

# 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)

12 janvier 2015

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Thermochimie</b>	<b>2</b>
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
<b>2</b>	<b>Sciences des procédés</b>	<b>3</b>
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
<b>3</b>	<b>Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac</b>	<b>5</b>
3.1	Etapes principales du procédé (tel que schématisé dans la tâche 1) . . . . .	5
3.1.1	Généralités . . . . .	5
3.1.2	Fabrication du gaz de synthèse . . . . .	5
3.1.3	Apport d'énergie au reforming primaire : le four . . . . .	6
3.1.4	Reforming secondaire oxydant . . . . .	6
3.1.5	Conversion du CO : Water-Gaz-Shift . . . . .	6
3.1.6	Décarbonatation . . . . .	6
3.2	Fonctionnement du réacteur de synthèse . . . . .	6
3.3	Principe du recyclage de réactifs et de la purge . . . . .	6
3.4	Points principaux de production et de consommation d'énergie du procédé . . . . .	6
3.5	Principaux risques pour la santé et l'environnement liés aux réactifs et produits . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Laboratoire d'électrolyse de l'eau</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Questions de réflexion sur les thématiques traitées dans le cadre du projet</b>	<b>9</b>
5.1	Compréhension globale des impacts du procédé de l'ammoniac sur l'environnement . . . . .	9
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 . . . . .	9

# 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  $\Delta C_p$  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 <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO(g)	+	3H <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (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.

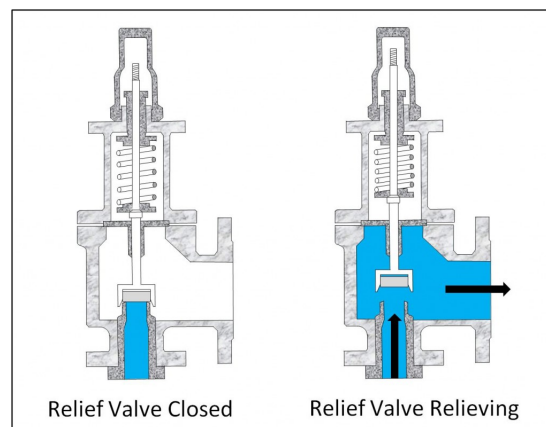


FIGURE 1 – Principe de fonctionnement d'une PSV.

**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.

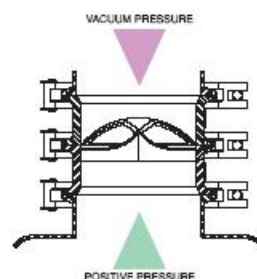


FIGURE 2 – Principe de fonctionnement d'un disque de rupture.

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

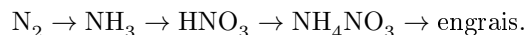
Un échangeur de chaleur est un dispositif permettant de transférer de l'énergie thermique d'un fluide vers un autre, sans les mélanger. Le flux thermique traverse la surface d'échange qui sépare les fluides. Le composant 124-MC rencontré dans la tâche 4 est un échangeur de chaleur.

## 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

On peut résumer la chimie industrielle de l'azote comme suit :



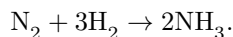
Notons qu'on peut également utiliser le  $\text{NH}_3$  et le  $\text{HNO}_3$  pour produire des matières plastiques (fibres acryliques, polyamides) et pour produire des insecticides, des fongicides<sup>1</sup>, etc.

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

Pour situer les différents blocs dans le procédé général, voir flow-sheet à la figure 3.

### 3.1.1 Généralités

Pour produire l'ammoniac, on utilise le procédé Haber-Bosch dont la réaction s'écrit



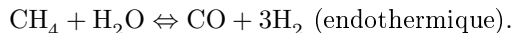
Un catalyseur est aussi souvent utilisé. Les conditions opératoires sont une température aux alentours des 500 °C et une pression de 100 à 1000 bars.

Cette réaction a besoin de deux matières premières :

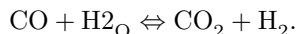
- $\text{N}_2$  : que l'on prend dans l'air directement ;
- $\text{H}_2$  que l'on peut se procurer de plusieurs manières :
  - Carbochimie ;
  - Pétrochimie ;
  - Gaz naturel.

### 3.1.2 Fabrication du gaz de synthèse

Pour fabriquer le gaz de synthèse  $\text{H}_2$  dont nous avons besoin, on utilise le gaz naturel  $\text{CH}_4$  dans une réaction que l'on appelle le reforming primaire



Il y a également plusieurs réactions secondaires à considérer, dans le cadre du projet, on ne considère que la suivante



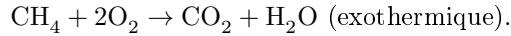
Les conditions opératoires sont une pression de 25 – 30 bar et une température de réaction de 750 – 800 °C. On utilise souvent des anneaux de nickel comme catalyseur. On note aussi que cette réaction est largement endothermique et a donc besoin d'énergie pour avoir lieu.

---

1. Un fongicide est une substance conçue exclusivement pour éliminer ou limiter le développement des champignons parasites des végétaux.

