

# Projet P3 - Rapport

## **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)

18 décembre 2014

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Tache 1 : Gestion des réactifs</b>	<b>3</b>
1.1	Introduction . . . . .	3
1.2	Sources des réactifs . . . . .	3
1.2.1	Sources de diazote . . . . .	3
1.2.2	Sources de dihydrogène . . . . .	4
1.3	Calcul du flux des réactifs . . . . .	4
1.4	Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif . . . . .	5
1.5	Bilan de matiere . . . . .	6
1.6	Equilibre du reformage primaire . . . . .	7
1.6.1	Calcul de la constante d'équilibre . . . . .	7
1.6.2	Etat d'avancement . . . . .	9
1.7	Bilan d'energie . . . . .	9
1.8	Calcul du nombre de tubes . . . . .	13
1.9	Outil de gestion . . . . .	13
1.10	Etude paramétrique . . . . .	13
1.11	Annexes . . . . .	15
1.11.1	Premier jet du flow-sheet simplifié . . . . .	15
1.11.2	Deuxième version du flow-sheet . . . . .	16
1.11.3	Graphes des débits intermédiaires en fonction de la température . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Tache 2 : Etude des contraintes thermodynamiques</b>	<b>21</b>
2.1	Introduction . . . . .	21
2.2	Etude thermodynamique . . . . .	21
2.2.1	Etude qualitative des paramètres thermodynamiques . . . . .	21
2.2.2	Etude quantitative des paramètres thermodynamiques . . . . .	22
2.3	Utilisation du logiciel ASPEN+ . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Tache 3 : Etude HAZOP</b>	<b>28</b>
3.1	Dangers présentés par les substances mises en oeuvre durant la synthèse de l'ammoniac . . . .	28
3.1.1	L'azote . . . . .	28
3.1.2	L'hydrogène . . . . .	28
3.1.3	L'argon . . . . .	28
3.1.4	L'ammoniac . . . . .	28
3.2	Pourquoi n'y a-t-il pas de soupape de sécurité ou de disque de rupture sur le réacteur de synthèses d'ammoniac ? . . . . .	29
3.3	Pourquoi y a-t-il des disques de rupture sur l'échangeur 124-MC ? . . . . .	29
3.4	Trajectoire du flux . . . . .	30
3.5	Analyse HAZOP . . . . .	33

<b>4</b>	<b>Tache 5 : Dimensionnement d'une soupape de sécurité</b>	<b>34</b>
4.1	Enoncé . . . . .	34
4.1.1	Données . . . . .	34
4.2	Questions . . . . .	34
	Pour la première pression de tarage, quelle est l'influence d'isoler thermiquement le tank avec un isolant tel que le coefficient d'échange avec l'extérieur soit réduit à une valeur de $10 \text{ W/m}^2\text{K}$	
4.3	Annexes . . . . .	37
4.3.1	Code Matlab utilisé . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Tache 7 : Rapport des activités de terrain</b>	<b>39</b>
5.1	Introduction . . . . .	39
5.2	Visite du plant de Yara à Tertre . . . . .	39
5.2.1	Introduction . . . . .	39
5.2.2	Réactifs et produits . . . . .	39
5.2.3	Réaction . . . . .	40
5.2.4	Aspect écologique . . . . .	41
5.3	Visite du centre Total Research Technology Feluy . . . . .	41
5.4	Visite de la station de biométhanisation de l'AIVE à Tenneville . . . . .	41
5.4.1	Introduction . . . . .	41
5.4.2	Production de biogaz . . . . .	41
5.4.3	Conclusion . . . . .	42
5.5	Laboratoire d'électrolyse . . . . .	42
5.5.1	Découverte d'un autre procédé de fabrication du dihydrogène : l'électrolyse . . . . .	42
5.5.2	Explication de la réaction . . . . .	42
5.5.3	Discussion paramétrique et observations du laboratoire . . . . .	42
5.5.4	Conclusions . . . . .	43
5.6	Atelier créatif (conduite de brainstorming) . . . . .	43
5.6.1	Introduction . . . . .	43
5.6.2	Processus régénératif . . . . .	44
5.6.3	Communication . . . . .	44
5.6.4	Mind mapping . . . . .	44
5.6.5	Amélioration de son usine en terme de développement durable . . . . .	44
5.6.6	Conclusion . . . . .	45

# Chapitre 1

## Tache 1 : Gestion des réactifs

### 1.1 Introduction

Dans le cadre du projet P3, nous avons réalisé une étude théorique sur la fabrication industrielle d'ammoniac.

Ce rapport fournit premièrement les informations relatives aux sources de réactifs utilisés, aux réactifs nécessaires à la production d'une quantité fixée d'ammoniac, de la quantité d'eau nécessaire au refroidissement permettant d'atteindre la température requise pour que la réaction Haber-Bosch ait lieu ainsi que l'énergie nécessaire au réformage primaire.

Nous fournissons ensuite un outil de gestion écrit en MATLAB synthétisant les calculs des quantités de matières nécessaires à la production d'une masse fixe d'ammoniac à une certaine température du réacteur du réformage primaire. Cet outil fournit les valeurs en moles par seconde de tous les composés à chaque étape de production.

Nous réalisons ensuite une étude paramétrique permettant la combinaison optimale de température et de production quotidienne d'ammoniac correspondant à nos produits disponibles, et nous finissons par un calcul du nombre de tubes nécessaires à un certain débit de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le réformeur primaire.

### 1.2 Sources des réactifs

#### 1.2.1 Sources de diazote

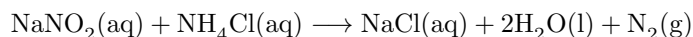
##### Procédé cryogénique

Ce procédé se base sur la séparation des différents constituants de l'air en fonction de leur température d'ébullition (l'oxygène  $\text{O}_2$  se condense avant le diazote  $\text{N}_2$ ). L'air est purifié jusqu'à liquéfaction et les différents constituants sont séparés dans une colonne de rectification par distillation fractionnée. Cette méthode permet d'avoir du diazote  $\text{N}_2$  pur à 99,99%. Cette méthode est efficace pour une consommation au-delà de 200  $\text{m}^3/\text{h}$  [6].

##### Perméation gazeuse

Ce procédé utilise les différentes vitesses d'effusion des molécules de gaz à travers une membrane. L' $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{CO}_2$  s'effusent plus rapidement que le  $\text{N}_2$ . Cette méthode nous permet d'obtenir du  $\text{N}_2$  sec pur à 95-99. Ce procédé s'utilise pour des débits forts variables (3 – 1000  $\text{m}^3/\text{h}$ ) [6].

##### Méthode de Ramsay

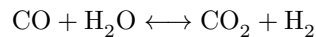
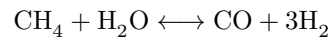


On chauffe le mélange de  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour obtenir le  $\text{N}_2$  sous forme gazeuse. Un désavantage de cette méthode par rapport aux 2 premières est qu'il faut acheter les réactifs. De plus, il faut utiliser de l'énergie pour chauffer la réaction [10].

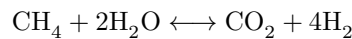
### 1.2.2 Sources de dihydrogène

#### Vaporeformage de méthane

2 réactions sont utilisées pour ce procédé [7] :

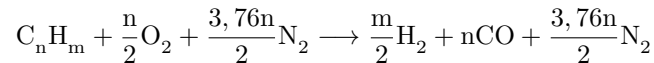


L'équation bilan obtenue est la suivante :



Cette réaction nécessite un catalyseur : le nickel. Le rendement varie entre 40 – 45%. Le problème de cette méthode est qu'elle rejette une grande quantité de  $\text{CO}_2$ , gaz à effet de serre [11].

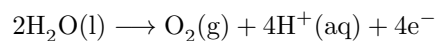
#### Oxydation partielle d'hydrocarbure



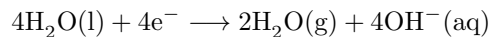
L'air est comburant pour cette réaction, qui a besoin d'être catalysée. Son caractère exothermique aide à la catalyse. L'inconvénient de cette méthode est son faible rendement [11].

#### Electrolyse

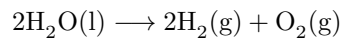
Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



L'équation bilan obtenue est la suivante :

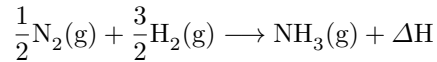


La réaction nécessite une grande quantité d'électricité. L'eau, quant à elle, est présente en quantité illimitée et est peu coûteuse. En pratique, cette méthode est très peu utilisée [11].

## 1.3 Calcul du flux des réactifs

**Hypothèse** Lors du calcul de ces flux, nous avons utilisé l'hypothèse que tous les réactifs sont consommés par le réacteur.

**Calculs** L'équation de la réaction de production de l'ammoniac par le procédé HABER-BOSCH est donnée par :



En sachant que l'on cherche à produire 1000 t de  $\text{NH}_3$  par jour, on calcule assez facilement le flux de  $\text{N}_2$  (les détails de calculs ont été omis dans ce rapport)

$$m_{\text{N}_2} = 823.5 \text{ t/d}$$

et le flux de  $\text{H}_2$

$$m_{\text{H}_2} = 176.4 \text{ t/d.}$$

## 1.4 Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif

### Hypothèses

- Les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température ;
- La pression dans le réacteur est constante et vaut  $10^5 \text{ Pa}$ .

**Première méthode : on considère les capacités calorifiques constantes** Pour la réaction donnée dans la section précédente, on a  $\Delta H(298.15 \text{ K}) = -46 \cdot 10^3 \text{ J}$  pour une mole de  $\text{NH}_3(\text{g})$  produite [1]. Comme la réaction a lieu à  $500^\circ\text{C}$  (c'est à dire  $773.15 \text{ K}$ ), il va falloir calculer  $\Delta H(773.15 \text{ K})$ . Pour cela, nous avons besoin des capacités calorifiques moyenne à pression constante de chacun des réactifs et des produits de la réaction. Nous trouvons ces données dans une table [1].

$$\begin{cases} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}} &= 37 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} &= 28.836 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}} &= 29.124 \text{ J/molK} \end{cases}$$

On a donc :

$$\Delta H(773.15 \text{ K}) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}} dT - \frac{1}{2} \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}} dT - \frac{3}{2} \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT = -5.5887 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Pour la quantité de  $\text{NH}_3$  à produire par jour (à savoir  $58.83 \cdot 10^6 \text{ mol}$ ), la quantité de chaleur produite est donc :

$$q = \Delta H(773.15 \text{ K}) \cdot n_{\text{NH}_3} = -3.28786 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

En connaissant la capacité calorifique de l'eau  $C_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = 4185.5 \text{ J/kgK}$  [1] et en égalant  $q$  à  $m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \cdot \Delta T$  avec  $\Delta T = 90 - 25 = 65 \text{ K}$ , on trouve un flux d'eau égal à

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1.2085 \cdot 10^7 \text{ kg/d} \Rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1.2085 \cdot 10^7 \text{ L/d} = 139.8 \text{ L/s}$$

**Deuxième méthode : les capacités calorifiques dépendent de la température** On peut être plus précis en utilisant les capacités calorifiques suivantes [9] :

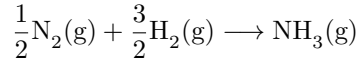
$$\begin{cases} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}}(T) &= 31.81 + (15.48 \cdot 10^{-3})T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}}(T) &= 29.30 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}}(T) &= 27.62 + (4.19 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

En refaisant le calcul ci-dessus en tenant compte de la variation des capacités calorifiques en fonction de la température, nous obtenons un débit un peu inférieur de  $135.662 \text{ L/s}$ . On remarque que l'erreur faite en utilisant l'approximation de la section précédente est de 3%.

## 1.5 Bilan de matiere

Pour la compréhension de cette section, nous vous renvoyons vers le flow-sheet, dans l'annexe 1.11.2. On pose le flux de  $\text{NH}_3(\text{g})$  à la sortie égal à  $m_{\text{NH}_3}$  g/d<sup>1</sup>.

Nous utilisons une méthode bottom-up. Nous partons donc de la réaction :



Et ainsi,

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{17} \text{ mol/d}$$

Ce qui donne les valeurs suivantes pour le nombre de moles final de  $\text{N}_2$  et de  $\text{H}_2$  nécessaire ("final" étant donné que, pour rappel, nous partons de la fin) :

$$n_{\text{N}_2,f} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{34} \text{ mol/d}$$

et

$$n_{\text{H}_2,f} = \frac{3}{2} \cdot n_{\text{NH}_3}$$

On sait que le  $\text{N}_2(\text{g})$  provient uniquement de l'air entrant dans le réacteur du réformage secondaire. Et prenant l'hypothèse que l'air est composé de 78% de  $\text{N}_2(\text{g})$ , 21% de  $\text{O}_2(\text{g})$  et 1% d' $\text{Ar}(\text{g})$ , on peut déduire que  $n_{\text{air}}$  entrant dans le réacteur du réformage primaire vaut :

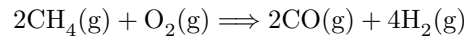
$$n_{\text{air}} = n_{\text{N}_2} \cdot \frac{100}{78} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

Et :

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{air}} \cdot \frac{21}{100} = \frac{0.21m_{\text{NH}_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

$$n_{\text{Ar}} = n_{\text{air}} \cdot \frac{1}{100} = \frac{0.01m_{\text{NH}_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

La réaction dans le réformage secondaire, durant laquelle l'air est inséré, est la suivante :



Nous savons par hypothèse que le  $\text{CH}_4(\text{g})$  et le  $\text{O}_2(\text{g})$  sont présents en quantité stoechiométrique. Nous avons donc la quantité suivante de  $\text{CH}_4$  à l'entrée du réformage secondaire (RS) :

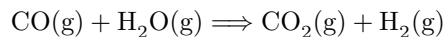
$$n_{\text{CH}_4,RS} = 2 \cdot n_{\text{O}_2} = \frac{0.42m_{\text{NH}_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

Ainsi que les quantités suivantes de CO et de  $\text{H}_2$  créés

$$n_{\text{CO},RS} = n_{\text{CH}_4,RS} = \frac{0.42m_{\text{NH}_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

$$n_{\text{H}_2,RS} = 2 \cdot n_{\text{CH}_4,RS} = \frac{0.84m_{\text{NH}_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

On s'intéresse ensuite à la réaction du Water-Gas-Shift :




---

1. Avec g/d = grammes par jour.

On sait que  $n_{CO,WGS} = n_{CO,RP} + n_{CO,RS}$  avec  $n_{CO,WGS}$  le nombre de moles de CO utilisées dans la réaction Water-Gas-Shift,  $n_{CO,RP}$  celui à la sortie du réformage primaire et  $n_{CO,RS}$  celui à la sortie du réformage secondaire.

