

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)

13 janvier 2015

Table des matières

1	Thermochimie	3
1.1	Notion d'équilibre réactionnel	3
1.2	Notion d'enthalpie de réaction	3
1.3	Calcul d'un équilibre global pour plusieurs réactions simultanées (comme dans le réformeur primaire)	4
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)	4
1.4.1	Température	4
1.4.2	Pression	4
1.4.3	Dans le cas de la synthèse d'ammoniac	5
2	Sciences des procédés	5
2.1	Notion de fonctionnement de soupapes de sécurité et de disques de rupture	5
2.2	Principe d'un échangeur de chaleur	6
2.3	Notions de sécurités industrielle	6
2.3.1	Gestion du risque	6
3	Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac	7
3.1	Etapes principales du procédé (tel que schématisé dans la tâche 1)	7
3.1.1	Généralités	7
3.1.2	Fabrication du gaz de synthèse	7
3.1.3	Apport d'énergie au reforming primaire : le four	8
3.1.4	Reforming secondaire oxydant	8
3.1.5	Conversion du CO : Water-Gaz-Shift	8
3.1.6	Décarbonatation	8
3.2	Fonctionnement du réacteur de synthèse	8
3.3	Principe du recyclage de réactifs et de la purge	9
3.4	Points principaux de production et de consommation d'énergie du procédé	10
3.5	Principaux risques pour la santé et l'environnement liés aux réactifs et produits	11
4	Laboratoire d'électrolyse de l'eau	11
4.1	Influence de l'acidité	11
4.2	Influence de la température	12
4.3	Influence du courant	12

5	Questions de réflexion sur les thématiques traitées dans le cadre du projet	12
5.1	Compréhension globale des impacts du procédé de l'ammoniac sur l'environnement	12
5.2	Compréhension globale des stratégies mises en place pour limiter la consommation énergétique sur un site de production d'ammoniac tel celui de Yara	12

1 Thermochimie

1.1 Notion d'équilibre réactionnel

Soit une réaction chimique quelconque



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

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

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

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

A l'équilibre on aura

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

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

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

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

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

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

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

On définit enfin la constante d'équilibre

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

1.2 Notion d'enthalpie de réaction

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

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

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

Influence de la température L'enthalpie varie avec la température

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.1 Température

Enoncé Si un système fermé en équilibre subit une élévation de température, une réaction chimique endothermique verra sa réaction directe favorisée et une réaction chimique exothermique verra sa réaction inverse favorisée.

Démonstration On peut démontrer cette influence de la température à partir de la relation de Van't Hoff. K étant la constante d'équilibre de la réaction, on peut écrire

$$\frac{d(\ln(K))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

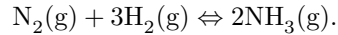
Comme RT^2 est positif, $d(\ln(K))$ est du signe de $\Delta_r H^\circ dT$. Donc si $dT > 0$ (augmentation de la température), pour une réaction endothermique avec $\Delta_r H^\circ > 0$, la constante d'équilibre est bien croissante. Pour une réaction exothermique, c'est l'inverse.

1.4.2 Pression

Enoncé Si la pression s'élève, un équilibre chimique qui présente des gaz dans ses produits ou réactifs verra la réaction qui consomme le plus de gaz (et donc en produit le moins) favorisée. L'équilibre va évoluer dans le sens de la diminution des phases gazeuses (si elles existent).

1.4.3 Dans le cas de la synthèse d'ammoniac

Analysons maintenant les effets de la température et de la pression sur la réaction de synthèse de l'ammoniac



C'est une réaction exothermique, donc augmenter la température favorise la réaction inverse. Il vaut donc mieux effectuer cette réaction à température basse et utiliser un catalyseur. On constate aussi que c'est la réaction directe qui produit le moins de mole de gaz, en augmentant la pression, on favorise donc la réaction directe.

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'API 4J : 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 à 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 surpression (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.

On définit la pression de tarage comme suit

$$p_{\text{tarage}} = p_{\text{design}} - \text{contrepression}.$$

Il est important de distinguer plusieurs choses :

- MAWP (Maximum Allowable Working Pressure) : c'est la pression à laquelle va céder le plus faible équipement du réservoir ;
- Pression de design ($<$ MAWP) est la pression maximale à laquelle le système peut-être exposé dans des conditions opératoires $+10$ à 25% ;
- La contrepression est la pression extérieur à laquelle est exposé la soupape.