### 3.1.3 Apport d'énergie au reforming primaire : le four

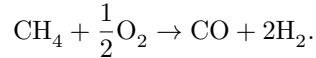
La réaction du reforming primaire a besoin d'énergie pour avoir lieu, cette énergie est apportée par le four. Dans le cadre du projet, la réaction du four est



On considère que le four a un rendement de 75%.

### 3.1.4 Reforming secondaire oxydant

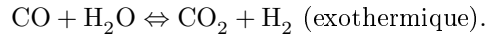
La réaction du reforming secondaire est



Cette réaction permet de retirer le  $\text{CH}_4$  qui n'a pas réagi dans le reforming primaire. Des réactions secondaires ont également lieu mais elles sont négligées dans le cadre du projet. Les conditions opératoires sont une pression de 25 – 30 bar et une température de 900 °C de telle sorte qu'une combustion partielle ait lieu. On utilise souvent le nickel comme catalyseur.

### 3.1.5 Conversion du CO : Water-Gaz-Shift

Dans le bloc du Water-Gaz-Shift, on a la réaction suivante



Le facteur limitant de cette réaction est la température. En diminuant la température, l'équilibre est avantageusement déplacé mais la cinétique est fortement ralentie. On utilise donc habituellement un convertisseur à deux étages :

- Etage 1 : la température est aux alentours de 400 °C de telle sorte que la cinétique ne soit pas trop ralentie. On peut alors utiliser des catalyseurs bon marché. 70% à 80% de la conversion a lieu ici ;
- Etage 2 : la température est aux alentours de 200 °C, c'est pourquoi il faut utiliser des catalyseurs plus chers pour accélérer la réaction.

Néanmoins ces aspects du Water-Gaz-Shift n'ont pas vraiment été abordé dans le cadre du projet.

### 3.1.6 Décarbonatation

Le principe est d'absorber ou de récupérer le  $\text{CO}_2$ .

