

Gaz de synthèse

Sauter à la navigationSauter à la recherche

Le gaz de synthèse ou syngas, autrefois (au début du xxe siècle) nommé « gaz manufacturé » puis « gaz de ville » est un mélange gazeux combustible produit par pyrolyse. C'est un gaz pauvre (deux fois moins énergétique que le gaz naturel) et sale, toxique, acide et corrosif s'il n'a pas été soigneusement épuré (comme c'était le cas lorsqu'il était utilisé pour l'éclairage intérieur).

Il est issu d'une réaction chimique complexe. Cette réaction est caractérisée par une première étape de gazéification par pyrolyse d'une matière organique (bois ou charbon par exemple), en présence d'un agent oxydant volontairement introduit en quantité insuffisante, assez pour qu'il y ait combustion, mais trop peu pour qu'elle soit complète. Cette réaction produit « un gaz formé d'un mélange de gaz condensables et incondensables et un char, sorte de charbon de bois résiduel » ; le gaz de synthèse commercialisé est produit par une seconde phase de décomposition thermique qui est celle d'une partie du « char

L'histoire du gaz manufacturé remonte au xviii^e siècle. Les procédés modernes améliorent le rendement par une alimentation en continu du réacteur (lit fluidisé et entraîné) et par l'introduction d'un catalyseur dans le processus de réaction¹.

Le gaz de synthèse contient principalement de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, du méthane, du monoxyde de carbone et un peu de dioxyde de carbone¹ ainsi que des résidus de thermolyse (dont la composition et la quantité varie selon son mode de production, selon la source de carbone qui a été utilisé pour le produire, et in fine selon son degré d'épuration). (Presque tous ces résidus sont des composés toxiques, cancérigènes et/ou mutagènes

Autrefois utilisé comme carburant gazeux, il est surtout aujourd'hui transformé en carburant liquide pour des moteurs à combustion interne

Une fois épuré, il peut théoriquement être utilisé en cogénération ou trigénération pour produire du mouvement, de la chaleur et/ou de l'électricité. Le procédé de production par thermolyse qui permet de le produire aurait été inventé vers 1780 (?) en Écosse³, mais il a été mis au point sous une forme industriellement exploitable en 1798 avec l'invention de l'ingénieur Philippe Lebon (1767-1804) d'un nouveau procédé de fabrication de gaz d'éclairage par pyrolyse du bois (puis de la houille). Lebon semble aussi avoir inventé une forme de cogénération puisqu'il a alimenté l'Hôtel parisien de Seigneley (1801-10-11) en gaz d'éclairage, alors que la chaleur du four à pyrolyse servait à le chauffer⁴. Cette méthode était toutefois très polluante et source de mauvaises odeurs

Le procédé de Lebon est ensuite amélioré par William Murdoch, permettant d'éclairer Londres au gaz, à partir de 1807. Mais ce gaz n'a été industriellement et largement produit (par des « usines à gaz ») qu'à partir du début du xxe siècle, comme gaz d'éclairage et gaz de ville puis de gaz vendu à la sidérurgie (dans le Nord de la France et en Lorraine notamment

Des centaines d'usines de production de ce gaz ont été rapidement construites en France, et des milliers dans le reste des pays industrialisés. La plupart de ces usines ont fonctionné en France jusqu'à la fin des années 1960 où en raison de la raréfaction du charbon, la pollution qu'elles émettaient et la concurrence du gaz naturel, elles ont été fermées (des années 1960 .(à 1971

Ces usines ont été rasées, mais elles ont laissé d'importantes séquelles de pollution des sols et localement de nappes phréatiques par des HAP, (aromatiques polycycliques), des sous-produits azotés, des sous-produits carbonés légers de type BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène). Elles ont aussi laissé des goudrons de houille (parfois dits « tars », des phénols, des résidus organiques chlorés ou inorganiques soufrés et très acides¹; des cokes, des eaux ammoniacales, du bleu de Prusse et d'autres déchets dont des "matières épurantes" chargées de toxines⁵. Les goudrons qui sont en réalité un condensat des atomes les plus lourds de la réaction de gazéification de la biomasse (fraîche ou fossile) forment un « mélange complexe pouvant comporter plusieurs centaines de composés »¹. La plupart de ces composés chimiques sont cancérigènes et/ou mutagènes, toxiques, lentement biodégradables et dans tous les cas indésirables dans l'eau, l'air et les sols. Il est nécessaire de les épurer pour qu'ils ne détériorent pas les éléments du réacteur et les tuyauteries ou .vannes situées en aval

En 1995, en France, le recensement français des friches industrielles issues d'anciennes usines à gaz n'était pas terminé. Il comptait déjà 782 sites (dont 689 nationalisés, dont 483 .(gérés par EDF-GDF

Avant le développement des gazoducs et réseaux de gaz associés, et avant la large mise à disposition du gaz naturel (à partir des années 1940), de nombreuses villes nord-américaines et européennes utilisaient le gaz de houille à la fois comme gaz de chauffage et gaz d'éclairage (alors appelé gaz bleu, gaz pauvre de gazogène, gaz à l'air, gaz à l'eau, gaz de ville ou encore gaz combustible par Mobil qui l'utilisait pour produire du méthanol destiné à .produire des additifs ou carburants synthétiques

Son nom actuel (« synthetic natural gas » pour les anglophones⁶) vient de son utilisation comme intermédiaires dans la synthèse de « gaz naturel synthétique » (GNS)⁶ et pour la synthèse d'ammoniac par le procédé Haber) ou encore pour synthétiser du méthanol par méthanation pour l'industrie chimique ou des carburants. Après la méthanation, le gaz de synthèse s'est enrichi en méthane, mais il contient encore de l'eau, du CO₂ et de l'hydrogène et doit donc être épuré pour être détoxiqué et pour augmenter son pouvoir calorifique (PCS) et obtenir un Indice de Wobbe (W) compatible avec le réseau gazier (c'est .la phase de « mise aux spécifications »¹

Des études en cours explorent la possibilité d'en faire un des agrocarburants ou biocarburants non conventionnels gazeux, produits à partir de la biomasse. Des chercheurs continuent à améliorer les méthodes de production de méthanol à partir de ce gaz⁷

Production et qualité

La réaction de pyrolyse est endothermique (elle consomme de la chaleur). Il faut donc consommer de l'énergie pour l'entretenir, généralement en brûlant dans un réacteur séparé (et avec plus d'oxygène) une partie du char généré ou en recyclant et oxydant une partie du gaz de synthèse produit pour chauffer le réacteur

Il existe différentes méthodes pour produire ce gaz et en extraire les goudrons et autres : résidus ; qui vont beaucoup influencer sur sa qualité et composition

condensation du goudron et absorption par solvant organique et nettoyage des gaz par absorption du H₂S et du COS sur charbon activé ¹ puis chimisorption du H₂S résiduel et du HCl sur un oxyde de zinc dans une "colonne à lit fixe de ZnO" ¹

; reformage par la vapeur du gaz naturel

; (reformage catalytique d'hydrocarbures liquides (production d'hydrogène

; gazéification du charbon par pyrolyse de la houille⁸, procédé polluant ⁵

Pour la filière charbon ou un traitement de très grande quantité de biomasse par pyrolyse, ; des procédés spéciaux (SELEXOL ou RECTISO) ont été développés¹

extraction à partir de pyrolyse de déchets industriels, dont certains déchets industriels spéciaux, dangereux ou toxiques dans le cadre d'une économie circulaire et de démarche ; d'écologie industrielle

; (extraction à partir de la biomasse (qui fait notamment l'objet de recherche en Italie⁹

.gazéification de déchets riche en matières organique

épuration finale de ces gaz par absorption (physique ou chimique), adsorption sur solide, .perméation membranaire ou une combinaison de deux ou plusieurs de ces moyens ¹

Il est également utilisé comme produit intermédiaire dans l'élaboration de pétrole synthétique et diesel synthétique (synfuel) par le procédé Fischer-Tropsch¹⁰ (utilisé comme .(carburant ou lubrifiant

Le gaz de synthèse est combustible et souvent utilisé comme carburant de moteurs à .combustion interne. Il a moins de la moitié de la densité énergétique du gaz naturel

Le gaz d'éclairage

.Articles détaillés : Gaz d'éclairage, Gaz de houille et Gaz de ville

La gazéification du charbon servit pendant plusieurs années à fabriquer du gaz d'éclairage et, jusqu'à un certain point, de gaz de chauffage, avant que l'éclairage électrique et que les infrastructures pour le gaz naturel ne deviennent courantes

Pour réussir à industrialiser le procédé Haber, des chercheurs de BASF durent mettre au point la réaction du « gaz à l'eau », car il était essentiel pour préserver le matériel utilisé d'une rapide dégradation et obtenir de l'hydrogène chimiquement pur. Ceci sera également nécessaire pour éviter d'empoisonner les catalyseurs (à base de nickel de nos jours utilisés dans une phase finale qui est la méthanation). Le gaz de synthèse participe à la fabrication de l'hydrogène¹¹

Procédé de fabrication de Gaz Naturel de Synthèse par couplage d'une méthanation avec une électrolyse de vapeur d'eau à haute température

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non émanant des établissements d'enseignement et de recherche

Procédé de fabrication de Gaz Naturel de Synthèse par couplage d'une

méthanation avec une électrolyse de vapeur d'eau à haute température

La simulation de ce procédé est réalisée avec le logiciel de simulation ProSim Plus 3

et des modèles spécifiquement développés pour l'électrolyseur à haute température d'une part et pour le réacteur de méthanation d'autre part ont été mis en place. Ces modèles permettent également l'évaluation économique puisque le calcul d'un paramètre de dimensionnement de ces réacteurs est intégré. La simulation, lors de la génération du gaz de synthèse, montre un rendement énergétique élevé (79,2%

supérieur au rendement des filières à basse température. Le procédé développé pour le stockage est également utilisable pour régénérer de l'électricité par réaction électrochimique à partir de gaz naturel

Introduction .1

L'introduction massive des énergies renouvelables dans la production d'électricité prévue pour le milieu de ce siècle pose trois problèmes inédits aux acteurs du transport et de la distribution d'électricité en charge de gérer le réseau électrique national. Tout d'abord, l'intermittence de la production de ces sources d'électricité accentue la difficulté à équilibrer à chaque instant la production d'électricité avec la demande. Ensuite, lorsque la production est supérieure à la demande, il est économiquement dommageable de ne pas consommer ce surplus d'électricité. Enfin, les zones géographiques de production ne correspondent pas en général aux zones de consommation d'électricité; elles peuvent être situées à plusieurs centaines de kilomètres les unes des autres. Résoudre cette problématique à l'aide du seul réseau électrique nécessitera des investissements lourds (capacité de réserve, renforcement de lignes), ce qui amène à rechercher d'autres voies de résolution du problème.