Dans la réaction Water-Gas-Shift, nous avons  $n_{CO,WGS}$  moles de CO, un excès de  $H_2O$  en réactifs, et  $n_{CO,WGS}$  moles de  $CO_2$  et de  $H_2$  formés :

$$n_{CO_2} = n_{CO} = n_{H_2}.$$

S'il reste du  $H_2O$  à la fin de cette réaction, le nombre de moles d'eau à la sortie de la réaction Water-Gas-Shift sera égal au nombre de moles d'eau à la sortie du réformage primaire moins  $n_{CO,WGS}$  (le nombre de moles utilisés dans la réaction Water-Gas-Shift) :

$$n_{H_2O,dégagé} = n_{H_2O,RP} - n_{CO,WGS}.$$

On peut aussi déduire que le nombre de moles de  $CO_2$  dégagé à la fin de la réaction Water-Gas-Shift,  $n_{CO_2-tot}$ , vaut la somme du nombre de moles de  $CO_2$  produits par le réformage primaire et par la réaction Water-Gas-Shift :

$$n_{CO_2-dégagé} = n_{CO_2,RP} + n_{CO_2,WGS}.$$

Etant donné que l'on a le nombre de moles de  $H_2$  nécessaire à la production de  $m_{NH_3}$  g/d, qui est de  $n_{H_2,f}$ , et que l'on connaît le nombre de moles de  $H_2$  produit à travers les diverses réactions, nous savons les égaliser de la manière suivante (les indices  $RP$ ,  $RS$  et  $WGS$  signifiant à la sortie du réformage primaire, secondaire et de la réaction Water-Gas-Shift) :

$$n_{H_2,f} = n_{H_2,RP} + n_{H_2,RS} + n_{H_2,WGS}$$

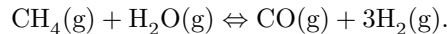
## 1.6 Equilibre du reformage primaire

### 1.6.1 Calcul de la constante d'équilibre

Pour calculer la constante d'équilibre nous allons utiliser  $K = \exp \frac{-\Delta G}{RT}$  avec  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

#### Première réaction

Calculons la constante d'équilibre  $K_1$  de la réaction suivante :



Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [9],

$$\begin{cases} C_{pCO}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\ C_{pH_2}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{pCH_4}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{pH_2O}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

on peut écrire

$$\Delta C_p(T) = 3C_{pH_2}(T) + C_{pCO}(T) - C_{pCH_4}(T) - C_{pH_2O}(T).$$

On peut donc directement calculer  $\Delta H_1(T)$  :

$$\Delta H_1(T) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p(T) dT = 188369.87 + 71.16T - 0.04163T^2 + (8.09 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ J/mol}$$

Connaissant l'entropie en conditions standards [1], on peut également directement calculer  $\Delta S_1$



$$\begin{aligned}\Delta S_1(T) &= \Delta S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ &= -167.05 + 71.16 \ln T - 0.08326T + (1.2135 \cdot 10^{-5})T^2 \text{ J/mol/K}\end{aligned}$$

On peut alors calculer  $\Delta G_1$

$$\Delta G_1(T) = 188369.9 - (71.16 \ln T)T + 238.21T + 0.04163T^2 - (4.045 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ J/mol} \quad (1.1)$$

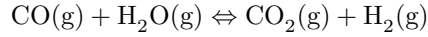
et donc enfin obtenir  $K_1$

$$K_1 = \exp \frac{-\Delta G_1}{RT}$$

où  $\Delta G_1$  est donnée par l'équation 1.1.

## Deuxième réaction

Calculons maintenant la constante d'équilibre  $K_2$  de la deuxième réaction :



Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [9],

$$C_{p_{\text{CO}_2}}(T) = 32.22 + (22.18 \cdot 10^{-3})T - (3.35 \cdot 10^{-6})T^2$$

on peut écrire

$$\Delta C_p(T) = C_{p_{\text{H}_2}}(T) + C_{p_{\text{CO}_2}}(T) - C_{p_{\text{CO}}}(T) - C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T).$$

On peut donc directement calculer  $\Delta H_2(T)$

$$\begin{aligned}\Delta H_2(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p(T) dT \\ &= -42533.33 + 3.77T + (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 - (4.2 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ J/mol}.\end{aligned}$$

Connaissant l'entropie en conditions standards [1], on peut également directement calculer  $\Delta S_2(T)$

$$\begin{aligned}\Delta S_2(T) &= \Delta S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \\ &= -65.9 + 3.77 \ln(T) + (5.86 \cdot 10^{-3})T - (6.3 \cdot 10^{-7})T^2 \text{ J/molK}\end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer  $\Delta G_2$

$$\Delta G_2 = -42533.33 - (3.77 \ln(T))T + 69.67T - (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 + (2.1 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ J/mol} \quad (1.2)$$

pour enfin obtenir  $K_2$

$$K_2 = \exp \frac{-\Delta G_2}{RT}$$

où  $\Delta G_2$  est donné par l'équation 1.2.

**Remarque** Pour plus de précisions et afin d'automatiser le calcul de ces constantes d'équilibres, nous avons créé deux fonctions Matlab, `ComputeK1(T)` et `ComputeK2(T)` qui suivent exactement cette démarche.

	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO(g)	+	3 H <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 1.1 – 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 1.2 – Tableau d’avancement de la première réaction.

### 1.6.2 Etat d’avancement

Analysons maintenant plus en détails les deux réactions qui ont lieu dans le réformage primaire. Ces deux réactions se passent à l’équilibre dans le même réacteur. De plus, dans la gamme de températures qui nous intéressent, on considère tous les composantes à l’état gazeux. Nous ferons l’hypothèse que ces gaz se comportent comme des gaz parfaits. Voici donc les tableaux d’avancement en conséquence, dans les table 1.1 et 1.2.

Ici,  $x$  et  $y$  sont respectivement les avancements des première et deuxième réactions. Nous travaillons en moles par jour. On remarque bien que les quantités à l’équilibre correspondent dans les deux tableaux. Avant de s’attaquer à l’écriture des quotients réactionnels à l’équilibre, notons que le nombre total de moles de gaz se trouve en prenant une seule fois le nombre de moles de chaque composant.

On a donc :  $n_{gaz,tot} = n_{01} + n_{02} + 2x$

Nous pouvons écrire nos deux équilibres :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^3 p_{tot}^2}{(n_{02}-x)(n_{02}-x-y)n_{gaz,tot}^2 p_0^2} \\ K_2 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(n_{02}-x-y)} \end{cases}$$

Pour ces équations,  $p_{tot}$  est la pression à la sortie du réacteur, c’est-à-dire 28 bar et  $p_0$  est la pression standard, c’est à dire 1 bar.  $K_1$  et  $K_2$  ont été calculés plus tôt en fonction de la température. De plus, grâce au bilan de matière fait précédemment, nous obtenons les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} n_{01} - x = \frac{0.42}{26.52} \cdot m_{NH_3} \\ 4x + 3 \frac{1.26}{26.52} \cdot m_{NH_3} = \frac{3a}{34} m_{NH_3} \end{cases}$$

Ainsi, nous avons un système de quatre équations à quatre inconnues qui nous permettra d’exprimer toutes les entrées/sorties en fonction de la température et du débit de NH<sub>3</sub>.

## 1.7 Bilan d’énergie

Afin d’évaluer la quantité totale d’énergie dont nous avons besoin pour mener à bien la synthèse d’ammoniac, nous allons regarder les quantités requises à chaque étape du processus pour ensuite déterminer la totalité des besoins énergétiques du système.

Comme chaque réaction se passe à des températures différentes de la température ambiante, nous calculerons le  $\Delta H_{reaction}$  à température ambiante selon l’équation suivante

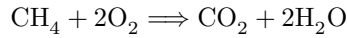
$$\Delta H_{reaction} = \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs}$$

Ensuite, à l’aide des  $C_p$  variables en fonction de la température, nous serons alors en mesure de déterminer le  $\Delta H_{reaction}$  à la température voulue selon l’équation

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_2}^{T_1} C_{p_{\text{réactifs}}} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{\text{produits}}} dT$$

où  $T_1$  est ici la température ambiante, soit 298.15 K.

**Réaction de combustion du four** La combustion du méthane se passe dans le four, et fournit la totalité de l'énergie requise par l'ensemble du processus, avec un rendement de 75 pourcents. La réaction se produit selon l'équation chimique suivante :



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reaction}} &= \Sigma \Delta H_{f,\text{produits}} - \Sigma \Delta H_{f,\text{réactifs}} \\ &= (-393.51) + 2 \cdot (-241.82) - (-74.81) + 2 \cdot 0 \\ &= (-877.15) - (-74.81) \\ &= -802.34 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La réaction se passe généralement à une température avoisinant les 1300 K. Voici les  $C_p$  variables en fonction de la température des différents composants[9] (exprimés en J/molK) :

$$\begin{cases} C_{p_{\text{CH}_4}}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{O}_2}}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{CO}_2}}(T) &= 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T) &= 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T \end{cases}$$

Calculons maintenant le  $\Delta H$  pour une température  $T_2$  de 1300 K :

$$\begin{aligned} \Delta H(1300 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1300}^{298.15} C_{p_{\text{réactifs}}} dT + \int_{298.15}^{1300} C_{p_{\text{produits}}} dT \\ &= -805.99 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

On peut donc voir que cette réaction est largement exothermique, c'est elle qui fournira l'énergie nécessaire aux réactions du réformage primaire. En notant  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  les énergies nécessaires aux deux réactions se produisant dans le reformage primaire, nous pouvons simplement calculer le nombre de mole de  $\text{CH}_4$  à l'entrée du four avec l'équation suivante

$$n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 = -0.75 \cdot \Delta H_{\text{four}} \cdot n_{\text{CH}_4}$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres de moles des réactifs réagissant dans les deux réactions du reformage primaire (respectivement). Autrement dit, on a

$$n_1 = n_{\text{CH}_4\text{in}} - n_{\text{CH}_4\text{out}}$$

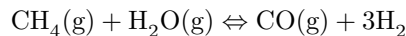
et

$$n_2 = n_{\text{CO}_2\text{out}}.$$

On peut vérifier cela sur le flow-sheet en annexe 1.1. C'est cette formule qui permet à l'outil de gestion de calculer les quantités de réactifs du four.

**Reformage primaire** Dans notre travail, la température  $T$  du réformage primaire est un paramètre. Nous obtiendrons donc une enthalpie dépendant de la température. Le réformage primaire est composé de deux équations.

La première réaction est donnée par

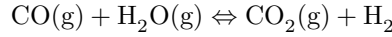


Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [9] :

$$\begin{cases} C_{pCO}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\ C_{pH_2}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{pCH_4}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{pH_2O}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{pCO(g)} dT + 3 \int_{298.15}^T C_{pH_2(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pCH_4(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pH_2O(g)} dT \\ &= 188369.87 + 71.16T - 0.04163T^2 + (8.09 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

La deuxième réaction est donnée par

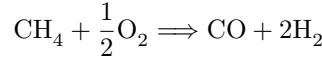


Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [9] :

$$C_{pCO_2}(T) = 32.22 + (22.18 \cdot 10^{-3})T + (3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{pCO_2(g)} dT + \int_{298.15}^T C_{pH_2(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pCO(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pH_2O(g)} dT \\ &= -42533.33 + 3.77T + (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 - (4.2 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

### Reformage secondaire



$$\begin{aligned} \Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= (-110.53) + 2 \cdot 0 - ((-74.81) + \frac{1}{2} \cdot 0) \\ &= (-110.53) - (-74.81) \\ &= -35.72 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Le reformage secondaire s'opere generalement a une temperature de 1173 K. Voici les  $C_p$  variables en fonction de la température des différents composants [9] (exprimées en J/molK) :

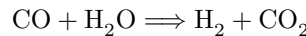
$$\begin{cases} C_{pCH_4}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pO_2}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pCO}(T) &= 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pH_2}(T) &= 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

Calculons maintenant le  $\Delta H$  a 1173.15 K :

$$\begin{aligned} \Delta H(1173.15 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1173.15}^{298.15} C_{preactifs} dT + \int_{298.15}^{1173.15} C_{pproduits} dT \\ &= -20.29 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

### Water-Gas-Shift



$$\begin{aligned} \Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= 0 + (-393.51) - (-110.53 + (-241.82)) \\ &= -393.51 - (-352.35) \\ &= -41.16 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Le Water Gas Shift s'opere generalement entre 200 et 400 °C. Nous considererons alors une temperature de reaction de 300 °C, soit 573.15 K.

Voici les  $C_p$  variables en fonction de la temperature des differents composants [9] (exprimees en J/molK) :

$$\begin{cases} C_{pCO_2}(T) &= 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pH_2O}(T) &= 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T \\ C_{pCO}(T) &= 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T \\ C_{pH_2}(T) &= 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

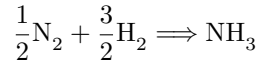
Calculons maintenant le  $\Delta H$  à 573.15 K :

$$\begin{aligned} \Delta H(573.15 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{produits}} dT \\ &= -55.63 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Il s'agit donc d'une reaction exothermique.

**Séparation de  $CO_2$  et de  $H_2O$**  Pour cette étape, nous ferons l'hypothèse que les étapes requises pour enlever le  $CO_2$  et le  $H_2O$  des composants présents dans le circuit ne nécessitent pas d'énergie, ou du moins sont énergétiquement indépendantes des autres besoins en énergie du reste du système.

**Synthèse du  $NH_3$**



$$\begin{aligned} \Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= -46 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La réaction se passe à 750 K.

Voici les  $C_p$  variables en fonction de la temperature des differents composants [9] :

$$\begin{cases} C_{pN_2}(T) &= 27.62 + 4.19 \cdot 10^{-3}T \\ C_{pH_2}(T) &= 29.3 - 0.84 \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pNH_3}(T) &= 31.81 + 15.48 \cdot 10^{-3}T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

Calculons maintenant le  $\Delta H$  à 750 K :

$$\begin{aligned} \Delta H(750 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{750} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{750} C_{p_{produits}} dT \\ &= -27.98 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Il s'agit donc d'une reaction exothermique.

**Conclusion** En fixant la temperature du reformage primaire à 1000 K, nous pouvons determiner les enthalpies des deux reactions qui s'y passent :

- $\Delta H1 = 225.99 \text{ kJ}$  par mole de  $CH_4$  qui reagit, par seconde;
- $\Delta H2 = -36.25 \text{ kJ}$  par mole de  $CO$  qui reagit, par seconde.

La quantite de chaleur dont nous avons besoin lors du reformage primaire peut alors etre determinee selon l'equation suivante :

$$Q = \Delta H1 \cdot n_{CH_4} + \Delta H2 \cdot n_{CO} = 225.99 \cdot n_{CH_4} - 36.250 \cdot n_{CO}$$

(où  $Q$  est en kJ/s)

Le four ne transmettant que 75% de sa chaleur au reformage primaire, il nous faut alors multiplier la chaleur obtenue par un facteur 4/3 afin de connaître la quantite de chaleur réelle que devrait émettre la reaction de combustion du  $CH_4$  dans le four.

## 1.8 Calcul du nombre de tubes

Nous allons maintenant calculer le nombre de tubes dont nous aurons besoin pour notre réacteur multi-tubulaire. Ces tubes, d'un rayon  $r = 5$  cm, doivent permettre le passage des réactifs à l'entrée du reformage primaire avec une vitesse superficielle  $c = 2$  m/s. Nous expliquerons la modélisation dans un premier temps, et prendrons un exemple ensuite.

Nous pouvons déterminer le débit volumique, noté  $\dot{V}$ , grâce à l'expression de la loi des gaz parfaits  $p\dot{V} = \dot{n}RT$  où  $\dot{n}$  est le débit molaire,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température imposée dans le reformage primaire et  $p$  est la pression dans le réformage primaire, c'est à dire 31 bars :

$$\dot{V} = \frac{\dot{n}RT}{p} = \frac{\dot{n} \cdot 8.314 \cdot T}{31 \cdot 10^5} = (2.68 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T$$

Ensuite, à l'aide des notions de système ouvert et de l'hypothèse  $\dot{m}_{\text{entrée}} = \dot{m}_{\text{sortie}}$ , nous obtenons que  $\dot{V} = c \cdot A$  avec  $\dot{V}$  où  $A$  est la somme des sections de tous les tubes. En remplaçant par les valeurs que nous possédons, nous obtenons :

$$A = \frac{\dot{V}}{c} = \frac{(2.68 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T}{2} = (1.34 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T \text{ m}^2$$

Or, on sait que la surface d'un tube vaut  $\pi r^2 = 7.85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Le nombre de tubes est, dès lors, le rapport de la section totale  $A$  trouvée plus haut sur la section d'un tube. Ce qui nous donne finalement :

$$\text{Nombre de tubes} = \frac{(1.34 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T}{7.854 \cdot 10^{-3}} = (1.707 \cdot 10^{-4}) \cdot \dot{n}T$$

Pour terminer cette partie, nous allons calculer le nombre de tubes nécessaires pour la production de 1500 t/d de  $\text{NH}_3$  à une température  $T = 1080$  K. L'outil de gestion nous donne alors  $\dot{n}_{\text{réactifs}} = \dot{n}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 872.22 \text{ mol/s}$ .