## 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%.

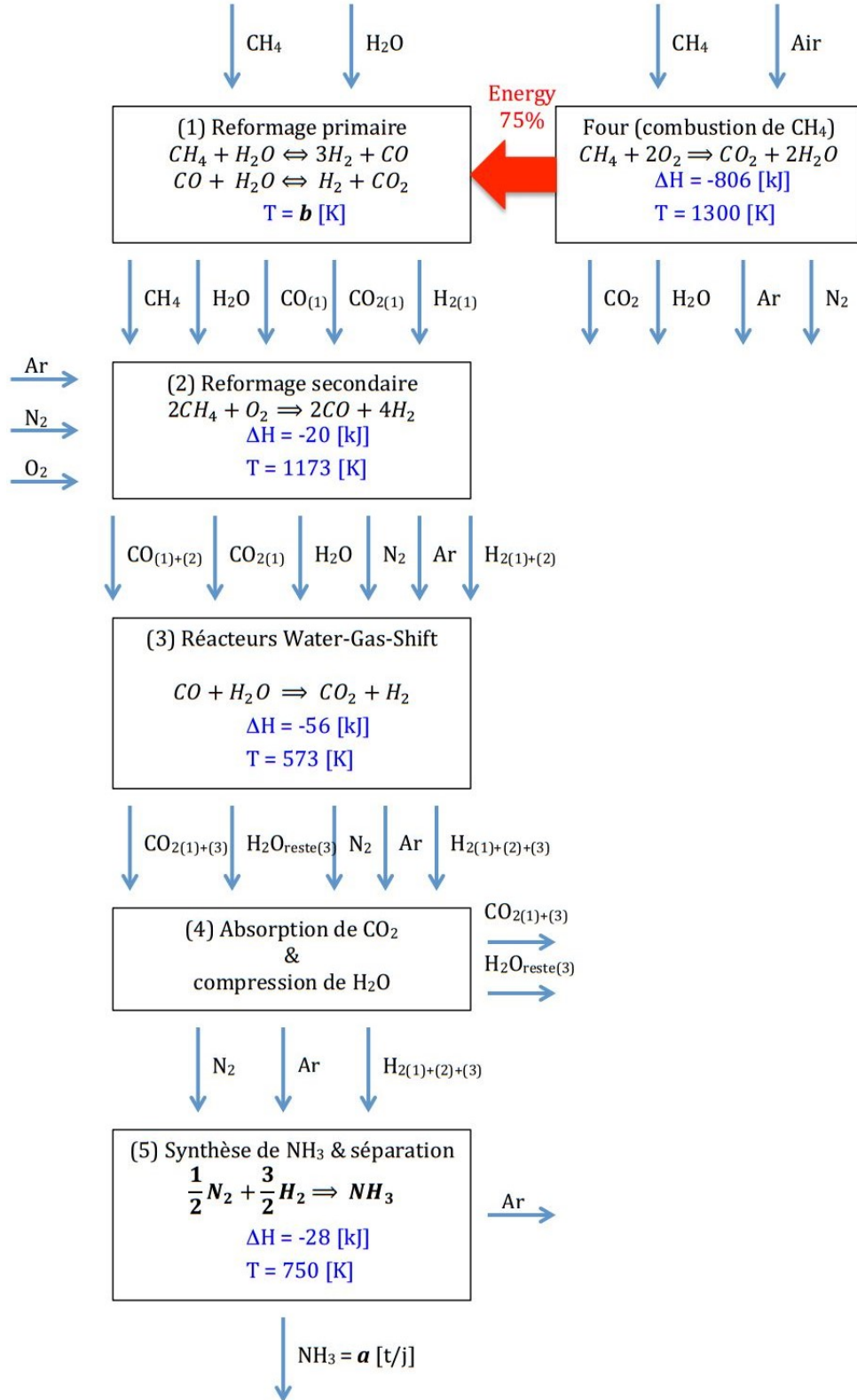


FIGURE 3 – Flow-sheet.

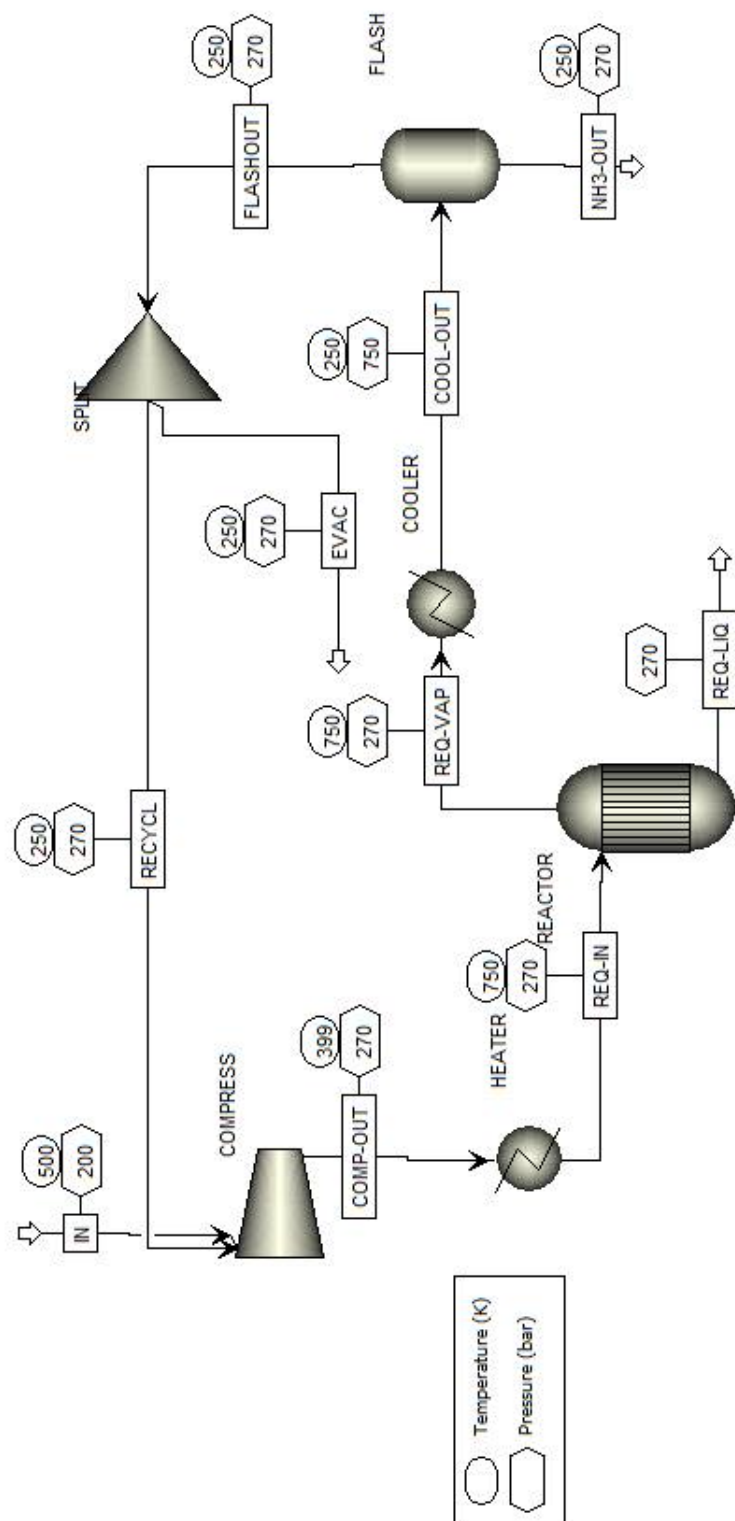


FIGURE 4 – Flow-sheet du réacteur de synthèse.



### 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.

**Dioxyde de carbone** Le CO<sub>2</sub> serait le deuxième gaz à effet de serre 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** Dangereux 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 milieux 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<sub>x</sub> représentent le NO et NO<sub>2</sub>, ce sont deux polluants atmosphériques. Le NO<sub>2</sub> est aussi un gaz à effet de serre. Ils interviennent également dans les pluies acides. Le NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, et plus particulièrement le Water-Gas-Shift et le reformeur 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