Le concept Power-to-Gas est une des solutions envisagées. Il consiste à transformer l'énergie électrique en un vecteur chimique gazeux et combustible plus facilement stockable et transportable que l'électricité. Une des filières de ce concept est le Power-to-SNG (Gaz Naturel de Synthèse). Dans ce concept, il est envisagé de transformer l'énergie électrique en gaz naturel de synthèse et de l'injecter sur le réseau existant de gaz naturel. L'intérêt de cette transformation d'énergie est de pouvoir profiter du stockage massif existant sur ce réseau et de la capacité de distribution en tout point du territoire à moindre coût, et enfin de la diversification des possibilités d'utilisation présentée par le gaz naturel, qui va du chauffage à la mobilité en passant par la chimie et permet de plus un retour possible sur l'énergie électrique

Le procédé étudié dans cet article s'inscrit dans une application particulière du concept Power-to-SNG qui aide à la gestion du réseau électrique. Il offre en effet la possibilité de gérer le déséquilibre temporel entre la production et la demande électrique sur le réseau par un couplage énergétique entre les deux réseaux de gaz naturel et électrique. Ce couplage est réalisé par une installation permettant le transfert

La technologie présentée se différencie du procédé Power-to-Gas développée dans le projet allemande Solar Fuel [Zuberbühler et Spetch (2012)] par le fait que le convertisseur électrochimique fonctionne à haute température et de manière réversible : EVHT en mode stockage et pile à combustible HT en mode déstockage, laissant augurer une augmentation du rendement global de conversion et un coût d'investissement moindre

Le procédé est simulé à l'aide du logiciel ProSim Plus 3 et les performances énergétiques pour la fonction de stockage d'énergie électrique sur le réseau de gaz naturel sont présentées et analysées

Présentation du procédé Power-to-Gas sur gaz naturel de synthèse .2

Cadre de l'étude 2.1

L'étude est réalisée en prenant en compte les conditions aux limites du périmètre de l'unité pour les fluides décrites dans la Figure 1. Ces conditions sont spécifiques d'une application particulière. Le réseau de gaz naturel est, ici, un réseau de distribution locale à la pression de 4 bar. Les étapes d'odorisation et de désodorisation sont exclues de la simulation pour simplification. Le CO₂ utilisé est issu d'un réseau local à 40 bar, de même que l'O₂ est issu d'un réseau local à 1 bar

Les principales contraintes sur le gaz naturel de synthèse injectable sur le réseau portent sur les compositions, le pouvoir calorifique supérieur et l'indice de Wobbe, comme indiqué dans la Table 1, et sur la pression d'injection qui dépend du lieu de l'injection (réseau de transport, réseau de distribution)

Syngas ou Gaz de synthèse

Production combinée de chaleur et d'électricité Le biométhane de 2ème génération

P.T.C. System et la purification du Syngaz de déchets solides

La « gazéification » désigne une transformation thermochimique consistant à décomposer par la chaleur un solide combustible carboné (charbon, biomasse) en présence d'un réactif gazeux (gaz carbonique, vapeur d'eau puis oxygène/air) dans le but d'obtenir un mélange gazeux combustible

La réaction de gazéification se passe dans des conditions de température très élevées (plus de 1 000 °C)

Le gaz de synthèse obtenu à la fin, appelé « syngas » (pour « synthetic gas »), est un mélange : de deux gaz combustibles

(Le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂)

Les "Syngas" également appelés gaz de synthèse, gaz synthétiques ou gaz de gazogène, peuvent être produits à partir de différentes matières contenant du carbone

Elles incluent notamment la biomasse (gaz de bois), les matières plastiques, le charbon, les déchets ménagers ou matières similaires

Un syngas est un mélange gazeux combustible produit par pyrolyse. C'est un gaz pauvre et sale, toxique, acide, et corrosif s'il n'a pas été soigneusement épuré

Historiquement, les gaz de ville étaient utilisés pour alimenter de nombreuses résidences en Europe, et dans d'autres pays au cours du 20ème siècle

:Composition moyenne du syngas

Substance

(%) Composition

Hydrogène (H₂)

40-20

(Monoxyde de carbone (CO)

40-35

(Dioxyde de carbone (CO₂)

35-25

(Méthane (CH₄)

15-0

(Azote (N₂

5-2

:La gazéification génère de nombreux composés dont on doit se débarrasser

...Goudrons, NO_x, dioxines et furanes, HCl, H₂S, poussières, mercure

: Ainsi les constituants du syngas à traiter sont

,(le Chlorure d'hydrogène (HCl

,(l'Ammoniac (NH₃

,(le Sulfure d'hydrogène (H₂S

,les Métaux lourds

,(... ,les Poussières – Polluants particulaires (solides/carbone, liquides/aérosols

,les Goudrons

,(les HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques

,(les COV (Composés Organiques Volatils

,les Composés bromés et iodés

,(l'Azote (N₂

,(le Dioxyde de carbone (CO₂

.les Inorganiques et les Alcalins

Le tableau suivant présente les formes sous lesquelles les constituants sont présents en

: (milieu réducteur, comparés à celles en milieu oxydant (incinérateur par exemple

Elément

Milieu oxydant

Milieu Réducteur

H₂S (majoritaire), COS, CS₂ SO_x Soufre

N₂, HCN, NH₃ NO_x Azote

... ,HCl, NaCl, KCl, PbCl₂ HCl Chlore

PbS, PbCl₂ PbO, PbCl₂ Plomb

HgO (majoritaire), HgCl₂, HgS HgO, HgCl₂ Mercure

:Techniques d'abattage au sein même du gazéifieur

Des absorbeurs ou des catalyseurs sont mélangés à la charge pour traiter le H₂S (ajout d'oxyde de calcium) et les goudrons (par réaction catalytique avec la vapeur d'eau et le CO₂)

:Techniques d'abattage dans des équipements connexes

Filtration des poussières (cyclones ou électrofiltres), lavage à l'eau ou craquage catalytique à haute température pour l'abattage des goudrons, l'abattage du H₂S par absorption (lavage chimique ou solvant), capture du HCL par lavage à l'eau ou sur absorbant, captation des métaux par charbon actifs (mercure en particulier)

:Une vue d'ensemble sur la composition des impuretés et leur abattage

https://www.record-net.org/storage/etudes/09-0232-1A/synthese/Synth_record09-0232_1A.pdf

:Un verrou technologique commun aux syngas

L'élimination des goudrons produits lors de la pyrolyse de la biomasse (encrassements, ...corrosion, désactivation des catalyseurs de méthanation)

Il existe un grand nombre de technologies pour l'élimination des goudrons. On rencontre couramment des solutions de condensation et d'absorption des goudrons au moyen d'un solvant organique par exemple ou des systèmes de traitement à haute température tels que des craqueurs thermiques ou des vaporeformeurs

: Le syngas est utilisé principalement

Comme source de production de chaleur

Comme source de production d'électricité par l'action du gaz sur des turbines

Comme source de production d'hydrogène, de méthanol et de méthane par traitement chimique

Comme source de production de carburant de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch

: **Avantages du syngas**

Production d'énergie renouvelable

Conversion des déchets problématiques en combustibles utiles

Production économique d'énergie sur le site et réduction des pertes de transmission

Réduction des émissions de carbone

PTC System, comme pour la purification des Biogaz, est parfaitement adapté à la purification
des Syngas

Voir l'exemple de principe de purification

? Comment produit-on le syngas

Plusieurs réactions successives sont nécessaires. L'ensemble de ce processus est appelé
gazéification

Il nécessite, à partir d'une matière organique, d'obtenir au préalable dans le réacteur de la
vapeur d'eau (H₂O) et du carbone (C) et de produire une chaleur suffisante pour la réaction
finale de gazéification

Quatre étapes successives, fortement couplées, sont nécessaires, la troisième produisant la
chaleur requise par les trois autres

ère étape : séchage de la matière pour produire de la vapeur d'eau¹

Cette étape se déroule à des températures comprises entre 100°C et 160°C. Sous l'effet de la
chaleur, l'eau contenue dans la matière organique s'évapore. Le combustible carboné
résultant est sec et de différentes natures (charbon, biomasse, etc.). Dans le cas de produits
non homogènes, une phase préalable (tri, broyage) est nécessaire avant d'introduire cet
intrait dans le gazéifieur

ème étape : pyrolyse des intrants pour obtenir du coke (résidu de carbone) et des gaz de 2
pyrolyse

Cette étape sans oxygène (anaérobie) se déroule à des températures situées entre 120 °C et
.600 °C. Elle est dite "autothermique" car elle ne produit ni ne consomme d'énergie

En augmentant progressivement la température en l'absence d'oxygène, la matière séchée
se décompose et les atomes de carbone s'associent entre eux

Il se forme alors du carbone réducteur presque pur (coke ou résidu de carbone) et un
mélange de gaz oxydants non-condensables composés majoritairement d'oxyde de carbone
(CO) et d'hydrocarbures (CH₄) appelés "gaz de pyrolyse" ; des goudrons et des matières
volatiles condensables issues de vapeurs de composés organiques (acides acétiques,
...aldéhydes, etc

ème étape : oxydation des gaz de pyrolyse pour générer une chaleur suffisante à la 3
gazéification

Cette étape se déroule en présence d'oxygène à des températures comprises entre 1 200°C et 1 500°C

Les matières volatiles issues de la pyrolyse s'oxydent. Cette combustion dégage la chaleur nécessaire aux deux étapes précédentes et à l'étape suivante de la gazéification. Elle nécessite un fort apport en oxygène

ème étape : la réduction ou « gazéification » du carbone pour produire le syngas⁴

Cette étape se déroule à des températures comprises entre 800 °C et 1200° C. En l'absence d'oxygène, le coke obtenu lors de la phase de pyrolyse réduit la vapeur d'eau et le gaz carbonique obtenus dans l'étape précédente respectivement en hydrogène et en oxyde de carbone pour former du syngas, combustible d'un mélange en proportions variables CO et H₂

Les différents procédés de gazéification

.Le procédé à lit fixe, Il peut être soit à co-courant soit à contre-courant

Procédé à co-courant

Les différentes étapes de la réaction de gazéification sont successivement réalisées de haut en bas dans le réacteur

.La matière organique est d'abord introduite à son sommet

De l'air est injecté à mi-hauteur pour amorcer la combustion et fournir de la chaleur à l'ensemble du réacteur

L'augmentation progressive de la température permet d'obtenir les différentes réactions entraînant les gaz produits vers la zone la plus chaude du réacteur

Le syngas est récupéré au niveau du socle du gazeifieur

Procédé à contre-courant

L'air est injecté à la base du réacteur et le syngas est récupéré sous son sommet, au dessus de la zone de pyrolyse

Les goudrons sont moins nombreux à s'échapper du réacteur et l'encrassement des conduits est donc plus limité

.Le procédé à lit fluidisé statique

Par ce procédé, les particules sont mises en suspension dans le réacteur par injection à sa base d'un gaz qui va "soulever" les grains

.Cela favorise les échanges thermiques et massiques entre le gaz et le solide

Dans ce type de réacteur, les différents mécanismes de séchage, pyrolyse, combustion ou oxydation ont lieu dans une seule et même zone

.Le procédé à lit fluidisé entraîné

.Le solide combustible carboné est finement pulvérisé dans un jet d'oxygène

.La réaction chimique s'effectue à très haute température et à pression élevée

Cela empêche les goudrons et le méthane de se former, les gaz produits en sont ainsi exempts. Le rendement en gaz est donc élevé

.Cependant, le procédé à lit fluidisé entraîné nécessite une forte consommation en oxygène

Par ailleurs, le coût de la pulvérisation préalable du solide combustible carboné est élevé car il faut obtenir une biomasse ou du charbon finement divisé

Le syngas à partir de la biomasse

La biomasse peut être utilisée sous forme solide, liquide ou gazeuse. La biomasse liquide correspond aux effluents d'élevage valorisés par méthanisation mais aussi aux biocarburants

.La biomasse gazeuse correspond au gaz de synthèse (syngas) issu du bois

Le syngas de bois

On distingue deux grands types de ressources en bois énergie : la ressource sylvicole et la ressource industrielle. A noter que lorsque l'on parle de bois énergie, il s'agit exclusivement de bois "non traité

.Le gisement des déchets de bois est estimé à 14 millions de tonnes en France

Selon l'ADEME, 90% de ces déchets sont valorisés et 49% font l'objet d'une valorisation matière

:On distingue traditionnellement trois sortes de bois

Les bois de classe A (bois non traités), issus des sous-produits de la transformation du bois brut, bois secs non-traités et non peints, palettes

Les bois de classe B (bois faiblement traités), qui rassemblent les panneaux, les bois d'ameublement, les bois de démolition exempts de gravats, les résidus d'exploitation forestière (souches, grumes etc

