

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE LOUVAIN

LFSAB 1503 - Projet 3

Groupe 1225
19 décembre 2014

Étude d'un procédé de production
d'ammoniac

Tuteur : Yann-Alex JANSSENS DE BISTHOVEN

Cédric DE BELLEFROID (3263 1100)

John DE WASSEIGE (5224 1300)

Cyril DÉNOS (6281 1300)

David DISPAS (7189 1200)

Cassian LIBEER (6516 1200)

Timothée MALENGREAU (6618 1300)

Arnaud PAQUET (3668 1300)

Table des matières

1	Tâche 1 (Rapport 1) : Bilan de matière et refroidissement	3
1.1	Bilan de masse	3
1.2	Débit d'eau nécessaire	3
2	Tâche 1 (Rapport 2) : Bilan général	6
2.1	Introduction	6
2.2	Bilan de matière	6
2.2.1	Quantité d'air	6
2.2.2	Quantité de méthane et d'eau	7
2.3	Tubes	9
2.4	Bilan énergétique de la partie reformeur primaire-four	10
2.5	Analyse Paramétrique	11
2.6	Fonctionnement de l'outil de gestion	12
2.7	Flow-sheet	12
3	Tâche 2 : Réacteur de synthèse	14
3.1	Analyse des conditions optimales du réacteur de synthèse d'ammoniac	14
3.1.1	Pression	14
3.1.2	Température	14
3.1.3	Limite sur la température imposée par le catalyseur	15
3.1.4	Limite sur la pression imposée par les matériaux du réacteur .	15
3.1.5	Conclusion	15
3.2	Modélisation par ASPEN PLUS	15
3.2.1	Démarrage	15
3.2.2	Prévisions	16
3.2.3	Validation du modèle	20
3.2.4	Simulation itérative sur MATLAB	21
3.3	Résultats des simulations sur ASPEN PLUS	21
4	Tâche 4 : HAZOP	25
4.1	Dangers présentés par les composés	25
4.2	Circulation des flux de matière	25
4.3	Étude des dangers et catastrophes potentiels	25
4.4	Soupape de sécurité sur le réacteur de synthèse de l'ammoniac	27
4.5	Disque de rupture sur l'échangeur 124-MC	27
4.6	Circulation des flux de matières - PDF et PID's	28
5	Tâche 5 : Dimensionnement d'une soupape de sécurité	31

5.1	Pression normale de stockage	31
5.2	Pression de stockage en été	32
5.3	Pression maximale de tarage de la soupape	32
5.4	Dimensionnement de la soupape	32
5.5	Effet de l'augmentation de la pression de tarage de 5 à 20 barg pour une pression de design de 20 barg	32
5.6	Isolation thermique du tank	32
6	Tâche 7 : Activités de terrain	33
6.1	Visite de la station de biométhanisation de l'AIVE à Tenneville	33
6.2	Visite du centre Total Research Technology Feluy	34
6.2.1	Catalyse	34
6.2.2	Unités Pilotes	34
6.3	Laboratoire d'électrolyse	34
6.4	Visite du plant de Yara à Tertre	36
6.5	Atelier créatif (conduite de brainstorming)	37
	Bibliographie	38

Chapitre 1

Tâche 1 (Rapport 1) : Bilan de matière et refroidissement

1.1 Bilan de masse

Nous faisons l'hypothèse que la réaction est parfaite, c'est-à-dire que tous les réactifs sont consommés et que l'on obtient uniquement le produit.

Il faut déterminer la quantité d'hydrogène (H_2) et d'azote (N_2) nécessaire pour produire 1000t d'ammoniac (NH_3).



La masse molaire de l'ammoniac vaut 17g mol^{-1} , il faut donc en produire $5.88 \cdot 10^7 \text{mol}$.

On obtient les nombres de moles de réactifs à partir de la réaction pondérée.

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2} &= \frac{3}{2} n_{\text{NH}_3} \cdot M_{m,\text{H}_2} = 1.765 \cdot 10^8 \text{g} \\ m_{\text{N}_2} &= \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3} \cdot M_{m,\text{N}_2} = 8.235 \cdot 10^8 \text{g} \end{aligned}$$

Les masses de H_2 et de N_2 valent donc respectivement 176.5t et 823.5t. Le bilan de masse est correct : si on fait la somme des masses des réactifs, on retrouve la même masse produite.

1.2 Débit d'eau nécessaire

Afin de maintenir les réacteurs à température constante, on refroidit ceux-ci avec de l'eau. Il faut tout d'abord calculer la chaleur dégagée par jour par les réacteurs, pour ensuite déterminer la quantité d'eau nécessaire pour absorber cette chaleur, sachant que l'eau entre à 25°C et est évacuée à 90°C . Les calculs suivants sont présentés pour une quantité d'ammoniac de 1000t par jour, la fonction **refroidissement** permet d'avoir le débit nécessaire (en litres par seconde) en fonction de la quantité de NH_3 désirée.

In La chaleur dégagée par la réaction 1.1 correspond à la différence entre l'enthalpie de formation des produits et celle des réactifs.

$$\Delta H_{reaction} = \Delta H_{f, \text{NH}_3} - \frac{1}{2} \Delta H_{f, \text{N}_2} - \frac{3}{2} \Delta H_{f, \text{H}_2} \quad (1.2)$$

La réaction se passe à 500°C, on détermine donc les ΔH_f des différents composés à partir des valeurs des enthalpies standard de formation [atkins] (à 25°C) et des capacités calorifiques molaires (C_p), grâce à l'équation suivante :

$$\Delta H_{f, T2} = \Delta H_{f, T1} + \int_{T1}^{T2} C_p dT$$

Étant donné que nous travaillons avec des quantités importantes de matière, nous ne pouvons pas considérer que C_p est constant. On sait que C_p varie en fonction de la température selon une fonction $a + bT + cT^2$, où a , b et c sont des constantes [capcaloUPMC].

Nous pouvons à présent calculer les enthalpies de formation à 500°C

$$\Delta H_f = \Delta H_f^\circ + \int_{298}^{773} (a + bT + cT^2) dT \quad (1.3)$$

À partir de l'équation 1.3, on obtient les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{H}_2} &= 14 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{\text{N}_2} &= 14.19 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{\text{NH}_3} &= -26.21 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Pour finir, on trouve l'enthalpie de réaction par l'équation 1.2

$$\Delta H_{reaction} = -54.31 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Out Le raisonnement pour la chaleur absorbée est similaire au précédent, sauf que cette fois ci, on considère que la capacité calorifique est constante. Cette hypothèse peut être raisonnablement envisagée étant donné que [janaf] $C_{p, 298\text{K}} \approx 75.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ et $C_{p, 368\text{K}} \approx 75.78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. La différence étant très petite, nous prendrons la moyenne de ces deux valeurs.

La chaleur absorbée par une mole d'eau vaut exactement

$$\Delta H = \int_{298}^{363} C_{p, \text{H}_2\text{O}} dT = 75.565 \cdot 65 = 4911.73 \text{ J mol}^{-1} \quad (1.4)$$

Débit Il s'agit maintenant de déterminer la quantité d'eau nécessaire par jour. Il faut que

$$\frac{\Delta H_{in}}{\text{jour}} = - \frac{\Delta H_{out}}{\text{jour}}$$

En sachant qu'on produit 1000t de NH_3 par jour (cela équivaut à $5.88 \cdot 10^7$ mol), et à partir des données trouvées ci-dessus, on trouve que

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{n_{\text{NH}_3} \Delta H_{in}}{\Delta H_{out}} \\ &= 6.5 \cdot 10^8 \text{mol} \end{aligned}$$

Il faut donc 11703t d'eau par jour, ou encore 136 litres par seconde.

Chapitre 2

Tâche 1 (Rapport 2) : Bilan général

2.1 Introduction

Ce second rapport est une extension et une amélioration du rapport rendu en S2 et a pour but d'étudier plus en détail la production d'ammoniac. Il comprend un flow sheet qui permet de voir les flux de matières dans les différentes étapes de la synthèse par le procédé Haber-Bosh. Il comprend aussi un calcul détaillé des aspects énergétiques dans le reformeur primaire. S'y trouve ensuite une explication du fonctionnement de l'outil de calcul réalisé sur MATLAB (ainsi que l'outil de calcul en annexe). Celui-ci permet le calcul des flux entrants et sortants en fonction de la quantité d'ammoniac voulue dans la journée ainsi que de la température dans le reformeur primaire. Il calcule également les aspects énergétiques lors des différentes étapes. Et enfin ce rapport se termine par une analyse de l'effet du changement des variables que sont la température et la quantité d'ammoniac produite sur le bilan de matière.

2.2 Bilan de matière

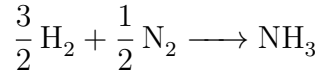
Une partie de la tâche 1 consiste à réaliser un outil de gestion pour pouvoir déterminer les quantités de matières premières nécessaires, lorsque 2 paramètres varient. Les paramètres sont la température à la sortie de réacteur primaire ainsi que la quantité d'ammoniac produite par jour. On les notera respectivement T et m_{NH_3} .

À travers cette section, nous décrirons différentes réactions et nous supposons que le lecteur sait quelle réaction a lieu à quel moment ainsi que l'ordre des réactions durant tout le processus. Un flow-sheet simplifié de l'ensemble du processus détaillant chacune des réactions se trouve à la section 2.7.

2.2.1 Quantité d'air

Nous connaissons la masse d'ammoniac à produire par jour, et par conséquent son nombre de moles ($n_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3}/M_{\text{NH}_3}$). Les nombres de moles seront généralement écrits en fonction de m_{NH_3} de façon à montrer la relation par rapport au paramètre qui varie.

À partir de la réaction suivante,



on détermine les quantités de H_2 et de N_2 nécessaires.

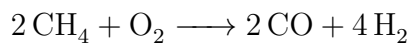
$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= \frac{3}{34} m_{\text{NH}_3} \\ n_{\text{N}_2} &= \frac{1}{34} m_{\text{NH}_3} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Or la seule source d'azote vient de l'entrée d'air dans le réacteur secondaire. En connaissant les proportions de l'azote, de l'oxygène et de l'argon dans l'air, on peut facilement obtenir les quantités de O_2 et de Ar.

$$\begin{aligned} n_{\text{air}} &= \frac{1}{0.78} n_{\text{N}_2} = \frac{25}{663} m_{\text{NH}_3} \\ n_{\text{O}_2} &= 0.21 n_{\text{air}} = \frac{7}{884} m_{\text{NH}_3} \\ n_{\text{Ar}} &= 0.01 n_{\text{air}} = \frac{1}{2652} m_{\text{NH}_3} \end{aligned}$$

2.2.2 Quantité de méthane et d'eau

Il nous reste maintenant à déterminer les quantités de CH_4 et de H_2O . On voit que la seule réaction nécessitant de l'oxygène est celle du reformeur secondaire. Ceci nous permet de connaître toutes les quantités associées à cette réaction. Afin de ne pas oublier à quelle réaction est associée chaque quantité, on notera *rp* (resp. *rs*) pour reformeur primaire (resp. secondaire) et *wgs* pour Water-Gas-Shift.