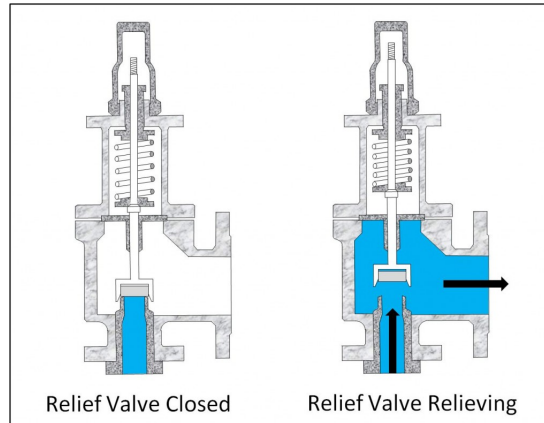


FIGURE 1 – Principe de fonctionnement d'une PSV.

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

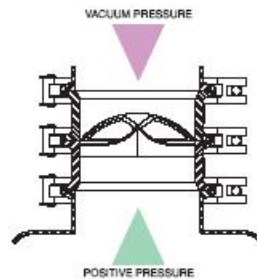


FIGURE 2 – Principe de fonctionnement d'un disque de rupture.

Comme dit précédemment, il est possible de combiner PSV et disques de ruptures. Cela consiste à placer un disque de rupture à l'entrée de la PSV afin que celle-ci ne soit en contact avec les éléments chimiques que lorsque la pression est trop haute. Le disque de rupture protège alors chimiquement le PDV et limite la corrosion.

2.2 Principe d'un échangeur de chaleur

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

2.3 Notions de sécurités industrielle

2.3.1 Gestion du risque

Danger Le terme danger désigne une situation qui menace dans une certaine mesure la vie, l'environnement ou la propriété. Un concept clé pour l'identification des dangers est la présence d'énergie ou de produit. Des dommages ou des dégâts peuvent avoir lieu s'il y a contact entre les produits et une cible, ou s'il y a un transfert d'énergie vers une cible.

Risque Le risque est un concept intellectuel qui a été inventé pour rendre possible la discussion à propos d'incertitude pour une situation particulière. On utilise ce concept de risque pour communiquer à propos de la possibilité qu'un danger puisse faire des dégâts.

Il y a plusieurs façon d'approcher le concept de risque :

- Les approches pragmatique :
 - Approche actuarielle ;
 - Approche toxicologique et épidémiologique ;
 - Approche de l'ingénieur (probabilité) ;
 - Approche économique (comparaison risque et bénéfice).
- Les approches multi-dimensionnelles :
 - Approche psychologique ;
 - Théories sociales ;
 - Théories historiques et culturelles.

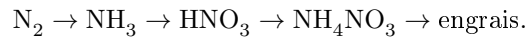
Dans le cadre des risques technologiques, les approches multi-dimensionnelles sont difficiles à utiliser. On utilise donc une approche pragmatique : l'approche de l'ingénieur. Dans cette approche, on calcule le risque comme suit :

$$\text{Risque} = \text{Probabilité} \times \text{Dégâts}.$$

On peut donc calculer, mesurer, comparer, comprendre les risques.

3 Connaissance du procédé de synthèse de l'ammoniac

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



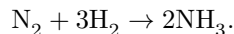
Notons qu'on peut également utiliser le NH_3 et le HNO_3 pour produire des matières plastiques (fibres acryliques, polyamides) et pour produire des insecticides, des fongicides¹, etc.

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

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

3.1.1 Généralités

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



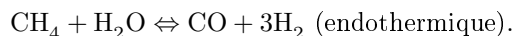
Un catalyseur est aussi souvent utilisé. Les conditions opératoires sont une température aux alentours des 500 °C et une pression de 100 à 1000 bars.

Cette réaction a besoin de deux matières premières :

- N_2 : que l'on prend dans l'air directement ;
- H_2 que l'on peut se procurer de plusieurs manières :
 - Carbochimie ;
 - Pétrochimie ;
 - Gaz naturel.

3.1.2 Fabrication du gaz de synthèse

Pour fabriquer le gaz de synthèse H_2 dont nous avons besoin, on utilise le gaz naturel CH_4 dans une réaction que l'on appelle le reforming primaire



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

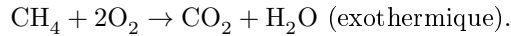
Il y a également plusieurs réactions secondaires à considérer, dans le cadre du projet, on ne considère que la suivante



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

3.1.3 Apport d'énergie au reforming primaire : le four

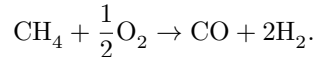
La réaction du reforming primaire a besoin d'énergie pour avoir lieu, cette énergie est apportée par le four. Dans le cadre du projet, la réaction du four est



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

3.1.4 Reforming secondaire oxydant

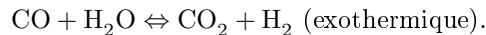
La réaction du reforming secondaire est



Cette réaction permet de retirer le CH_4 qui n'a pas réagit dans le reforming primaire. Des réactions secondaires ont également lieu mais elles sont négligées dans le cadre du projet. Les conditions opératoires sont une pression de 25 – 30 bar et une température de 900 °C de telle sorte qu'une combustion partielle ait lieu. On utilise souvent le nickel comme catalyseur.