On trouve alors immédiatement :

$$\text{Nombre de tubes} = 160.83$$

que l'on arrondit bien sur à l'unité supérieure pour obtenir 161.

## 1.9 Outil de gestion

Notre outil de gestion se base sur les équations écrites lors du bilan de matière et lors du calcul de l'état d'avancement des réactions dans le reformage primaire. Il résout donc un système à 4 équations et à 4 inconnues et ne sélectionne que les solutions positives et réelles. Il présente les résultats sous forme d'un tableau reprenant les flux de chaque composants à chaque étape du procédé. Les résultats sont présentés en tonnes par jour et en moles par seconde. Nous avons également intégré le calcul du nombre de tubes nécessaires au passage du mélange  $\text{CH}_4(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

Notre outil de gestion utilise deux autres fonctions `ComputeK1` et `ComputeK2` qui permettent respectivement de calculer la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie de la première et de la deuxième réaction du reformage primaire pour une température  $T$ . Une interface graphique est mise à votre disposition pour une utilisation plus aisée de notre outil de gestion. Pour l'utiliser, il faut lancer le fichier **OutilDeGestionGraphicalUserInterface.m** (attention de ne pas le confondre avec *OutilDeGestionGraphicalUserInterface.fig*, avec lequel les calculs **ne fonctionneront pas** si on l'ouvre directement). Taper ensuite simplement "OutilDeGestionGraphicalUserInterface" dans la console : MATLAB ouvrira automatiquement le bon fichier. Il vous faudra ensuite entrer le débit de  $\text{NH}_3$  requis et la température du réacteur du réformage primaire.

## 1.10 Etude paramétrique

Pour l'étude paramétrique, nous avons fait des graphes en fonction de la température de chaque débit intermédiaire, tout ces graphes (exceptés les graphes constants, qui n'ont pas beaucoup d'intérêt) sont présents

dans l'annexe 1.11.3. Comme la température standard du reformage primaire est de 1080 K, nous avons décidé de faire des graphes pour une température comprise entre 800 et 1200 K. De même, comme la production d'ammoniac est comprise entre 1000 et 2000 t/d, nous avons décidé de faire ces graphes pour une production intermédiaire de 1500 t/d.

**Domaine de faisabilité** A partir de ces graphes nous pouvons établir un domaine de faisabilité de la réaction. En observant le graphe du débit molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  (voir figure 1.3, à droite) entrant (et sortant) de la phase de séparation, on observe que ce débit molaire devient négatif pour une température approximative de 1035 K. Cette situation n'est bien sur pas possible et elle constitue donc une limite de notre procédé.

## 1.11 Annexes

### 1.11.1 Premier jet du flow-sheet simplifié

La première ébauche de notre flow-sheet se trouve à la figure 1.1.

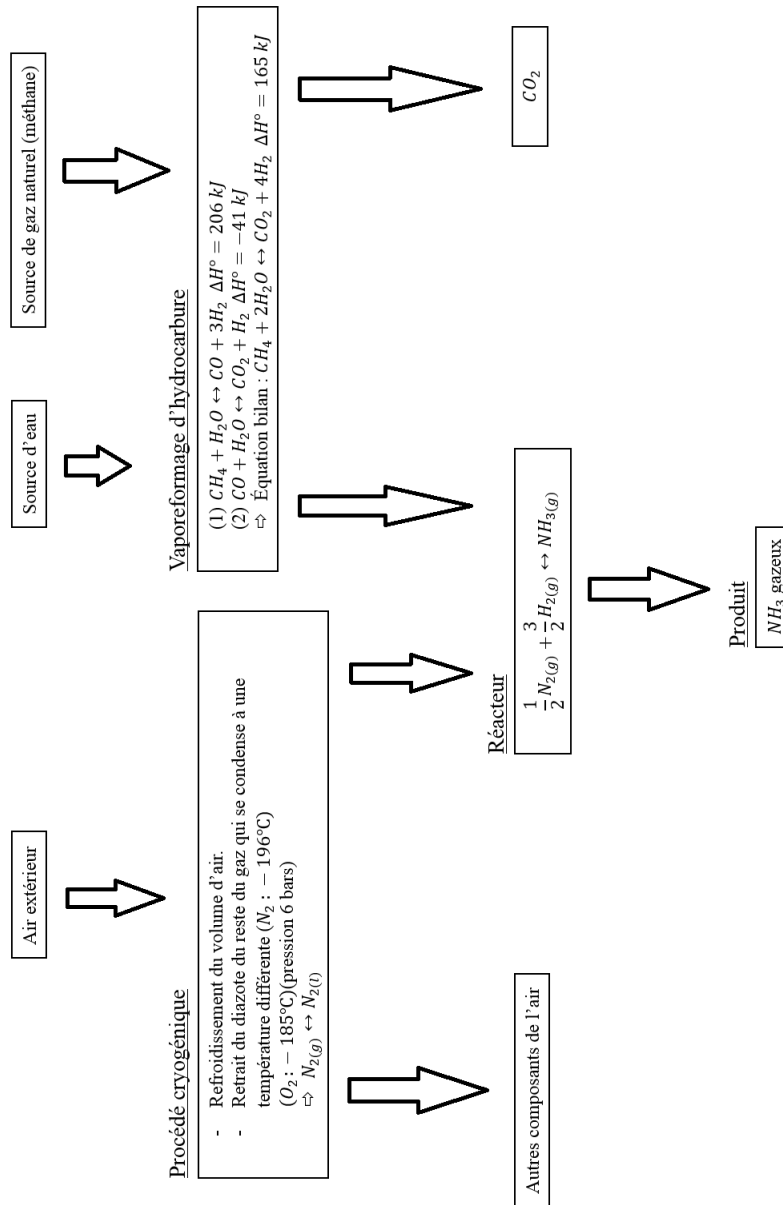


FIGURE 1.1 – Première ébauche de notre flow-sheet.



### 1.11.2 Deuxième version du flow-sheet

La deuxième version de notre flow-sheet se trouve à la figure 1.2.

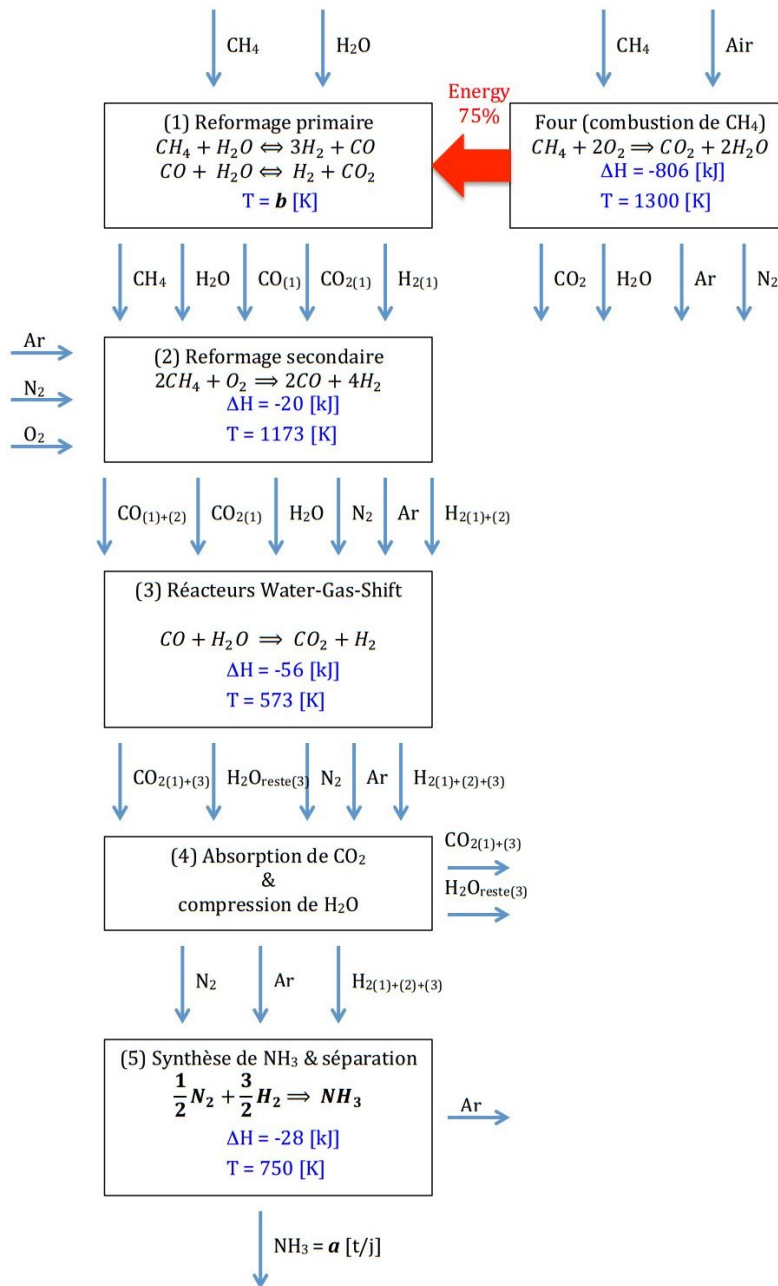
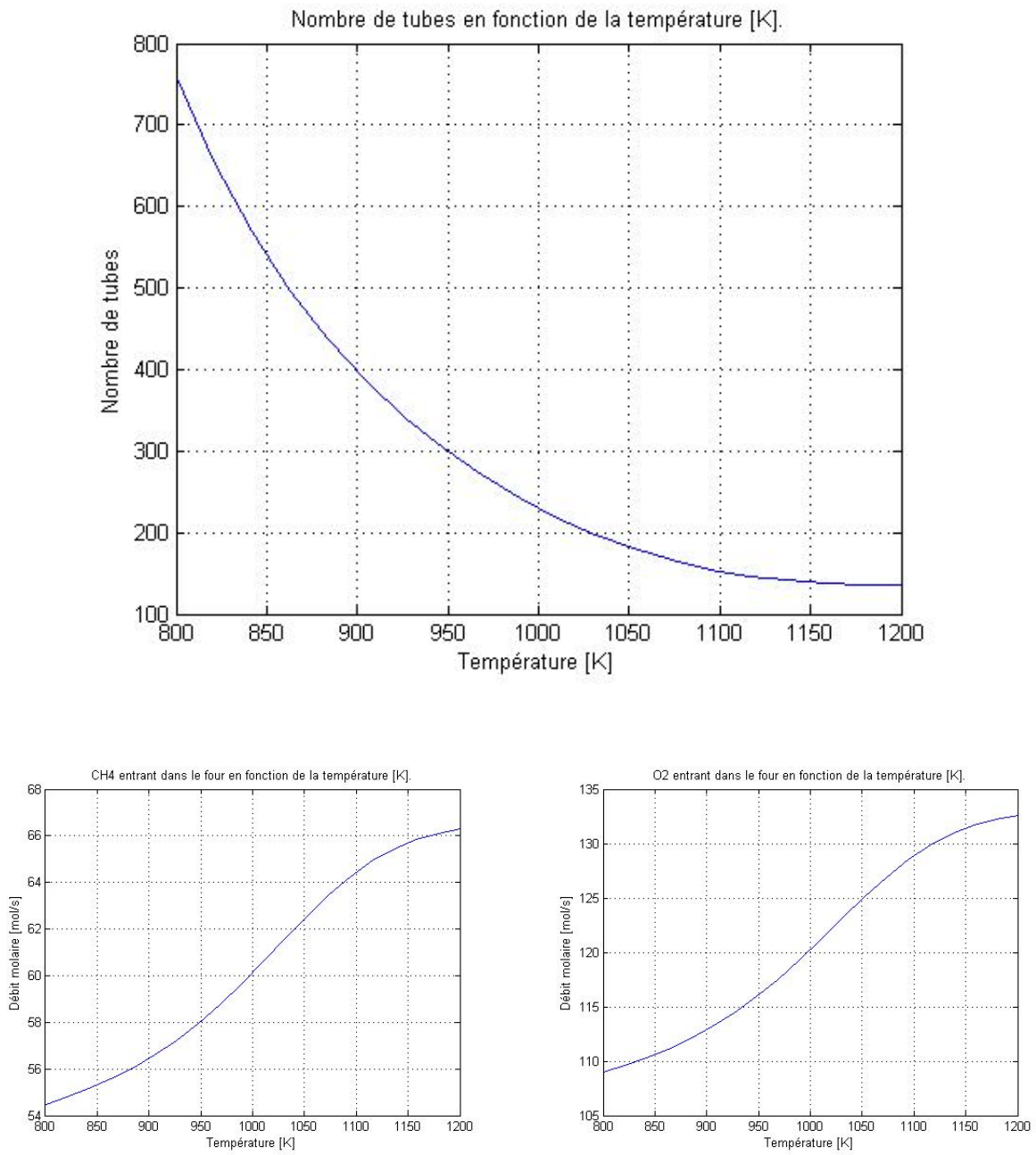
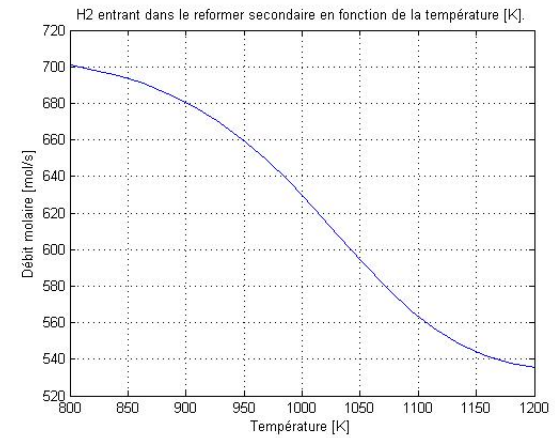
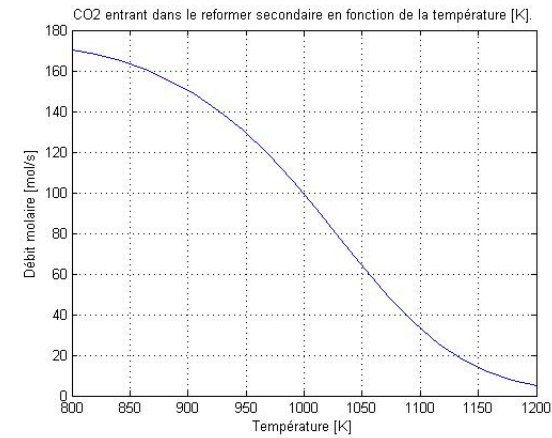
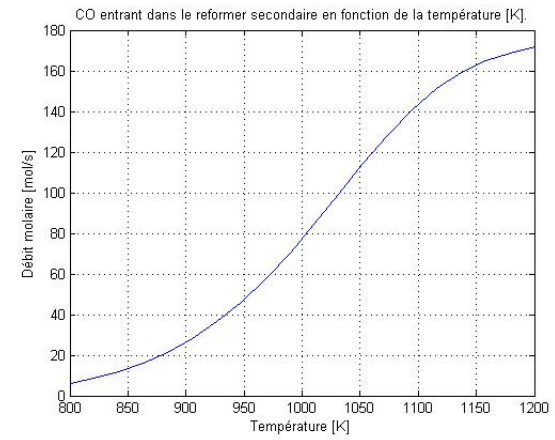
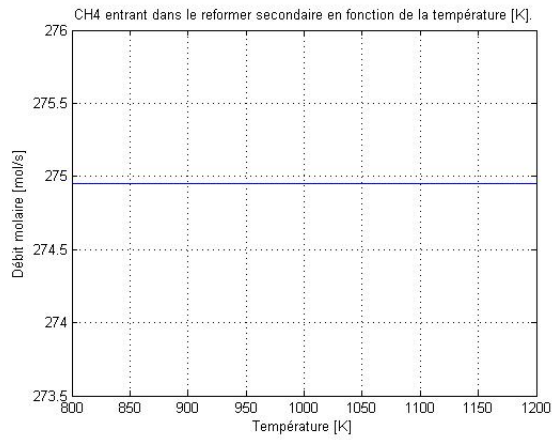
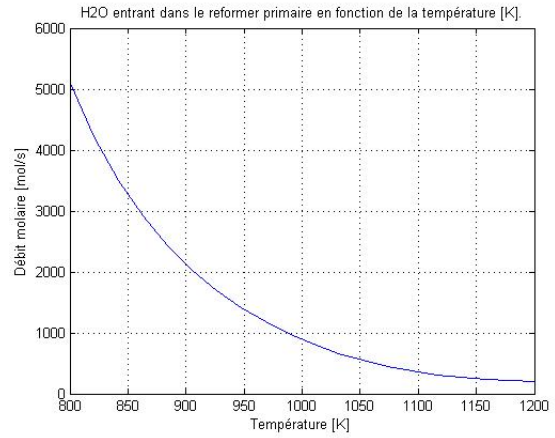
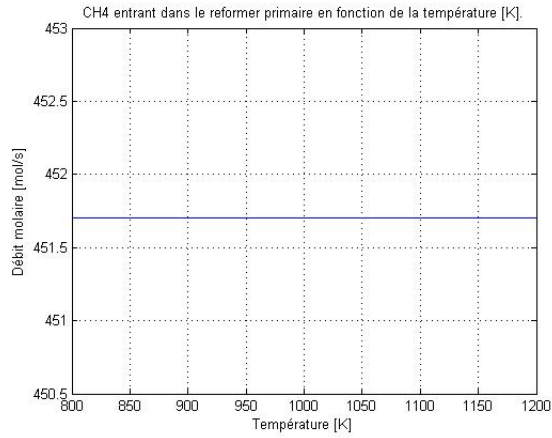
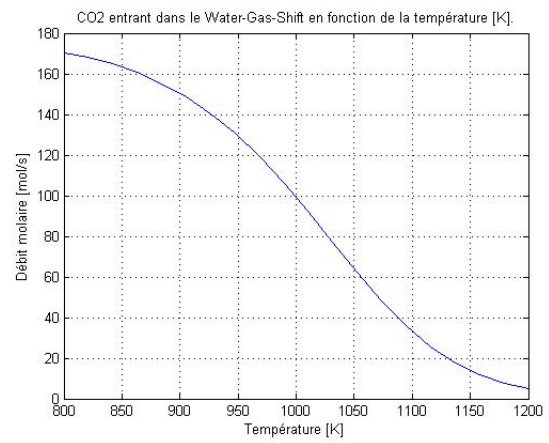
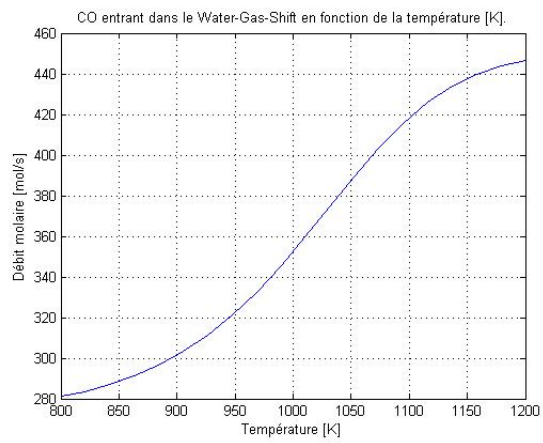
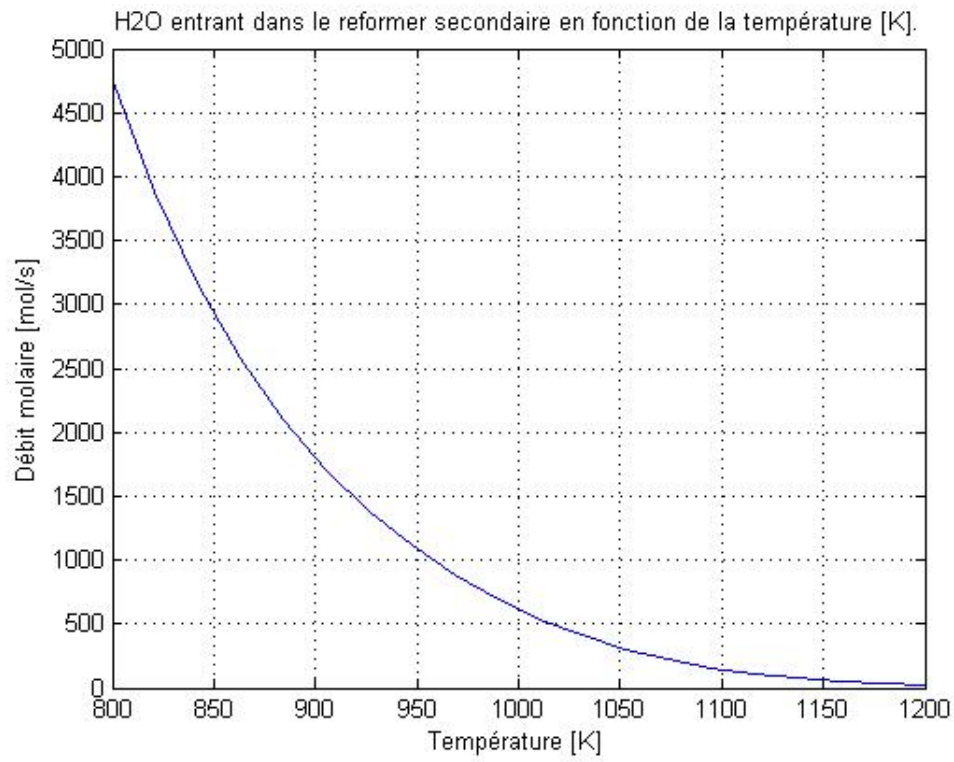