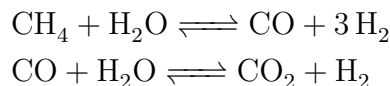


Dès lors,

$$n_{\text{CO},rs} = n_{\text{CH}_4,rs} = 2 n_{\text{O}_2} = \frac{7}{442} m_{\text{NH}_3} \quad (2.2)$$

$$n_{\text{H}_2,rs} = 4 n_{\text{O}_2} = \frac{7}{221} m_{\text{NH}_3} \quad (2.3)$$

Intéressons-nous maintenant au reformeur primaire.



Comme les deux réactions sont à l'équilibre, il va falloir déterminer leurs constantes d'équilibres sans oublier qu'elles s'influencent mutuellement. C'est ici qu'intervient le paramètre T . On va donc commencer par calculer les $\Delta_r G^\circ$ afin de connaître les constantes d'équilibres $K(T)$, pour finalement déterminer les quantités des différents composés à l'équilibre.

	CH ₄	H ₂ O	CO	3 H ₂	n_{gaz}
p_i	n_{CH_4}	n_{H_2O}	0	0	$n_{CH_4} + n_{H_2O}$
p_{eq}	$n_{CH_4} - \xi_1$	$n_{H_2O} - \xi_1$	ξ_1	$3 \xi_1$	$n_{CH_4} + n_{H_2O} + 2 \xi_1$

TABLE 2.1 – Première réaction du reformeur primaire à l'équilibre

Calcul des constantes d'équilibres $K(T)$ On a déjà vu précédemment que les valeurs des capacités calorifiques à pression constante varient avec la température. Afin d'avoir un outil de gestion le plus précis possible, nous allons utiliser les équations de Shomate pour calculer les enthalpies et entropies standards. Lors du précédent rapport, nous avons décrit que $C_{p,m}^\circ = A + B T + C T^2$, on ajoute un degré de précision en posant

$$C_{p,m}^\circ = A + B t + C t^2 + D t^3 + \frac{E}{t^2} \quad \text{avec} \quad t = \frac{T[K]}{1000} \quad (2.4)$$

Les valeurs des différents coefficients¹ se trouvent [**shomate**] dans la fonction `getCoefficients`. On en déduit donc les valeurs des enthalpies et entropies à partir de l'équation 2.4 dans la fonction `getDeltaH_and_S`

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{T_2}^\circ &= \Delta_f H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \\ &= \Delta_f H_{T_1}^\circ + A t + B \frac{t^2}{2} + C \frac{t^3}{3} + D \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + K_1 \\ S_{T_2}^\circ &= S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \\ &= S_{T_1}^\circ + A \ln t + B t + C \frac{t^2}{2} + D \frac{t^3}{3} - \frac{E}{2t^2} + K_2 \end{aligned}$$

Afin de ne pas trop alourdir ce document, les détails des calculs sont ignorés. On détermine ensuite l'enthalpie libre de Gibbs via la relation

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

et finalement la constante d'équilibre

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right)$$

Les constantes d'équilibre des deux réactions du reformeur primaire sont calculées dans la fonction `getEqConstantsRef`.

Calcul des pressions partielles à l'équilibre Les tableaux 2.1 et 2.2 nous permettent de connaître les quantités des réactifs et des produits à l'équilibre.

1. Il faut ajouter deux autres coefficients F et G à cause des constantes d'intégrations pour les enthalpies et entropies.

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	n_{gaz}
p_i	ξ_1	$n_{H_2O} - \xi_1$	0	$3\xi_1$	$n_{H_2O} + 3\xi_1$
p_{eq}	$\xi_1 - \xi_2$	$n_{H_2O} - \xi_1 - \xi_2$	ξ_2	$3\xi_1 + \xi_2$	$n_{H_2O} + 3\xi_1$

TABLE 2.2 – Deuxième réaction du reformeur primaire à l'équilibre

Il s'agit maintenant de résoudre 4 équations afin de déterminer nos inconnues que sont ξ_1 , ξ_2 , n_{CH_4} et n_{H_2O} . On a tout d'abord les deux inconnues liées aux activités et constantes K , que nous déduisons à partir des informations des réactions à l'équilibre.

$$K_1 = \frac{p_{tot}^2 (\xi_1 - \xi_2) (3\xi_1 + \xi_2)^3}{p_0^2 (n_{CH_4} + n_{H_2O} + 2\xi_2)^2 (n_{CH_4} - \xi_1) (n_{H_2O} - \xi_1 - \xi_2)} \quad (2.5)$$

$$K_2 = \frac{\xi_2 (3\xi_1 + \xi_2)}{(\xi_1 - \xi_2) (n_{H_2O} - \xi_1 - \xi_2)} \quad (2.6)$$

Les deux suivantes s'appuient sur le fait que si une mole d'un composé X est produite à une réaction α , une mole de ce même composé sera disponible dans la réaction suivante.

On a pu voir dans le tableau 2.1 qu'il reste après équilibre exactement $n_{CH_4} - \xi_1$ moles de CH_4 , qui seront entièrement consommées pendant le reformeur secondaire. Par l'équation 2.2, on a que

$$n_{CH_4} - \xi_1 = \frac{7}{442} m_{NH_3} \quad (2.7)$$

Pour finir, on remarque que

$$n_{H_2} = n_{H_2,rp} + n_{H_2,rs} + n_{H_2,wgs}$$

On vient de voir (tableau 2.2) que $n_{H_2,rp} = 3\xi_1 + \xi_2$, nous connaissons également n_{H_2} (équation 2.1) et $n_{H_2,rs}$ (équation 2.3), on a ensuite

$$\begin{aligned} n_{H_2,wgs} &= n_{CO,total} = n_{CO,rp} + n_{CO,rs} && \text{(voir flow-sheet)} \\ &= \xi_1 - \xi_2 + \frac{7}{442} m_{NH_3} && \text{(voir tableau 2.2 et eq 2.2)} \end{aligned}$$

Ce qui nous donne

$$4\xi_1 = \frac{9}{221} m_{NH_3} \quad (2.8)$$

Nous résolvons le système de 4 équations (2.5, 2.6, 2.7, 2.8) dans `solveG`.

2.3 Tubes

Nous recherchons le nombre de tubes nécessaire à l'acheminement du méthane et de l'eau dans le reformateur primaire.

Soit x le nombre de tubes, nous avons l'équation suivante :

$$\dot{V} = A \dot{c} x$$

Avec \dot{V} le débit, A la section d'un tuyau et \dot{c} la vitesse superficielle à l'entrée du réacteur. Le volume peut être calculé grâce à la loi des gaz parfaits, on considère donc que H_2O se comporte comme un gaz parfait, pour plus de précision on pourra éventuellement utiliser l'équation d'état de van der Waals.

$$V = \frac{nRT}{p}$$

Si l'on considère notre calcul en un temps d'une seconde, la simplification des deux formules ci-dessus nous amène à

$$x = \frac{nRT}{A \dot{c} p}$$

Or nous savons que la vitesse superficielle à l'entrée des tubes vaut 2m s^{-1} , que leur diamètre est de 1cm (la section d'un tube est $A = \pi r^2$), et qu'il y a une pression de 31bar à l'entrée. Les seules inconnues sont donc la température et les nombres de moles de produit entrant, c'est-à-dire de CH_4 et de H_2O , que nous avons déterminés dans la section 2.2.

Prenons l'exemple, pour une quantité d'ammoniac de 1500t (toujours avec une température du reformeur primaire de 1000K et une pression à l'entrée de 28bar) :

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CH}_4} &= 451.70\text{mol s}^{-1} \\ \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} &= 936.95\text{mol s}^{-1}\end{aligned}$$

Grâce aux autres valeurs données dans l'énoncé nous pouvons calculer le nombre de tubes nécessaire

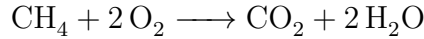
$$x = \frac{(n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 8,314 \cdot 1000}{\pi(0,05^2) \cdot 2 \cdot (31 \cdot 10^5)} = 237.1$$

Il faut donc 238 tuyaux pour assurer l'approvisionnement des composés dans le reformateur primaire.

La fonction `getTubesNumber` donne le nombre de tubes requis en fonction des paramètres de départ (la masse d'ammoniac à produire, la température du reformeur primaire ainsi que la pression de celui-ci).

2.4 Bilan énergétique de la partie reformeur primaire-four

La première réaction - le craquage du méthane - qui se produit dans le reformeur primaire, est une réaction endothermique. Nous devons donc lui fournir de l'énergie sous forme de chaleur, ce rôle va être rempli par le four. La réaction de combustion qui a lieu dans le four est la suivante



Afin de connaître les quantités de méthane et d'oxygène qu'il faut introduire dans le four, nous devons étudier les bilans énergétiques des réactions ayant lieu dans ce reformeur. Les calculs exposés dans cette section sont faits pour une température dans le reformeur de 1080K et pour une production journalière d'ammoniac de 1500t. Bien sûr ces résultats sont facilement transposables à d'autres données à l'aide de notre outil de gestion.

Il faut tout d'abord calculer la chaleur nécessaire dans le reformeur primaire. La différence d'enthalpie de réaction du craquage du méthane vaut +225.7kJ à 1000K, et celle de la deuxième réaction vaut -34.8kJ à la même température. La première est fortement endothermique tandis que la deuxième est exothermique. Il faut fournir une quantité de chaleur Q pour que la réaction endothermique puisse avoir lieu, tout en tenant compte que le rendement énergétique de la réaction de combustion du four vaut $\eta = 0.75$. Le nombre de moles qui vont réagir dans les réactions du reformeur primaire sont ξ_1 et ξ_2 (tableaux 2.1 et 2.2).

On a donc que

$$Q = n_{\text{CH}_4, \text{four}} \cdot \Delta_r H_{\text{four}} \cdot \eta$$

et

$$-Q = \xi_1 \cdot \Delta_r H_{rp,1} + \xi_2 \cdot \Delta_r H_{rp,2}$$

On obtient une équation à résoudre pour obtenir $n_{\text{CH}_4, \text{four}}$, et on a ensuite les quantités à introduire (O_2) et celles rejetées (CO_2 et H_2O)

$$n_{\text{O}_2, \text{four}} = 2 \cdot n_{\text{CH}_4, \text{four}}$$

$$n_{\text{CO}_2, \text{four}} = n_{\text{CH}_4, \text{four}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}, \text{four}} = 2 \cdot n_{\text{CH}_4, \text{four}}$$

On en déduit ensuite facilement la quantité d'air à introduire. Ce bilan énergétique est modélisé dans `getHovenMasses`.