3.1.5 Conversion du CO : Water-Gaz-Shift

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



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

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

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

3.1.6 Décarbonatation

Le principe est d'absorber ou de récupérer le CO_2 .

3.2 Fonctionnement du réacteur de synthèse

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

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

Les différentes conditions opératoires sont reprises sur la figure 4.

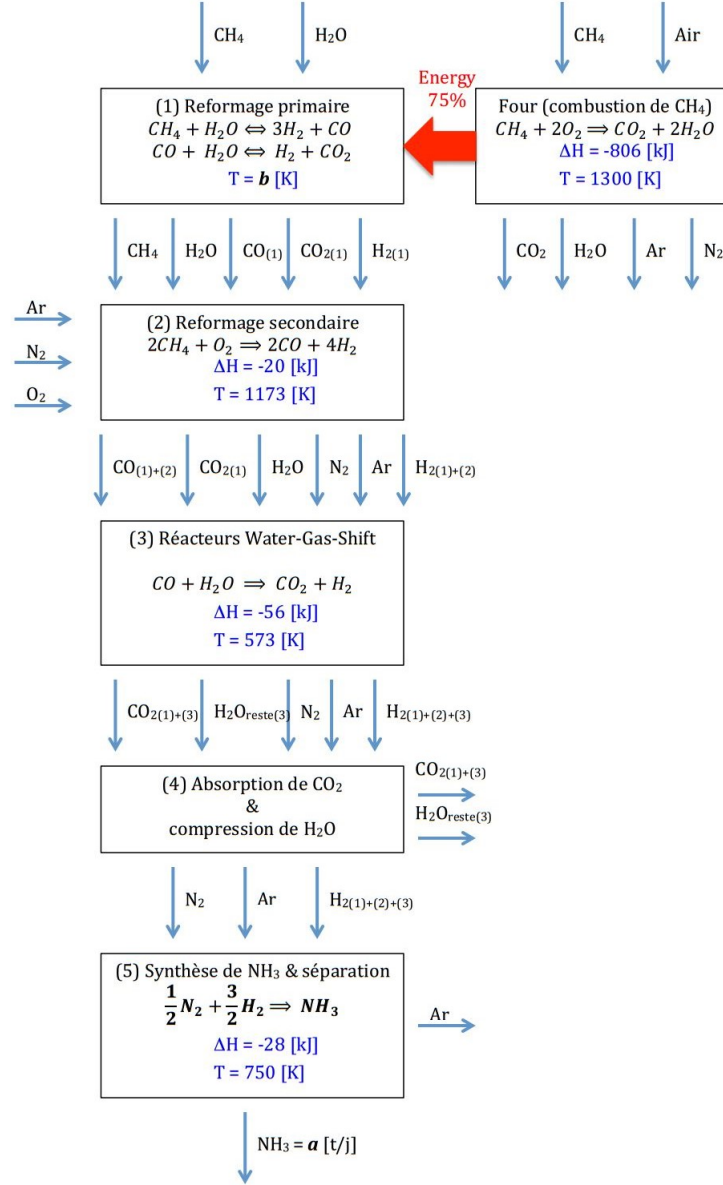


FIGURE 3 – Flow-sheet.

3.3 Principe du recyclage de réactifs et de la purge

La réaction de synthèse d'ammoniac se passe à l'équilibre thermodynamique. On travaille à pression constante puisque nous sommes en système ouvert. Le but du recyclage est de maximiser le rendement seulement on se rend compte que il va y avoir une accumulation d'argon dans le réacteur si l'on renvoie à l'entrée de celui-ci, la totalité de ce qui n'a pas réagit. Il est donc nécessaire de faire une purge, c'est-à-dire rejeter un certain coefficient de N_2 , de H_2 et de Ar. Pour le calcul de la constante d'équilibre, on procède exactement de la même manière que pour le réformage primaire. On avait l'expression suivante :

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

Il est important de comprendre que n_1, n_2 et n_3 représentent l'ensemble de ce qui rentre respectivement en N_2, H_2 et Ar, c'est-à-dire les recyclages compris. Ensuite, nous posons un coefficient k de proportion qui est le

