

Projet 3 - Synthèse

Groupe 124.3

FRENYO Péter (6266-12-00)
GILLAIN Nathan (7879-12-00)
LAMINE Guillaume (7109-13-00)
PIRAUX Pauline (2520-13-00)
PARIS Antoine (3158-13-00)
QUIRINY Simon (4235-13-00)
SCHRURS Sébastien (7978-13-00)

7 janvier 2015

Table des matières

1	Thermochimie	2
1.1	Notion d'équilibre réactionnel	2
1.2	Notion d'enthalpie de réaction	2
1.3	Calcul d'un équilibre global pour plusieurs réactions simultanées (comme dans le réformeur primaire)	3
1.4	Analyse et justification de l'effet des paramètres T et p sur l'équilibre réactionnel (comme étudié pour la synthèse de l'ammoniac)	3
2	Sciences des procédés	3
2.1	Notion de fonctionnement de soupapes de sécurité et de disques de rupture	3
2.2	Principe d'un échangeur de chaleur	5
2.3	Notions de sécurités industrielle	5
3	Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac	5
3.1	Etapes principales du procédé (tel que schématisé dans la tâche 1)	5
3.2	Fonctionnement du réacteur de synthèse	5
3.3	Principe du recyclage de réactifs et de la purge	5
3.4	Points principaux de production et de consommation d'énergie du procédé	5
3.5	Principaux risques pour la santé et l'environnement liés aux réactifs et produits	5
4	Laboratoire d'électrolyse de l'eau	8
5	Questions de réflexion sur les thématiques traitées dans le cadre du projet	8
5.1	Compréhension globale des impacts du procédé de l'ammoniac sur l'environnement	8
5.2	Compréhension globale des stratégies mises en place pour limiter la consommation énergétique sur un site de production d'ammoniac tel celui de Yara	8

1 Thermochimie

1.1 Notion d'équilibre réactionnel

Soit une réaction chimique quelconque



Pour cette réaction, on peut écrire un degré d'avancement $\xi(t)$ défini comme suit

$$\xi(t) = \frac{n_X(t) - n_{X0}}{x} = \frac{n_Y(t) - n_{Y0}}{y} = \frac{n_L0 - n_L(t)}{l} = \frac{n_M0 - n_M(t)}{m}.$$

Une réaction est spontanée si sa variation d'enthalpie libre est négative

$$\frac{dG}{d\xi}(\xi) < 0.$$

A l'équilibre on aura

$$\frac{dG}{d\xi}(\xi_{eq}) = 0.$$

Or, on sait (cfr. cours de thermodynamique de première) que

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G^\circ(T) + RT \ln Q_r(\xi, p, T)$$

où $Q_r(\xi, p, T)$, le quotient réactionnel, est défini en fonction des activités des composés

$$Q_r(\xi, p, T) = \frac{(a_X(\xi))^x (a_Y(\xi))^y}{(a_L(\xi))^l (a_M(\xi))^m}.$$

Pour rappel, les activités dépendant de la phase de l'élément :

- Solides et liquides purs : $a = 1$;
- Gaz : $a = \frac{p}{p^\circ}$ avec $p^\circ = 1$ bar la pression standard ;
- Solutions aqueuses : $a = \frac{c}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1$ mol/L la concentration standard.

On définit enfin la constante d'équilibre

$$K(t) = Q_r(\xi_{eq}) = \exp - \frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}.$$

1.2 Notion d'enthalpie de réaction

Pour la même réaction quelconque que dans la section précédente, on définit l'enthalpie de réaction

$$\Delta H^\circ = x\Delta H_{form,X}^\circ + y\Delta H_{form,Y}^\circ - l\Delta H_{form,L}^\circ - m\Delta H_{form,M}^\circ.$$

Cette enthalpie, qui correspond à la chaleur de réaction est souvent exprimée en J/kg ou en J/mol d'un composé présent en quantité stœchiométrique égale à 1. Si l'enthalpie de réaction est négative, alors ça correspond à de la chaleur dégagée par le système, la réaction est alors exothermique. Si au contraire elle est positive, ça correspond à de la chaleur absorbée par le système, la réaction est alors endothermique.

Influence de la température L'enthalpie varie avec la température

$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_{ref}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

où ΔC_p est la différences des capacités calorifiques molaires des produits et des réactifs pondérées par leur coefficient stœchiométrique.

Influence de la pression L'enthalpie ne dépend pas de la pression.