2.5 Analyse Paramétrique

On observe sur la figure 2.1 qu'il y a seulement l'eau qui varie avec la température. Les autres composés ne varient donc qu'avec la quantité de NH_3 à produire.

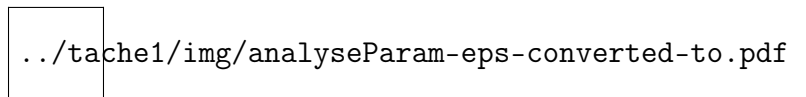


FIGURE 2.1 – Analyse paramétrique pour 10 tonnes de NH_3 le graphe supérieur représente les flux de l'ensemble du procédé, depuis le reformeur primaire jusqu'au réacteur de synthèse.

2.6 Fonctionnement de l'outil de gestion

Pour démarrer l'outil de gestion, il suffit de lancer la fonction `startOutil` dans la ligne de commande MATLAB. Ceci va lancer l'*interface graphique* et il ne reste plus qu'à introduire la quantité d'ammoniac (en tonnes par jour), la température (en kelvin) et la pression (en bar) du reformeur primaire dans les cases appropriées.

Les détails du fonctionnement de l'outil se trouvent dans le README associé au dossier de l'outil de gestion.

2.7 Flow-sheet

La figure 2.2 présente un flow-sheet simplifié du processus de production d'ammoniac que nous étudions.

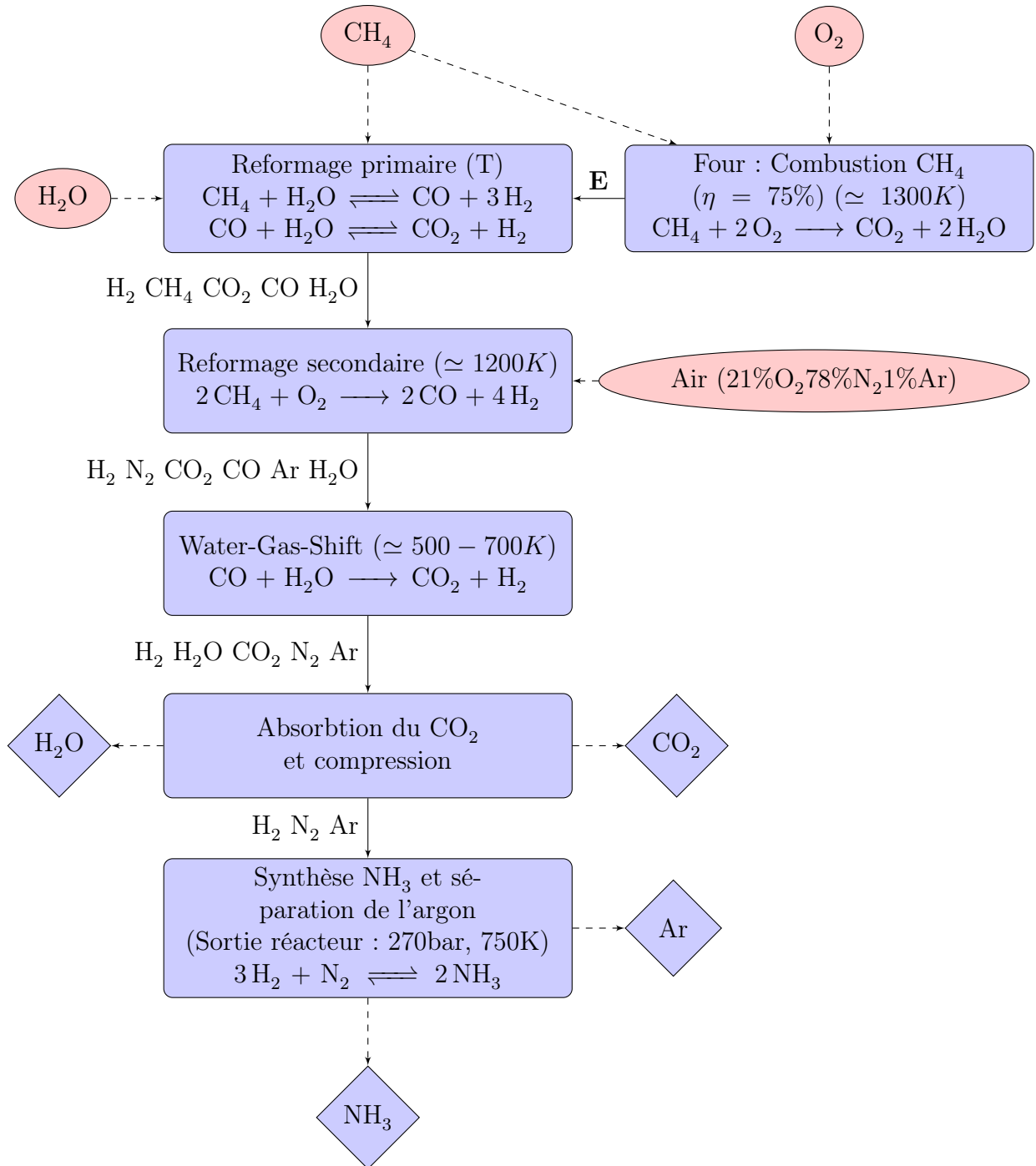


FIGURE 2.2 – Flow-sheet simplifié.

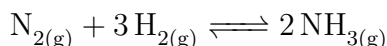
Chapitre 3

Tâche 2 : Réacteur de synthèse

3.1 Analyse des conditions optimales du réacteur de synthèse d'ammoniac

Jusqu'ici nous avons considéré la dernière étape du procédé - la synthèse d'ammoniac - comme une boîte noire. Nous allons maintenant déterminer quelles sont les conditions optimales de température et de pression pour ce réacteur. Avant de commencer, il nous semble important de rappeler le principe de LE CHÂTELIER : « Si l'on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer, en partie, aux changements qu'on lui impose, jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre. ». [chatelier]

La réaction de synthèse de l'ammoniac est la suivante



Nous allons analyser dans les lignes qui suivent les effets de la température, de la pression ainsi que de la présence d'un catalyseur sur cette réaction. Nous verrons également les limites qui nous sont imposées par la physique des matériaux utilisés.

3.1.1 Pression

On voit tout de suite que le nombre de moles de gaz de réactifs est supérieur au nombre de moles de gaz des produits, plus précisément $n_g(\text{réactifs}) = 2 \cdot n_g(\text{produits})$.

Par la loi des gaz parfait, on sait que la pression est directement proportionnelle au nombre de moles de gaz. Le principe énoncé ci-dessus nous permet de dire qu'une *augmentation* de la pression du réacteur (p_{total}), favorisera le sens de la diminution du nombre de moles de gaz, et dans notre cas, favorisera la production de NH_3 .

$$K = \frac{p_{eq, \text{NH}_3}^2}{p_{eq, \text{H}_2}^3 \cdot p_{eq, \text{N}_2} \cdot p_{\text{total}}^2}$$

3.1.2 Température

La réaction de synthèse est une réaction fortement exothermique (à 700K, $\Delta_r H^\circ = -52.6 \text{ kJ}$). Pour favoriser la réaction dans le sens de production des produits, il faut

donc faire une *diminution* de la température.

$$K = \exp \left(\frac{-\Delta_r H^\circ + T \Delta_r S^\circ}{RT} \right)$$

3.1.3 Limite sur la température imposée par le catalyseur

Après quelques recherches [catalyseur], nous avons découvert que les catalyseurs utilisés pour la production d'ammoniac en milieu industriel contenaient principalement du fer (type Fe_3O_4).

Pour une usine produisant des quantités de NH_3 similaire à la notre (1500 tonnes/jour), une quantité de 100t de catalyseur a une durée de vie d'environ 10 ans. Cependant le catalyseur ne se comporte pas de la même manière à toutes les températures, et il s'avère que le catalyseur n'est pas efficace à basse température.

La réaction risque de devenir trop *lente* pour que le système puisse atteindre l'équilibre, nous gardons donc la température de 750K pour la suite de nos calculs.

3.1.4 Limite sur la pression imposée par les matériaux du réacteur

Comme dit auparavant, une haute pression va de paire avec une plus grande production d'ammoniac. Cependant, le cout pour construire une installation est proportionnel à la pression qu'elle pourra supporter. De plus, il est également coûteux de maintenir une haute pression. Il y a donc une pression à partir de laquelle les couts demandés par le processus ne sont pas justifiés par rapport aux bénéfices.

C'est l'aspect *économique* qui est limitant ici et il faut à nouveau trouver un compromis. Nous avons jugé qu'il est convenable de garder la pression proposée de 270bar pour la suite de nos calculs.

3.1.5 Conclusion

Nous finissons cette première partie de la tâche 2 avec les graphes 3.1a et 3.1b. Ceux-ci modélisent le rendement de la réaction en fonction des deux paramètres étudiés p et T . On remarque tout de suite que la variation de pression a très peu d'importance sur le rendement et que c'est principalement la température qui va déterminer l'efficacité du réacteur.

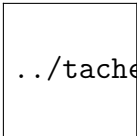
Le rendement dans ce cas-ci est défini comme

$$\eta = \frac{n_{\text{NH}_3, \text{équilibre}}}{n_{\text{NH}_3, \text{réaction complète}}}$$

3.2 Modélisation par ASPEN PLUS

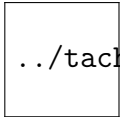
3.2.1 Démarrage

Lors de la première tâche, nous analysions l'installation dans son ensemble, mais de manière excessivement simplifiée. Dans cette section, nous nous concentrerons



../tache2/img/efficienceSyntheseSnoPurge-eps-converted-to.pdf

(a) Plot 3D.



../tache2/img/efficienceSyntheseCnoPurge-eps-converted-to.pdf

(b) Courbes de niveau associés au plot 3D.

FIGURE 3.1 – Efficacité du réacteur de synthèse en fonction de la température. Le rendement est ici défini comme le rapport $n_{\text{NH}_3, \text{équilibre}}/n_{\text{NH}_3, \text{réaction complète}}$.

sur l'explicitation de la dernière étape pour ensuite la simuler sur le logiciel ASPEN PLUS. Nous ne désirons plus la considérer comme une boîte noire, et l'avons donc découpée en un certain nombre de processus intermédiaires.

Le gaz entrant, composé d' N_2 , d' H_2 et d'Ar, passe par un réchauffeur et par un compresseur pour atteindre respectivement la température et la pression voulue. Il va ensuite dans le réacteur où se déroule la réaction. Le produit est refroidi dans une installation prévue à cette effet, pour arriver enfin dans un séparateur où on extrait l'ammoniac.

