieurs interdictions à respecter lors de la durée de visite du site, permettant une sécurité optimale :

- interdiction de consommer de la drogue et/ou de l'alcool
- interdiction de fumer
- interdiction d'utiliser un téléphone portable
- interdiction de prendre des photos
- respecter les panneaux de signalisation
- respecter les emplacements de parking

Finalement, Yara possède quatre règles d'or qui ne doivent en aucun cas être enfreintes par ses employés. Elles sont :

1. Utilisation du harnais lors du travail en hauteur
2. Port des équipements de protection lors de manipulation de substances dangereuses
3. Stricte régulation de l'état des systèmes de contrôle - sécurité.
4. Précaution d'emploi lors de travail avec les sources d'énergie

Tous ces aspects sécuritaires sont gérés via deux centres de contrôles où est minutieusement répertorié et analysé l'état des différentes unités du centre de production.

En outre, pour des raisons légales ainsi que de maintenance, Yara effectue un arrêt complet de l'unité de production une fois tous les quatre ans.

5.3.2 Environnement

Au vu de l'intérêt grandissant pour une industrie propre de tout déchet nocif pour l'environnement, Yara s'efforce de prendre certaines mesures pour minimiser son empreinte écologique.

Malheureusement, il subsiste quelques sources de pollution chez Yara : le rejet de CO₂, de solution de décarbonatation et de composés aminés, les fumées issues du réformeur primaire et la consommation d'huile par les machines tournantes.

Pour palier à une de ces sources de pollution, Yara a donc décidé de recycler le CO produit grâce à plusieurs étapes :

1. Conversion du CO en CO₂ (car plus facile à éliminer)
2. Purification du CO₂ à l'aide de strippers
3. Rejet du CO₂ impur
4. Liquéfaction du CO₂ pur
5. revente du CO₂ pur liquéfié

5.3.3 Aspect technique

Il est évident que dans le cadre de notre projet, nous avons effectué moult simplifications dans le procédé de production de NH₃. Dans un souci de concision, nous ne mentionnerons qu'un élément que nous avons omis pour notre projet : la boucle de circulation.

La boucle de circulation est située dans le réacteur de synthèse de l'ammoniac. Elle réinjecte les réactifs non consommés dans le réacteur. Cela permet une optimisation du processus et ainsi un cout de production minimal et un rendement maximal. Toutefois, il faut aussi insérer une purge dans cette boucle de circulation pour éviter une accumulation excessive de gaz indésirables comme l'argon et l'hélium.

Mentionnons aussi l'utilisation d'un catalyseur lors de la phase finale de la synthèse d'ammoniac. Ce catalyseur, un alliage composé de magnétite et de fer-111, est présent dans le réacteur sous forme de sphères. Le principe de ce catalyseur est de servir de site de fixation aux molécules pour leur permettre de réagir plus facilement. Il diminue donc l'énergie d'activation de la réaction de formation du NH₃ mais ne change pas le chemin réactionnel !

Nous conclurons ce rapport par quelques données techniques :

- le reformeur primaire de Yara fonctionne à une température de 850°C et à une pression de 33 bar.
- actuellement, Yara fourni environ 40GJ d'énergie afin de produire une tonne de NH₃.
- Yara, c'est 1150t de NH₃ par jour.

5.4 Visite de Tennevile

5.4.1 Informations générales

Dans le cadre de notre projet, nous avons visité des usines afin de collecter diverses informations. Nous parlerons ici de l'usine de bio-méthanisation de Tennevile. Le centre de bio-méthanisation de Tennevile est une intercommunale pour le développement de la commune du Luxembourg. Elle traite plus de 3000 tonnes de déchets de cuisine par an et 39000 tonnes de déchets verts.

5.4.2 Processus

Collecte des déchets

Le centre de Tennevile récolte les déchets organiques de cuisine de plusieurs communes ainsi que tous les déchets ménagers de la commune du Luxembourg (240 tonnes/an). Elle collecte aussi les déchets verts et les PMC qui eux seront envoyés dans d'autres centres de tri. A leur arrivée, les déchets de cuisine sont malheureusement pollués par, entre autre, des plastiques et des métaux. Afin d'éliminer ces indésirables, les déchets passent dans un premier broyeur et les métaux sont récupérés grâce à un grand aimant (figure 5.3).