TODO : ajouter entropie et enthalpie de libre comme c'est quand même utilisé dans le projet pour calculer les constantes d'équilibre.

1.3 Calcul d'un équilibre global pour plusieurs réactions simultanées (comme dans le réformeur primaire)

Dans le réformeur primaire, nous avons dans un premier temps calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 des deux réactions à partir de l'enthalpie libre. Nous avons ensuite dressé deux tableaux d'avancement.

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O(g)	⇌	CO(g)	+	3H ₂ (g)
n_i	n_{01}		n_{02}		0		0
$n_{eq}(x)$	$n_{01} - x$		$n_{02} - x - y$		$x - y$		$3x + y$
a_{eq}	$\frac{n_{01}-x}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{n_{02}-x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{3x+y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$

TABLE 1 – Tableau d'avancement de la première réaction.

	CO(g)	+	H ₂ O(g)	⇌	CO ₂ (g)	+	H ₂ (g)
n_i	x		$n_{02} - x$		0		$3x$
$n_{eq}(x)$	$x - y$		$n_{02} - x - y$		y		$3x + y$
a_{eq}	$\frac{x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{n_{02}-x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{3x+y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$

TABLE 2 – Tableau d'avancement de la deuxième réaction.

Dans ces tableaux, x et y sont respectivement les degrés d'avancements de la première et de la deuxième réaction. On peut calculer le nombre de mole de gaz total (afin de pouvoir calculer les activités)

$$n_{gaz,tot} = n_{01} + n_{02} + 2x.$$

A partir de la, on peut former deux équations grâce aux constantes d'équilibre calculées au préalable et deux équations grâce au bilan de matière.

1.4 Analyse et justification de l'effet des paramètres T et p sur l'équilibre réactionnel (comme étudié pour la synthèse de l'ammoniac)

Quelqu'un sait faire cette partie en expliquant bien?

2 Sciences des procédés

2.1 Notion de fonctionnement de soupapes de sécurité et de disques de rupture

Définition d'un système d'évacuation d'urgence

- Selon l'API14J : un système d'évacuation est un système d'urgence permettant la décharge d'un gaz ou d'un liquide en cas de condition anormale (par commande manuelle ou par une soupape automatique) d'un réservoir pressurisé ou d'un système de tuyaux vers l'atmosphère dans le but de réduire un excès de pression ;
- Selon Total : un système d'évacuation est un système qui a pour but de protéger le site de production d'une éventuelle surpression en déchargeant de la masse du site de production vers un site sécurisé où l'évacuation finale aura lieu.

On distingue deux types de système d'évacuations (qui peuvent parfois être combiné) : les soupapes de sécurités (Pressure Safety Valve or PSV) et les disques de ruptures.

Importance d'un bon dimensionnement Une trop petite soupape ne permet pas une évacuation assez grande, la pression continue alors augmenter. Une trop grande soupape peut causer des ouvertures/fermetures successives et aboutir à la rupture de la soupape.

Identifications des scénarios Pour savoir où placer des PSV, il faut identifier des scénarios pouvant aboutir à une suppression (HAZOP) :

- Process PSV :
 - Valves de sorties fermées alors que la valve d'entrée reste ouverte;
 - Gas Blow-by : décharge de gaz vers un composant du procédé prévu pour un liquide.
- Fire Case PSV :
 - Si un réservoir ou un tuyau contenant du gaz est exposé à un feu, le gaz va se dilater ;
 - Si un réservoir contenant un liquide est esposé au feu, le liquide va se vaporiser et on revient au cas précédent.

Fonctionnement d'une PSV Le fonctionnement d'une valve de sécurité est assez simple et est illustré à la figure 1. Lorsque la pression atteint la pression de tarage, la PSV "s'ouvre" pour diminuer la pression.

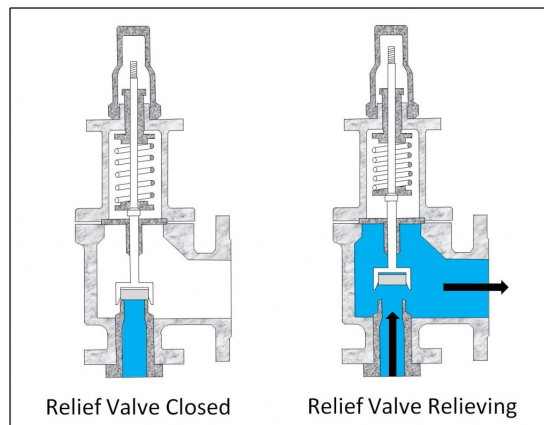


FIGURE 1 – Principe de fonctionnement d'une PSV.