Il semblait intéressant de créer un circuit de recyclage pour réutiliser le mélange de N_2 et de H_2 issus du processus (la réaction n'est pas complète et il reste donc des réactifs). Malheureusement, il y existe également de l'argon qu'on ne peut séparer du reste. En effet, sa température d'ébullition est bien trop proche de celle des autres composés et les moyens à mettre en œuvre en seraient très coûteux et/ou à faible rendement.

Notre groupe a donc décidé de faire une purge dans le circuit de recyclage afin d'éviter que l'argon ne s'accumule. Il y a donc une fraction minimale à purger. Mais cette purge ne doit pas être trop grande sinon la quantité perdue des réactifs serait conséquente. La condition à respecter est donc d'avoir un flux entrant d'argon égal à celui de sortie lorsque la réaction est en "régime", c'est à dire après un nombre conséquent d'itérations.

Le flowsheet de notre installation correspondant à la modélisation du réacteur de synthèse sur ASPEN PLUS se trouve dans la figure 3.2. Afin d'apporter plus de précision, nous avons également réalisé un petit flowsheet de la même partie du procédé qui détaille le parcours des différents réactifs et leurs états à travers le processus. Le diagramme se trouve dans la figure 3.3.

3.2.2 Prévisions

Dans cette sous-section, nous faisons notre propre simulation de la dernière étape, en considérant le système à l'équilibre. Les flux y sont donc constants. Notre but est ici de calculer le rendement du circuit en terme de production d'ammoniac. Nous cherchons donc la quantité d' NH_3 réellement produite. A cette fin, nous fixons la température et la pression dans le réacteur, ainsi que la fraction X à purger dans le

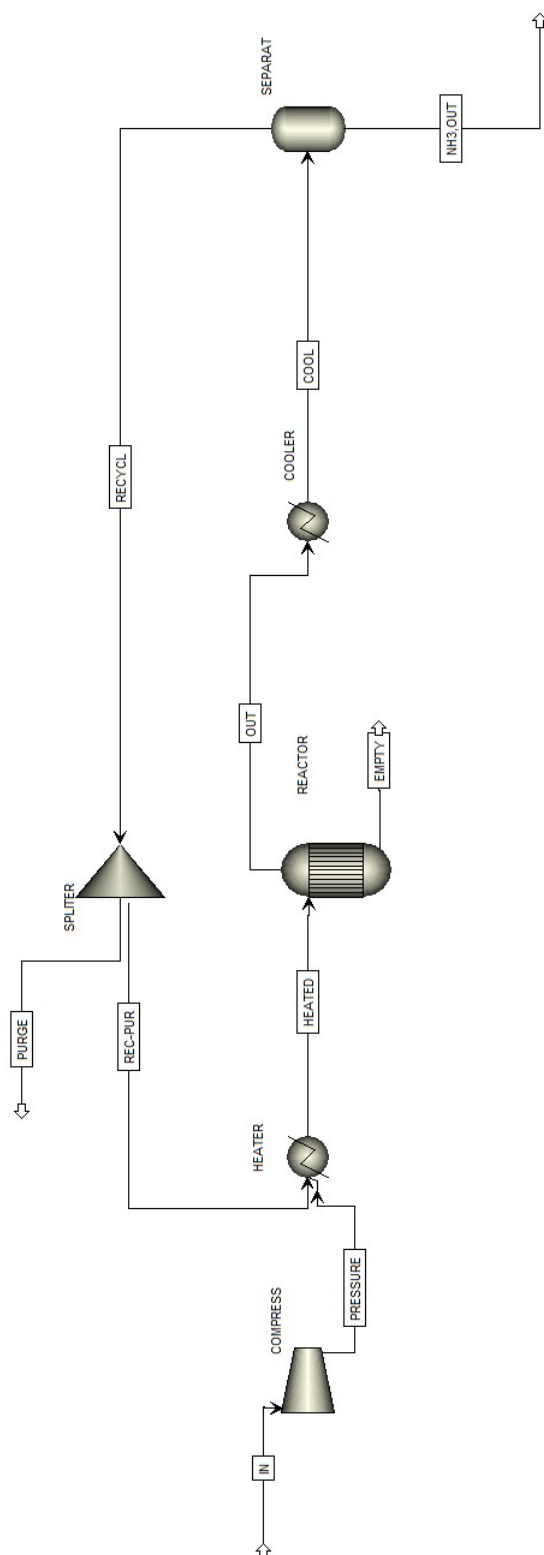


FIGURE 3.2 – Flowsheet de la réaction finale sur ASPEN PLUS.

recyclage. Nous négligeons l'imperfection du séparateur et faisons donc l'hypothèse que l'ammoniac sortant est pur, ce qui est bien sûr impossible. Nous nous référons au flowsheet pour ce qu'il en est des notations et faisons l'hypothèse que nous connaissons le flux entrant de réactifs.

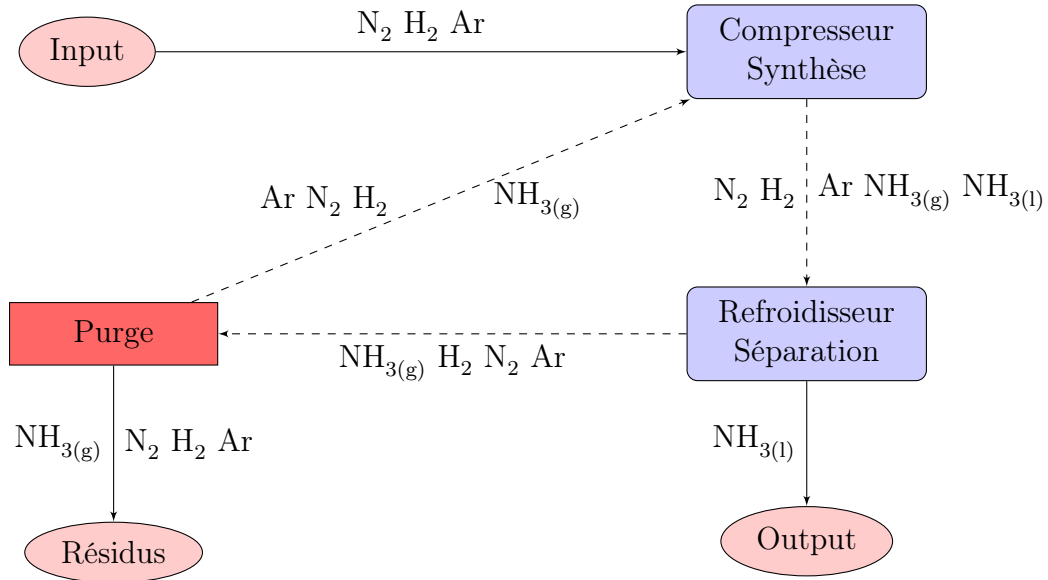


FIGURE 3.3 – Schéma simplifié de l'étape finale.

Comme dit précédemment, la purge doit permettre un débit de sortie d'argon égal à celui d'entrée dans le système. On peut écrire cela sous la forme :

$$\dot{n}_{\text{Ar},\text{in}} = \dot{n}_{\text{Ar},\text{purge}} = x_{\text{Ar},\text{purge}} \cdot \dot{n}_{\text{purge}} \quad (3.1)$$

Ceci est donc le bilan total d'argon. Il est possible de faire d'autres bilans afin de nous donner d'autres relations utiles.

- Bilan molaire à la purge :

$$\dot{n}_{\text{purge}} = X \cdot \dot{n}_{\text{recyclage}} \quad (3.2)$$

- Bilan molaire au séparateur :

$$\dot{n}_{\text{out}} = \dot{n}_{\text{recyclage}} + \dot{n}_{\text{NH}_3,\text{out}} \quad (3.3)$$

- Bilan molaire total :

$$\dot{n}_{\text{in}} - 2\xi = \dot{n}_{\text{NH}_3,\text{out}} + \dot{n}_{\text{purge}} \quad (3.4)$$

avec ξ étant l'avancement, c'est à dire le nombre de moles de N_2 ayant réagi. Cela est résumé dans le tableau 3.1. On analyse le débit de moles à l'entrée du réacteur pour les différents composés, ainsi qu'à la sortie (on considère que l'équilibre a été atteint). Les indices *rec* et *pur* font respectivement référence au recyclage et à la purge. On voit tout de suite que le flux des moles d'ammoniac produites est égal à

N ₂	H ₂	Ar	NH ₃	n _{total}
$n_{N_2,in} + n_{N_2,rec-pur}$	$n_{H_2,in} + n_{H_2,rec-pur}$	$n_{Ar,in} + n_{Ar,rec-pur}$	0	$n_{in} + n_{rec-pur}$
$n_{N_2,in} + n_{N_2,rec-pur} - \xi$	$n_{H_2,in} + n_{H_2,rec-pur} - 3\xi$	$n_{Ar,in} + n_{Ar,rec-pur}$	2ξ	$n_{in} + n_{rec-pur} - 2\xi$

TABLE 3.1 – Réaction dans le réacteur.

2ξ. Il nous faut donc par exemple trouver l'avancement pour obtenir sa valeur. Nous pouvons faire cela en partant de l'équation d'équilibre.

La réaction se déroule à une certaine température T et à une pression p. Il est facile de calculer K en trouvant $\Delta_r G$ au préalable. Nous pouvons faire cela en utilisant notre outil de calcul.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{R \cdot T}\right)$$

L'expression de la constante d'équilibre K_p est également :

$$K_p = \frac{x_{NH_3,out}^2}{x_{N_2,out} \cdot x_{H_2,out}^3} \cdot p^{-2} = \frac{n_{NH_3,out}^2}{n_{N_2,out} \cdot n_{H_2,out}^3} \cdot n_{total,out}^2 \cdot p^{-2}$$

si on utilise la loi des gaz parfaits et plus précisément celle de Dalton. On sait aussi que $n_{H_2} = 3 \cdot n_{N_2}$. En injectant les quantités des composés du tableau 3.1, fonctions de ξ, on obtient :

$$K = \frac{(2\xi)^2}{27 \cdot (n_{N_2,in} + x_{N_2,rec}(n_{rec} - n_{pur}) - \xi)^4} \cdot (n_{in} + n_{rec} - n_{pur} - 2\xi)^2 \cdot p^{-2}$$

Rappelons que $x_{i,rec} = x_{i,pur}$ car la purge n'altère pas la concentration. Nous appliquons cela pour simplifier l'expression de l'azote venant du circuit de recyclage. Nous devons déterminer les 4 inconnues suivantes : n_{rec} , n_{pur} , $x_{N_2,rec}$ et ξ. Nous avons donc besoin de trois autres équations reliant ces dernières pour pouvoir résoudre un système à solution unique.

Une première est obtenue avec l'équation 3.4 où on remplace $n_{NH_3,out}$ par 2ξ (voir tableau 3.1).