FIGURE 1.2 – Deuxième ébauche de notre flow-sheet.

### 1.11.3 Graphes des débits intermédiaires en fonction de la température







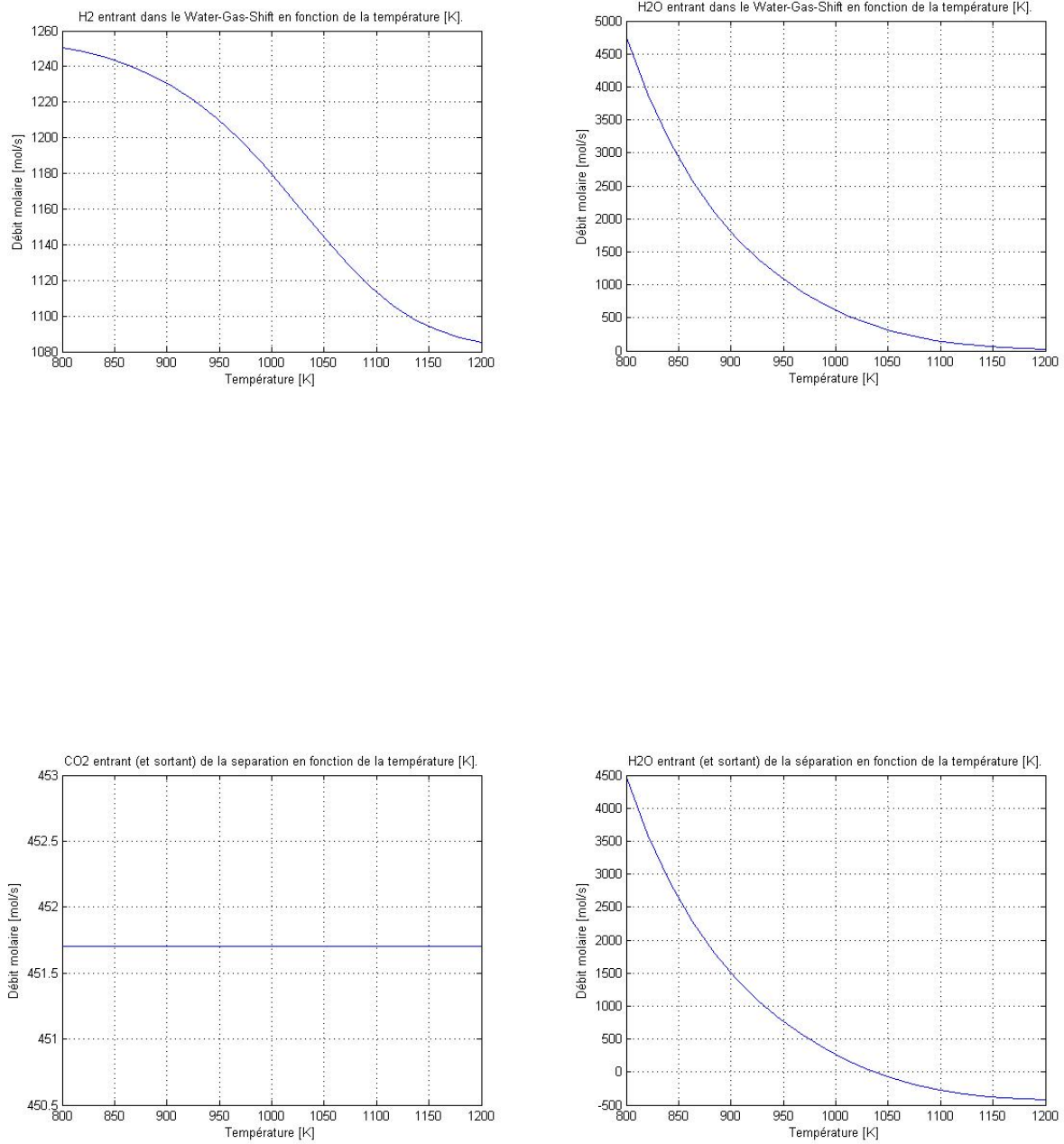


FIGURE 1.3 – Sur la figure de droite, on peut remarquer que le débit d’eau devient négatif pour une température d’approximativement 1035 K.

## Chapitre 2

# Tache 2 : Etude des contraintes thermodynamiques

### 2.1 Introduction

Contrairement à ce que nous avons fait précédemment nous allons nous intéresser plus en détails à la dernière étape : la synthèse d'ammoniac proprement dite. Dans un premier temps, nous étudierons les contraintes thermodynamiques de la réaction afin d'établir les conditions de cette réaction. Dans un deuxième temps, nous simulerons le procédé à l'aide du logiciel ASPEN+.

### 2.2 Etude thermodynamique

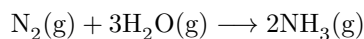
#### 2.2.1 Etude qualitative des paramètres thermodynamiques

##### Pression

Selon Le Chatelier : "Si une modification est imposée à un système chimique à l'état d'équilibre, il s'ensuit la réaction chimique qui s'oppose en partie à la modification imposée; le système évolue vers un nouvel état d'équilibre" [12].

A température et volume constants, la pression d'un gaz dépend directement du nombre de moles de gaz contenu dans une enceinte. On en déduit donc qu'une augmentation de la pression favorise une diminution du nombre de moles.

Or notre procédé est régi par la réaction suivante :



On observe que le nombre de moles de gaz produites est inférieur au nombre initial. Si nous voulons augmenter la quantité d'ammoniac produit, il faut une haute pression.

Par ailleurs, une augmentation de la pression rapproche les molécules, ce qui par conséquent augmente la possibilité que les molécules se heurtent aux catalyseurs, favorisant ainsi la réaction.

Cependant, les infrastructures à mettre en place pour supporter des pressions importantes reviennent chères ainsi que le procédé pour maintenir une haute pression.

En pratique, on procède à un compromis entre la quantité produite et le coût des opérations. La pression est de l'ordre de 200 bar [5].

##### Température

Notre réaction est exothermique, on observe que son  $\Delta H$  est négatif. Selon Le Chatelier, une diminution de température favorisera la réaction exothermique pour tenter de s'opposer à la diminution d'énergie [12]. Si nous voulons augmenter la quantité d'ammoniac produit, il faut une basse température. Nous pouvons

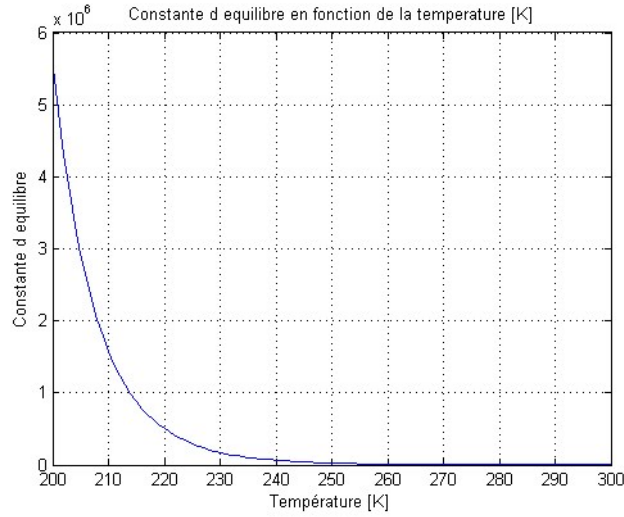


FIGURE 2.1 – Résultat du calcul de la constante d'équilibre.

observer sur le graphique 2.1, que la constante d'équilibre est élevée à basse température et faible à haute température.

Cependant, à basse température la réaction est ralentie.

En pratique, on préfère produire une grande quantité d'ammoniac en un temps très court. La température avoisine les 400 – 500 °C [5].

### 2.2.2 Etude quantitative des paramètres thermodynamiques

Nous avons d'abord fait l'hypothèse que la synthèse était complète. Nous pouvons maintenant l'analyser plus en détails en la considérant à l'équilibre thermodynamique. Nous ferons ici l'hypothèse du gaz parfait, une étude plus rigoureuse à l'aide du logiciel ASPEN+ sera faite par la suite. Notons à l'avance que nous travaillerons à pression constante étant donné que nous sommes dans un système ouvert. On se rend vite compte qu'une conversion complète n'est pas réalisable. Nous avons alors incorporé une boucle de recyclage des réactifs résiduels afin de les renvoyer à l'entrée du réacteur. Cette boucle comprend une purge afin d'éviter l'accumulation d'argon présent dans l'air.

Le tableau 2.1 fait le bilan à l'équilibre thermodynamique.

Avancement	$\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)}$		
$n_i$	$n_1$	$n_2$	0
$n_{eq}(x)$	$n_1 - \frac{x}{2}$	$n_2 - \frac{3x}{2}$	$x$
$a(x)$	$\frac{2n_1 - x}{2n_{g,tot}} \frac{p_{tot}}{p_0}$	$\frac{2n_2 - 3x}{2n_{g,tot}} \frac{p_{tot}}{p_0}$	$\frac{x}{n_{g,tot}} \frac{p_{tot}}{p_0}$

TABLE 2.1 – Tableau d'avancement de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

Dans celui-ci,  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont respectivement les débits molaires d'azote, d'hydrogène et d'argon. La variable  $x$  est l'avancement de la réaction. De plus, la somme des débits molaires de gaz à l'équilibre est :  $n_{g,tot} = n_1 + n_2 + n_3 - x$ .

On retire de cela et du tableau 2.1, une expression de la constante d'équilibre :

$$K(T) = \frac{4x \cdot p_0 \cdot n_{g,tot}}{(2n_1 - x)^{1/2} (2n_2 - 3x)^{3/2} \cdot p_{tot}}.$$

Cette constante d'équilibre peut également être calculée en procédant de la même manière que pour le réformage primaire.