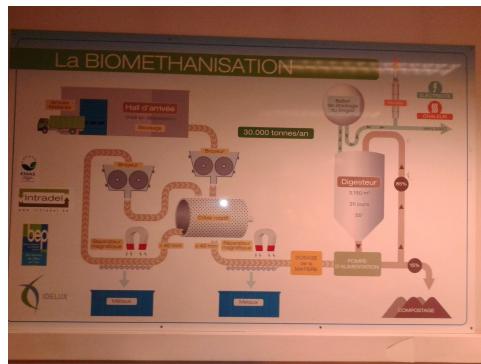


FIGURE 5.3 – bio-méthanisation



FIGURE 5.4 – Digesteur

Digesteur

Le digesteur est une cuve de 3000 m³ qui fonctionne comme un grand estomac en 4 étapes :

- Dégradation enzymatique
- Acidogénèse
- Acétogénèse
- Méthanogénèse

A Tennevile, le digesteur monte à 41 °C-43 °C et son rendement est caractéristique à celui d'un procédé thermophile bien que la température habituelle d'un thermophile soit plutôt de 55 °C.

Le mélange injecté, via une pompe à piston, dans le digesteur est composé à 85 % de digesta et à 15 % de déchets frais. La matière y circule en moyenne 3 fois (20 jours) et ressort dans une consistance semblable à celle d'une bouse de vache (30 % d'humidité).

C'est au sommet du digesteur qu'est récolté le biogaz (50 % de méthane, 30 % de CO₂, de l'eau, de l'hydrogène sulfuré (H₂S) et de l'oxygène). Le digesteur de Tennevile produit environ 1000 m³/h. Le méthane est alors transformé en électricité grâce à un moteur et produit assez pour que l'installation ne consomme que 2.4 % d'électricité du



FIGURE 5.5 – Sécheur à boue



FIGURE 5.6 – Tamiseur

secteur et permet même de vendre 7000 MW/an. De la chaleur est aussi produite, celle-ci est utilisée par 5 choses :

1. Chauffer les bâtiments de l'installation.
2. Chauffer des bâtiments communaux.
3. Faire sécher les boues (figure 5.5) de la station d'épuration (700 kW/an).
4. Chauffer les eaux récoltées dans la décharge.
5. Par une société qui recycle le plastique afin de faire des plastiques agricoles.

Le compostage

Le compostage se fait par bio-séchage de 2-3 semaines du digesta ainsi que de déchets verts. Pour ce faire, le mélange est placé sur des dalles où de l'air va circuler afin de garder un taux d'oxygène assez élevé tout en gardant une chaleur avoisinant les 60 °C. Le mélange passe alors dans une machine à tamis (figure 5.6) qui le sépare en 3 tas :



FIGURE 5.7 – Granulométrie < 12 mm



FIGURE 5.8 – Granulométrie > 20 mm

1. Granulométrie < 12 mm (figure 5.7).
2. Granulométrie < 20 mm.
3. Granulométrie > 20 mm (figure 5.8).

La coupure avec une granulométrie supérieure à 20 mm pourra être réinjectée dans le cycle tandis que celle avec une granulométrie inférieure à 12 mm subira un traitement de maturation de 6 à 8 semaines afin d'être revendue 5 euro la tonne comme terreau.

En hiver, afin d'avoir une température suffisante, de la chaux vive sera ajoutée (le terreau pourra alors être vendu 8 euro la tonne).