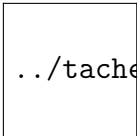
$$n_{pur} = n_{in} - 4\xi$$

On trouve une deuxième grâce à l'équation 3.2 où on remplace $x_{Ar,purge}$ par $1 - x_{N_2,purge} - x_{H_2,purge} = 1 - 4 \cdot x_{N_2,purge}$.

$$\dot{n}_{Ar,in} = (1 - 4 \cdot x_{N_2,purge})\dot{n}_{purge}$$

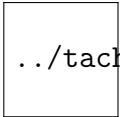
On utilise enfin l'équation 3.2, ce qui nous permet de résoudre le problème ! On peut en effet alors trouver la valeur des inconnues citées plus haut. Une manière simple de faire cela est d'utiliser les calcul symbolique de MATLAB. Comme dit précédemment, la quantité réelle d'ammoniac produite est égale à 2ξ et nous pouvons calculer le rendement en divisant ce résultat par la quantité produite prévue dans le cas d'une réaction hypothétiquement parfaite.

Le même cheminement est suivi dans le programme `equilibriumSimulation` disponible dans notre outil de gestion. Ce dernier nous donne le rendement pour un



../tache2/img/efficienceSyntheseS-eps-converted-to.pdf

(a) Plot 3D.



../tache2/img/efficienceSyntheseC-eps-converted-to.pdf

(b) Courbes de niveau associées au plot 3D.

FIGURE 3.4 – Efficacité du réacteur de synthèse en fonction de la température et de la pression en tenant compte d’une perte d’une partie des réactifs (H_2 et N_2) lors de la purge (5% dans ce cas), nécessaire pour éviter l’accumulation de Ar.

certain jeu de paramètres. Un autre programme, `efficiencePlot`, trace un graphe tri-dimensionnel de ces résultats avec une purge fixée à 5%, variant avec la température et la pression. Comme attendu, le rendement augmente toujours avec la pression et diminue de manière plus conséquente avec la température. Les graphes 3.4a et 3.4b nous montrent cela. On remarquera aussi un bien meilleur rendement que lors de la simulation sans purge (voir figure 3.1a), tout en conservant les mêmes variations par rapport à la température et la pression (voir figure 3.1b).

3.2.3 Validation du modèle

Nous avons alors voulu confirmer nos résultats avec un logiciel qui nous permettrait de simuler notre réaction. Le logiciel ASPEN PLUS propose de nombreuses modélisations du comportement des fluides, plus ou moins fidèles selon les composés et les conditions dans lesquelles on les observe. Notre recherche s’est limitée aux modèles à haute pression.

Après en avoir fait l’étude en comparant les bases de données de chacun d’eux, nous avons gardé 3 candidats : **RK-Aspen**, **PSRK** et **SRK**. Tous trois basés sur les équations de Soave-Redlich-Kwong, ils modélisent correctement les gaz légers et non polaires comme ceux auxquels nous avons affaire ici. Ces modèles sont également les seuls à être capables de faire des prédictions correctes à une pression supérieure à 150bar. Nous avons donc effectué quelques tests sur chacun des trois et nous avons obtenu des résultats assez similaires. Cependant, le modèle SRK promet de garder sa précision dans des conditions quasi critiques, ce qui n’est pas le cas des deux autres. La pression dans notre circuit pouvant avoisiner les 270bar, c’est ce dernier que nous avons donc choisi pour faire des simulations approfondies.

Lors de nos tests, nous avons arbitrairement fixé la température et la pression des réactifs entrants respectivement à 25°C et 1bar.

En effet, leurs valeurs exactes nous sont inconnues et n’ont de toute manière aucun impact sur le fonctionnement du circuit, grâce à la présence des échangeurs de chaleur et du compresseur.

Tout d’abord, nous avons fixé les conditions dans le réacteur à 270bar et 750K. Nous avons également choisi de mettre un certain flux de H_2 , N_2 , et d’ Ar pour

lesquels nous connaissions le flux théorique correspondant de NH_3 à la sortie, grâce au tableau de données reçu à la tâche 1. Nous avons également fixé le pourcentage du recyclage à purger à 5% pour nos tests.

Pour les conditions décrites ci-dessus, nous avons obtenu après simulation un flux de NH_3 légèrement inférieur à nos attentes. Cela s'explique à nouveau par le fait que pour les résultats attendus, nous avons négligé les pertes au niveau du séparateur et considéré la réaction complète. Par la suite, nous avons essayé de faire varier certains paramètres afin de voir si les résultats obtenus étaient en adéquation avec nos prédictions. Nous avons commencé par diminuer la température et comme nous l'avions prédit, la quantité produite d'ammoniac a augmenté. Un test avec une température supérieure à 750K nous a confirmé cela. Nous avons ensuite vérifié que nos attentes concernant la pression étaient respectées. Et en effet, lorsque nous avons augmenté la pression, la quantité produite de NH_3 a faiblement augmenté.

Pour finir, nous avons fait varier les valeurs du pourcentage de la purge. Il s'est avéré que notre simulation ne convergeait pas en dessous de 4% et nous avons des erreurs. Nous avons ensuite augmenté le pourcentage et observé une diminution de la production de NH_3 . Ces résultats sont logiques puisque l'augmentation du pourcentage de purge est évidemment la cause de pertes de matières premières. La quantité de produits en est donc altérée.

Tous les résultats obtenus lors de nos simulations sont disponibles dans l'annexe 3.3.

3.2.4 Simulation itérative sur MATLAB

Nous avons choisi de créer une seconde simulation pour comparer les résultats obtenus ainsi que les conditions menant à la convergence. Son fonctionnement est simple : elle calcule - pour une série d'itérations - les différents flux à la sortie du réacteur et dans le recyclage grâce à l'avancement de la réaction. On utilise ensuite ces informations de manière récursive pour connaître le débit de réactifs entrants au prochain pas de temps. Si la différence entre le flux d'argon actuel et de l'itération précédente passe en dessous d'un certain seuil, on considère que le système s'est stabilisé : il a convergé.

Il se trouve que les résultats de nos deux simulations sont exactement identiques ! Et pour ce qu'il en est de la simulation sur ASPEN PLUS, les résultats sont remarquablement proches malgré les imprécisions du modèle utilisé, à savoir, que l'installation est parfaite et que les gaz sont parfaits.

On remarque cependant une divergence marquée lorsque l'on travaille avec une haute température. A titre d'illustration, la figure 3.2 nous donne la comparaison de résultats venant des deux simulations :

3.3 Résultats des simulations sur ASPEN PLUS

Nous regroupons dans les figures 3.5 à 3.15 tous les résultats produits par nos simulations réalisées sur ASPEN PLUS. Pour chacune d'elles, nous précisons le modèle utilisé, les conditions de température et de pression dans le réacteur et la fraction

Paramètres choisis	n_{NH_3} - ASPEN	n_{NH_3} - MATLAB
T=750K, p=270bar, x=5%	942,94mol/s	937,795mol/s
T=500K, p=270bar, x=5%	1011,06mol/s	999,335mol/s
T=750K, p=220bar, x=5%	929,115mol/s	931,36mol/s
T=750K, p=270bar, x=10%	883,132mol/s	869,733mol/s

TABLE 3.2 – Comparaison des simulations pour $m_{\text{NH}_3, \text{théorique}} = 1500\text{t/jour}$.

purgée du recyclage. On accorde en particulier de l'attention aux résultats concernant les deux flux suivants : NH3,OUT et PURGE.

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
From		COOLER	REACTOR	HEATER		SEPARAT	REACTOR	COMPRESS	SPLITER	SPLITER
To		SEPARAT		REACTOR	COMPRESS		COOLER	HEATER		HEATER
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	2061,21	0	3482,55	1529,1	4,75247	2061,21	1529,1	102,823	1953,45
NITRO-01	MOL/SEC	643,212	0	1116,99	509,7	3,99507	643,212	509,7	31,9608	607,292
ARGON	MOL/SEC	84,5258	0	84,5258	6,53	2,42509	84,5258	6,53	4,10503	77,9958
AMMON-01	MOL/SEC	993,599	0	46,0396	0	945,136	993,599	0	2,42317	46,0396

FIGURE 3.5 – Modèle RK-ASPEN, 750K, 270bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	2127,94	0	3542,21	1529,1	8,87388	2127,94	1529,1	105,953	2013,11
NITRO-01	MOL/SEC	722,114	0	1193,54	509,7	2,25117	722,114	509,7	35,9931	683,839
ARGON	MOL/SEC	113,485	0	113,485	6,53	0,897346	113,485	6,53	5,62941	106,955
AMMON-01	MOL/SEC	1016,58	0	73,7262	0	938,968	1016,58	0	3,88042	73,7262

FIGURE 3.6 – Modèle PSRK, 750K, 270bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
From		COOLER	REACTOR	HEATER		SEPARAT	REACTOR	COMPRESS	SPLITER	SPLITER
To		SEPARAT		REACTOR	COMPRESS		COOLER	HEATER		HEATER
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	2078,7	0	3496,5	1529,1	7,69194	2078,7	1529,1	103,551	1967,4
NITRO-01	MOL/SEC	646,489	0	1119,09	509,7	5,08427	646,489	509,7	32,0703	609,388
ARGON	MOL/SEC	80,5949	0	80,5949	6,53	2,632	80,5949	6,53	3,89814	74,0649
AMMON-01	MOL/SEC	988,159	0	42,9613	0	942,94	988,159	0	2,26094	42,9613

FIGURE 3.7 – Modèle SRK, 750K, 270bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
From		COOLER	REACTOR	HEATER		SEPARAT	REACTOR	COMPRESS	SPLITER	SPLITER
To		SEPARAT		REACTOR	COMPRESS		COOLER	HEATER		HEATER
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	79,6907	0	1596,38	1529,1	8,87063	79,6907	1529,1	3,54101	67,281
NITRO-01	MOL/SEC	16,2929	0	521,856	509,7	3,49778	16,2929	509,7	0,639754	12,1563
ARGON	MOL/SEC	11,6292	0	11,6292	6,53	6,2616	11,6292	6,53	0,268381	5,09923
AMMON-01	MOL/SEC	1012,4	0	1,27682	0	1011,06	1012,4	0	0,0672018	1,27682

FIGURE 3.8 – Modèle SRK, 500K, 270bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	12755,1	0	13642	1529,1	4,69065	12755,1	1529,1	637,521	12112,9
NITRO-01	MOL/SEC	4218,67	0	4514,29	509,7	3,31565	4218,67	509,7	210,768	4004,59
ARGON	MOL/SEC	122,676	0	122,676	6,53	0,410898	122,676	6,53	6,11327	116,146
AMMON-01	MOL/SEC	851,739	0	260,501	0	577,518	851,739	0	13,7111	260,501