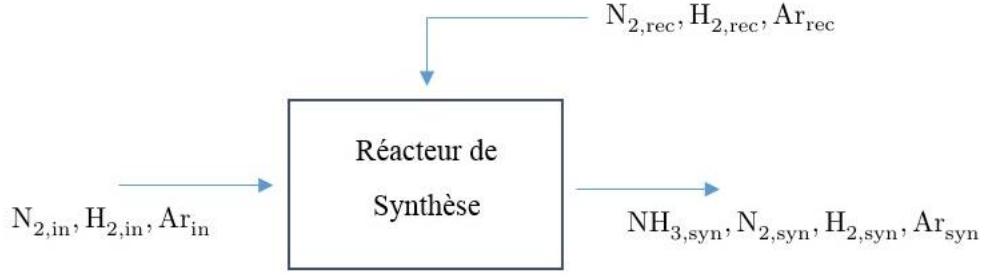


FIGURE 2.2 – Modélisation du recyclage des réactifs dans le réacteur de synthèse

Pour aider à visualiser l'analyse quantitative de la réaction, nous vous renvoyons à la figure 2.2. En développant le problème dans le cas d'un recyclage avec purge, on a :

$$\begin{cases} n_1 = N_{2,\text{in}} + N_{2,\text{rec}} \\ n_2 = H_{2,\text{in}} + H_{2,\text{rec}} \\ n_3 = \text{Ar}_{\text{in}} + \text{Ar}_{\text{rec}} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} N_{2,\text{syn}} = n_1 - \frac{x}{2} \\ H_{2,\text{syn}} = n_2 - \frac{3x}{2} \\ \text{NH}_{3,\text{syn}} = x \\ \text{Ar}_{\text{syn}} = \text{Ar}_{\text{in}} + \text{Ar}_{\text{rec}} \end{cases} \quad (2.1)$$

Les équations de gauche sont dues au recyclage et celles de droite à la conservation de la matière. Ensuite, nous avons les trois relations de la purge où nous posons un coefficient  $k$  de proportion entre ce qui est recyclé et ce qui sort du réacteur de synthèse. On fait l'hypothèse que la purge enlève une proportion égale de moles pour chaque composé.

$$\begin{cases} k \cdot N_{2,\text{syn}} = N_{2,\text{rec}} \\ k \cdot H_{2,\text{syn}} = H_{2,\text{rec}} \\ k \cdot \text{Ar}_{\text{syn}} = \text{Ar}_{\text{rec}} \end{cases} \quad k \in [0(\text{ouvert}), 1(\text{fermé})[$$

Enfin, il nous reste à imposer que en régime l'argon rentrant doit être égal à l'argon purgé. C'est indispensable pour éviter une accumulation du composé dans le réacteur, et une baisse du rendement. Il faut donc :  $(1 - k)\text{Ar}_{\text{syn}} = \text{Ar}_{\text{in}}$ .

A partir de ces différentes équations, nous pouvons exprimer l'ammoniac sortant en fonction des composants à l'entrée, du coefficient, de la pression totale et de la température. Les détails du calcul sont laissés à l'attention du lecteur. Nous arrivons finalement à l'équation (2.2), qui peut être résolue numériquement à l'aide de l'outil MATLAB.

$$K(T) = \frac{4x \cdot p_0 \cdot (N_{2,\text{in}} + H_{2,\text{in}} + \text{Ar}_{\text{in}} - \text{NH}_{3,\text{syn}}(k + 1))(1 - k)}{(2N_{2,\text{in}} - \text{NH}_{3,\text{syn}})^{1/2} (2H_{2,\text{in}} - 3\text{NH}_{3,\text{syn}})^{3/2} \cdot p_{\text{tot}}} \quad (2.2)$$

Pour pouvoir compléter notre outil de gestion, nous exprimons les entrées en fonction du débit d'ammoniac voulue, de  $k$ , de la pression et de la température. Pour cela nous nous plaçons dans le cas idéal stœchiométrique, où aucuns des composants n'est en excès. De plus, nous prenons en compte la concentration d'argon naturellemnt dans l'air.

$$\begin{cases} N_{2,\text{in}} = 78 \text{ Ar}_{\text{in}} \\ N_{2,\text{in}} = \frac{1}{3} H_{2,\text{in}} \end{cases}$$

A l'aide de notre programme MATLAB résolvant l'équation finale (2.2) nous avons tracer des graphiques mettant en valeur nos résultats.



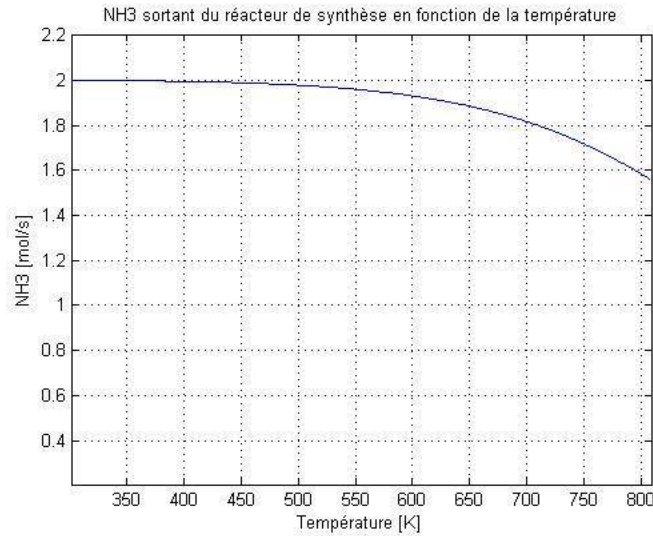


FIGURE 2.3 – Modélisation de la production de  $\text{NH}_3$  du procédé HABER BOSH

Le graphe 2.3 a été réalisé à une pression constante de 270 bar, pour 1 mol/s de  $\text{N}_2$ , une purge de 10% et pour des températures de 300 – 800 K. On observe conformément à nos attentes que le débit de  $\text{NH}_3$  diminue lorsque la température augmente. Le rendement est proche de 100% à température ambiante, cela s'explique également par le recyclage des réactifs. A 800 K le rendement chute à 80%.

Le graphe 2.4 a été réalisé à une température constante de 750 K, pour 1 mol/s de  $\text{N}_2$ , une purge de 10% et pour des pressions de 150 – 600 bar. On observe conformément à nos attentes que le débit de  $\text{NH}_3$  augmente lorsque la pression augmente aussi. A 200 bbar le rendement est de l'ordre de 80%, tandis que lorsque la pression est supérieure à 450 bbar le rendement dépasse les 90%.

Le graphe 2.5 a été réalisé à une température constante de 750 K, une pression constante de 270 bar, pour 1 mol/s de  $\text{N}_2$  et pour des purges de 10% à 100%. On observe conformément à nos attentes que le débit de  $\text{NH}_3$  diminue lorsque la purge augmente. Lorsque la purge est totale le rendement est de 40% tandis qu'avec une purge de 10% nous atteignons 85%.

## 2.3 Utilisation du logiciel ASPEN+

Nous avons ensuite utilisée le logiciel ASPEN+ afin de simuler la synthèse de l'ammoniac. Pour cela nous avons construit le flow-sheet présenté à la figure 2.6.

Pour la simulation, nous avons utilisé la méthode thermodynamique SRK qui est particulièrement approprié pour les réactions entre gaz avec une pression et une température élevée. Nous avons choisi d'utiliser une purge de 4%. La simulation nous fournit les résultats présente à la figure 2.7.

Ces résultats sont assez proches de ceux fournis par l'outil de gestion. En effet, en prenant les valeurs d'entrées nécessaires à la production à 1000 K de 1500 t/d, soit 1019.40 mol/s, de  $\text{NH}_3$  avec notre outil de gestion, notre simulation ASPEN+ nous fournit un débit de 955.949 mol/s (ligne AMMON-01, colonne NH3-OUT), soit un rendement de 93.77%. Le débit de sortie de  $\text{NH}_3$  est inférieur à celui obtenu avec notre outil de gestion étant donné que ce dernier considère la réaction principale comme complète, tandis qu'ASPEN+ rajoute la purge, nécessaire pour éviter l'accumulation d'Ar mais ayant comme conséquence le défaussage d'une certaine quantité de  $\text{N}_2$  et de  $\text{H}_2$ , et calcule également automatiquement un rendement standard pour les réacteurs, séparateurs et tout composant de notre système (nous pouvons d'ailleurs remarquer que la colonne NH3-OUT, indiquant le débit de sortie supposé ne contenir que du  $\text{NH}_3$ , contient quand même du  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et Ar, tout simplement parce qu'Aspen représente la réalité des choses et un séparateur n'est jamais parfait).

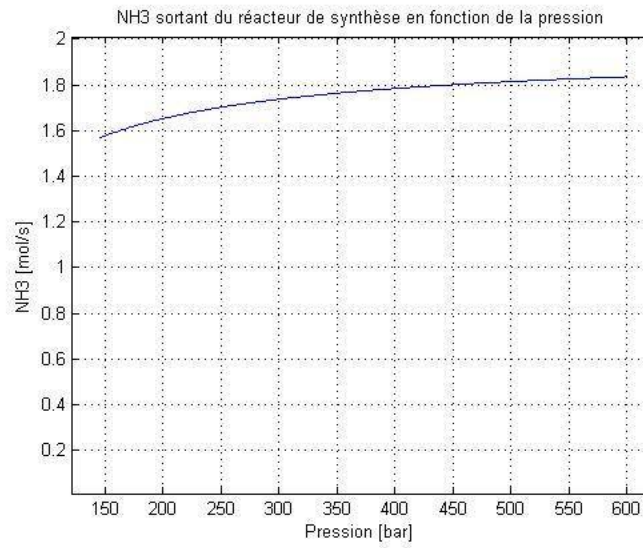


FIGURE 2.4 – Modélisation de la production de NH<sub>3</sub> du procédé HABER BOSCH

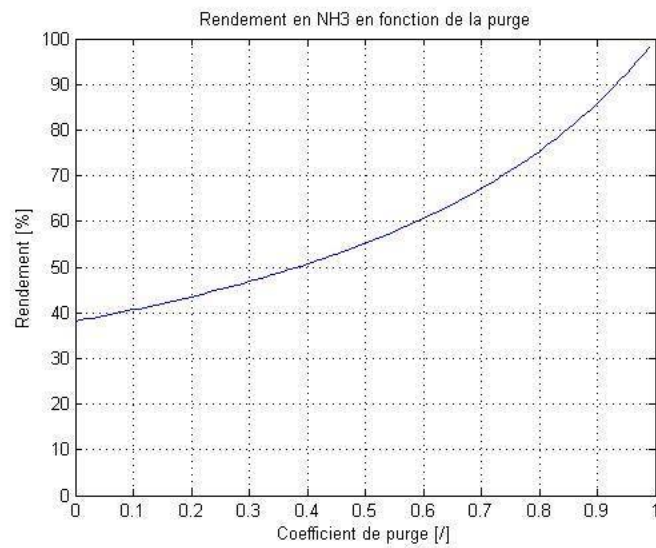


FIGURE 2.5 – Modélisation de la production de NH<sub>3</sub> du procédé HABER BOSCH



26

	Units	COMP-OUT	COOL-OUT	EVAC	FLASHOUT	IN	NH3-OUT	RECYCL	REQ-IN	REQ-LIQ	REQ-VAP
From		COMPRESS	COOLER	SPLIT	FLASH			SPLIT	HEATER	REACTOR	REACTOR
To		HEATER	FLASH		SPLIT	COMPRESS		COMPRESS	REACTOR		COOLER
Phase:		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Missing	Vapor
Component Mole Flow											
HYDRO-01	MOL/SEC	3558,1	2121,41	84,544	2113,6	1529,1	7,8118	2029	3558,1	0	2121,41
NITRO-01	MOL/SEC	1128,11	649,213	25,7653	644,132	509,7	5,08155	618,41	1128,11	0	649,213
ARGON	MOL/SEC	91,7244	91,7244	3,54975	88,7439	6,53	2,98052	85,1944	91,7244	0	91,7244
AMMON-01	MOL/SEC	44,2912	1002,09	1,84543	46,1358	0	955,949	44,2912	44,2912	0	1002,09
Temperature	K	399,337	250	250	250	500	250	250	750		750
Pressure	BAR	270	750	270	270	200	270	270	270	270	270
Vapor Fraction		1	1	1	1	1	0	1	1		1
Liquid Fraction		0	0	0	0	0	1	0	0		0

FIGURE 2.7 – Résultats du procédé de synthèse de l'ammoniac réalisé avec ASPEN+.

## Chapitre 3

### Tache 3 : Etude HAZOP

#### 3.1 Dangers présentés par les substances mises en oeuvre durant la synthèse de l'ammoniac

##### 3.1.1 L'azote

Premièrement, le diazote utilisé est gardé sous pression. Tout gaz comprimé présente un danger. En effet, des rejets de gaz comprimé mal contrôlés dans les réacteurs chimiques peuvent entraîner la rupture des cuves, créer des fuites dans l'équipement ou les canalisations ou faire emballer la réaction [4]. Si le contenant du gaz n'est de plus pas solidement fixé, cela peut entraîner un effet dit "fusée" et causer des dommages et blessures.

Le diazote est également un gaz toxique et peut entraîner des morts par asphyxie dans les espaces confinés.

##### 3.1.2 L'hydrogène

Les dihydrogène étant également comprimé, il présente les mêmes dangers de gaz sous pression que mentionnés pour le diazote.

De plus, le dihydrogène est un gaz extrêmement inflammable, réactif et explosif. Un choc, une étincelle ou autre peut facilement entraîner une combustion rapide pouvant mener à une explosion.

L'hydrogène peut également corroder certains métaux et être source de fragilités ou fissures sur le matériel, et présente un danger de suffocation par inhalation.

##### 3.1.3 L'argon

L'argon étant également maintenu sous pression, les mêmes dangers que mentionnés pour l'azote sont présents.

L'argon en forte concentration peut réduire la teneur en oxygène du milieu, provoquant des pertes de consciences ou, dans le pire des cas, des morts par asphyxies [4].

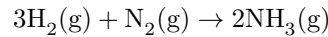
##### 3.1.4 L'ammoniac

L'ammoniac est, encore une fois, maintenu sous pression, donc les dangers des gaz sous pressions sont de nouveau présents ici.

L'ammoniac est également corrosif : son contact peut brûler et détruire les tissus, et peut également attaquer et corroder les métaux. Il est classé comme matière "très toxique ayant des effets immédiats graves". Il est irritant et toxique pour les êtres vivants et l'environnement [4].

### 3.2 Pourquoi n'y a-t-il pas de soupape de sécurité ou de disque de rupture sur le réacteur de synthèses d'ammoniac ?

Dans le réacteur de synthèse, on a la réaction suivante :



On peut donc voir que pour 4 mol de gaz de réactifs, 2 mol de gaz sont produites. Puisque le nombre de moles de gaz diminue, la pression aura tendance à diminuer quand la réaction se fait. C'est pour cela qu'on ne craint pas la surpression et qu'aucun dispositif n'a été mis en place pour cela.

