

Projet 3 - Synthèse

Groupe 124.3

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

7 janvier 2015

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Thermochimie | 2 |
| 1.1 | Notion d'équilibre réactionnel | 2 |
| 1.2 | Notion d'enthalpie de réaction | 2 |
| 1.3 | Calcul d'un équilibre global pour plusieurs réactions simultanées (comme dans le réformeur primaire) | 3 |
| 1.4 | Analyse et justification de l'effet des paramètres T et p sur l'équilibre réactionnel (comme étudié pour la synthèse de l'ammoniac) | 3 |
| 2 | Sciences des procédés | 3 |
| 2.1 | Notion de fonctionnement de soupapes de sécurité et de disques de rupture | 3 |
| 2.2 | Principe d'un échangeur de chaleur | 5 |
| 2.3 | Notions de sécurités industrielle | 5 |
| 3 | Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac | 5 |
| 4 | Laboratoire d'électrolyse de l'eau | 5 |
| 5 | Questions de réflexion sur les thématiques traitées dans le cadre du projet | 5 |

1 Thermochimie

1.1 Notion d'équilibre réactionnel

Soit une réaction chimique quelconque



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

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

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

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

A l'équilibre on aura

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

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

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

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

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

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

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

On définit enfin la constante d'équilibre

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

1.2 Notion d'enthalpie de réaction

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

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

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

Influence de la température L'enthalpie varie avec la température

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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'API4J : 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 exposé 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.

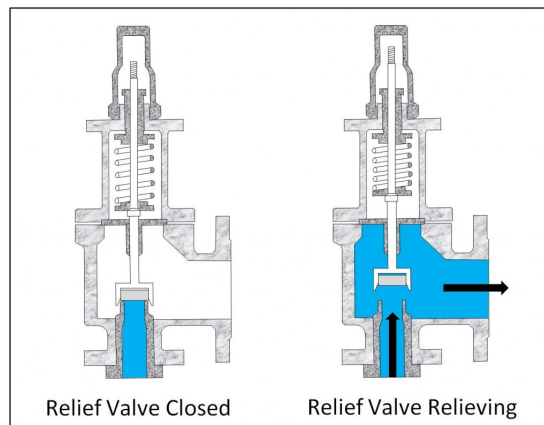


FIGURE 1 – Principe de fonctionnement d’une PSV.

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.

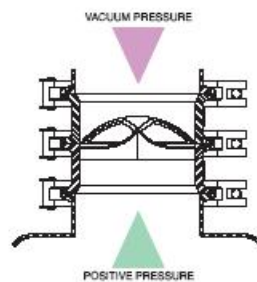


FIGURE 2 – Principe de fonctionnement d’un disque de rupture.

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
- 2.3 Notions de sécurité industrielle
- 3 Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac
- 4 Laboratoire d'électrolyse de l'eau
- 5 Questions de réflexion sur les thématiques traitées dans le cadre du projet