FIGURE 3.9 – Modèle SRK, 1000K, 270bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	2483,02	0	3880,74	1529,1	7,5706	2483,02	1529,1	123,772	2351,64
NITRO-01	MOL/SEC	780,79	0	1246,7	509,7	5,06343	780,79	509,7	38,7863	736,997
ARGON	MOL/SEC	86,2575	0	86,2575	6,53	2,3339	86,2575	6,53	4,19618	79,7275
AMMON-01	MOL/SEC	983,128	0	51,3139	0	929,115	983,128	0	2,70063	51,3139

FIGURE 3.10 – Modèle SRK, 750K, 220bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
From		COOLER	REACTOR	HEATER		SEPARAT	REACTOR	COMPRESS	SPLITER	SPLITER
To		SEPARAT		REACTOR	COMPRESS		COOLER	HEATER		HEATER
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	1896,1	0	3323,01	1529,1	7,74985	1896,1	1529,1	94,4177	1793,91
NITRO-01	MOL/SEC	585,461	0	1061,1	509,7	5,08391	585,461	509,7	29,0189	551,396
ARGON	MOL/SEC	77,59	0	77,59	6,53	2,79008	77,59	6,53	3,74	71,06
AMMON-01	MOL/SEC	990,429	0	39,1597	0	949,211	990,429	0	2,06089	39,1597

FIGURE 3.11 – Modèle SRK, 750K, 300bar, 5%

	Units	COOL	EMPTY	HEATED	IN	NH3,OUT	OUT	PRESSURE	PURGE	REC-PUR
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	2121,36	0	3558,04	1529,1	7,81164	2121,36	1529,1	84,5418	2028,94
NITRO-01	MOL/SEC	649,259	0	1128,15	509,7	5,0819	649,259	509,7	25,7671	618,454
ARGON	MOL/SEC	91,7247	0	91,7247	6,53	2,98052	91,7247	6,53	3,54977	85,1947
AMMON-01	MOL/SEC	1002,08	0	44,2926	0	955,947	1002,08	0	1,84547	44,2926

FIGURE 3.12 – Modèle SRK, 750K, 270bar, 4%

	Units	COOL ▾	EMPTY ▾	HEATED ▾	IN ▾	NH3,OUT ▾	OUT ▾	PRESSURE ▾	PURGE ▾	REC-PUR ▾
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC ▾	1917,01	0	3247,94	1529,1	7,18359	1917,01	1529,1	190,983	1718,84
NITRO-01	MOL/SEC	616,635	0	1060,28	509,7	4,91282	616,635	509,7	61,1723	550,578
ARGON	MOL/SEC	50,3072	0	50,3072	6,53	1,66588	50,3072	6,53	4,86413	43,7772
AMMON-01	MOL/SEC	924,656	0	37,3713	0	883,132	924,656	0	4,1524	37,3713

FIGURE 3.13 – Modèle SRK, 750K, 270bar, 10%

	Units	COOL ▾	EMPTY ▾	HEATED ▾	IN ▾	NH3,OUT ▾	OUT ▾	PRESSURE ▾	PURGE ▾	REC-PUR ▾
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC ▾	1252,79	0	2153,12	1529,1	4,76607	1252,79	1529,1	624,014	624,018
NITRO-01	MOL/SEC	415,816	0	715,923	509,7	3,36763	415,816	509,7	206,224	206,223
ARGON	MOL/SEC	12,6341	0	12,6341	6,53	0,425885	12,6341	6,53	6,10411	6,10411
AMMON-01	MOL/SEC	613,638	0	13,4224	0	586,793	613,638	0	13,4223	13,4224

FIGURE 3.14 – Modèle SRK, 750K, 270bar, 50%

	Units	COOL ▾	EMPTY ▾	HEATED ▾	IN ▾	NH3,OUT ▾	OUT ▾	PRESSURE ▾	PURGE ▾	REC-PUR ▾
Substream: MIXED										
Phase:		Mixed	Missing	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Missing
Component Mole Flow										
HYDRO-01	MOL/SEC	880,61	0	1529,1	1529,1	3,35828	880,61	1529,1	877,252	0
NITRO-01	MOL/SEC	293,537	0	509,7	509,7	2,38373	293,537	509,7	291,153	0
ARGON	MOL/SEC	6,53	0	6,53	6,53	0,220771	6,53	6,53	6,30923	0
AMMON-01	MOL/SEC	432,327	0	0	0	413,499	432,327	0	18,8281	0

FIGURE 3.15 – Modèle SRK, 750K, 270bar, 100%

Chapitre 4

Tâche 4 : HAZOP

4.1 Dangers présentés par les composés

On retrouve 6 gaz présents dans le réacteur. Certains ne présentent que peu de danger, d'autres peuvent provoquer d'importants dégâts en cas de combustion.

- L'*hydrogène* est un gaz extrêmement inflammable et peut provoquer de grosses explosions en cas de combustion. C'est le principal danger lié à sa présence. En cas d'accumulation d'hydrogène dans une pièce ou un bâtiment, sa présence peut provoquer un environnement déficient en oxygène et donc provoquer la suffocation.
- L'*argon* est présent naturellement dans l'air et n'est dangereux qu'en quantités importantes. Il peut alors provoquer la suffocation.
- L'*azote* est également naturellement présent dans l'air et n'est pas plus dangereux que l'argon.
- L'*ammoniac* est inflammable et peut donc provoquer une explosion en cas d'accumulation et de combustion.
- L'*helium* peut provoquer l'asphyxie en cas de concentration trop élevée.
- Le *méthane* est inflammable et présente un danger d'explosion en cas d'accumulation et de combustion. Il y a également un risque d'asphyxie en cas d'accumulation simple.

4.2 Circulation des flux de matière

Les PDF et PID se trouvent à la fin du rapport dans l'annexe 4.6.

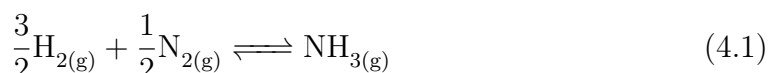
4.3 Étude des dangers et catastrophes potentiels

1 Imaginons que pour une quelconque raison, il y ait une fuite de gaz inflammable, de l'hydrogène par exemple. Le gaz se propagerait alors dans l'atmosphère à une pression de 150bar et à une température de 180°C. Il s'enflammerait directement, créant ainsi une augmentation rapide de la température. Les canalisations, chauffées par les flammes, verraient leur pression interne augmenter brutalement. Les canalisations

se déchireraient, entraînant la libération d'hydrogène supplémentaire, provoquant ainsi une déflagration.

Nous pourrions éviter le déchirement des canalisations en utilisant des disques de rupture au niveau de celles-ci. Si la pression interne dépasse un certain seuil, le disque de rupture se rompt, libérant le gaz, mais évitant la destruction des tuyauteries.

2 Prenons maintenant le cas où un problème survient au niveau du réacteur de synthèse de l'ammoniac. La réaction de synthèse



est une réaction exothermique (-45.9kJ à 298K). Elle dégage donc beaucoup de chaleur, qu'il faut traiter afin d'éviter une hausse trop importante de la température au sein du réacteur. En faisant circuler les gaz de synthèse H_2 et N_2 , qui sont à 180°C , dans les parois du réacteur, ceux-ci vont absorber une partie de la chaleur produite par la réaction. Nous nous apercevons donc que s'il y a une défaillance au niveau du système de refroidissement, par exemple si l'entrée des gaz de synthèse est bouchée, la température du réacteur va augmenter brusquement. Etant donné que le volume est fixe, la pression va augmenter proportionnellement à la température, jusqu'à ce qu'elle dépasse la limite supportable par les parois du réacteur. A ce moment-là, le réacteur explose sous l'effet de la pression.

Pour éviter cela, il faut équiper le réacteur d'une soupape de sécurité, qui permettrait d'évacuer une partie du gaz afin de stabiliser la pression interne du réacteur. Nous pouvons également faire en sorte que le couvercle du réacteur cède en premier en cas de surpression, nous limiterions de cette manière fortement les dommages occasionnés.

3 Etudions maintenant le cas d'un blackout électrique. L'installation est soudainement privée d'électricité. Les compresseurs vont donc s'arrêter, et l'apport en réactifs au niveau du réacteur va donc s'arrêter. La réaction va continuer jusqu'à ce que les pressions au niveau des tuyauteries des réactifs et de l'ammoniac s'équilibrent. La synthèse de l'ammoniac diminue la pression car elle réduit le nombre de moles de gaz présent, mais est exothermique, et puisque le refroidissement est effectué par les réactifs, et que le système n'est plus alimenté, le réacteur va chauffer. Il va également falloir redémarrer le réacteur une fois l'électricité rétablie. Le réacteur doit avoir le temps de refroidir afin d'éviter que la température ne soit trop élevée lors du redémarrage. Il sera cependant nécessaire de purger ou préchauffer le réacteur si la température du réacteur est trop basse car la réaction ne se fera pas.

Nous pouvons éviter tout problème en ayant des générateurs sur site capables de délivrer de l'électricité en cas de blackout jusqu'à ce que le courant soit rétabli.