Disque de rupture Un disque de rupture est aussi un dispositif permettant de diminuer la pression en cas d'excès. Il est constitué d'une membrane conçue pour céder au-delà d'une certaine pression (voir figure 2). Un disque de rupture est donc à usage unique (donc permet juste d'évacuer la pression, pas de la réguler) et n'est pas réglable (contrairement aux PSV) mais n'est pas très cher et ne peut pas s'encrasser.

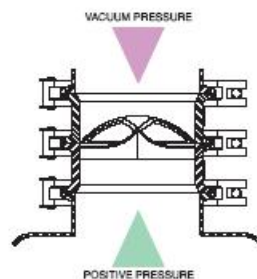


FIGURE 2 – Principe de fonctionnement d'un disque de rupture.

Comme dit précédemment, il est possible de combiner PSV et disques de ruptures. Cela consiste à placer un disque de rupture à l'entrée de la PSV afin que celle-ci ne soit en contact avec les éléments chimiques

que lorsque la pression est trop haute. Le disque de rupture protège alors chimiquement le PDV et limite la corrosion.

2.2 Principe d'un échangeur de chaleur

Un échangeur de chaleur est un dispositif permettant de transférer de l'énergie thermique d'un fluide vers un autre, sans les mélanger. Le flux thermique traverse la surface d'échange qui sépare les fluides. Le composant 124-MC rencontré dans la tâche 4 est un échangeur de chaleur.

2.3 Notions de sécurité industrielle

Voir analyse HAZOP, quelque'un voit quelque chose d'utile à mettre ici ?

3 Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac

3.1 Etapes principales du procédé (tel que schématisé dans la tâche 1)

Voir flow-sheet à la figure 3.

3.2 Fonctionnement du réacteur de synthèse

Le réacteur de synthèse se compose des éléments suivants (voir figure 4) :

- Un compresseur isentropique ;
- Un préchauffeur ;
- Un réacteur ;
- Un refroidisseur ;
- Une unité flash pour la séparation des produits ;
- Un splitter pour la purge.

Les différentes conditions opératoires sont reprises sur la figure 4.

3.3 Principe du recyclage de réactifs et de la purge

Sur la purge je gère pas trop... Guillaume ? Simon ?

3.4 Points principaux de production et de consommation d'énergie du procédé

Le réformeur primaire est le plus gros consommateur d'énergie, c'est d'ailleurs la seule réaction endothermique du procédé. L'énergie requise est apportée par le four, qui a un rendement de 75%.

3.5 Principaux risques pour la santé et l'environnement liés aux réactifs et produits

Le méthane Le méthane est un gaz à effet de serre qui influe sur le climat. Il est considéré comme le 3ème gaz responsable du réchauffement climatique.

Le monoxyde de carbone Il peut causer des intoxications s'il est présent trop importante. Sur le long terme, il augmente le risque de maladie cardiovasculaire. Le CO est également impliqué de façon majeure dans les effets de la pollution atmosphérique.

Diazote A priori aucun effet nocif pour l'environnement.

Argon Risque de suffocation dans les secteurs confinés, peut entraîner des vertiges, nausées, vomissements, pertes de conscience et la mort. L'argon ne présente aucun risques connus pour l'environnement.