5.4.3 Conclusion

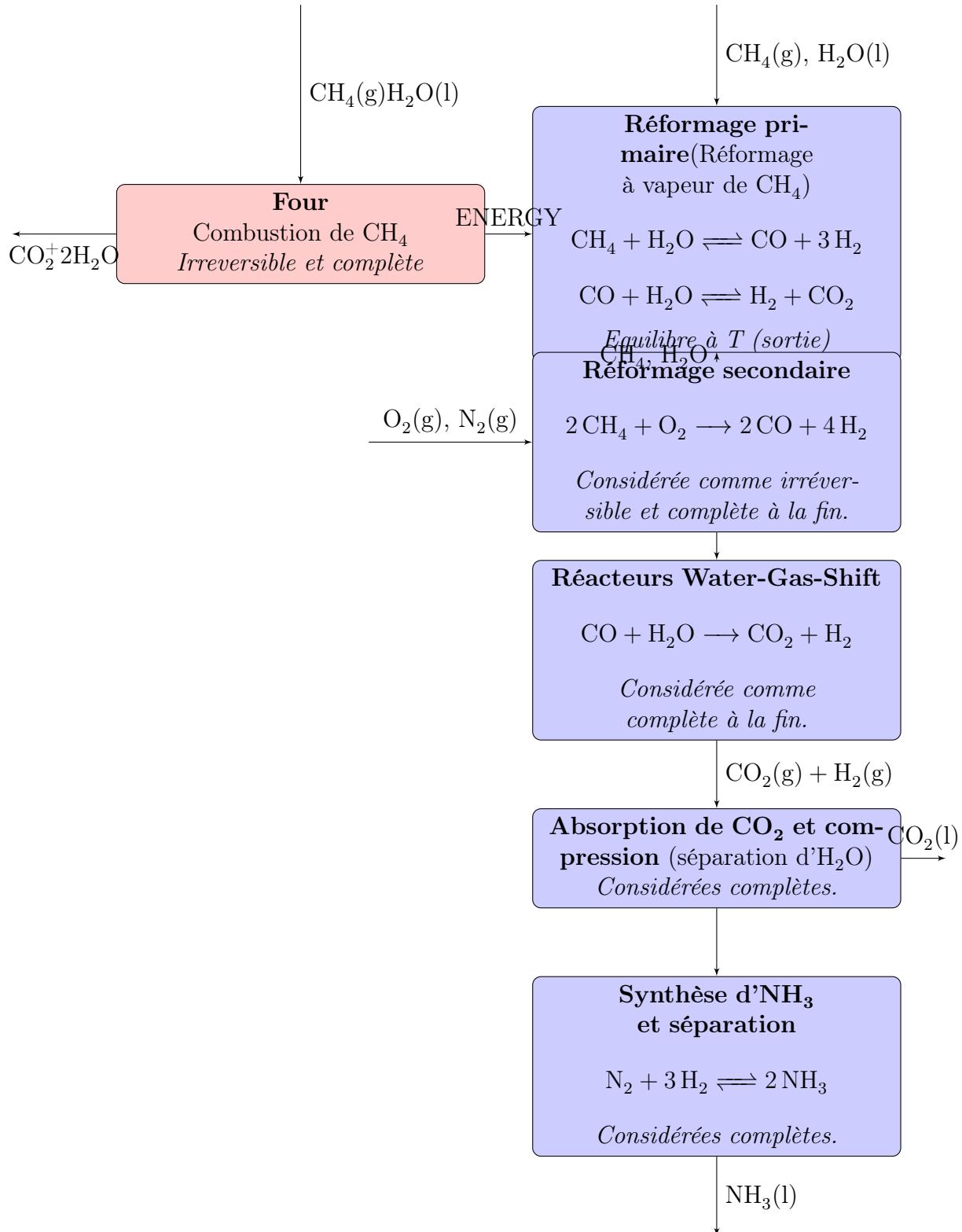
Pour notre projet, il serait intéressant de se coupler avec une telle installation. En effet, celle-ci produit du méthane et de la chaleur tout en ayant un impact positif sur l'environnement.

Acheter le méthane qui transiterait via gazoduc, serait peut-être aussi à explorer bien que cette possibilité ne soit pas envisageable à Tennevile.

Annexe A

Bilan de masse : annexes

A.1 Flowsheet



A.2 Système linéaire du bilan de masse

Pour éventuellement aider à comprendre le fonctionnement du bilan de masse, nous fournissons ici le système, sous forme matriciel, qui est à résoudre pour obtenir l'espace vectoriel V .

Dans l'ordre, les lignes de la matrice correspondent aux composés suivants : CH₄, H₂O, O₂, N₂, Ar, CO, CO₂, H₂ et NH₃.

$$\left(\begin{array}{cccccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 4 & 1 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & .21 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & .78 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & .01 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right) \begin{pmatrix} n_{i,\text{CH}_4} \\ n_{i,\text{H}_2\text{O}} \\ n_{i,\text{air}} \\ n_{f,\text{H}_2\text{O}} \\ n_{f,\text{CO}_2} \\ n_{f,\text{Ar}} \\ n_{f,\text{NH}_3} \\ R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_5 \end{pmatrix} = 0.$$

Résoudre ce système revient à trouver le noyau de la matrice, $\ker M$, de part la définition même du noyaux qui est : $\ker A = \{x | A \cdot x = 0\}$. De fait, comme cette matrice n'est pas carrée, la dimension du noyau est de minimum $12 - 9 = 3$; il se trouve que dans ce cas précis, $\text{null}M = 3$. Le noyau $\ker M$ est donc un espace vectoriel de dimension 3, représentant l'espace des solutions à l'équation matricielle ci-dessus, c'est-à-dire l'ensemble des solutions au bilan de masse satisfaisant les relations linéaires imposées par les 5 réactions de synthèse.