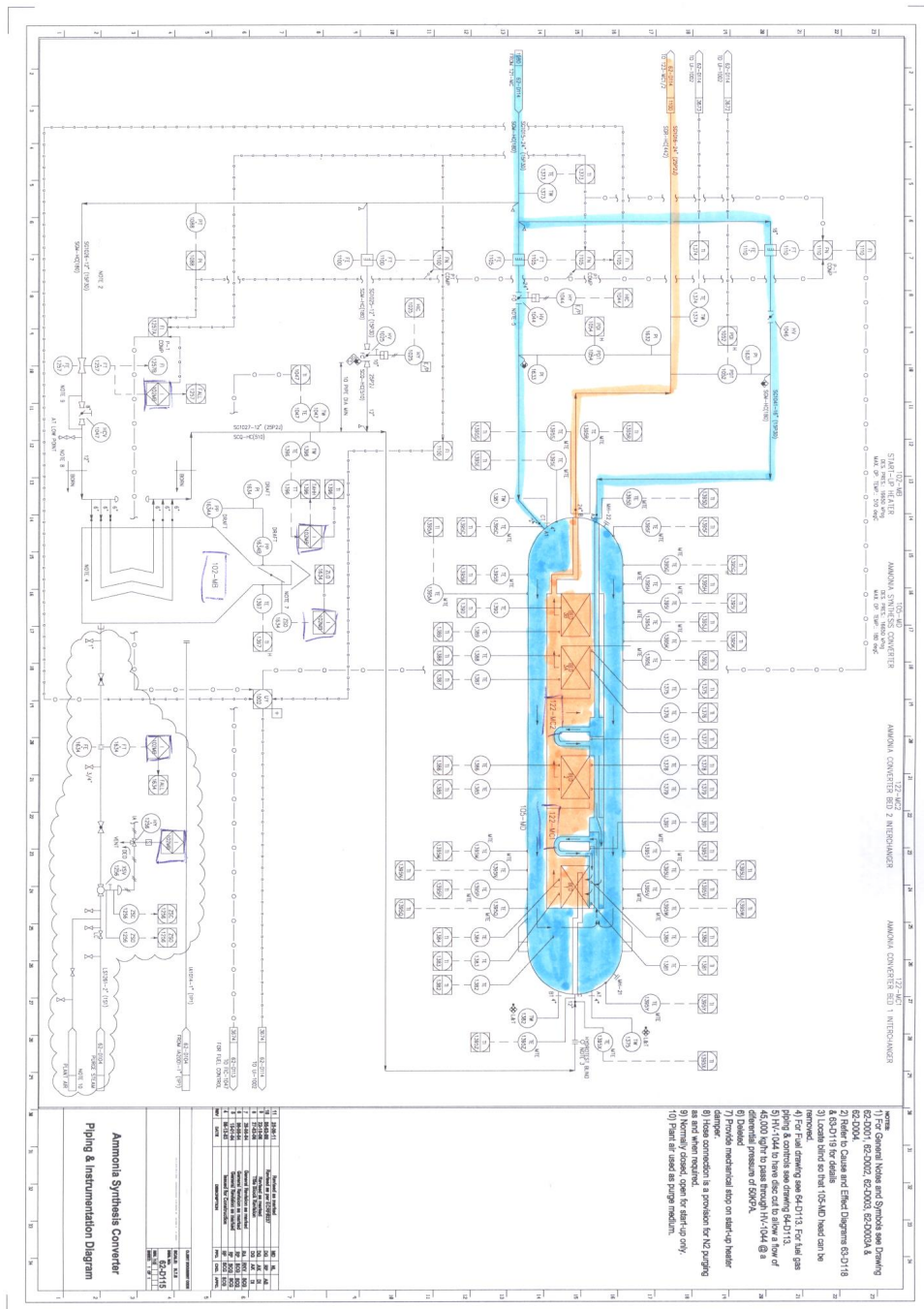
4.4 Soupape de sécurité sur le réacteur de synthèse de l'ammoniac

Un disque de rupture est un dispositif de sécurité qui sert à protéger les installations contre les surpressions. La réaction de synthèse de l'ammoniac est la réaction 4.1. On remarque immédiatement qu'il y a une diminution du nombre de moles de gaz (d'un facteur 2) lorsque de l'ammoniac est produit. La loi des gaz parfait nous indique que la pression exercée par un gaz est directement proportionnelle à son nombre de moles. Une surpression n'est pas envisageable pour cette réaction, il n'y a donc pas besoin de disque de rupture sur ce réacteur.

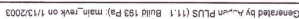
4.5 Disque de rupture sur l'échangeur 124-MC

L'échangeur 124-C est un dispositif permettant de transférer de la chaleur d'un fluide vers un autre, sans que ceux-ci ne se mélangent. On a donc un flux *chaud* et un flux *froid*. Le flux froid va recevoir de l'énergie thermique et sa température va augmenter, il faut alors prévoir des disques de rupture au cas où la température dépasse une certaine limite qui produirait une surpression du gaz et pourrait endommager, voire déchirer, la paroi. Théoriquement, le flux chaud n'a pas besoin de disque de rupture parce que le gaz qu'il transporte ne peut que diminuer de volume. Cependant, on peut toujours considérer le cas d'un apport soudain et imprévu de chaleur comme une explosion extérieure, qui produirait une augmentation de température et par conséquent de pression. Il devient alors nécessaire d'avoir des disques de rupture dans les deux sens de l'échangeur.

28







Chapitre 5

Tâche 5 : Dimensionnement d'une soupape de sécurité

Pour la tâche 5, il nous était demandé de dimensionner une soupape de sécurité pour un tank contenant de l'ammoniac. Pour cela, nous avons reçu quelques informations :

- Forme du tank : cylindrique vertical à extrémités hémisphériques. Tank au sol.
- Hauteur totale du tank : 12m
- Niveau de NH_3 liquide dans le tank : 8m
- Diamètre du tank : 6m
- Température normale de stockage : 20°C
- Pression de design : 15barg
- C_p/C_v du NH_3 : 1.33 ; Facteur de compressibilité Z : 1.0
- La soupape sera une soupape conventionnelle et la contrepression sera nulle.
- L'usine est munie de systèmes de drainages des fuites et d'un équipement moderne de lutte contre l'incendie.

Nous avons également à notre disposition deux graphes donnant respectivement les pressions de stockage de l'ammoniac et de l'enthalpie de vaporisation en fonction de la température.

Remarque A travers cette section nous utilisons l'unité barg, qui correspond à la pression supérieur à la pression atmosphérique. On a donc :

$$p[\text{barg}] = p[\text{bar}] - 1$$

5.1 Pression normale de stockage

La pression normale de stockage est de 7.8barg à 20°C (température normale de stockage). Nous avons obtenu ces résultats sur base des graphiques que nous avons reçus.

5.2 Pression de stockage en été

La pression de stockage en été est de 10.625barg à 30°C.

5.3 Pression maximale de tarage de la soupape

La pression maximale de tarage de la soupape de sécurité vaut

$$121\% \cdot p_{\text{design}} = 18.15\text{barg}$$

5.4 Dimensionnement de la soupape

La pression durant la décharge sera de 19.16325bar. Cette pression est fort élevée car nous considérons le cas d'un incendie au niveau du réservoir. La température du gaz durant la décharge sera de 50°C. Nous aurons besoin d'une soupape d'une section de 730mm² ou 1.13inch². Ceci correspond à une PSV de type 2J3

$$C = 0.03948 \cdot \sqrt{1.33 \cdot \frac{2^{\frac{2.33}{0.33}}}{2.33}}$$

$$W = 43200 \cdot 1 \cdot 143.634^{0.82}$$

$$A = \frac{W}{C \cdot 0.975 \cdot 20.071 \cdot 1 \cdot 1} \cdot \sqrt{\frac{323.15}{17}}$$

5.5 Effet de l'augmentation de la pression de tarage de 5 à 20 barg pour une pression de design de 20 barg

Si la pression de design est à 20barg, nous pouvons augmenter la pression de tarage à

$$121\% \cdot p_{\text{design}} = 24.2\text{barg}$$

Nous recalculons A avec la pression et température plus élevées, et obtenons que la soupape doit avoir une section de 590mm² ce qui nous donne 0.9118inch². Ceci correspond à une PSV de type 2J3 comme celle trouvée précédemment. Il n'y a donc pas d'intérêt à augmenter la pression de design dans ces conditions.

5.6 Isolation thermique du tank

Nous isolons la cuve avec un isolant réduisant le coefficient d'échange de la cuve avec l'extérieur à 10W/m²·K On réduit donc le facteur environnemental à $F = 0.15$. Notre W va donc être fortement réduit, et nous pouvons donc réduire la taille de la soupape à 110mm² ou 0.17inch². Cette PSV est du type 1E2. L'ajout de l'isolant réduit donc fortement la taille de la soupape requise.

Chapitre 6

Tâche 7 : Activités de terrain

6.1 Visite de la station de biométhanisation de l'AIVE à Tenneville

L'usine de biométhanisation permet de créer du CH_4 à partir de déchets organiques, principalement ménagers, mais aussi provenant de parcs à conteneurs, etc.

Premièrement, les déchets sont acheminés par camions au centre de Tenneville. Avant que les déchets ne soient stockés dans un entrepôt, les camions passent à travers un portique afin d'y détecter la présence de déchets radioactifs. Ils sont ensuite pesés puis déchargés dans le premier entrepôt.

Les déchets passent à travers un broyeur et sont acheminés par tapis roulant où des aimants permettent d'y retirer les déchets ferreux indésirables. À cette étape, les déchets sont prêts à entrer dans le digesteur. Ce digesteur ressemble à un grand silo d'une capacité de 3000m^3 . Le principe est assez simple, des bactéries anaérobies vont commencer à digérer ces matières organiques en l'absence d'oxygène, ce qui crée du méthane. Le méthane sert à la production d'électricité et de chaleur (principe de cogénération). L'usine est donc autosuffisante en termes d'électricité et de chauffage. Le surplus d'électricité est redistribué sur le réseau, et l'excédent de chaleur est utilisé pour le séchage de boue ainsi que dans d'autres usines de recyclage.

Une fois la matière digérée, elle est compostée complètement jusqu'à l'obtention de terreau qui est revendu aux agriculteurs. En cas de panne de moteur - ou tout autre problème dans le digesteur - il y a une torchère qui permet de brûler tout surplus de méthane et donc d'éviter tout excès dans le digesteur. Cela évite aussi de devoir libérer du méthane dans l'atmosphère.

Quelques chiffres :

- Capacité de traitement : 39000 tonnes par an
- Production en électricité : équivalent à la consommation de 1500 ménages
- Production de gaz : 55% de CH_4 , 44% de CO_2 + autres gaz

6.2 Visite du centre Total Research Technology Feluy

6.2.1 Catalyse

L'utilisation d'un catalyseur est essentielle pour de nombreuses réactions industrielles effectuées aujourd'hui. De nombreuses réactions ne seraient même pas possibles sans l'utilisation d'un catalyseur.

Un catalyseur réduit l'énergie d'activation d'une réaction en affaiblissant les liens électroniques des molécules devant réagir, ou en affaiblissant les liens entre les molécules des réactifs. Certains catalyseurs sont en pratique "consommés" durant la réaction (ex : emprisonnés dans les molécules) et d'autres ne sont simplement pas affectés par les réactions.

Dans de nombreuses réactions, les catalyseurs ont également d'autres rôles. Suivant le catalyseur utilisé, certaines réactions seront favorisées au détriment d'autres (il faut donc trouver un catalyseur favorisant la réaction voulue). Le catalyseur peut également déterminer la structure des molécules obtenues lors d'une cristallisation. Suivant le catalyseur utilisé lors de la synthèse de polyéthylène, on obtiendra une poudre fine ou de plus gros grains, deux structures ayant des applications différentes.

Trouver le bon catalyseur est donc essentiel dans la chimie moderne.

6.2.2 Unités Pilotes

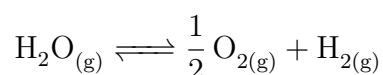
Le développement de nouveaux procédés ou catalyseurs commence tout d'abord en laboratoire, ou de microréacteurs permettent de tester la viabilité des nouveaux développements. Si un catalyseur ou un procédé est considéré comme intéressant, il va ensuite être testé dans une unité pilote.

Différentes réactions demandent différents réacteurs, et le réacteur idéal pour une nouvelle réaction est déterminé en laboratoire.