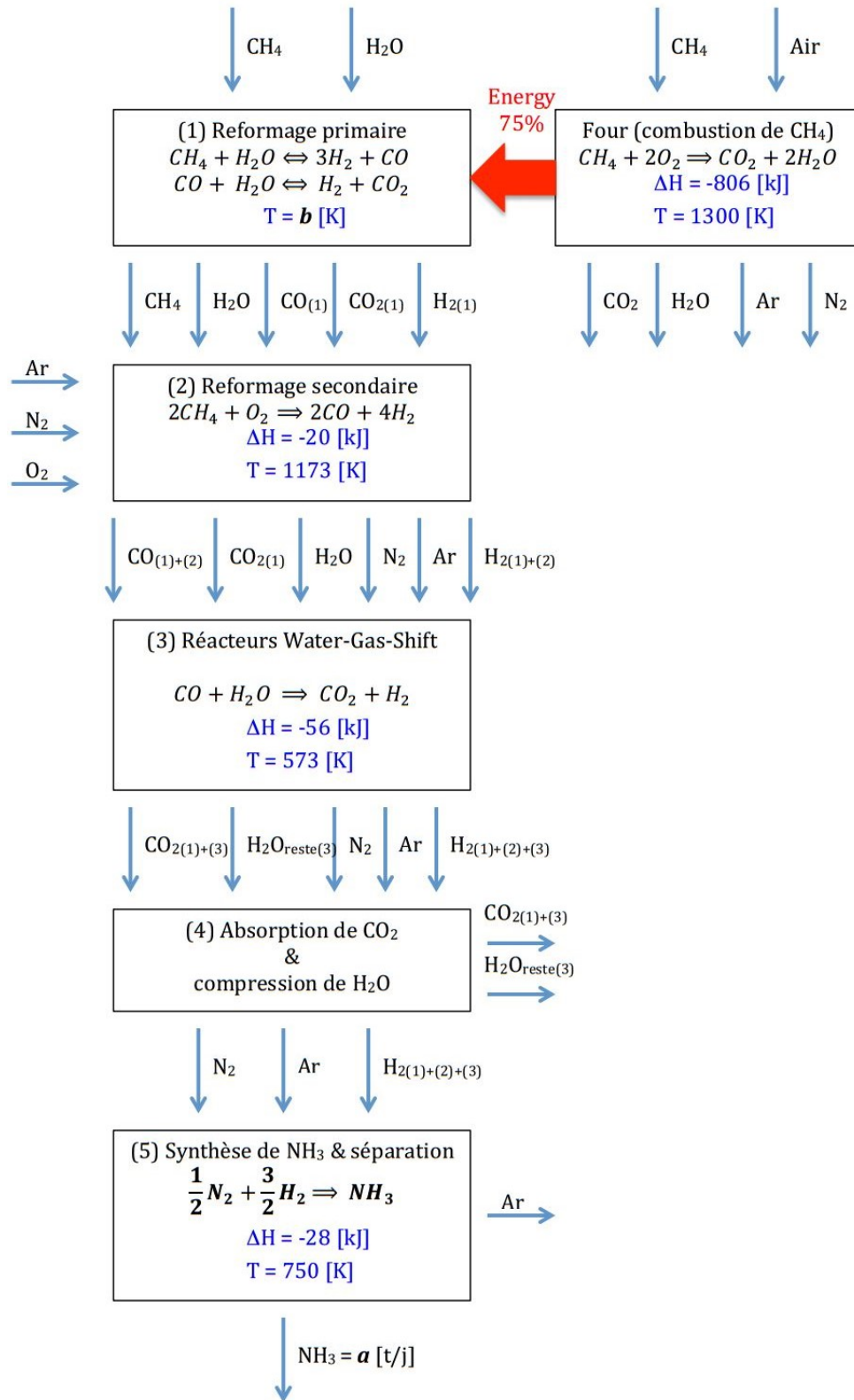


FIGURE 3 – Flow-sheet.