A.3 Calcul des constantes d'équilibre

Nous avons calculé les constantes d'équilibre des réactions 1 et 2 avec Matlab, à l'aide de l'expression suivante :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_m^0(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m^0(T)}{R} - \frac{\Delta H_m^0(T)}{RT}\right).$$

Dans cette expression, le symbole Δ correspond à la différence entre les produits et les réactifs. Par exemple, $\Delta S_m^0(T)$ est la somme de l'entropie molaire des produits moins l'entropie molaire des réactifs.

Il est donc nécessaire d'obtenir $\Delta S_m^0(T)$ et $\Delta H_m^0(T)$. Ceux-ci sont calculés à l'aide des formules :

$$\Delta S_m^0(T) = \Delta S_m^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad \Delta H_m^0(T) = \Delta H_m^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} dT.$$

Enfin, la différence de capacités calorifiques molaires $\Delta C_{p,m}$ qui apparaît ici est obtenue, sous forme de polynomes de T , dans des tables thermodynamiques. Il en va de même pour l'enthalpie et l'entropie à la température de référence T_0 .

Nous avons donc tous les outils nécessaires pour calculer la valeur de K dans les deux réactions du réformeur primaire. Il suffit simplement d'implémenter les formules dans Matlab pour obtenir les constantes d'équilibres utilisées dans le calcul du bilan de masse.

A.4 Usage du programme Matlab

Le programme Matlab se trouve dans le sous-dossier `/manager/`. Il s'agit de la fonction `manager(m_NH3, T_reformer)`, qui elle-même utilise d'autres fonctions, également présentes dans le répertoire.

Une explication concise du fonctionnement de la fonction peut être trouvée en utilisant `help manager` dans la ligne de commande Matlab.