### 3.3 Pourquoi y a-t-il des disques de rupture sur l'échangeur 124-MC ?

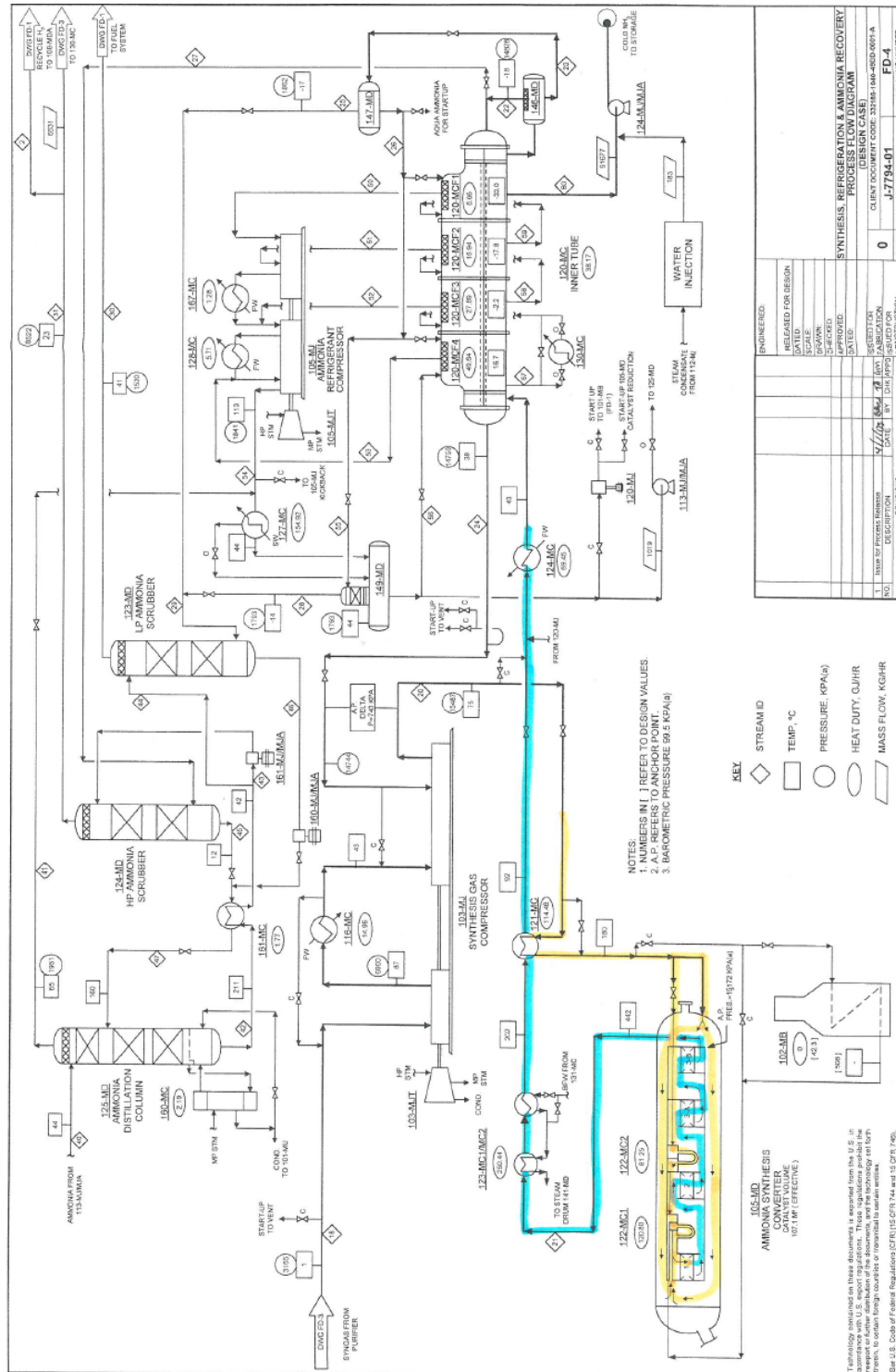
En comparant les spécifications techniques des échangeurs de chaleur 124-MC<sup>1</sup> et 121-MC, on remarque que les pressions maximales autorisées pour les coques extérieures ne sont pas identiques. En effet, la coque extérieure du second échangeur de chaleur (124-MC) ne supporte pas une pression supérieure à approximativement 17 kPa alors que l'autre échangeur peut supporter une pression jusqu'à 10 fois supérieure. Or, même si les tubes supportent une pression identique à celle de la coque de l'échangeur 124-MC, dans les deux cas, un mélange trop pressurisé peut engendrer une rupture des tubes et de la coque de cet échangeur. C'est pourquoi, nous avons besoin d'un disque de rupture pour contrôler la pression.

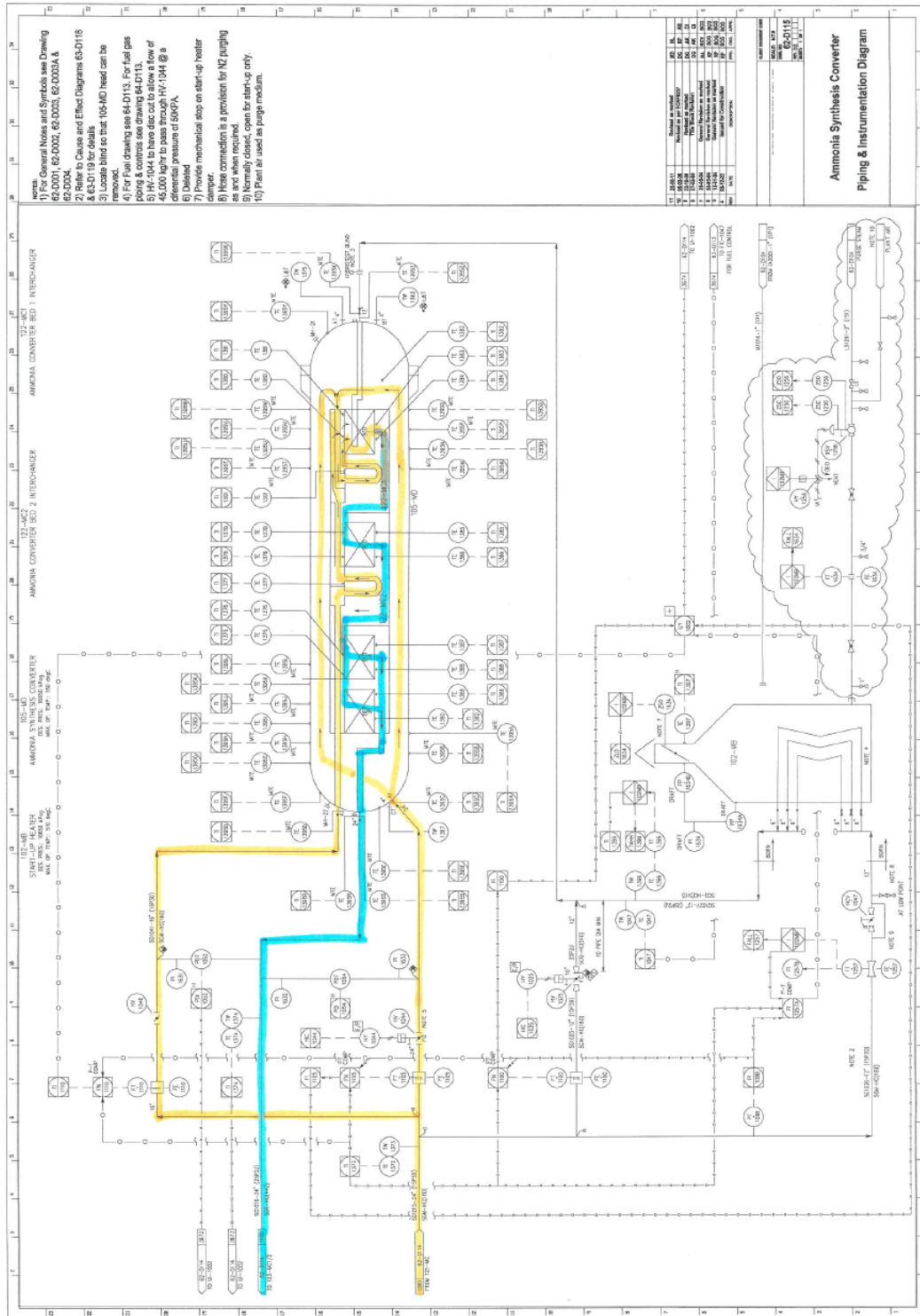
---

1. Pour localiser les différents composants cités dans cette section, veuillez vous référer à la section 3.4.

### 3.4 Trajectoire du flux

La trajectoire des flux a été surlignée sur les trois figures qui suivent. La première figure correspond au Process Flow Diagram tandis que les deux suivantes correspondent aux Piping And Instrumentation Diagram. Les trajectoires jaunes correspondent aux flux entrants sans ammoniac tandis que les trajectoires bleues correspondent aux flux sortants avec présence d'ammoniac.









### 3.5 Analyse HAZOP

A nouveau, veuillez vous référer à la section 3.4 pour localiser les différents composants cités dans cette section.

Mot-guide	Causes	Conséquences	Mesures de maîtrise
Trop de corrosion	Une <i>hydrogen attack</i> due à réaction à haute pression de l'hydrogène avec l'acier. Lieu : Du début jusqu'à la chambre 1 du 105MD	Les tuyaux sont endommagés (percés ou présence de fuites) ce qui peut même mener à une explosion quand l'hydrogène et l'oxygène rentrent en contact. Lieu : Du début jusqu'à la chambre 1 du 105MD.	Contrôle des matériaux et augmentation de leur qualité. Prévoir les revêtements adéquats pour éviter tout contact entre acier et hydrogène.
Température trop basse	Liquéfaction/condensation de l'ammoniac juste après le 124MC.	Tuyaux bouchés ce qui peut entraîner une surpression juste après le 124MC.	Installer un dispositif (disque de rupture ou soupape de sécurité) pour contrer les problèmes de surpression.
Trop d'usure, corrosion	Dégradation des installations avec le temps et impureté des produits dans les conduits. Lieu : Dans toutes les canalisations mais principalement entre le 105MD et le 123MC1 du à la haute pression.	Entraîne des réactions indésirées qui amènent des impuretés dans l'ammoniac. Lieu : Dans toutes les canalisations mais principalement entre le 105MD et le 123MC1 du à la haute pression.	Contrôler les installations tous les ans et mettre un filtre physique pour avoir de l'ammoniac pur.
Température trop haute	Surpression dans le réacteur de synthèse d'ammoniac (105MD).	Peut entraîner des fissures dans la paroi voire même la destruction du réacteur. Il y a alors risque d'explosion (105MD).	Présence d'un disque de rupture pour éviter la surpression.

TABLE 3.1 – Synthèse de l'analyse HAZOP.

## Chapitre 4

# Tache 5 : Dimensionnement d'une soupape de sécurité

### 4.1 Enoncé

Un stockage d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) liquide est situé à proximité du stockage de mazout du site. Suite à une fuite sur ce dernier et de l'ignition de celle-ci, un feu de flaque pourrait se développer autour du tank d'ammoniac. Vous avez pour mission de dimensionner une soupape de sécurité à installer sur le tank d'ammoniac de manière à protéger celui-ci contre les effets d'une surpression consécutive à l'effet du feu sur le tank.

#### 4.1.1 Données

Nous disposons des données numériques suivantes :

- Le tank est de forme cylindrique vertical à extrémités hémisphériques et est situé au sol ;
- Hauteur total du tank : 12 m ;
- Niveau de  $\text{NH}_3$  dans le tank : 8 m ;
- Diamètre du tank : 6 m ;
- Température normale de stockage : 20 °C ;
- Rapport des capacités calorifiques à pression et à volume constante ( $\frac{C_p}{C_v}$ ) du  $\text{NH}_3$  : 1.33 ;
- Pression de design<sup>1</sup> : 15 barg<sup>2</sup> ;
- Facteur de compressibilité  $Z = 1.0$  ;
- La soupape sera une soupape conventionnelle et la contrepression sera nulle ;
- Lu'sine est munie de système de drainages des fuites et d'un équipement moderne de lutte contre l'incendie.

Nous disposons également des deux graphes suivants :

### 4.2 Questions

**Quelle est la pression normale de stockage ?** La température normale de stockage étant de 20 °C et la pression à l'intérieur du tank étant égale à la tension de vapeur de l'ammoniac, on trouve, via la figure 4.1

$$p_{\text{normale}} \approx 8 \text{ barg} = 9 \text{ bar}.$$

**Quelle sera la pression de stockage en été (30 °C) ?** A nouveau, en s'aidant de la figure 4.1, on trouve

$$p_{\text{été}} \approx 11 \text{ barg} = 12 \text{ bar}.$$

---

1. Pression maximale que le tank peut supporter.

2. L'unité barg est une unité de pression relative, mesurée par rapport à la pression atmosphérique (à savoir 1 bar). Pour retrouver la pression absolue, il suffit donc d'ajouter 1 bar à la pression relative.

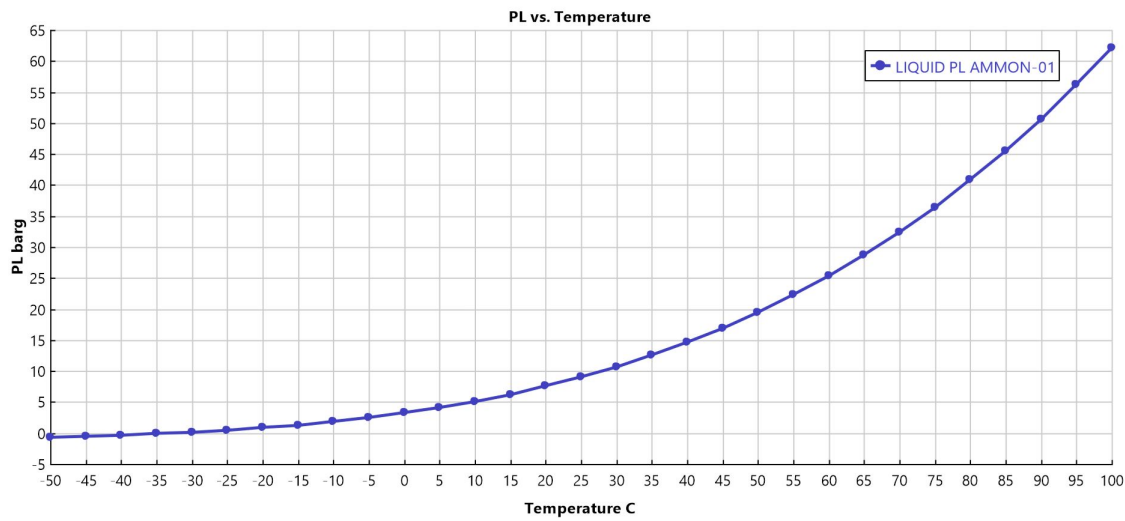


FIGURE 4.1 – Graphe de la tension de vapeur (en barg) par rapport à la température (en °C).

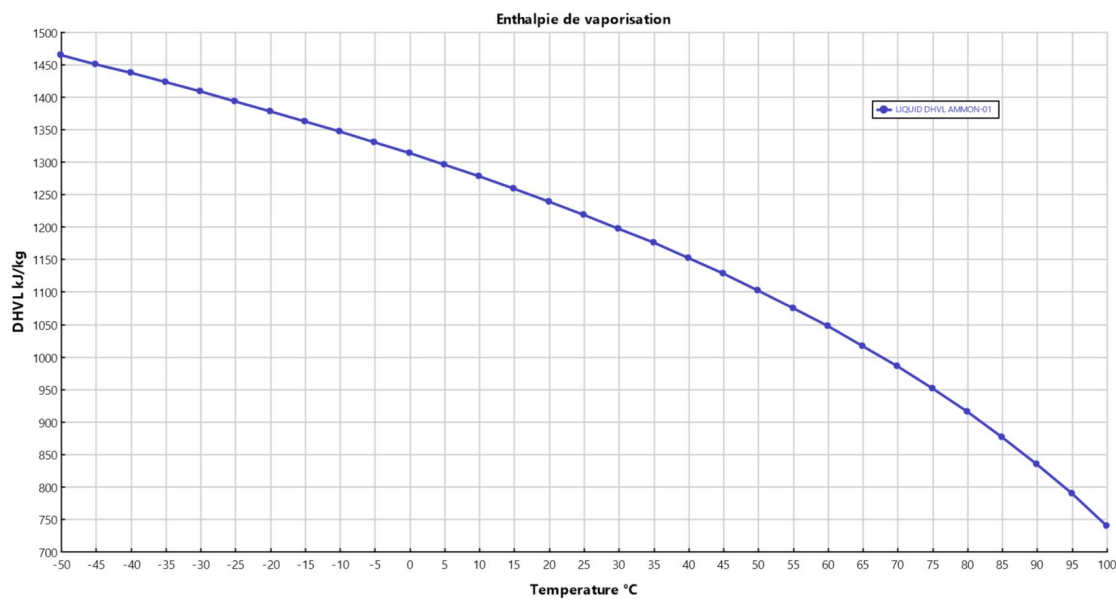


FIGURE 4.2 – Graphe de l'enthalpie de vaporisation (en kJ/kg) par rapport à la température (en °C).