Les bois de classe C traités à la créosote (traverses de chemin de fer, poteaux téléphoniques...) ou autoclavés et imprégnés de sels métalliques (piquets de vigne et d'arboriculture, écrans acoustiques, glissières de sécurité...) nécessitent des équipements adaptés pour leur élimination en raison notamment des risques d'émission dans

l'atmosphère de divers composés organiques volatils polluants (HAP...) et de métaux lourds : ils sont détruits en usine d'incinération de déchets spéciaux ou utilisés dans les fours de .cimenteries

La ressource industrielle

La ressource industrielle est la moins importante mais la plus sollicitée, elle peut se répartir : en deux origines

Le bois de rebut

Le bois de rebut est constitué de produits en fin de vie (bois d'emballage, de (...déconstruction

Le gisement est disponible mais sa valorisation est difficile car celui-ci est diffus ce qui rend la collecte difficile et aussi parce qu'il peut contenir des corps métalliques, plastiques ou des .souillures

Les sous-produits des industries du bois

L'industrie de première transformation produit l'essentiel des sous-produits industriels sous forme d'écorces ou de sciures. Le rendement matière des industries de la seconde transformation du bois étant bien supérieur à celui des scieries, le gisement potentiel en chutes est bien plus faible, d'autant que l'association du bois à d'autres matériaux rend .impossible leur valorisation en centrale thermique

Avec un taux d'humidité de 40 à 60 %, la principale valorisation des écorces est la .(combustion en chaudière de forte capacité (> 1 MW

Quant aux sciures de bois, elles ont une humidité équivalente à celle du bois scié (50 à 70 .(%

La ressource sylvicole

Le bois étant une des ressources principale de la biomasse solide, il occupe une place .importante dans la filière

Les différents combustibles bois

La bûche

La bûche est la forme la plus commune du bois et celle qui subit le moins de transformations. Elle est utilisée en majeure partie par les particuliers dans des inserts ou .des foyers fermés, des poêles et des chaudières manuelles

Afin de garantir une efficacité maximale, le taux d'humidité de la bûche doit être inférieur à .% 22

Le granulé

Le granulé de bois résulte de la compression de sciures propres issue généralement des scieries. Le granulé est un combustible normé

Le bois déchiqueté

Le bois déchiqueté (sous forme de plaquettes de quelques centimètres de longueur) a plusieurs origines

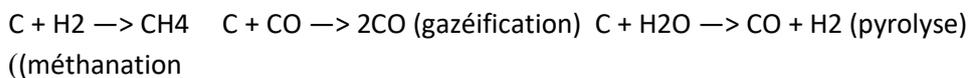
; (... Sous-produit de l'exploitation forestière et arboricole (branches, houppiers, rémanents

Sous-produit non souillés des industries du bois (scieries, emballages, palettes, cagettes, etc

Le syngas de déchets solides

La gazéification des déchets industriels ou ménagers dans une enceinte de traitement en défaut d'air et enrichie en vapeur d'eau et dioxyde de carbone (agents réactionnels), les matières volatiles émises ne subiront pas de processus de combustion

Le carbone fixe se mettra à réagir avec la vapeur d'eau et le CO₂, à des températures de 850-900°C, dans des réactions endothermiques de transformation thermochimiques, dites de gazéification, de type schématique



Les deux premières réactions sont favorisées à haute température (850-900°C) et basse pression (~ 1 bar), tandis que la dernière est favorisée à basse température (700°C) et haute pression (10-20 bars

Les déchets solides sont de provenances diverses

, Déchets ménagers

, (DIB (Déchet industriel banal

, (RBA (Résidus de broyage automobile

, Déchets de papier

... Boues de stations d'épuration etc

Syngas et Biométhane de 2ème génération

Le biométhane de 2ème génération sera produit à partir de biomasse ligno-cellulosique (bois et paille) par un procédé appelé conversion thermochimique comprenant une étape de gazéification puis une étape de méthanation

La gazéification aboutit à l'obtention d'un gaz pauvre en méthane et constitué d'un mélange d'eau, de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂). La méthanation permettra d'enrichir ce syngas

Le processus serait une réduction du CO et du CO₂ par H₂ déjà présent lors de la fabrication d'un syngas

Chauffée entre 800 et 1.000 degrés, la biomasse produit le syngas dont les atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène obtenus sont recombinaés par le biais de catalyseurs pour former un biogaz à une très haute quantité de méthane (>97%)

La gazéification suivie de la méthanation de la biomasse n'étant pas encore maîtrisées technologiquement, ce processus est à l'état de recherche & développement

La biomasse utilisée étant plus ligneuse et moins humide que celle pour la méthanisation, le biocarburant obtenu possédera un rendement énergétique plus élevé

Ce nouveau biométhane permettra de traiter une fraction de coproduits issus de diverses industries et filières (bois de construction, coproduits des industries agroalimentaires, boues de station d'épuration)

Fort du patrimoine forestier et agricole français, la filière biométhane de gazéification possédera un potentiel de plus de 100 TWh/an à horizon 2020 et de plus de 250 TWh/an à horizon 2050

La méthanation au service des énergies renouvelables

Méthanisation et méthanation sont deux technologies bien distinctes

La méthanisation est un procédé industriel qui tire parti de la dégradation de matière organique (plus précisément de la fermentation anaérobie) afin de produire du biogaz. Ce biogaz peut par la suite être utilisé dans la production de chaleur ou d'électricité. Cette technologie est déjà largement exploitée et devrait d'ailleurs se développer d'avantage puisqu'elle a un réel rôle à jouer dans la transition énergétique

La méthanation, quant à elle, a une tout autre vocation. En effet, elle pourrait permettre le stockage de l'énergie

Comme on le voyait dans un précédent article, le stockage à grande échelle de l'énergie est nécessaire afin d'opérer la transition énergétique vers un mix d'avantage décarboné

Qu'il s'agisse de stocker l'énergie produite par les EnR afin de la restituer en consommation de pointe ou bien de stocker l'énergie nucléaire quand nous sommes en surproduction, cette solution nous promet des rendements importants et une méthode fiable

Il s'agit d'abord de produire de l'hydrogène puis de faire réagir cet hydrogène avec du dioxyde de carbone dans un réacteur "catalytique". Les deux piliers de cette production d'énergie sont donc d'obtenir l'hydrogène, et la méthanation catalytique de l'hydrogène et du dioxyde de carbone qui aboutit à la production de méthane

Nous devons d'ailleurs cette découverte à un chimiste français, Paul Sabatier, qui formalisa il y a plus d'un siècle les conditions nécessaires à la production de méthane à partir de la réaction du l'hydrogène et du dioxyde de carbone

Ce procédé est exploité depuis de nombreuses années dans le secteur de la chimie ou par la NASA pour produire de l'eau sur la station internationale

Des projets français comme ElectroHgena, piloté par Areva, proposent, grâce à des améliorations technologiques, des rendements de l'ordre de 75%

La méthanation a pour avantage de considérer le gaz carbonique comme une ressource plutôt que comme une contrainte, et permet ainsi de valoriser le CO2 en se positionnant comme une énergie non génératrice directe de gaz à effet de serre

Bien qu'elle ne permette pas de stocker le CO2 cette solution offre en revanche de récupérer une énergie qui aurait habituellement été perdue, celle des EnR quand la production n'est pas adaptée à la demande, et celle des centrales nucléaires

CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL 1.1

Contexte énergétique mondial 1.1.1

Situation dans les premières années du XXIème siècle 1.1.1.1

Les sources d'énergie ou énergies primaires se présentent sous différentes formes : les énergies issues des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel et l'énergie hydraulique, éolienne, vagues/marée), l'énergie nucléaire), les énergies mécaniques rayonnante (solaire). La Figure 1-1 résume les parts de chaque forme d'énergie dans la production mondiale d'énergie primaire

Charbon

%25

Gaz naturel

%21

Pétrole

%35

Hydraulique

%2

Nucléaire

%6

Biomasse

%11

Figure 1-1 : Contribution de chaque type d'énergie dans la production mondiale d'énergie primaire

[AFH2007] (2004)

La production mondiale d'énergie primaire est de 11,2 Gtep/an (2004). En particulier, le pétrole représente

le charbon 25 % et le gaz naturel environ 21 %. Si à ces trois combustibles est rajoutée ,% 35 l'électricité

nucléaire issue de la fission, cette production mondiale d'énergie primaire non renouvelable représente 87

.de la consommation totale %

Les perspectives 1.1.1.2

: Les hypothèses à retenir sont les suivantes

Accroissement de la population mondiale qui devrait doubler en 2020 par rapport à 1970 - et

.tripler à la fin du XXIème siècle

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

8

Essor des pays en voie de développement en particulier l'émergence des pays comme la - ,Chine

l'Inde ou le Brésil. En effet, aujourd'hui il existe de fortes disparités géographiques (voir Figure

Les pays en voie de développement consommeront en 2050 de 60 % à 70 % de .(2-1 ,l'énergie

.soit plus de 10 Gtep, alors qu'ils en consomment aujourd'hui de 10 à 15 %, soit 1 à 1,5 Gtep

.Légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés -

Consommation finale

d'énergie par habitant

(kep/hab)

Amérique du Nord

dont Etats-Unis

Amérique latine

(Union européenne (25

dont France

Ex-URSS

Moyen-Orient

Afrique

Asie

Chine

Inde

Moyenne mondiale

Amérique du Nord

dont Etats-Unis

Amérique latine

(Union européenne (25

dont France

Ex-URSS

Moyen-Orient

Afrique

Asie

Chine

Inde

Moyenne mondiale

[Figure 1-2 : Consommation annuelle d'un habitant selon son pays [CEA2006

D'après ces hypothèses, des experts prévoient une croissance de 1 à 2 % de la demande en énergie par an

ce qui conduirait à un doublement de la demande mondiale (20 Gtep/an) vers les années .2040-2050

[Les réserves d'énergies non renouvelables [AFH2007 1.1.1.3

Un calcul simple mais critiquable consiste à diviser les réserves prouvées par la consommation actuelle en

chaque énergie. Cependant, ce calcul ne prend pas en compte d'une part le progrès dans la recherche et

l'exploitation des gisements, qui augmente le taux de récupération ainsi que le volume des réserves, et

.d'autre part l'augmentation de la consommation annuelle en énergie

En ce qui concerne le pétrole, les réserves prouvées actuelles sont estimées à 163 Gtep, ce qui correspond à

environ 40 ans si la consommation en pétrole reste stable (consommation actuelle d'environ ,4 Gtep/an

mais à cette quantité peuvent être ajoutés les volumes non encore découverts, les ressources mobilisables

par augmentation du taux de récupération de l'huile des gisements et également les ressources de pétrole

.(non conventionnelles (bruts extra lourds, sables asphaltiques, schistes bitumineux

Pour le gaz naturel, les réserves prouvées sont de l'ordre de 160 Gtep ce qui correspond à environ 65 ans

mais la consommation augmente et il faut y ajouter les ressources non découvertes et les ressources non

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

9

conventionnelles (gaz pauvres, les ressources de gaz emprisonnées dans des réservoirs compacts, les gaz de

charbon et les hydrates de gaz) dont l'exploitation ne semble pas envisageable à court et moyen terme en

.raison des contraintes techniques

Pour le charbon les ressources accessibles sont de 600 Gtep correspondant à 200 ans, mais les ressources

globales sont 5 à 6 fois plus importantes celles-ci nécessitant la mise au point de techniques d'extraction

.plus sophistiquées et lourdes

En ce qui concerne le domaine nucléaire, les ressources en uranium 235 correspondraient à environ 50 ans

pour les réacteurs à neutrons lents, mais si l'on réutilise l'uranium appauvri et le plutonium issu du

retraitement des réacteurs à eau pressurisée dans la filière des réacteurs à neutrons rapides, ,surgénération

ces réserves seraient suffisantes pour des milliers d'années. Une utilisation de l'uranium 238 nous offrirait