Annexe B

Mini-Hazop : circulation des flux de matière

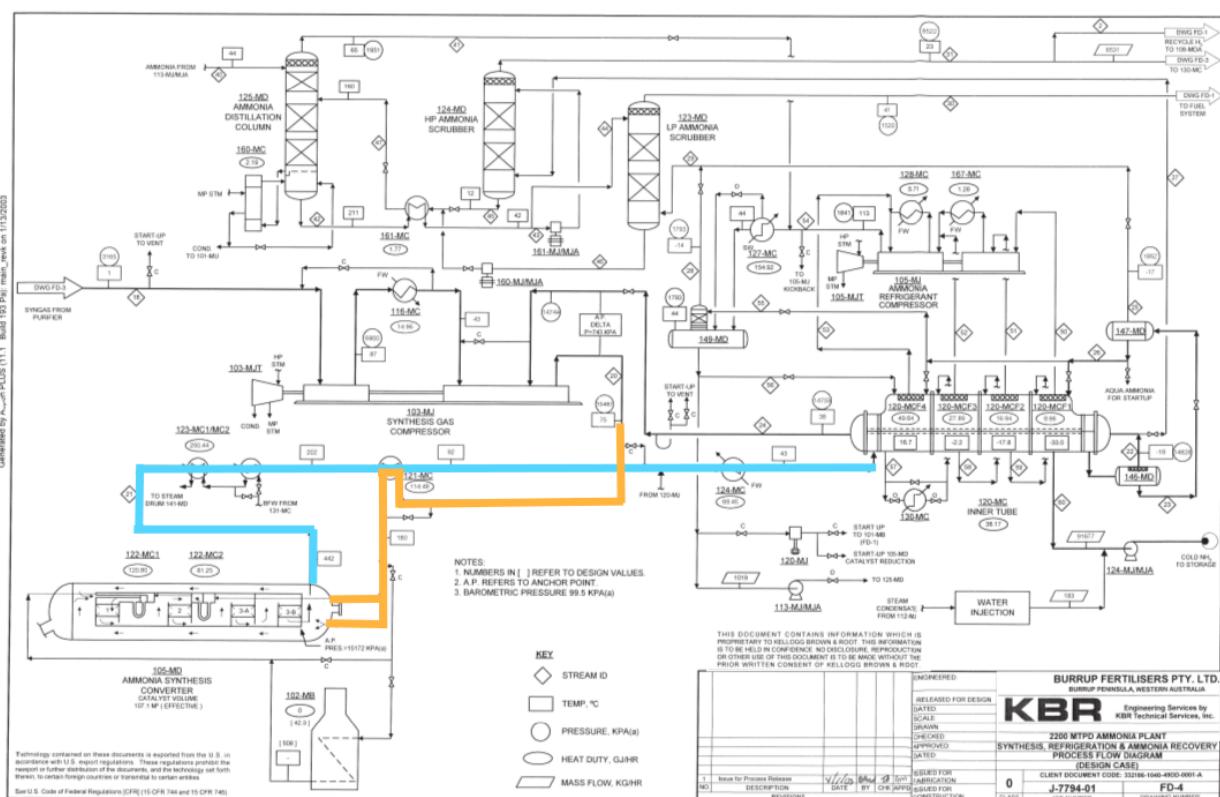
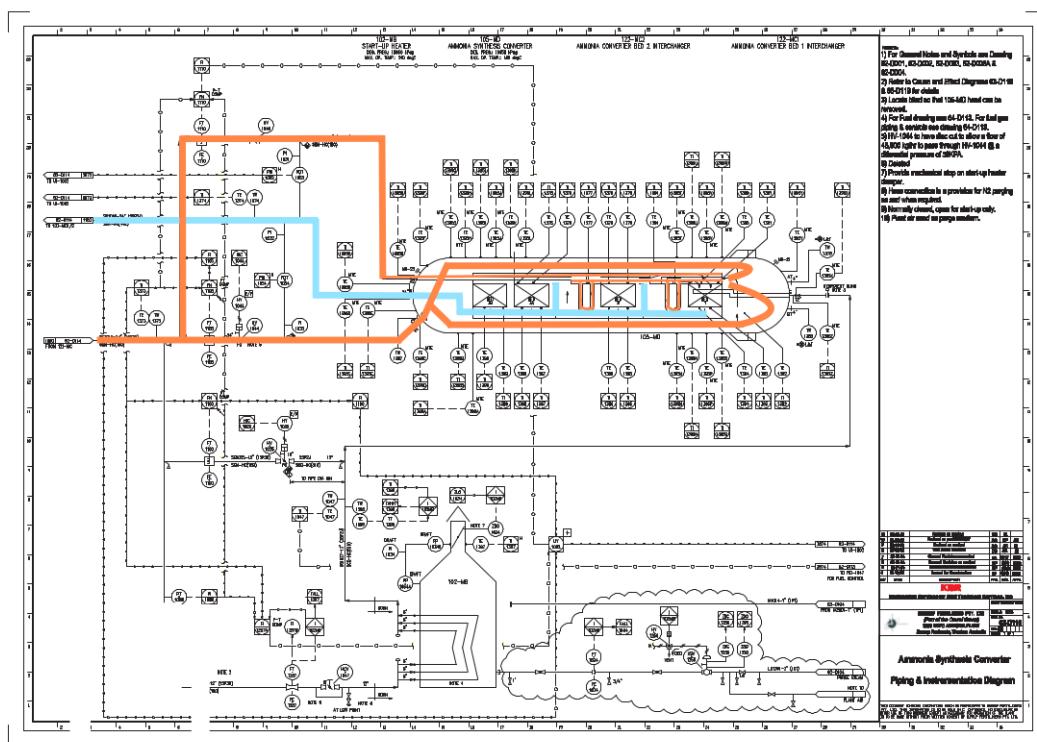