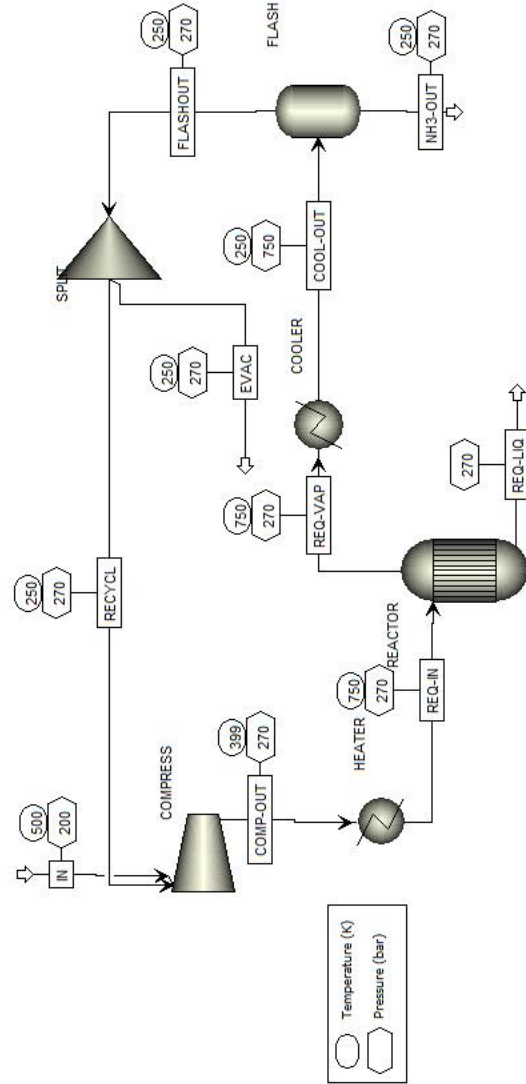


FIGURE 4 – Flow-sheet du réacteur de synthèse.

rapport entre ce qui est recyclé et ce qui sort du réacteur. On peut faire l'hypothèse que la purge enlève une proportion égale de moles pour chaque composé. Cela signifie que le rapport k est le même pour les 3 composés. Nous l'avons choisi : $k \in [0(\text{ouvert}), 1(\text{fermé})]$. Enfin, la dernière chose importante à faire est de s'assurer qu'il n'y ait pas d'accumulation d'argon dans le réacteur ce qui entrainerait une baisse de rendement. Il faut donc que en régime, l'argon rentrant soit égal à l'argon purgé. On a alors : $Ar_{\text{syn}} = Ar_{\text{in}} + Ar_{\text{rec}}$. Finalement, si l'on veut pouvoir exprimer les entrées en fonction du rapport de purge, de la pression, la température et le débit d'ammoniac sortant on doit se mettre dans la condition idéale ou les débits sont parfaitement conformes aux coefficients stœchiométriques.

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

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

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

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

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

Diazote A priori aucun effet nocif pour l'environnement.

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

Dioxyde de carbone Le CO₂ serait le deuxième gaz à effet de serre le plus important dans l'atmosphère après la vapeur d'eau, contribuant à hauteur de 26% et 60% à ce phénomène. Ce gaz est également dangereux pour la santé et peut même être mortel si la concentration dans l'air est trop élevée.

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

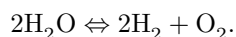
Ammoniac C'est un des principaux responsables de l'acidification des sols et des bois. L'ammoniac rejeté dans l'atmosphère favorise aussi les pluies acides. Il n'intervient cependant pas dans le réchauffement climatique et n'a pas d'effet sur la couche d'ozone. L'ammoniac est également nuisible pour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

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

Oxydes d'azote Les oxydes d'azotes NO_x représentent le NO et NO₂, ce sont deux polluants atmosphériques. Le NO₂ est aussi un gaz à effet de serre. Ils interviennent également dans les pluies acides. Le NO₂ est très toxique (40 fois plus que le CO et 4 fois plus que NO) et pénètre profondément dans les poumons.

4 Laboratoire d'électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est une alternative au reforming à la vapeur pour produire du H₂. L'électrolyse de l'eau consiste en une réaction d'oxydo-réduction forcée durant laquelle on décompose de l'eau en H₂ et O₂. La réaction globale s'écrit



4.1 Influence de l'acidité

Le pH est plus un facteur économique. Il faut faire un choix entre :

- un pH extrême demandera une grande quantité d'acide ou de base pour être atteint mais moins de puissance à fournir pour l'électrolyse. Un pH extrême peut également provoquer des problèmes de corrosions et des difficultés dans la gestion des déchets acides ou basiques ;
- Un pH plus neutre demandera moins de consommables mais une puissance à fournir beaucoup plus importante.

4.2 Influence de la température

La température est paramètre plus compliqué à analyser car il y a deux effets qui lui sont dus :

- Un effet sur la cinétique de réaction ;
- Un effet sur le volume de gaz produit (loi des gaz parfaits).

4.3 Influence du courant

L'augmentation du courant entraîne une augmentation de la vitesse de production d' H_2 .

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

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

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

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