.[à 4000 ans de réserve [FRI2006 1500

Contexte énergétique de la France 1.1.2

Le bilan énergétique de la France en 2006 est fourni dans un document de la Direction Générale de

.l'Énergie et des Matières Premières [DGE2007], et résumé sur la Figure 1-4

La consommation des ressources primaires en 2006 est de 273,23 Mtep/an couverte à 95 % par les énergies

fossiles (voir Figure 1-3)¹

et la consommation finale²

.est de 177,11 Mtep/an

Charbon

%5

Pétrole

%33

Gaz naturel

%15

Électricité

primaire

%42

ENRt et

Déchets

%5

Figure 1-3 : Consommation d'énergie primaire en France par type d'énergie en 2006
[[DGE2006-1

Son niveau d'indépendance énergétique est voisin de 50 % avec une production de 126 Mtep/an d'énergie

.primaire, en 2006, principalement de l'électricité nucléaire et hydraulique

La Figure 1-5 présente la répartition de la consommation finale par secteur et le type d'énergie utilisé

L'essentiel de la consommation d'énergie est consacré aux transports (29 %) et au secteur tertiaire et de

.(% l'habitat (40

1

L'électricité primaire est l'électricité d'origine nucléaire, hydraulique, éolienne, solaire, photovoltaïque et géothermique

ENRt : énergie renouvelable thermique

2

Consommation d'énergie finale - nette des pertes de distribution (exemple : pertes en lignes électriques) - de tous les

secteurs de l'économie, à l'exception des quantités consommées par les producteurs et : transformateurs d'énergie (exemple

consommation propre d'une raffinerie). La consommation finale énergétique exclut les énergies utilisées en tant que matière

[première (dans la pétrochimie notamment). [DGE2007

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

10

Ressources primaires

(non corrigées du climat)

Charbon

Pétrole

Gaz naturel

Production

nucléaire

Énergies

renouvelables

et déchets

12,41

91,30

39,36

117,32

18,29

TOTAL 273,23 Mtep

Consommation finale

(corrigée du climat)

Charbon

et coke

Produits

pétroliers

Gaz

Électricité

ENRt* et

déchets

6,98

85,67

36,55

37,00

10,91

TOTAL 177,11 Mtep

Ressources primaires

(non corrigées du climat)

Charbon

Pétrole

Gaz naturel

Production

nucléaire

Énergies

renouvelables

et déchets

12,41

91,30

39,36

117,32

18,29

TOTAL 273,23 Mtep

Consommation finale

(corrigée du climat)

Charbon

et coke

Produits

pétroliers

Gaz

Électricité

ENRt* et

déchets

6,98

85,67

36,55

37,00

10,91

TOTAL 177,11 Mtep

[Figure 1-4 : Bilan énergétique de la France en 2006 (Mtep) [DGE2007

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

11

[Figure 1-5 : Répartition de la consommation finale [DGE2006-1

L'évolution de la demande en énergie par secteur montre une diminution du poids de l'industrie dans la

demande totale, en revanche, les secteurs du résidentiel, du tertiaire et du transport montrent une forte

.hausse de la demande en énergie

Pollutions atmosphériques et effet de serre 1.1.3

Les conséquences majeures de notre consommation en énergie sur la couche d'air entourant notre planète

: sont

Les pollutions atmosphériques •

Ces pollutions concernent la couche la plus basse de l'atmosphère à savoir l'air que nous respirons. Elle est

de trois types : la pollution locale (circulation automobile : vapeur d'eau, dioxyde de soufre, ,particules

oxydes d'azote, composés organiques volatiles (COV), ozone, métaux toxiques, hydrocarbures aromatiques

polycycliques (HAP), oxyde de carbone et gaz carbonique), régionale (travaux agricoles et transports

.(routiers) et continentale (aériens

L'effet de serre •

L'effet de serre impacte la stratosphère, couche la plus haute qui protège des rayons
.dangereux du soleil

.Cet effet de serre est le résultat d'un double processus radiatif présenté sur la Figure 1-6

Figure 1-6 : Schématisation de l'effet de serre

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

12

Le rayonnement lumineux à courte longueur d'onde qui arrive du soleil sur notre planète et dont une part

est réfléchi par la haute atmosphère et les nuages, traverse l'atmosphère sans y être absorbé par les

différents gaz. Une partie est réfléchi vers l'espace mais l'essentiel contribue à échauffer la surface

((terrestre : les continents, les océans, les glaces et donc la biosphère. (Figure 1-6, (1

Cette surface terrestre échauffée émet à son tour un rayonnement (Figure 1-6, (2)) dans le domaine de

l'infrarouge qui est en grande partie absorbé dans l'atmosphère non pas par l'azote et l'oxygène mais par

les molécules de certains gaz présents à l'état de traces (gaz à effet de serre) qui renvoient les rayons vers la

((terre. (Figure 1-6, (4

Ainsi, l'effet de serre permet à notre planète d'avoir une température moyenne de 15° C. Cependant, depuis

le début de l'ère industrielle l'homme a rejeté dans l'atmosphère des gaz (gaz carbonique, méthane, oxydes

d'azote etc... cf. Tableau A-1 en Annexe A) qui ont produit un effet de serre additionnel qui a contribué à

l'augmentation de la température moyenne de notre planète d'environ 0,5°C observée au cours du XXIème

siècle. La plupart des modèles prévoient que le doublement de la concentration de gaz carbonique actuelle

conduirait, à la fin du XXI^{ème} siècle, à une élévation de la température de l'ordre de 1,5 à 4,5°C, laissant

prévoir des conséquences dramatiques sur l'environnement (fonte des glaces, sécheresse, inondation

...élévation du niveau de la mer

Le calcul de la production de CO₂ par type de filière de production d'électricité montre que les énergies

fossiles rejettent beaucoup plus de dioxyde de carbone (cf. Figure A-3 en Annexe A)). Par ailleurs, la

transformation de la biomasse lignocellulosique donnerait un cycle de carbone neutre, c'est-à-dire que le

carbone dégagé par la transformation de la biomasse est réutilisé par la biomasse lors de la photosynthèse

Mais le reste de la filière, c'est-à-dire la production de la biomasse qui peut inclure notamment l'utilisation

d'engrais, et l'acheminement à l'usine en particulier, produit du CO₂

Directives et programmes 1.1.4

Conférences mondiales sur le changement climatique 1.1.4.1

[DOC2007]

La prise de conscience du changement climatique s'est faite en plusieurs étapes présentées dans le Tableau

1-1

Tableau 1-1 : Étapes de la prise de conscience du changement climatique

Première conférence mondiale sur le 1979

climat

Protocole de Montréal 1987

Interdiction des CFC pour la protection de la couche

d'ozone : premier exemple de décision contraignante relative

à l'environnement mondial

1988

Création du Groupe d'experts

Intergouvernemental sur l'Évolution

(du Climat (GIEC

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

13

Sommet de la Terre à Rio de Janeiro 1992

Discussion de la convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique ratifiée en 1994. Cette convention appelle la planète à stabiliser en 2000 au plus tard les .émissions de GES au niveau de 1990

Protocole de Kyoto 1997

Le protocole engage 38 pays sur la réduction des six gaz à .effet de serre

Les pays de l'OCDE et les pays de l'Europe de l'Est (dont la Russie) s'engagent à une réduction de 5,2 % en moyenne en par rapport à 1990. Pour l'Union Européenne une 2012-2008 diminution de 8 % des émissions répartie inégalement entre les états membres est prévue. Dans ce cadre, la France serait .autorisée à rester au niveau de ses émissions de 1990

Conférence de Marrakech 2001

; Prévision de pénalités

Mise en place de principes tels que : mécanismes d'échange de quotas, reconnaissance des besoins de développement .durable dans les pays en voie de développement

2002

Conférence de Johannesburg : sommet

mondial sur le développement

durable

Le Canada et la Russie déclarent leur intention de ratifier le
.Protocole de Kyoto

La chine et la Russie ont ratifié le 2004
protocole de Kyoto

La condition selon laquelle au moins 55 pays représentant 55
des émissions de gaz à effet de serre doivent ratifier le %
.protocole est réalisée

16
février
2005

Le protocole de Kyoto rentre en
vigueur

pays ont ratifié le protocole dont 34 pays industrialisés 141
devant réduire en moyenne de 5,2 % leurs émissions de CO2
et de cinq autres gaz réchauffant l'atmosphère et 107 pays en
développement ayant de simples obligations d'inventaire
.d'émissions polluantes

2005

ère réunion de suivi du Protocole de1
Kyoto et 11ème Conférence des Nations
Unies sur les changements
(climatiques à Montréal (Canada

Entérinement des accords de Marrakech

Négociations d'un prolongement du Protocole au-delà de
.son échéance de 2012

Publication du 4ème rapport du GIEC 2007

Confirmation du rôle des émissions de gaz à effet de serre et

.la gravité des changements en cours

Présentation de deux principaux messages : le réchauffement

déjà en cours frappera toutes les régions du monde ; au delà

de 2 à 3 degrés de hausse par rapport à 1990, ce

.réchauffement aura des impacts négatifs

Présentation des principales options pour atténuer le

.réchauffement

Directive européenne 1.1.4.2

La directive européenne à retenir est la directive 2003/30/CE [EUR2003] qui prévoit une croissance de

l'utilisation des biocarburants dans le domaine des transports car la consommation des énergies fossiles

pour le transport dans les pays de l'OCDE représente un tiers de la consommation totale.

L'utilisation des

biocarburants, calculée en fonction de la teneur énergétique, s'élèverait à 2 % en 2005 et à 5,75 % en 2010

.des consommations globales d'essence et de gazole

Le programme national sur les NTE (Nouvelles Technologies 1.1.4.3

(de l'Énergie

En France, une réflexion interministérielle a été pilotée par le ministère de la Recherche : groupe

Chambolle [CHAM2004]. Le principal constat est qu'une réduction des émissions de gaz à effet de serre

.est nécessaire mais n'est pas encore prise en compte

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

14

: Pour guider ses choix, le groupe de travail a commencé par fixer cinq objectifs stratégiques

la diminution des émissions de gaz à effet de serre -

la compétitivité des entreprises françaises -

la réponse à l'augmentation prévisible de la demande -

l'indépendance énergétique de la France -

la contribution au développement -

La France connaît une organisation distribuée comprenant différents ministères : le ministère de la

Recherche, le ministère de l'Industrie et le ministère de l'Écologie et du Développement
.Durable

L'ADEME, qui est un établissement public sous la tutelle de ces trois ministères, joue un rôle
d'animation

de la recherche dans les domaines de la maîtrise des consommations, du développement
des énergies

.renouvelables et des nouvelles technologies

Par ailleurs, trois établissements publics principaux sont impliqués dans la recherche en
.matière d'énergie

Le CNRS, organisme de recherche fondamentale en partenariat avec les universités, sous la -
tutelle du ministère de la Recherche, a structuré en 2002 un programme interdisciplinaire
appelé

; énergie », par identification de programmes et compétences internes »

Le CEA, organisme de recherche notamment sur l'énergie nucléaire, sous double tutelle -
recherche et industrie, a développé depuis 2000 une activité de recherche sur les nouvelles
; technologies de l'énergie

L'IFP, organisme de recherche sous tutelle industrie, est spécialisé sur les ressources -
fossiles, les

.moteurs et les carburants

De nombreux autres organismes, établissements publics à caractère industriel et commercial
ou

établissements publics à caractère scientifique conduisent des recherches sur des thèmes
énergétiques