**Quelle sera la pression maximale de tarage de la soupape de sécurité ?** La pression maximale de tarage est égale à la pression de design du tank, c'est à dire

$$p_{\text{tarage, max}} = 15 \text{ barg} = 16 \text{ bar.}$$

Pour les trois questions suivantes, on considère la pression de tarage de la soupape comme étant égale à 16 bar.

**Quelle sera la pression durant la décharge ?** Dans le cas d'un incendie, la surpression autorisée est de 121% de la pression de tarage [8], à savoir

$$p_{\text{décharge}} = 19.36 \text{ bar}$$

dans notre cas.

**Quelle sera la température du liquide durant la décharge via la soupape ?** A partir de la figure 4.1, on trouve

$$T \approx 49.5 \text{ }^{\circ}\text{C} = 322.65 \text{ K.}$$

**Quelle sera la taille de la soupape nécessaire ?** La taille de l'orifice de la soupape se calcule en utilisant la formule suivante [8]

$$A = \frac{W}{CK_d P_1 K_b K_c} \sqrt{\frac{TZ}{M}}.$$

Afin d'y voir plus clair, listons dans un premier temps tous les paramètres connus et convertissons, si nécessaire, leurs unités selon les besoins de la formule.

- $K_d$  est le coefficient de décharge. Pour un gaz, on a  $K_d = 0.975$  ;
- $P_1$  est la pression durant la décharge, on a donc  $P_1 = p_{\text{décharge}} = 19.36 \text{ bar} = 19.36 \cdot 10^2 \text{ kPa}$  ;
- $K_b$  est un facteur de correction dû à contrepression. Sa valeur pour une soupape conventionnelle comme la nôtre est de 1 ;
- $K_c$  est un facteur de correction dû aux éventuelles combinaisons soupape/disque de rupture. Dans notre cas,  $K_c = 1$  ;
- $T$  est la température de décharge, c'est à dire 322.65 K ;
- $Z = 1$  ;
- $M$  est la masse moléculaire, on calcule assez simplement que  $M = 17 \text{ kg/kmol}$ .

Occupons-nous maintenant des paramètres inconnus :  $C$  et  $W$ , qui est débit massique relâché. Le premier peut être calculé à partir de la formule suivante [8]

$$C = 0.03948 \sqrt{k \frac{2}{k+1}^{\frac{k+1}{k-1}}}$$

où  $k = \frac{C_p}{C_v} = 1.33$ . On a donc  $C = 0.02655536953$ .

Le deuxième est un petit peu plus compliqué à obtenir. Pour obtenir  $W$ , nous allons utiliser la formule suivante [8]

$$W = \frac{Q}{\Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{décharge}})}$$

où  $\Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{décharge}}) \approx 1115 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  est trouvé en utilisant la figure 4.2. Pour calculer  $Q$ , qui correspond à l'absorption totale de chaleur par les surfaces en contact avec l'ammoniac liquide (exprimé en W) nous pouvons utiliser la formule suivante [8]

$$Q = C_1 F A_{\text{ws}}^{0.82}$$

où  $C_1 = 43200$  est une constante,  $F$  est un facteur d'environnement et  $A_{\text{ws}}$  correspond à l'aire de la *wetted surface*, autrement dit il s'agit de la surface totale en contact avec l'ammoniac liquide. On peut trouver la valeur de  $F$  dans des tables [8]. Dans notre cas, le tank n'étant pas isolé, on trouve  $F = 1.0$ .

Calculons maintenant  $A_{\text{ws}}$ . Avant tout, il faut savoir qu'on considère qu'il n'y a plus d'absorption de chaleur à 7.62 m au dessus du feu [8].  $A_{\text{ws}}$  est constitué de deux surfaces ; la partie basse du tank constitué de l'hémisphère et la partie centrale constitué du cylindre. L'hémisphère de rayon égale à 3 m a une surface de 56.54866776 m<sup>2</sup> et la partie cylindrique d'une hauteur de 4.62 m a une surface de 87.08494836 m<sup>2</sup>. On a donc finalement  $A_{\text{ws}} = 143.6336161 \text{ m}^2$ .

On trouve dès lors que  $Q = 2537661.812 \text{ W}$ . On fini enfin par obtenir

$$W = 2.275929876 \text{ kg/s} = 8193.347554 \text{ kg/h.}$$

Nous disposons maintenant de toutes les informations nécessaires pour calculer  $A$  :

$$A = 712.0990948 \text{ mm}^2.$$

La soupape standard correspondante à cette aire est une soupape de modèle J [8].

**Si la pression de design de l'équipement était de 20 barg, quel serait l'effet d'augmenter la pression de tarage de 5 bar et de la porter à 20 barg ?** Afin d'éviter de refaire tous les calculs (et les divers changement d'unités) pouvant aboutir à un grand nombre d'erreurs de calculs et de conversion, nous avons créé une fonction Matlab permettant de calculer la taille de l'orifice automatiquement (présente en annexe 4.3.1. Cette fonction prend 4 paramètres en argument : la pression de tarage en bars absolu, la température de décharge en Kelvin (mesurable sur la figure 4.1), l'enthalpie de vaporisation correspondant à la température de décharge en kilojoules (mesurable sur la figure 4.2) et un dernier paramètre dont la valeur vaut 1 pour cette question<sup>3</sup>. Dans ce cas-ci, la pression de tarage vaut 21 bar. La pression de décharge valant, dans le cas d'un incendie, 121% de la pression de tarage, on peut trouver la température de décharge et l'enthalpie de vaporisation correspondante. On trouve  $T_{\text{décharge}} = 58 \text{ °C}$  et  $\Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{décharge}}) = 1050 \text{ kJ/kg}$ . En rentrant ces 3 paramètres dans notre fonction, on trouve

$$A = 578.06 \text{ mm}^2.$$

La soupape standard correspondante à cette aire est également un modèle J [8].

**Pour la première pression de tarage, quelle est l'influence d'isoler thermiquement le tank avec un isolant tel que le coefficient d'échange avec l'extérieur soit réduit à une valeur de  $10 \text{ W/m}^2\text{K}$  ?** En cherchant dans une table qui fait la correspondance entre le coefficient d'échange avec l'extérieur et la valeur de  $F$  utilisée dans le calcul de  $Q$ , on trouve, pour un coefficient de 11.36 que  $F$  vaut 0.15. On peut donc réutiliser notre fonction Matlab en ajoutant ce paramètre. On obtient

$$A = 103.463 \text{ mm}^2$$

soit presque 7 fois moins que sans isolation thermique. La soupape standard correspondante à cette aire est le modèle 1E2.

## 4.3 Annexes

### 4.3.1 Code Matlab utilisé

```

1 function [A] = SizePSV(SetPressure, T, Hvap, F)
2 % SizePSV - Fonction de dimensionnement d'une soupape
3 % de securite.
4 % INPUT :
5 % - SetPressure : pression de tarage, en Bar ;
6 % - T : temperature durant la decharge, en Kelvin ;
7 % - Hvap : enthalpie de vaporisation correspondant a T,
8 % en kilojoules/kg.
9 % - F : un coefficient dependant de l'isolation thermique.
10 % OUTPUT :
11 % - Taille de l'orifice en mm squared.
12
13 Q = 43200*F*(143.6)^(0.82); % W
14 P1 = (1.21*SetPressure*10^2); % kPa
15
16 W = (3600*Q)/(Hvap*1000); % kg/h
17
18 % Physical/chemical constants
19 C = 0.02655536953;
20 Kd = 0.975;
```

3. Ce paramètre  $F$  dépend de l'isolement thermique du réservoir, ici on suppose qu'il n'est pas isolé.

```
21 Kb = 1;  
22 Kc = 1;  
23 Z = 1;  
24 M = 17;  
25  
26 A = W/(C*Kd*P1*Kb*Kc)*sqrt((T*Z)/M);  
27 end
```

## Chapitre 5

# Tache 7 : Rapport des activités de terrain

### 5.1 Introduction

Dans le cadre du projet, vous avons eu l'opportunité de participer à diverses activités en lien avec la chimie ou le travail en équipe. Ce document présente les rapports, destinés aux membres du groupes, de ces différentes visites.

### 5.2 Visite du plant de Yara à Tertre

#### 5.2.1 Introduction

L'usine de Tertre fait partie de l'entreprise YARA. L'entreprise norvégienne est l'un des plus grands producteurs mondiaux d'engrais azotés. Le site de Tertre date de fin des années 60. L'usine a fait le choix de produire sur place l'ammoniac qui lui est nécessaire à la production d'engrais, 99 % de sa production est utilisé sur le site de l'usine. La production d'ammoniac dépendant de l'apport en méthane, l'usine s'est établie à Tertre pour sa bonne localisation géographique par rapport aux principaux transports de gaz en Belgique. L'usine qui fait partie des plants efficaces malgré sa vétustée, permet de produire 1150 t/d d'ammoniac en utilisant le design de Kellogg. Toutefois, un plant moderne peut produire jusqu'à 3000 t/d de NH<sub>3</sub>.

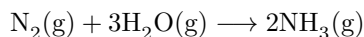
#### 5.2.2 Réactifs et produits

##### Azote

Pour obtenir de l'azote, l'usine fixe celui contenu dans l'air ( $946 \text{ kJ} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{N}$ ). Il y a en moyenne 76 à 78% d'azote dans l'air extérieur. C'est un gaz asphyxiant inodore, incolore et volatil.

##### Hydrogène

Il est stocké sous haute pression : 200 bar et à une température de 500 – 600 °C. L'hydrogène est un produit très dangereux. Il peut se révéler explosif au contact de l'oxygène. Dans l'état de haute pression dans lequel il se trouve il peut donner lieu à une réaction :



C'est ce qui s'appelle une « hydrogen attack ». A haute pression, il va décomposer l'acier ce qui entraîne une fragilisation des tuyaux et peut amener à une explosion. Une conséquence indispensable à la sécurité est qu'il faut choisir les bons matériaux de tuyauterie.



## Ammoniac

Ce composé incolore est plus léger que l'air et est assez facile à liquéfier. Sa température critique (température à laquelle on ne peut dissocier le composé sous sa forme liquide et gazeuse) est de 132.4 °C, sa pression critique est de 113 bar. Point de vue sécurité, le contact chimique avec les muqueuses peut se révéler dangereux. On parle de 5ppm d'exposition pour permettre une durée d'exposition illimitée.

### 5.2.3 Réaction

#### Reformage primaire

Une désulfurisation est d'abord effectuée pour éviter toute une série de problème dans la suite du processus, par exemple l'empoisonnement des catalyseurs. Lors du reformage primaire, le méthane est « craqué » en dihydrogène. A la fin de cette étape il ne reste plus que 12 % de méthane qui n'a pas été dissocié. Il est indispensable d'avoir un excès de vapeur sinon on aura une formation de coke c'est-à-dire du carbone pur ou charbon. Cela entraîne un encrassement de toute l'installation et un arrêt du processus obligatoire. Le catalyseur utilisé pour cette réaction est le nickel. Pour la sécurité, il y a présence d'un « safety manager » qui est une installation automatique reliée à des détecteurs de fuites. De plus, l'installation est arrêtée tous les quatre ans pour maintenance. A part ça, l'usine marche 24h/24 7j/7. Après un arrêt, il faut 3-4 jours pour lancer le processus.

#### Reformage secondaire

Le procédé est identique à celui que nous effectuons dans notre projet. Le méthane qui n'avait pas réagi est presque entièrement dissocié. Etant donné que la température est beaucoup plus haute, il faut une protection réfractaire et une « chemise d'eau » pour éviter les chocs thermiques. A part cela, le réacteur a douze ans de vie. A la suite du reformage, ils réutilisent la chaleur des gaz qui sortent pour chauffer toutes sortes de sous-installations dans le but d'avoir le moins de perte d'énergie possible. Les deux étapes qui vont suivre consistent à purifier les deux réactifs que l'on a déjà obtenus.

#### HTS & LTS : décompression

Le monoxyde de Carbone est transformé en dioxyde de Carbone car ce dernier est plus facile à éliminer. On va baisser la pression pour « flasher » le dioxyde de Carbone de la même manière qu'on secoue une bouteille de coca pour en extraire le gaz. Ensuite on élimine le dioxyde de Carbone obtenu en le rejetant tout simplement dans l'air ce qui est évidemment très polluant.

#### Méthanateur

On purifie le flux de gaz en faisant la réaction inverse. Cela va produire du méthane qu'on va récolter et renvoyer au début du cycle. On élimine également les derniers composés oxygénés résiduels qui sont dangereux pour la synthèse proprement dite de l'ammoniac.

#### Synthèse

Le gaz est à 128 bars à l'entrée du réacteur. Après notre tri il n'y a théoriquement plus que de l'azote, de l'hydrogène, de l'ammoniac à l'équilibre ainsi que les gaz inertes (Argon principalement). Lors de la réaction, après une première augmentation de la température on refroidit le mélange pour ensuite le réchauffer. En fait, La réaction se fait en plusieurs plateaux successifs pour augmenter le rendement en ammoniac. La réaction est également favorisée par des catalyseurs au fer. Grâce à leurs micropores, ils possèdent de grandes surfaces de contact pour que les molécules réagissent entre elles. L'énergie d'activation diminue sans changer le chemin réactionnel. Ils supportent et favorisent la rencontre des molécules en créant des sites de rencontres. Malgré toute ces opérations on obtient que 14% d'ammoniac c'est pourquoi on recycle les composants qui n'ont pas réagis. Les composants étant réintroduits dans le réacteur, la pression va augmenter et les résidus de gaz comme l'argon et l'hélium vont augmenter. Il y a à Tertre 12 à 14% de gaz inertes à purger grâce à une vanne. Il faut procéder à une purge automatique. On peut enfin stocker l'ammoniac par procédé cryogénique ou bien sous haute pression.

### 5.2.4 Aspect écologique

L'usine est assez polluante. Elle rejette beaucoup de monoxyde de Carbone, la solution de Lumine utilisée pour l'absorption du monoxyde de Carbone n'est pas très écologique ainsi que les hydrocarbures que les machines utilisent. L'usine n'est également pas tout à fait optimisée, il y a notamment des pertes au niveau des brûleurs.

## 5.3 Visite du centre Total Research Technology Feluy

Chaque année, TOTAL investit plus de 8 milliards de dollars dans des centres de recherches comme celui de Feluy. Dans ce centre, les recherches effectuées portent sur les conditions d'opérations et les catalyseurs utilisés lors de la fabrication de polymères. Lorsque les ingénieurs de chez Total veulent tester de nouvelles conditions d'opérations (température, pression, etc) ou tester un nouveau catalyseur, ils le font d'abord sur des petites unités, qu'on appelle unités pilotes. Ces unités permettent de produire une petite quantité de polymère (de l'ordre de quelques centaines de grammes). Si ces premiers tests sont concluants, ils passent ensuite sur une plus grosse unité pilote capable de produire 50 kg/d. La taille d'une telle unité pilote est vraiment impressionnante. On pourrait s'attendre à un petit réacteur situé dans un laboratoire, mais en réalité l'unité pilote mesure une dizaine de mètre de hauteur et s'étale sur au moins 40 m<sup>2</sup>. On imagine à peine la taille de l'unité de production qui produit des tonnes de polymères par jour.