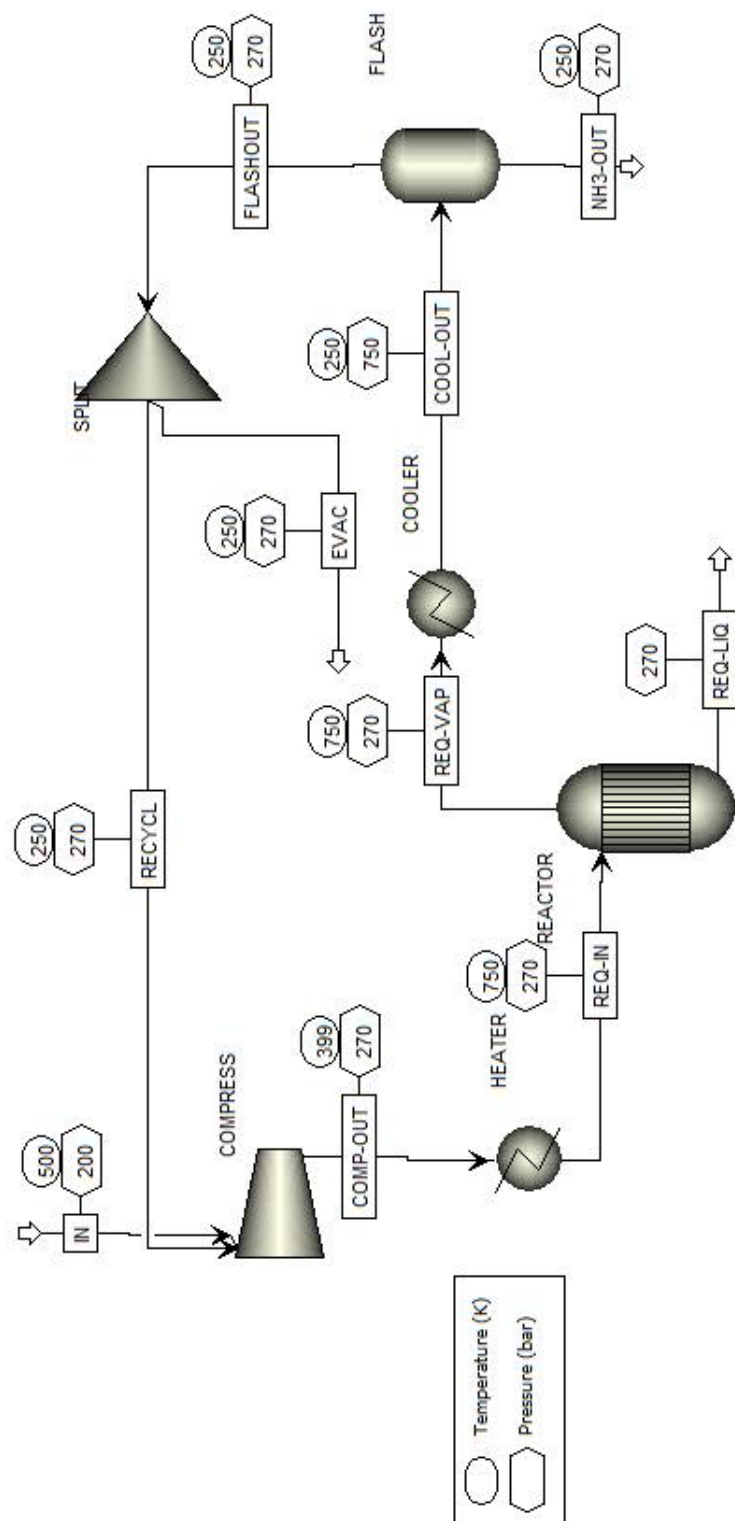


FIGURE 4 – Flow-sheet du réacteur de synthèse.

Dioxyde de carbone Le CO_2 serait le deuxième gaz à effet de sette le plus important dans l'atmosphère après la vapeur d'eau, contribuant à hauteur de 26% et 60% à ce phénomène. Ce gaz est également dangereux

pour la santé et peut même être mortel si la concentration dans l'air est trop élevée.

Dihydrogène Dangeureux si à inhalation, peut être mortel. Aucun effet sur l'environnement, le gaz sera rapidement absorbé dans des secteurs bien-aérés. Aucun effet non plus sur les animaux ou la vie aquatique connus à l'heure actuelle.

Ammoniac C'est un des principaux responsables de l'acidification des sols et des bois. L'ammoniac rejeté dans l'atmosphère favorise aussi les pluies acides. Il n'intervient cependant pas dans le réchauffement climatique et n'a pas d'effet sur la couche d'ozone. L'ammoniac est également nuisible pour les mœurs aquatiques et certains animaux primitifs. Enfin, la production d'ammoniac est une grande consommatrice d'électricité, représentant jusqu'à 2% de la production mondiale.

L'ammoniac est également toxique pour l'être humain et a diverses conséquences sur la santé.

Oxydes d'azote Les oxydes d'azotes NO_x représentent le NO et NO_2 , ce sont deux polluants atmosphériques. Le NO_2 est aussi un gaz à effet de serre. Ils interviennent également dans les pluies acides. Le NO_2 est très toxique (40 fois plus que le CO et 4 fois plus que NO) et pénètre profondément dans les poumons.

4 Laboratoire d'électrolyse de l'eau

5 Questions de réflexion sur les thématiques traitées dans le cadre du projet

5.1 Compréhension globale des impacts du procédé de l'ammoniac sur l'environnement

Le processus utilisé est extrêmement polluant en terme de rejet de CO_2 , et plus particulièrement le Water-Gas-Shift et le réformeur primaire.

5.2 Compréhension globale des stratégies mises en place pour limiter la consommation énergétique sur un site de production d'ammoniac tel celui de Yara