.particulièrement focalisés présentés dans le Tableau 1-2

Tableau 1-2 : Organismes conduisant des recherches sur des thèmes énergétiques

Acteur Domaine

BRGM : Bureau de Recherche Géologique et Minière la séquestration géologique du carbone et sur la

géothermie

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique la biomasse

INRETS : Institut National de la Recherche sur les

Transports et leur Sécurité les transports

CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment le bâtiment

le Cemagref la chaîne du froid

le CIRAD : Centre de Coopération Internationale en

Recherche Agronomique pour le Développement la forestation tropicale

...les écoles des Mines l'économie et les technologies énergétiques

EDF et GDF les technologies de l'énergie

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

15

LES BIOCARBURANTS 1.2

La biomasse 1.2.1

Définition 1.2.1.1

La biomasse est l'ensemble des produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou

agronomiques. De manière générale les végétaux convertissent dans leurs cellules de l'énergie solaire sous

forme d'énergie chimique (liaisons chimiques carbone - hydrogène notamment) grâce à la .photosynthèse

Le terme de biomasse recouvre un champ très large : bois, déchets des industries de ,transformation du bois

déchets agricoles (pailles, lisiers, etc...), fraction fermentescible des déchets ménagers et des industries

agro-alimentaires, biogaz de décharge ou produits de méthanisation (boues d'épuration, (...décharges, etc

Les principaux composants de la biomasse sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans des proportions

.proches de $C_6H_{10}O_5$ en fonction du degré hygrométrique

: La nature de la biomasse va privilégier certaines filières de valorisation énergétique

La biomasse lignocellulosique (bois, paille, bagasse de canne à sucre, fourrage, etc...) est -
riche

en substances de structure et peu hydrolysable. Sa valorisation privilégiera les procédés "par
.voie sèche" dits thermo-chimiques

La biomasse riche en substances glucidiques est déjà largement utilisée à des fins -
alimentaires

céréales, betteraves sucrières, cannes à sucre, etc...), facilement hydrolysable. Elle se prête)
mieux à des procédés de valorisation par voie fermentaire ou par distillation. Elle rentre
toutefois en compétition avec l'utilisation à fin d'alimentation de ces ressources, ce qui
explique

partiellement l'augmentation récente du prix de vente de certains produits alimentaires de
.base

La biomasse oléagineuse riche en lipides, aussi largement utilisée à des fins alimentaires -
, (colza

palmier à huile, etc.) et dont les huiles ou dérivés d'huile (ester) peuvent être utilisés comme
.carburants dans les moteurs diesel

Disponibilité 1.2.1.2

Le gisement mondial de biomasse est suffisamment important pour permettre sans
problème une utilisation

énergétique à grande échelle, en substitution de combustibles fossiles. Le stock mondial de
biomasse est de

l'ordre de 1800 Gt [CLA2005]. Cependant l'utilisation de la totalité de ce stock n'est pas
envisageable

notamment pour éviter toute déforestation. La biomasse disponible correspond au flux
annuel de

production de biomasse c'est-à-dire à 400 Gt/an ce qui représente un contenu énergétique
d'environ 71

Gtep/an (cf. [ENE2007]). Sur ce total, l'utilisation humaine actuelle est de l'ordre 3,8 Gtep
(alimentation

.matériaux 0,4 ; biomasse énergie 1,3) soit moins de 6 % de la production annuelle ; 2,1

En ce qui concerne la France, elle dispose d'un réservoir estimé à 91 millions de tonnes de biomasse

utilisable, qui pourrait produire 40 des 273 Mtep consommées actuellement chaque année [CLA2005]. La

.Figure 1-7 fait l'inventaire de tous les types de biomasses

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

16

: LA BIOMASSE

INVENTAIRE DU POTENTIEL NATIONAL

Mm3 Mtonnes

Plaquettes forestières •

Rémanents 4

Éclaircies de plantation 2

Taillis 10

8 16

Déchets de 1ère et 2ème transformation •

Écorces, délignures, sciures non utilisés 7

Copeaux, chutes, rebus mal utilisés 5

6 12

Déchets industriels banals •

Mt dont 25 % disponibles (bois en fin de cycle) 10 40

Déchets ménagers •

Mt dont 60 % disponibles 12 20

Résidus agricoles •

Paille et tiges de céréales, maïs et oléagineux

Taille, noyaux, coquilles, ... 43 Mt dont utilisables 19

Cultures énergétiques •

(Taillis à courte révolution (peupliers, eucalyptus, saules

Plantes herbacées (canne de Provence, céréales) 36

91

Soit équivalent à 40 Mtep en énergie primaire

ou 20 Mtep en énergie finale

[Figure 1-7 : Inventaire du potentiel national de la biomasse [CLA2005

La valorisation de la biomasse 1.2.2

Différentes filières de transformation de la biomasse sont connues dépendant notamment du type de

biomasse utilisée. La Figure 1-8 présente différentes filières, les ressources utilisées et l'usage énergétique

.qui en découle

Transesterification

Plantes

oléagineuses

Plantes

Betteraves

Mélasses

Égouts de sucrerie

Céréales Céréales

Bois, paille

Végétaux secs

Ordures ménagères Ordures ménagères

Algues

Déjections

animales

Déchets agroalimentaires

Boues de station

d'épuration

Algues

Déjections

animales

Déchets agroalimentaires

Boues de station

d'épuration

Huiles Huiles

Sucres Sucres

Méthanol Méthanol

ETBE ETBE

Éthanol Éthanol

Esters Esters

Gaz pauvre

Biogaz

(méthane)

Biogaz

(méthane)

Carburants

Chaleur Chaleur

Cogénération Cogénération

Électricité

MTBE MTBE

Hydrolyse

Fermentation

alcoolique

Gazéification à l'air

Combustion directe

Fermentation

anaérobie

Gazéification à l'oxygène

Carbonisation – pyrolyse

Ressources Filières Usages énergétiques

Combustion directe

Hydrolyse

enzymatique

Figure 1-8 : Schéma représentant les différentes filières de transformation de la biomasse

[CLA2005]

CHAPITRE 1 : CONTEXTE

17

.En particulier, les filières suivantes sont connues ou en développement

La combustion 1.2.2.1

C'est le plus ancien des procédés, remontant à la découverte du feu par nos ancêtres .préhistoriques

Aujourd'hui 2,8 millions de ménages français utilisent le bois pour le chauffage de leur logement (7,42

Mtep en 2004). La valorisation de la biomasse à des fins de chauffage via des réseaux de chaleur est une

des voies privilégiées dans le futur pour introduire les énergies renouvelables dans l'habitat, à côté du

.solaire thermique et photovoltaïque

La voie biologique ou voie humide 1.2.2.2

: Trois filières de transformation de la biomasse par voie humide existent

: La méthanisation ou fermentation méthanique •

Cette filière produit du biogaz, composé de 50 à 60 % de méthane et de 35 à 40 % de gaz carbonique, par

fermentation anaérobique (décomposition par action bactérienne en absence d'air) des déchets organiques

(...humides (algues, déjections animales, déchets ménagers

: La filière éthanol et ETBE •

En France l'éthanol est produit à partir de betterave et de céréales par fermentation éthanolique. Les

différentes étapes de la production d'éthanol sont données sur la Figure 1-9. Par ailleurs, la production

d'éthanol à partir de biomasses lignocellulosiques a fait l'objet d'étude en recherche mais n'a pas atteint le

stade industriel

Matières cellulosiques Matière amyliées Matière sucrières

Hydrolyse

FERMENTATION ÉTHANOLIQUE

Éthanol Coproduits

ETBE

Éthérification

Paille, bois Maïs, blé Betterave, canne à sucre

[Figure 1-9 : Formation de l'éthanol et de l'ETBE [DGE2006-2

L'éthanol peut être utilisé en mélange avec de l'essence dans une proportion allant jusqu'à 5 % sans

modification de moteur. D'autre part, l'E85 qui comprend 85 % d'éthanol nécessite une adaptation

L'ammoniac est un composé chimique de formule NH_3 (du groupe générique des nitrures d'hydrogène). Dans les conditions normales de température et de pression, c'est un gaz noté NH_3 gaz²⁰. Il est incolore et irritant (d'odeur piquante à faible dose, il brûle les yeux et les .(poumons en concentration plus élevée

Il est industriellement produit par le procédé Haber-Bosch à partir de diazote et de dihydrogène. C'est l'un des composés les plus synthétisés au monde, utilisé comme réfrigérant, et pour la synthèse de nombreux autres composés (dont un grand tonnage .d'engrais). C'est aussi un solvant liquide en usage pur, à 20 °C et 8 bar, soit NH_3 liquide

L'auto-ionisation de l'ammoniac liquide est très faible, caractérisée par une constante de .dissociation ionique $K_i = [\text{NH}_4^+] [\text{NH}_2^-]$ qui vaut environ $10^{-33} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ à -50 °C

Dans le solvant protique NH_3 liquide, le cation ammonium NH_4^+ est l'acide le plus fort alors .que l'anion amide NH_2^- est la base la plus forte

Son doublet électronique en fait à la fois une base, un nucléophile, un ligand et un réducteur²¹. Sa propriété basique le rend utile pour divers sels d'ammonium. Ses propriétés de nucléophile en font un réactif de base en chimie organique pour la préparation des amides, des imides, etc. Ses propriétés de ligand sont connues depuis le début de la chimie de coordination et le fameux débat scientifique entre Sophus Mads Jørgensen et Alfred Werner, qui attira l'attention du jury du prix Nobel, décerné à ce dernier en 1913. Enfin, sa propriété de réducteur lui permet d'être industriellement oxydé en acide nitrique et en .hydrazine notamment, deux produits industriels de fort tonnage

En génie chimique, le système (air - NH_3 - eau) constitue un modèle très étudié de phases liquide-gaz, puisque l'ammoniac est un gaz très soluble dans l'eau, avec une solubilité de 89,9 g pour 100 g d'eau à 0 °C et seulement 7,4 g à 96 °C. Le gaz est soluble dans l'eau, sous forme de NH_3 aqueux faiblement dissocié en cations ammonium et anions hydroxyle, cette .solution aqueuse est nommée ammoniaque²²

Physiologiquement, il joue un rôle majeur en agriculture ; c'est via l'ammoniac que l'azote est artificiellement incorporé par les plantes. Chez l'animal, il est impliqué dans l'élimination .de l'azote du corps et la régulation du pH sanguin

Sur terre il est essentiellement piégé dans l'écorce terrestre (sels ammoniacaux minéraux tels que bicarbonates, nitrates, nitrites, chlorures, phosphates, etc.) ou dans la matière organique (charbon, tourbe, pétrole)... En excès dans l'air, c'est un polluant acidifiant et eutrophisant de l'environnement. Après une amélioration de 1990 à 2011²³, ses teneurs dans l'air, maintenant suivies par satellite, sont reparties à la hausse en Europe et en France, en raison essentiellement des pratiques agricoles plus industrielles (donnée 2016)²⁴. En 2011, l'agriculture était selon l'AEE responsable de 94 % des émissions de NH₃²⁵. L'élevage via les fumiers et lisiers en est la 1^{re} source^{26,27}. Sa teneur dans l'air devrait être infime (hormis en présence d'excréments ou urines en décomposition, d'une fermentation par des micro-organismes en milieu confiné ou d'une putréfaction en milieu anaérobie). spécifique des mHistoire

Le mot ammoniac vient du latin ammoniacum (XIV^e) lui-même issu du grec qui évoquait le nom du dieu égyptien Amon (car en Libye, c'est près du temple d'Amôn qu'on extrayait un minéral (salmiac) pouvant libérer de l'ammoniac). Cet alcali était en outre dans l'Antiquité produit en chauffant des excréments frais ou un mélange de sel et d'urines. On pouvait le sentir et on savait utiliser son action alcaline sur d'autres matières (au moins dès la XII^e dynastie égyptienne soit 2 000 ans av. J.-C.). Mais comme toute matière gazeuse, il est resté longtemps mal compris

Au Moyen Âge, les forgerons obtenaient cet alcali d'Amôn par distillation de cornes et de sabots de bœufs (matières riches en azote)