Cette visite, bien que très intéressante et très instructive, n'était malheureusement pas en lien avec notre projet.

## 5.4 Visite de la station de biométhanisation de l'AIVE à Tenneville

### 5.4.1 Introduction

Le centre de gestion des déchets de Tenneville a pour but de valoriser les déchets verts et organiques qu'il recueille des ménages wallons des provinces de Liège, Namur et Luxembourg. La population concernée est alors conviée à trier ses déchets au préalable afin d'optimiser le processus de valorisation au maximum. Ainsi, ce sont environs 240000 t de déchets (verts et PMC) qui sont récoltés au centre chaque année, dont 30000 t de déchets ménagers. De l'énergie est alors produite, d'abord sous forme de biogaz, et ensuite sous forme de chaleur et d'électricité exploitables dans d'autres applications du site.

### 5.4.2 Production de biogaz

Toute la masse de déchets ménagers est alors d'abord entreposée dans de grands hangars, pour assurer une première phase de décomposition. On estime alors la proportion de plastique à environ 0.1 – 0.5% de la masse totale. Afin d'accélérer le processus sans devoir retourner les tas de déchets mécaniquement, on souffle de l'air par en-dessous dans le but qu'un maximum de matière soit en contact constant avec de l'air. Après 2-3 semaines d'entreposage sur les « dalles », le digestat est filtré par un procédé de tamisage destiné à se séparer d'un maximum de déchets plastiques.

Par la suite, ces déchets sont alors traités de sorte à produire environs  $3.6 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> de biogaz par an, composé à 55% de méthane. Moyennant un certain investissement, il serait possible d'augmenter la teneur en méthane du biogaz, et d'ainsi le rendre utilisable pour une plus grande série d'applications. Or en réalité, le gaz produit ici étant destiné à faire fonctionner des moteurs à gaz prévus à cet effet, une meilleure qualité n'est donc pas nécessaire. Dans le cas du centre à Tenneville, les moteurs à gaz sont destinés à produire de l'électricité (7000 MW par année) et de la chaleur à partir de biogaz contenant cette proportion-là de méthane. Aucun besoin d'en améliorer la qualité.

Cependant, à sa sortie, le biogaz est très chargé en humidité (environ 100% d'humidité relative) ce qui n'est pas enviable compte tenu des moteurs utilisés. Afin d'enlever une bonne partie d'eau contenue dans le gaz, on le refroidit brusquement. L'eau va ainsi condenser, et il suffira alors de récupérer le gaz, alors moins humide. Le gaz ainsi produit est ensuite utilisé pour produire de l'énergie, qui est alors réinjectée dans le reste du centre pour par exemple chauffer les bureaux, fournir les ordinateurs en électricité ou encore alimenter diverses autres productions présentes sur le sites (séchage des boues, production de compost, etc).

### 5.4.3 Conclusion

Cette visite nous aura au moins permis de prendre connaissance d'une façon plutôt économique de produire du méthane. En effet, moyennant un traitement décrit plus haut, il est possible d'obtenir du biogaz à partir de déchets organiques ménagers. Nul besoin donc d'investir dans des matières premières coûteuses, d'autant qu'une certaine aide de la part des autorités est envisageable, compte tenu du fait que ce sont des déchets publics qui sont pris en charge.

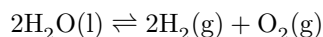
## 5.5 Laboratoire d'électrolyse

### 5.5.1 Découverte d'un autre procédé de fabrication du dihydrogène : l'électrolyse

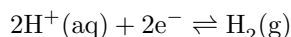
Le but du laboratoire était de découvrir un nouveau procédé de fabrication du dihydrogène autre que le vaporéformage, de le caractériser et de le comparer avec le procédé utilisé dans la méthode de production Haber-Bosch en terme de consommation, de pollution et de coût de production.

### 5.5.2 Explication de la réaction

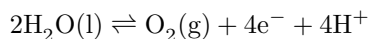
L'électrolyse de l'eau consiste à briser les liaisons entre l'oxygène et l'hydrogène de l'eau à l'aide d'un courant électrique. Ensuite, les deux composés prennent part à une réaction d'oxydo-réduction. Ce qui donne, à température ambiante, de l'hydrogène sous forme de dihydrogène gazeux (tout comme l'oxygène qui devient du dioxygène gazeux), un des produits souhaités. La réaction suivante est la réaction bilan du procédé en question.



En décomposant la réaction selon ce qui passe à l'anode et à la cathode, on obtient :



à la cathode et



à l'anode. On observe que le pH peut jouer un rôle favorable ou défavorable à l'obtention du dihydrogène. Idem pour le courant.

### 5.5.3 Discussion paramétrique et observations du laboratoire

Lors de la première expérience, tout les groupes avaient les même paramètres, à savoir un courant de 1 A, une température ambiante (approx. 20 °C), un pH de 1 (obtenu avec une solution d'acide sulfurique 5 mol/L) et le milieu de la réaction était continuellement agité afin de pourvoir supposé que la concentration en acide était identique partout dans le bécher. Nous déduisons pour la première expérience que la production de dihydrogène gazeux est linéaire par rapport au temps.

Lors des expériences suivantes, nous avons modifié les paramètres un à un afin de déterminer l'impact de ceux-ci sur la réaction et donc la production du dihydrogène. Dans la deuxième expérience, la température a été augmentée. Dans la troisième expérience, le courant était diminué et dans les deux dernières expériences, le pH a été modifié.

Toutes ces expériences nous donnent également une relation linéaire entre le volume de  $\text{H}_2$  produit et le temps. De la deuxième expérience, on retient qu'une augmentation de température diminue le temps nécessaire à l'obtention d'un même volume de dihydrogène. De la troisième expérience, nous retenons également que le courant influence de manière proportionnelle la production de  $\text{H}_2$  : à temps égaux, si le courant est divisé

par deux, alors le volume produit de dihydrogène est divisé par deux également. Enfin des deux dernières expériences, nous apprenons que un pH acide favorise la production de dihydrogène tandis qu'un pH plus basique inhibe cette production (l'imprécision des mesures prises ne permet pas de distinguer correctement quel pH (basique ou acide) favorise la production de dihydrogène).

Ce qui ressort de ces expériences :

- La production de dihydrogène en fonction du temps est linéaire
- Nous pouvons jouer sur certains paramètres afin d'obtenir un débit massique suffisant que pour alimenter notre chaîne de production.

## 5.5.4 Conclusions

Maintenant, cherchons les conditions idéales pour obtenir du dihydrogène. Il faut que le courant soit le plus grand possible et que la température soit la plus haute (voir section au-dessus). Dans ces conditions-là, nous obtenons un plus grand débit massique de dihydrogène.

Pour produire le  $H_2$  nécessaire à notre chaîne de production (soit 266.32 t/d à 1000 K), nous avons besoin d'une certaine puissance qu'il va falloir déterminer. Tout d'abord transformons le débit massique en débit volumique :

$$266.32 \text{ t/d} = 3.082 \text{ kg/s} \approx 3.1 \text{ kg/s}$$

Dans le document cité dans la bibliographie[2], une étude sur la production de dihydrogène par électrolyse provenant de panneaux photovoltaïque nous donne une formule qui lie le courant à la masse d'eau utilisée pour l'électrolyse et le rendement faradique (qui est de 90% dans la plupart des cas). Le rendement faradique est Le courant nécessaire pour produire cette quantité vaut donc :

$$I = \frac{96487000 \cdot \dot{m}_{H_2}}{\eta_f} = \frac{96487000 \cdot 3.1}{0.9} = 3.32 \cdot 10^8 \text{ A}$$

avec  $\eta_f$  le rendement faradique et  $\dot{m}_{H_2}$ , le débit massique de  $H_2$  à produire. La puissance est le produit entre le courant et la tension. La puissance nécessaire est donc :

$$P = V \cdot I = 1.5 \cdot 3.32 \cdot 10^8 \approx 5 \cdot 10^8 \text{ W}$$

ce qui est très important (méthode assez énergivore).

Pour finir, nous comparerons les deux méthodes de production de dihydrogène vues, à savoir le vaporéformage et l'électrolyse.

En terme de pollution, il est clair que l'électrolyse ne produit pas ou peu de pollution de par sa consommation en électricité (si on suppose que l'électricité peut être obtenue grâce à des énergies renouvelables) tandis que le vaporéformage est très polluant : il libère quasiment une mole de  $CO_2$  pour deux mole de  $NH_3$  produites. Pour le rendement et le coût de production, le vaporéformage est malheureusement plus pratique. En effet, l'achat et le stockage de gaz naturel et d'eau est sans doute moins cher (et plus facile d'accès) que de consommer beaucoup de puissance électrique pour obtenir du dihydrogène à partir de l'eau. C'est pourquoi il est le procédé choisis industriellement pour la production de dihydrogène.

## 5.6 Atelier créatif (conduite de brainstorming)

### 5.6.1 Introduction

- Dessiner son voisin : a pour but de voir qu'il faut éliminer toute gêne en créativité, ne pas avoir peur de notre imagination. La gêne est nocive en créativité.
- Lister ce qu'on possédait dans notre chambre d'enfant : a pour but de générer plein d'idées (ici d'objets). C'est une phase de divergence : chacun amène toutes ses idées, en plus grand nombre possible.
- Avec ces listes, choisir un nom d'équipe qui représente aux mieux ses membres : a pour but de sélectionner les meilleures idées. C'est une phase de convergence : tout le monde doit se mettre d'accord.

Au terme de cette introduction, on remarque qu'il y a 4 profils différents que l'on peut extraire dans la réalisation d'un processus créatif :

1. Le clarificateur : il a pour but d'approfondir le problème pour la compréhension de tous. Il cherche à trouver la bonne *question* à poser.
2. L'idéateur : il génère le plus d'idées possibles.
3. Le développeur : il développe les idées, les structure. Il rebondit sur les idées farfelues de l'idéateur pour les rendre possible.
4. Le réalisateur : c'est lui qui réalise les idées, il les met en place de manière concrète. Il s'occupe également d'évincer les idées trop farfelues de l'idéateur.

On remarque que ces 4 profils correspondent aussi aux 4 étapes du processus de créativité (clarification du problème, génération d'idées ...).

### 5.6.2 Processus régénératif

Un membre de la Maison du Développement Durable est venu nous faire une petite conférence sur les systèmes industriels qui sont en place aujourd'hui et ce qui devrait changer pour éviter les catastrophes écologiques. En effet, les systèmes industriels d'aujourd'hui sont pour la plupart des *systèmes linéaires* de progrès, de croissance, avec toujours plus de production, ce qui a des impacts sur toutes choses et est source de crises en ce moment.

Cependant, la crise peut être considérée comme un moment de mutation, une opportunité. En effet, à cause des besoins en matières premières limitées et des conséquences écologiques des systèmes actuels, il y a une nécessité de passer de ce système linéaire et mécanique à un *système circulaire et organique*. Nous ne pouvons plus nous permettre de créer seulement en quantité, il nous faut un système qui *régénère* (appelé "Culture du Care" ou "prendre soin" en anglais), passer d'une compétition avec la nature à une collaboration avec celle-ci. Une *culture régénérative* emmène de la nouvelle vie via ce que certains considèrent comme des déchets.

Il est indispensable de penser à la manière dont nous allons disposer ou réutiliser nos lors de la création de notre entreprise de production d'ammoniac.

### 5.6.3 Communication

La communication des idées et de la production de notre entreprise avec la clientèle peut se résumer en 4 étapes qui sont les suivantes :

1. "L'insight" : la mise en évidence des attentes de la clientèle.
2. La promesse : la réponse de l'entreprise à cette attente.
3. La raison d'y croire : une démonstration technique de ce que l'entreprise a mis en place, ayant pour but de convaincre de l'efficacité de ce que nous avons.
4. "Le claim" : c'est la "base line" de notre méthode, qui a pour but de faire mémoriser ce que nous avons.

### 5.6.4 Mind mapping

Il nous a été demandé de faire une mindmap (graphique représentant des idées, des tâches, des mots, des concepts liés autour d'un sujet central) de notre de production d'ammoniac. Le sujet central était donc l'usine avec autour 4 thèmes principaux : les services, les fonctions, les proximités géographiques (ce qu'il y a autour de l'usine) et les différentes parties de l'usine (en termes de bâtiments, constructions).

But : rassembler ses idées et apprendre à les structurer.

### 5.6.5 Amélioration de son usine en terme de développement durable

- Choisir un thème : par exemple : l'énergie, le bien être au travail, la mobilité,...
- Etablir des questions précises à propos du thème à améliorer : par exemple, au lieu de se demander comment améliorer le bien être au travail, se demander comment améliorer la flexibilité des horaires au travail, ce qui contribuera au bien être des employés.
- Etablir des réponses aux questions trouvées ci-dessus -phase de divergence) puis choisir la/les meilleures réponses (phase de convergence).

But : pratiquer le processus de créativité en groupe, de l'élaboration de la problématique jusqu'au choix des solutions.

### 5.6.6 Conclusion

Voici les choses importantes à retenir de cet atelier créativité :

- Il y a 4 grandes étapes et donc 4 profils différents dans le processus de créativité de l'idéateur, le clarificateur, le développeur et le réalisateur.
- Il y a 2 grandes phases dans le processus de créativité : la phase de divergence, dont le but est de générer le plus d'idées possible sans se préoccuper de leur qualité, et la phase de convergence, où l'on doit se mettre d'accord sur les meilleures idées.
- Pour faire avancer le processus de créativité, il faut d'abord se poser des questions précises sur ce qu'on veut créer/améliorer et ensuite établir des réponses. D'abord générer le plus de réponses possibles individuellement (phase de divergence), puis sélectionner les meilleures ensemble (phase de convergence).
- Il faut impérativement éviter l'utilisation du système linéaire classique et pencher vers un système circulaire organique, régénératif.

# Bibliographie

- [1] Atkins and Jones. *Principes de chimie*. De Boeck, 2nd edition, 2013.
- [2] Nasreddine CHENNOUF et Boubekeur DOKKAR Belkhir NEGROU, Noureddine SETTOU. *Etude d'une installation de production d'hydrogène solaire par l'électrolyse de l'eau*. Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2009.
- [3] Ph.D. Bruce Mattson. Microscale gas chemistry : Experiments with nitrogen. <http://mattson.creighton.edu/N2/index.html>, septembre 2014.
- [4] Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail. Les gaz comprimés et leurs dangers. <http://www.cchst.com/.../chem.../compressed/compress.html>..., juillet 2008.
- [5] Chemguide. <http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/haber.html>, novembre 2014.
- [6] Société chimique de France.
- [7] Association française pour l'Hydrogène et les piles à combustibles. [http://www.afhypac.org/fr/3\\_production\\_de\\_l\\_hydrogene](http://www.afhypac.org/fr/3_production_de_l_hydrogene), septembre 2014.
- [8] Denis Mignon. Introduction to pressure safety valve (psv) sizing.
- [9] Sorbonne Universités. Capacité calorifique molaire à pression constante. <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/capcalo.htm>, octobre 2014.
- [10] Wikipédia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/diazote>, septembre 2014.
- [11] Wikipédia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/dihydrogene>, septembre 2014.
- [12] Wikipédia. [http://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9placement\\_d'%C3%A9quilibre\\_r%C3%A9actionnel](http://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9placement_d'%C3%A9quilibre_r%C3%A9actionnel), novembre 2014.