FIGURE B.1 – Circulation du flux



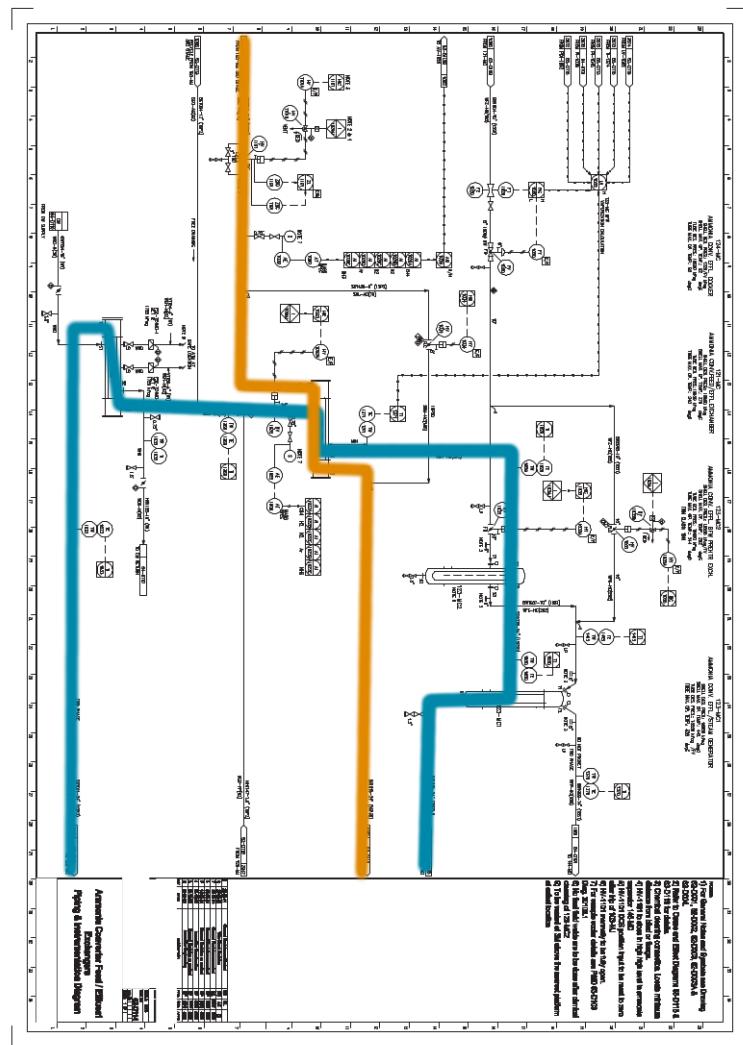


FIGURE B.3 – Circulation du flux

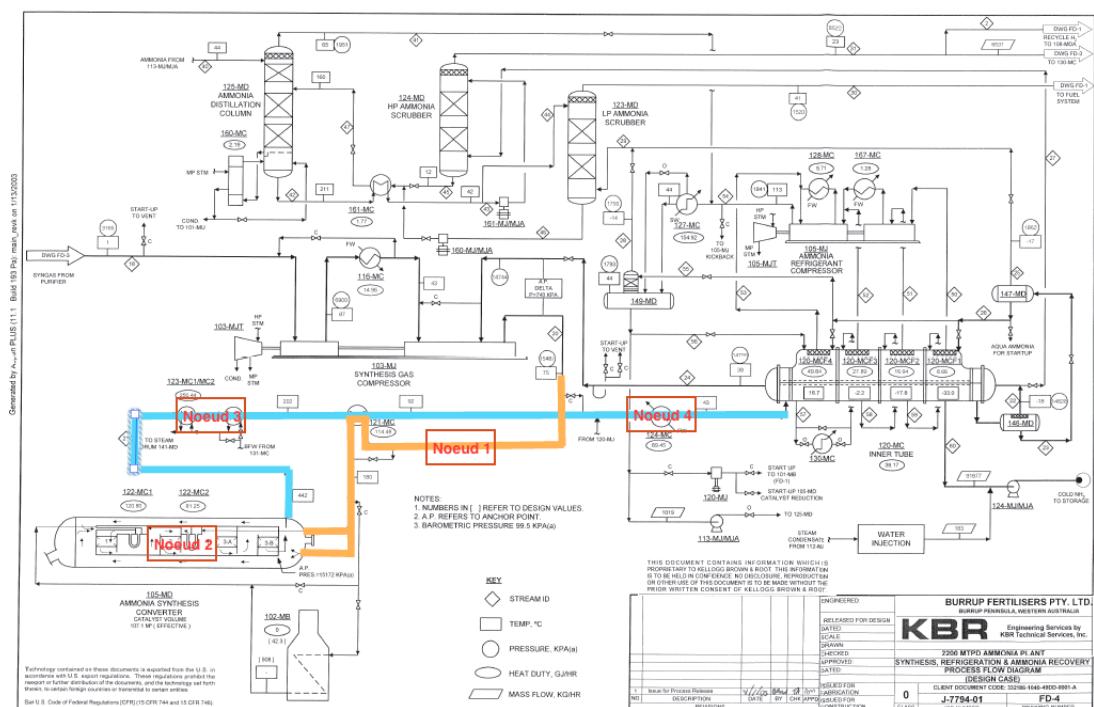


FIGURE B.4 – Position des Noeuds