Le chimiste Britannique Robert Boyle invente des tests de détection de cet alcali gazeux (teinture de tournesol ou sirop de violette virant au bleu en présence de ce gaz)²⁸

Un siècle plus tard environ, avec l'essor de la pneumochimie à cuve à mercure, sa préparation et son isolement sont facilités par Joseph Priestley en 1774, par simple chauffage de sels d'ammonium avec de la chaux CaO ou du calcaire comme pierre à chaux ; avec une cuve à eau, on obtient par piégeage dans l'eau de la cuve, de l'ammoniaque ou eau ammoniaquée

En 1785, le chimiste Berthollet confère à ce corps chimique une formule de un azote pour trois hydrogènes

À partir des années 1850, le cycle de l'azote commence à être perçu : on comprend notamment que l'ammoniac atmosphérique peut être directement absorbé et utilisé par les plantes : De Ville (1850) et Schlösing (1874) exposent des plantes jusque-là maintenues en déficit d'azote à un air enrichi en ammoniac et ils montrent qu'elles peuvent l'absorber et le

métaboliser^{29,30}. À la même époque, Boussingault (1856) montre le rôle fondamental des nitrates³¹ alors que l'on commence à mesurer les dépôts d'ammonium (NH₄) dans les précipitations (environ 5 kg N-NH₄⁺ par hectare et par an selon Lawes et Gilbert au milieu du XIX^e siècle (1851)³². Peu après, Bineau (1854) piège (dans un « piège acide ») et mesure les dépôts secs d'ammoniac à partir de l'air ambiant de Caluire et à Lyon : 15 à 50 kg N-NH₃ par hectare et par an³³. De la même manière, Heinrich (1881) à Rostock³⁴ (Allemagne), Kellner et al. (1886) à Tokyo³⁵, mesurent respectivement des dépôts de 31 et 12 kg N-NH₃ par hectare et par an. Puis Hall et Miller (1911) ont l'idée de protéger leur piège à ammoniac des poussières et insectes par une fine grille (ce qui a pu leur faire sous-estimer les dépôts secs, note Loubet dans sa thèse en 2000³⁶) et de disposer de tels pièges à différentes hauteurs, ce qui leur a permis de mettre en évidence des gradients de « concentration » au-dessus de la végétation et de repérer des zones « puits » (non fertilisées) et des zones .sources (émissions probablement au-dessus de zones fertilisées)³⁷

Plus tard, les physiciens constateront que le mouvement d'oscillation de la molécule NH₃ gaz, où l'azote passe entre la base triangulaire formée par les trois H pour atteindre sa double position en sommet de l'agencement pyramidal, a été découvert par le physicien alsacien Alfred Kastler³⁸. Ce mouvement oscillant régulier, de la molécule d'ammoniac, est à l'origine de la première horloge atomique, du Bureau of standards aux États-Unis en 1948

Après la Seconde Guerre mondiale, le développement de l'agriculture industrielle et productiviste relance les études sur la perte d'azote à partir d'engrais organiques (minéralisation) et d'engrais chimiques (lessivage des nitrates, perte qui est source d'un coûteux gaspillage d'engrais, et d'une pollution croissante et générale des nappes phréatiques ainsi que d'une eutrophisation des eaux de surface dont on ne s'alarmera que bien plus tard). Allison (1955) démontre que la volatilisation de nitrates a par le passé été sous-estimée. Ces pertes font encore l'objet de recherche (ex. : Whitehead et Raistrick, (1990)³⁹

Histoire sémantique

Le terme d'origine adjectivale ammoniac qualifiait autrefois⁴⁰ une substance médicinale (gomme) utilisée par les apothicaires, présentée comme suit en 1752 par le Dictionnaire : français-latin de Trévoux

Ammoniac ; une gomme dont on se sert en Pharmacie. Gummi ammoniacum. On nous » l'apporte des Indes Orientales, & on croit qu'elle découle d'une plante umbellifère. Elle doit être en larmes sèches, blanchâtres en dedans, un peu roussâtres en dehors, faciles à se fondre, gommeuses & résineuses, un peu amères, d'une odeur & d'un goût acre, tenant de l'ail. On en apporte aussi en masses remplies de petites larmes bien nettes & bien blanches.

Cette gomme roussit en vieillissant ; Dioscoride & Pline en font mention. Dioscoride dit que l'ammoniac est le jus d'une espèce de fêrulle qui croît en Afrique auprès de Cirène de Barbarie. La plante qui le porte, & sa racine, s'appellent Agafillis. Le bon ammoniac est haut en couleur, & n'est brouillé ni de raclure de bois, ni de sable, ni de pierres. Il a force petits grains comme l'encens, retire à l'odeur du castoreum, & est amer au goût (...) Pline appelle l'arbre dont il découle Métopion (...) L'ammoniac des Apoticaire est réduit en masse comme poix résine, au lieu d'être fraisé & menu comme de l'encens. On prétend qu'il servoit d'encens aux Anciens dans leurs sacrifices. Cette gomme entre dans plusieurs compositions ; elle est purgative, fondante, & résolutive, étant appliquée extérieurement. Gafer en tire un esprit & une huile, qui ont, à ce qu'il dit, de grandes vertus, lesquelles ne procèdent que du sel volatile qu'elle contient. Mais comme il est mêlé d'un acide qui empêche son activité, il donne le moyen de séparer ces deux esprits, lesquels sont capables, selon lui, de produire « .des effets tout différens (...) Il y a un sel qu'on appelle aussi armoniac, ou ammoniac

L'adjectif ammoniacque, attesté en 1575 dans les écrits français d'André Thevet, qualifie une gomme ou un sel ammoniac recueillis près du temple d'Amon en Libye⁴¹. Le « sal ammoniac » est simplement le salmiac purifié, facilement sublimable. La gomme est probablement un .mélange de substance végétale molle ou pâteuse contenant du salmiac

En 1787, Guyton de Morveau introduit dans la nomenclature chimique française le substantif ammoniac, définissant le corps chimique. Le terme ammoniacal, caractérisant les solutions aqueuses d'ammoniac ou ammoniacque, est attesté toutefois vers 1748. Le mot ammonisation, désignant la transformation d'azote organique en azote ammoniacal, est attesté dans le vocabulaire commun par le Grand Larousse de 1933. Aujourd'hui selon la nomenclature IUPAC, l'ammoniac est le plus simple des azanes⁴², ou hydrures d'azote .acycliques

Production industrielle

Schéma simplifié de la fabrication de l'ammoniac à partir de méthane et d'air, via le procédé .Haber

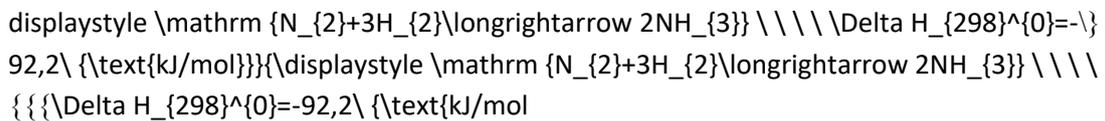
Réacteur-tube à haute pression et à parois d'acier utilisé pour la synthèse de l'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch. Il a été construit en 1921 par BASF. En 2009, il est érigé à .l'entrée de l'université de Karlsruhe en Allemagne

.Construction du réacteur ci-dessus, ici lors de l'assemblage à l'usine Oppau de BASF

Usine de production d'ammoniac, dans le complexe chimique de Linz, en Allemagne (classée Seveso)

(Réservoir industriel d'ammoniac, à Linz, en Allemagne (Béton armé)

La production industrielle de l'ammoniac se fait essentiellement par synthèse directe à partir de dihydrogène et de diazote. L'hydrogène peut venir du méthane et l'azote de l'air. La mise au point du premier réacteur est l'œuvre de chimistes allemands et est encore secrète lorsqu'elle aboutit en 1913 avec le procédé Haber-Bosch, portant le nom de ses chimistes développeurs du catalyseur à base de fer (Fe) et nickel (Ni) et du procédé en réacteur-tube à une température de 550 °C



La synthèse de l'ammoniac est exothermique, dégageant 12,9 calories par mole à la pression atmosphérique. Elle implique deux gaz, l'azote et l'hydrogène. Dans les conditions « ambiantes », le produit final se présente sous la forme d'un gaz incolore (produisant une fumée de condensation à haute concentration) et dégageant une très désagréable odeur putride

La production industrielle d'ammoniac, appelée banalement pour les besoins en engrais, était alors stratégique, car elle était capitale pour l'industrie d'armement et celle conjointe des explosifs, et dépendant alors essentiellement des exportations de nitrates du Chili, de facto contrôlées par l'empire maritime britannique⁴³. En 1901, la réaction avait été étudiée par le chimiste français Le Chatelier, avec un catalyseur à base de Fe, K sur support d'alumine

Le procédé Haber-Bosch, déjà amélioré au niveau cinétique par une pression modulée jusqu'à plus de 200 atm pendant les années du conflit mondial, est récupéré par les nations alliées victorieuses, en particulier le groupe ONIA à Toulouse⁴⁴. Les groupes chimiques français et italien peuvent investir afin de le modifier et perfectionner sur le continent. Ainsi apparaissent au moins quatre procédés dans l'entre-deux-guerres, attestant la vitalité du secteur des gaz industriels en France

le procédé ONIA, fondé sur le procédé Haber-Bosch récupéré mais modifié en un processus avec tube à catalyse à 500 °C et 300 atm, en matière réfractaire et avec échangeur-

récupérateur de chaleur. Il est à l'origine du procédé NEC des usines Kulhmann, au cours des ; années 1960 à La Madeleine-lès-Lille⁴⁵

le procédé Georges Claude, ainsi nommé en l'honneur de grand spécialiste français des gaz. Georges Claude perfectionne en 1918 la rentabilité du procédé allemand d'un facteur 15 et comprime le mélange gazeux de 800 à 1 000 bar. De l'usine pionnière de Montereau le procédé sera adapté sur les sites de Saint-Étienne, Béthune, Grand-Quevilly, Mazingarbe. Le mélange est comprimé à 1 000 atm ou 1 000 bar à une température entre 500 °C et 600 °C. ; Si la rentabilité est excellente, la dépense d'énergie est jugée importante

le procédé Casale, à partir d'une température de mélange réactif abaissée à 460 °C et d'une pression de 400–450 atm, promu dans les années 1960. Il était en vigueur en 1990 à Lens, Hénin-Liétard, Anzin ou Saint-Auban, et son évolution moins gourmande en énergie ; influence les installations récentes⁴⁶

le procédé Fauser, mis au point en Italie, adopté tardivement par ONIA dans son usine de .Soulon, qui se fonde à partir d'un mélange à 250 atm et 550 °C⁴⁷

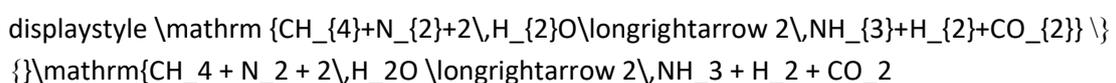
Le procédé basse pression du Mont-Cenis se caractérise par une pression plus faible de 100 .à 150 bar à une température avoisinant 430 °C

.La production industrielle d'ammoniac de 1946 à 2007

Dès les années 1960, le gaz industriel ammoniac est vendu dans des récipients en acier calibrés à une pression de 12 atm. Par sa chaleur d'évaporation élevée à la température .normale de 0 °C, il est nécessaire à l'industrie de la réfrigération