Les unités pilotes sont des réacteurs industriels réduits utilisés pour tester de nouvelles réactions ou de nouveaux procédés. Les unités pilotes sont beaucoup plus modulables que les unités industrielles. Celles-ci vont permettre de détecter d'éventuels problèmes qui sont passés inaperçus lors des tests en laboratoires, ainsi que de déterminer les conditions idéales pour l'utilisation des nouvelles réactions. Si un nouveau produit (nouvelle structure ou autre) est considéré comme intéressant, les unités pilotes vont permettre de produire une quantité limitée de ce nouveau produit afin de fournir des échantillons à des partenaires commerciaux. Elles évitent ainsi de devoir reconfigurer des plants de grande taille.

6.3 Laboratoire d'électrolyse

L'électrolyse de l'eau est un procédé qui permet de décomposer celle-ci en dioxygène et en dihydrogène, tous deux à l'état gazeux.



Afin de produire du dihydrogène gazeux en quantités décentes, l'électrolyse de l'eau demande énormément d'énergie électrique (sous forme de courant). De plus, le rendement de la réaction d'électrolyse de l'eau ne dépasse en général jamais les 50%.

Sur base des expérimentations effectuées en laboratoire, nous observons que pour un même volume de dihydrogène produit, plus l'intensité du courant est élevée, plus le temps nécessaire à la production du dihydrogène est faible. En fait, le courant et le temps sont inversement proportionnels, et nous pouvons écrire la relation suivante :

$$It = \text{constante} \quad (6.1)$$

où I est l'intensité du courant électrique, et t , le temps écoulé. Lorsqu'on augmente le courant, le temps nécessaire pour produire une certaine quantité d'hydrogène diminue. Nous pouvons observer sur la figure 6.1 l'évolution du volume de dihydrogène produit en fonction du temps, pour un certain courant fixé. On retrouve comme prédit dans l'équation 6.1, une évolution linéaire du volume par rapport au temps.

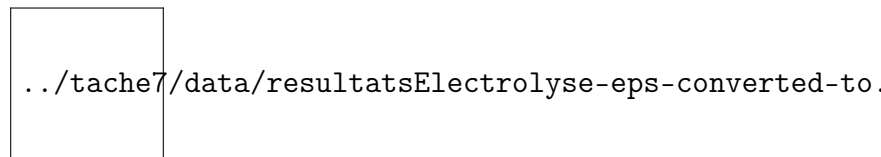


FIGURE 6.1 – Evolution du volume de H₂ produit par l'électrolyse de l'eau en fonction du temps pour un courant fixé.

Calculons maintenant la puissance nécessaire pour produire tout l'hydrogène dont nous avons besoin pour un débit d'ammoniac de 1500 t/j.

En prenant une température de 1000K pour le reformeur primaire, nous savons grâce à notre outil de calcul que pour produire 1500 t/j d'ammoniac, il faut 266,32t de dihydrogène par jour. Cela nous donne un débit massique de 184,944 kg/min.

Nous devons maintenant fixer trois paramètres pour le déroulement de la réaction d'électrolyse : le pH, la température et le courant. La réaction d'électrolyse nécessite une puissance moins importante lorsque le pH tend vers 0. Mais un pH nul demande une grande quantité d'acide, nous allons donc nous contenter ici d'un pH = 1. Par souci d'économie d'énergie, nous allons travailler à température ambiante, soit 20°C. Le dernier paramètre est le courant, que nous allons faire varier afin d'obtenir la quantité voulue d'hydrogène. Par exemple, en appliquant un courant de 0,5A, nous savons, grâce aux expériences faites en laboratoire, que nous produisons 4mL de dihydrogène par minute. Considérons maintenant que le dihydrogène se comporte comme un gaz parfait, nous pouvons appliquer :

$$pV = mR^*T$$

et donc calculer la masse de dihydrogène, sachant que la réaction se déroule sous une température de 293,15K et une pression de 1bar. Nous obtenons ainsi

qu'en faisant circuler un courant de 0.5A, nous produisons $3,2824 \cdot 10^{-7}$ kg/min de dihydrogène.

Pour atteindre un débit massique de 184,944 kg/min, il faut donc un courant électrique de $2,817 \cdot 10^8$ A. Nous savons grâce aux résultats du laboratoire que la tension électrique dépend quant à elle du pH. Pour un pH = 1, la tension appliquée par la source sera de 10 V. Nous pouvons alors calculer la puissance électrique grâce à la relation suivante :

$$P = UI$$

La puissance est donc égale à 2,817 GW.

Cette puissance requise est énorme. L'électrolyse de l'eau demande beaucoup trop de puissance pour produire ce dont nous avons besoin. C'est pour cela que l'électrolyse est encore très peu utilisée à l'échelle industrielle. Il est donc préférable dans notre cas de se contenter du vaporeformage, malgré le fait qu'il émette du dioxyde de carbone.

6.4 Visite du plant de Yara à Tertre

Le plant de Yara fabrique des engrais et produit lui-même son propre ammoniac nécessaire pour créer ces engrais. Avoir une production locale d'ammoniac permet non seulement d'éviter des coûts importants mais aussi d'éviter le transport de celui-ci car il peut s'avérer être toxique.

Tout d'abord, le réacteur où est synthétisé l'ammoniac est à une pression de 130bar. Comme décrit dans la section 6.2.1, l'utilisation de catalyseurs dans la production du méthane est fondamentale. Un catalyseur est utilisé lorsque la barrière énergétique pour qu'une réaction se produise est trop haute. Il va alors diminuer l'énergie d'activation sans modifier le chemin réactionnel.

Le diagramme de la figure 6.2 présente le fonctionnement simplifié des réacteurs de synthèse d'ammoniac. Il est important de préciser que l'*input* est tout d'abord composé d'hydrogène et d'azote mais aussi de résidus de méthane, d'argon et d'hélium. Ceux-ci sont éliminés via différentes techniques de séparation (ex : par des membranes semi-perméables).

Une autre information importante concerne la quantité d'énergie nécessaire pour produire une tonne d'ammoniac. Théoriquement on devrait avoir besoin de 20GJ/t pour l'ensemble du processus. On observe cependant qu'il nous faut pratiquement 30GJ/t. On remarque donc qu'une partie importante de l'énergie est perdue à travers les différentes transformations. Ces pertes peuvent provenir par exemple d'une qualité non optimale (d'un point de vue de rendement) des réacteurs ou de tuyauteries peu isolantes thermiquement.

Le dernier point essentiel de la visite concerne la partie sur l'impact environnemental de la société. On compte environ 1000 tonnes par jour de CO₂ produit, une moitié, dite impure, sera rejetée dans l'atmosphère tandis que l'autre moitié, dite pure, sera reliquifiée pour ensuite être revendue (utile pour la production de bière par exemple). On notera aussi le rejet de composés très polluants tels que le NO₂

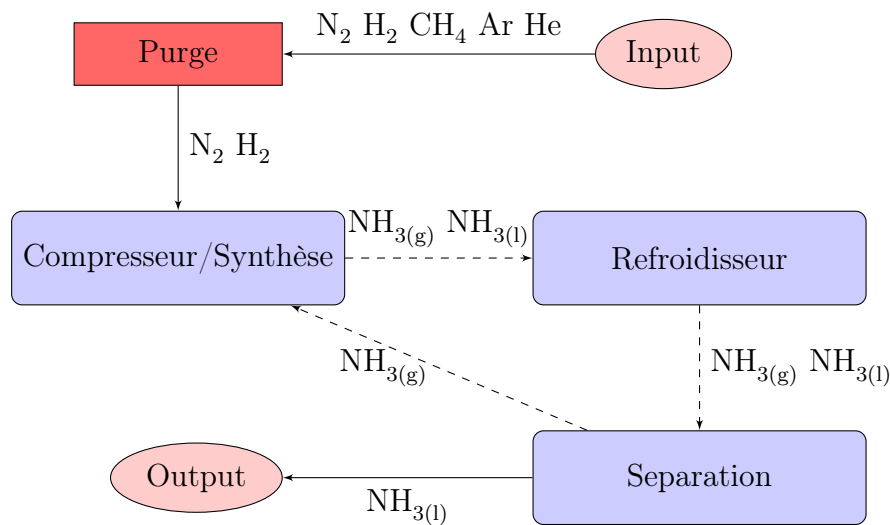


FIGURE 6.2 – Fonctionnement simplifié de la synthèse d'ammoniac.

et le NOx qui proviennent des fumées du reformeur primaire à cause d'un manque d'efficacité du brûleur.

6.5 Atelier créatif (conduite de brainstorming)

Comment faire preuve d'inventivité et d'originalité dans un projet tel que le nôtre? Tel était le thème de cet atelier où l'on nous a présenté le cheminement à suivre afin de mettre un maximum à profit la créativité de chacun.

Dans notre cas, la créativité est avant tout l'art de trouver des solutions originales et efficaces à un problème bien posé. La première partie du travail consiste donc à reformuler la problématique de façon à être capable de diverger et de trouver un angle nouveau sous lequel analyser le problème. Pour cela, il est conseillé de faire un schéma sur lequel on pourra retrouver différents éléments comme par exemple les services attendus, la position géographique, ce qui se situe à proximité de l'usine, etc.

Cette représentation permet d'avoir une vue d'ensemble sur le travail qui devra être effectué et facilite donc l'organisation. Il est important de pousser tout le monde à sortir de sa "zone de confort" et de confronter les idées de chacun. Vient ensuite le retour à la réalité : il faut analyser les idées, choisir celles qui sont réalisables pour que le projet se précise enfin. De nombreux exercices ont été proposés afin de nous mettre en situation.

Nous pouvons à présent faire bénéficier le reste du groupe de notre expérience et tenter de suivre cette approche. Il est nécessaire de faire un résumé de tout cela pour essayer de convaincre et de prouver la viabilité de l'ébauche. Pour cela, on liste quatre éléments : les besoins du client, la promesse, les raisons d'y croire, et un slogan pour accrocher. On continue l'argumentation avec des analogies, des données factuelles (brevets,...) ou inspirantes, etc. Le projet pourra alors enfin être mis en place!

Une présentation sur le développement durable a aussi été faite afin de nous

sensibiliser et nous inviter à essayer d'y participer. En effet, notre système industriel actuel - où la recherche du profit occupe une position centrale - est voué à l'échec, car il mène à des crises dans de nombreux domaines. C'est pourquoi la société doit se remettre en question et évoluer pour atteindre l'idéal d'un système organique, où l'humanité travaillerait ensemble pour un but commun.

Dans notre cas, cela se résume à se préoccuper de l'écologie mais pas uniquement : il serait intéressant de collaborer avec d'autres sociétés au niveau de l'importation des ressources et de l'exportation de nos déchets. Ces derniers pourraient être utiles à d'autres et nous pourrions ainsi trouver des ententes profitables pour tous, s'approchant d'un système cyclique.