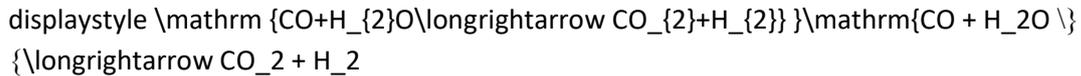
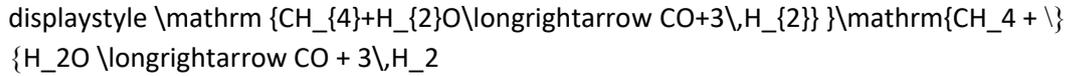
Dans les années 1990, un essor mondial des unités de productions des dérivés d'ammoniac et d'urée a chamboulé la géographie de la synthèse industrielle d'ammoniac, en corrélation avec la production et la demande d'engrais chimiques. En 2000, Trinité-et-Tobago avaient l'unité la plus grosse au monde, mais activement concurrencée : dès 1998, le golfe Persique se dote d'unités à Abu Dhabi de 400 000 tonnes par an, le Qatar de 300 000 tonnes par an, suivi par Oman, etc., cette dernière région étant bien placée pour livrer le marché asiatique .qui absorbe plus du tiers de la productions mondiale d'ammoniac en 1999

Les pays pétroliers récupèrent leur gaz naturel et en font de l'ammoniac⁴⁸. En pratique, le .(diazote vient de l'air et le dihydrogène du vaporeformage du méthane (gaz naturel



: Qui peut se décomposer en

: (production de dihydrogène par vaporeformage (voir l'article Dihydrogène



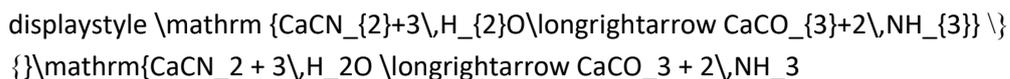
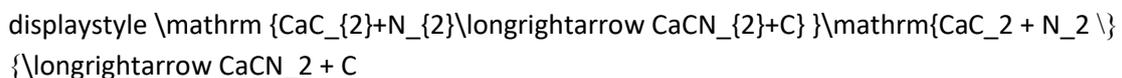
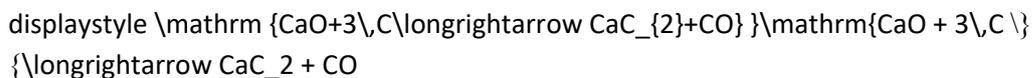
Production mondiale à partir de H2 et N2 : elle a été estimée à 122 millions de tonnes en 2006. Exprimée le plus souvent en millions de tonnes d'azote N, elle approcherait de 136,5 en 201249

Anciennes méthodes de fabrication modernes

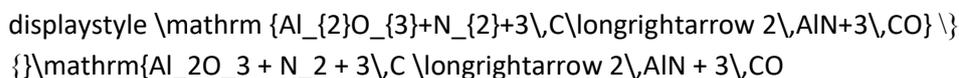
Il a été fabriqué par synthèses indirectes, à partir d'eaux ammoniacales. Ainsi pouvait-il être obtenu par distillation du purin et du fumier. Mais il l'était plus communément à partir de minerai, lors de carbonisation de la houille, voire du coke après 1880 (sous-produit du traitement des gaz de fours à coke

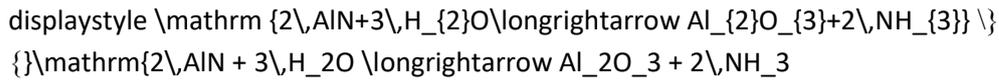
.Au début du xxe siècle, différents procédés de synthèse ont été imaginés

L'un d'entre eux se base sur l'hydrolyse de la cyanamide calcique, elle-même obtenue à partir du carbure de calcium



L'autre utilise l'hydrolyse du nitrure d'aluminium, lui-même produit par nitruration à haute température de l'alumine





Il faudra attendre 1913 pour voir apparaître le procédé Haber-Bosch encore employé au xxi^e siècle

Méthode de fabrication pour l'avenir

Une voie biochimique d'avenir est l'usage d'enzymes nitrogénases, composants intimes de bactéries, qui catalysent la réduction de N₂ en NH₃

Propriétés physico-chimiques

Aspects moléculaires et atomiques : l'ammoniac est une molécule pyramidale à base trigonale : l'atome d'azote (N) est au sommet et les trois atomes d'hydrogène (H) occupent les trois coins (sommets) de la base triangulaire équilatérale. Plus précisément, l'atome d'azote « monte » et « descend » entre ce « sommet » de la pyramide et celui de la pyramide opposée, traversant ainsi la base triangulaire des atomes d'hydrogène. Cette « oscillation » s'effectue à une fréquence fondamentale de 24 GHz et a été mise à contribution dans les premières horloges atomiques

(Odeur : très âcre et facilement reconnaissable, nocif par inhalation (mortel à hautes doses

Inflammabilité et explosibilité : sous forte pression, l'ammoniac peut former un mélange explosif avec les huiles de lubrification, le mélange air-ammoniac s'enflamme et explose violemment, mais la source d'ignition doit être énergétiquement importante

Surchauffe de compression : la valeur élevée du rapport $\alpha = C_p/C_v = 1,335$ à 0 °C limite rapidement le taux de compression admissible du fait des hautes températures des vapeurs de refoulement, températures qui risqueraient au-delà d'une température de 120 °C une altération des huiles de lubrification et la formation d'un mélange détonant

Corrosion des métaux, joints et lubrifiants : attaque le cuivre et tous ses alliages, ce pourquoi les installations frigorifiques fonctionnant à l'ammoniac sont réalisées avec des tuyauteries en acier

Miscibilité et solubilité : non miscible avec les huiles naphthéniques et les huiles de synthèse. Très soluble dans l'eau, il y forme une solution aqueuse dénommée ammoniaque dont l'équilibre chimique est peu dissocié. L'ion ammonium NH₄⁺ en solution comporte alors un atome d'hydrogène aux quatre sommets du tétraèdre. En milieu aqueux, l'acide conjugué de l'ammoniac est l'ion ammonium, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une molécule d'ammoniac ait bien fixé ou capté un proton, dans le cadre de la théorie acide-base de Thomas Lowry et Joannes Brønsted

Ammoniac base de Lewis : en 1923, à peine trois années après l'exposition des théories Lowry-Brønsted, le cas particulier de l'ammoniac, muni de son doublet électronique si caractéristique, a motivé les travaux de Gilbert Lewis

Ammoniac soluté donneur de proton : en absence d'espèces chimiques comportant des hydrogènes acides (l'eau et les alcools inclus), l'ammoniac peut également perdre un proton, H^+ , et donner l'ion amidure, NH_2^- , qui est une base forte

Ammoniac liquide, un solvant protique : la gamme de pH mesurable dans l'ammoniac liquide oscille entre 0 et 29. Dans ce solvant spécifique où l'ion amidure est la base la plus forte et l'ion ammonium l'acide le plus fort, l'acide acétique est dissocié totalement, et se comporte comme un acide fort

L'ammoniac dans l'environnement

.L'ammoniac dans le cycle de l'azote

Bactérie du groupe des Nostocs (ici vue au microscope), capables de former des superorganismes dans des milieux très oligotrophes ultra-pauvres en azote (dans les déserts notamment), en captant directement l'azote de l'air, et susceptible de vivre en symbioses avec divers végétaux, et de devenir une source d'espèces pionnières enrichissant le milieu en matière organique

Dans la nature

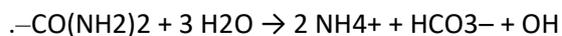
L'azote est un élément essentiel des acides aminés constitutifs des protéines. Il est donc indispensables à tout être vivant. Bien que constituant 75 % du volume de l'atmosphère, très peu d'êtres vivants savent l'utiliser directement pour biosynthétiser leurs acides aminés. Seuls quelques microbes l'extraient directement de l'air grâce à un enzyme (nitrogénase) ; ce sont notamment des cyanobactéries ou des protéobactéries (ex. : Azotobacter). La plupart des légumineuses, telles que les haricots, trèfles et lupins ont développé des symbioses avec certaines de ces bactéries, qui leur permettent de plus facilement produire des acides aminés et de jouer un rôle de puits d'ammoniac et d'engrais vert. Inversement il existe des puits d'ammoniac, principalement liés à l'absorption d'ammoniac par des bactéries et des plantes et liés à la conversion d'ammoniac en nitrites par des bactéries du genre Nitrosomonas

L'azote environnemental est essentiellement présent sous sa forme acide, l'ion ammonium (NH_4^+), principale source d'azote assimilable, via les plantes. En temps normal il est transformé en nitrites puis en nitrates dans le cycle de l'azote. Mais en excès il est source de dystrophisation

Ammoniac naturel

Il provient essentiellement de la décomposition de l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ et de l'acide urique qui en dérive (l'urée est le produit ultime de déjection azotée du métabolisme cellulaire animal, par exemple des mammifères, il est produit par des bactéries et des levures, et aussi par certaines plantes via un enzyme : l'uréase. L'ammoniac est ainsi le gaz piquant qui caractérise les caves d'affinage de fromages, notamment les pâtes molles lavées à l'eau salée que sont le maroilles, le munster ou le géromé, soumises à l'action de fermentation bactérienne et à certains enzymes

Dans la nature, les réactions produisant l'ammoniac se déroulent de manière diffuse dans les eaux douces et marines sur et dans les sols. Dans le monde en volume, 25 à 30 % de tout l'ammoniac naturel proviendrait de l'océan (première source d'ammoniac atmosphérique) puis de la décomposition des urines, excréments et cadavres d'animaux sauvages terrestres, de divers excréments, phanères, etc. et un peu de certains végétaux). La part des émissions naturelles a fortement diminué dans les pays et régions d'agriculture intensive (qui en émettent - par d'autres voies - des quantités très supérieures). Tout comme dans les stations d'épuration et les élevages), l'ammoniac naît de la décomposition de l'urée et de l'acide urique (contenu en grande quantité dans ces excréments) en ion ammonium NH_4^+ , sous : l'action hydrolysante de l'enzyme uréase (aussi présente dans les faeces) ; selon la réaction



En solution (phase liquide), l'ion ammonium est en équilibre avec NH_3 (sa base conjuguée, elle-même en équilibre avec NH_3 en phase gazeuse). Ces réactions contribuent à une volatilisation de l'ammoniac vers l'atmosphère, plus ou moins rapide selon la température (plus rapide quand il fait chaud et donc en climat tropical) et selon le pH de la solution

Dans l'atmosphère, après l'air, la forme la plus présente de l'azote est le gaz NH_3 (ammoniac). Il provient aujourd'hui d'abord des engrais chimiques et des parcs d'engraissement de l'élevage industriel, suivis de la combustion de la biomasse fossile (charbon, pétrole, gaz naturel) ou de biomasse parfois (dont via les incendies de forêt)⁵⁰. Il est possible que des sols dégradés et réchauffés perdent librement aussi un peu d'ammoniac⁵¹. Il est rabattu au sol par les pluies qu'indirectement il acidifie et rend eutrophisantes⁵². Il acidifie secondairement le sol et contribue ainsi également à l'eutrophisation des milieux. Alors que la pollution soufrée des années 1970-1980 a diminué, il est devenu la cause principale des pluies acides et de l'acidification des eaux douces

Dans les océans, Bouwman et al. estimaient en 1997 que les mers sont la première source naturelle d'ammoniac⁵³, mais aussi la plus incertaine et mal comprise (ex : plus l'eau est froide, plus elle peut dissoudre d'ammoniac, mais bien d'autres facteurs interviennent et

une même mer est à la fois un puits et une source d'ammoniac : quand la concentration d'ammoniac de l'eau de surface dépasse celle de l'air il y a émission de l'océan vers l'atmosphère, et inversement. Asman et al. ont montré en 1994 que les zones polluées de la mer du Nord émettent l'ammoniac alors qu'ailleurs elle est un puits. La présence d'ammoniac (naturel ou anthropique) dans les eaux de surface est liée aux apports terrigènes (dépôts secs et pluviaux, apports par les fleuves et estuaires), mais aussi liée à l'activité zooplanctonique et à la décomposition de phytoplancton ou de zooplancton ou d'autres organismes marins. Les apports d'ammoniac dépendent aussi des courants marins, d'upwellings ou d'endo-upwellings et encore de la photochimie et du degré d'intensité des puits chimiques de NH_3 dans la troposphère située au-dessus de la mer, laquelle intensité dépend de l'éventuelle formation d'aérosols sulfatés $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ où le sulfate provient d'une oxydation par les radicaux OH° et NO_3 du diméthylsulfide (DMS), un composé organosulfuré de formule $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ massivement produit par le phytoplancton et nébullisé ou évaporé dans l'air. Un autre puits chimique d'ammoniac est l'oxydation d' NH_3 par les radicaux hydroLe procédé Haber est un procédé chimique servant à la synthèse de l'ammoniac (NH_3) par hydrogénation du diazote (N_2) gazeux atmosphérique par le dihydrogène (H_2) gazeux en présence d'un catalyseur^{1,2,3}. C'est en 1909 que le chimiste allemand Fritz Haber parvint à mettre au point ce procédé chimique^{4,2}. Une équipe de recherche de la société BASF mit au point, en 1913, la première application industrielle du procédé Haber : c'est le procédé Haber-Bosch⁵. Le responsable de son industrialisation, Carl Bosch, agissait à la fois comme superviseur de l'équipe et comme concepteur, apportant des solutions originales à certains problèmes posés lors de sa mise au point^{6,7}.

Le procédé Haber-Bosch a une importance économique considérable, car il est difficile de fixer l'azote en grandes quantités et à un coût peu élevé, à l'aide des autres procédés mis au point. Par exemple, le sel d'ammonium et le nitrate, obtenus à partir de l'ammoniac, servent à la fabrication de l'urée et du nitrate d'ammonium⁸. Le procédé a également une importance militaire certaine, car l'ammoniac peut être transformé en acide nitrique, précurseur de la poudre à canon et d'explosifs puissants (comme le TNT et la nitroglycérine)⁹.

L'ammoniac sert le plus souvent à créer des engrais azotés synthétiques, considérés comme essentiels pour alimenter la population mondiale au début du xxie siècle¹⁰, note 1

Appareil de laboratoire utilisé par Fritz Haber pour synthétiser de l'ammoniac en 1909.
.Photographie prise en juillet 2009 au Musée juif de Berlin

Quelques produits dérivés de l'ammoniac

Ammoniac

Hydrazine

Monoxyde d'azote

Acide nitrique

Nitrates

Nitrate d'ammonium

Nitrites

Hydroxylamine

Nitrites

Sels d'ammonium

Urée

Sommaire

Histoire 1

Description 2

Reformages 2.1

Synthèse de l'ammoniac 2.2

Vitesse de réaction et constante d'équilibre 2.3

Catalyseurs 2.4

Extraction de l'ammoniac 2.5

Production annuelle 3

Notes et références 4

Références 4.1

Notes 4.2

Voir aussi 5

Bibliographie 5.1

Articles connexes 5.2

Histoire

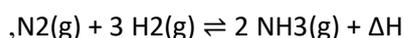
.Article détaillé : Histoire du procédé Haber-Bosch

Bien que l'atmosphère soit composée à 78,1 % de diazote gazeux, il est chimiquement peu réactif car les atomes qui le composent sont reliés par une liaison covalente triple¹¹. Même si l'azote est essentiel à la croissance des êtres vivants, aucune plante ni aucun animal n'est capable de l'assimiler directement¹². Par contre, certaines bactéries sont capables de le fixer, le rendant ainsi accessible aux autres êtres vivants¹¹. À partir des années 1820, le guano importé des îles Chincha permit aux agriculteurs européens d'améliorer notablement les rendements agricoles. Lorsque ces gisements furent épuisés vers la fin des années 1860, les minéraux en provenance du désert d'Atacama, chimiquement modifiés, permirent de maintenir les rendements agricoles¹³. En 1900, le Chili produisait les deux tiers de tous les engrais consommés sur la planète¹².

À partir du milieu du XIX^e siècle, plusieurs tentatives furent faites pour extraire le diazote de l'atmosphère, certaines furent couronnées de succès. L'une des plus abouties fut le procédé Birkeland-Eyde exploité par Norsk Hydro : pendant la Première Guerre mondiale, cette société put produire annuellement jusqu'à 30 000 tonnes d'azote fixé¹¹. Également, à partir des années 1850, l'industrie du charbon parvint à extraire l'ammoniac comme sous-produit lors de la fabrication du coke : elle fut le plus important producteur d'ammoniac avant la mise au point du procédé Haber-Bosch, moins coûteux¹⁴.

.Fritz Haber. Photographie prise en 1918

C'est en 1909 que Fritz Haber, avec l'aide de Robert le Rossignol¹⁵, compléta la mise au point d'un prototype de laboratoire qui mettait en lumière les principes de ce qui est appelé le « procédé Haber ». Pour produire une quantité significative d'ammoniac selon l'équation chimique à l'équilibre



il faut déplacer son équilibre vers la droite. Pour y parvenir, il faut imposer une pression élevée, maintenir une température faible (puisque la réaction est exothermique), utiliser un catalyseur et retirer régulièrement de l'ammoniac. En pratique, la réaction est cependant très lente à basse température. Elle se fait donc à une température plus élevée (environ 450 °C) qui permet d'obtenir une quantité appréciable d'ammoniac dans un temps satisfaisant¹⁶. De plus, pour des raisons de coûts, la transformation des réactifs est

incomplète (de l'ordre de 15 %), mais il est possible de recycler les réactifs qui n'ont pas réagi¹⁷

La société BASF, ayant acquis les droits sur le procédé en 1908¹⁸, assigna à Carl Bosch la tâche de l'industrialiser⁵. Pour y parvenir, Bosch et ses collaborateurs durent résoudre plusieurs problèmes techniques de 1909 à 1913⁷. Par exemple, pour maintenir l'intégrité physique des appareils de production en cas de bris, il fallait que le système de production soit rapidement arrêté : ils mirent au point un ensemble d'instruments destinés à surveiller l'évolution en continu des réactions chimiques, une nouveauté à l'époque¹⁹. À cause de l'apport déterminant de Bosch à son industrialisation, il est aussi appelé « procédé Haber-Bosch ».

La première production industrielle d'ammoniac mettant en application le procédé Haber-Bosch débuta en 1913. Le site d'Oppau en Allemagne put produire 30 tonnes d'ammoniac par jour la même année²⁰. En 1917, pendant la Première Guerre mondiale, BASF construisit un deuxième site, de capacité plus élevée, près de Mersebourg⁵. Le site de Leuna produisit 36 000 tonnes d'ammoniac en 1917, l'année d'après, c'était 160 000 tonnes. La presque totalité de sa production était destinée à l'armée allemande²¹.

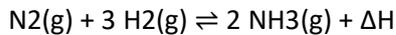
Après la guerre, plusieurs pays alliés confisquèrent les brevets de BASF sur le procédé Haber-Bosch²². Ce n'était cependant pas suffisant pour le maîtriser. Pour limiter les représailles après la Première Guerre mondiale, Carl Bosch fit un pacte avec les autorités françaises, promettant de révéler les secrets du procédé²³. La société britannique Brunner Mond les acquit par espionnage industriel, alors que la société américaine Du Pont débaucha des techniciens senior de BASF²⁴. Dans les années 1920, le Français Georges Claude²⁵, l'Italien Giacomo Fauser²⁶, l'Italien Luigi Casale²⁷ et l'Allemand Friedrich Uhde²⁸ développèrent chacun un procédé semblable à celui de Haber-Bosch.

En 1925, BASF devint membre d'IG Farben. Jusqu'en 1930, c'était le plus grand producteur mondial d'ammoniac synthétique. En 1927, il fabriqua environ 500 000 tonnes d'ammoniac. De 1929 à 1932, ce fut environ 1 million de tonnes par année²⁹.

En 2006-2007, la production mondiale d'engrais azotés a atteint environ 265 000 tonnes par jour³⁰.

Description

Le procédé Haber-Bosch consiste à favoriser la réaction exothermique de l'équation chimique à l'équilibre



: En génie chimique, cette réaction est réalisée en plusieurs étapes³¹

: (reformages (en amont du réacteur chimique

; purifier le dihydrogène

.éliminer les poisons catalytiques

: (synthèse (dans le réacteur chimique

; ((introduire du dihydrogène pur ($\text{H}_2(\text{g})$

; ((introduire du diazote ($\text{N}_2(\text{g})$

.synthétiser de l'ammoniac ($\text{NH}_3(\text{g})$) à l'aide de catalyseur

: (extraction (en aval du réacteur chimique

; séparer l'ammoniac des autres molécules ($\text{N}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$) par liquéfaction

.recycler les molécules restantes

.recycler la chaleur produite

Pour parvenir à effectuer ces étapes de façon économique, il faut que le système de production³²

; fonctionne à des pressions de l'ordre de 200 atm

; fonctionne à des températures variant de 500 à 600 °C

; fasse circuler en permanence des gaz et des liquides sous haute pression

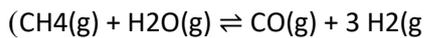
.recycle la chaleur produite

Diagramme sommaire montrant une application industrielle du procédé Haber-Bosch. Il expose les parties principales d'un site industriel, mais n'est pas nécessairement représentatif des sites réellement installés. Par exemple, Agarwal, dans un article sur la synthèse de l'ammoniac, a publié un diagramme, créé par Syntex, qui s'écarte sensiblement de celui-ci³³

Reformages

Le méthane est purifié, surtout dans le but d'éliminer le soufre qui empoisonnerait les catalyseurs

Le méthane purifié réagit ensuite avec de la vapeur d'eau lorsque mis en contact avec un catalyseur fait d'oxyde de nickel. C'est le processus de vaporeformage

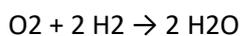


A la sortie de la première étape de reformage, la concentration en CH₄ est de l'ordre de 11%

.Un deuxième reformage suit en ajoutant de l'air

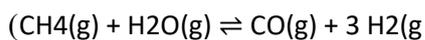
: Ce deuxième reformage peut se diviser en deux étapes distinctes

Combustion de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air -



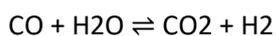
La réaction de combustion de l'hydrogène est fortement exothermique, ce qui augmente la température du milieu réactionnel à ~1500°C

La chaleur dégagée par la réaction de combustion de l'hydrogène fournit la chaleur - nécessaire à la réaction endothermique de vaporéformage du méthane résiduel

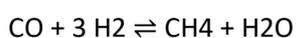


A la sortie du réacteur de réformage secondaire, la concentration en méthane est de l'ordre de 0,3%

La réaction du gaz à l'eau permet d'obtenir plus d'hydrogène à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau



Le mélange gazeux passe alors dans un méthanateur, qui convertit la plupart du monoxyde de carbone restant en méthane



.Cette étape est nécessaire car le monoxyde de carbone empoisonne les catalyseurs

À la fin de ces étapes, le méthane et une partie de la vapeur d'eau ont été transformés en .dioxyde de carbone et en dihydrogène

Synthèse de l'ammoniac

.C'est pendant le procédé Haber proprement dit que survient la synthèse de l'ammoniac

Le diazote et le dihydrogène réagissent sur un catalyseur de fer qui contient de l'hydroxyde : de potassium comme accélérateur



Cette réaction, à l'équilibre, est effectuée à une pression se situant entre 15 et 25 MPa et à une température variant de 300 à 550 °C. Les réactifs gazeux circulent sur quatre lits de catalyseurs. À chaque passage, environ 15 % des réactifs sont transformés, mais tous les réactifs qui n'ont pas réagi sont recyclés, ce qui permet d'atteindre un taux de conversion de 98 %. Après chaque passage, les réactifs sont refroidis pour maintenir une constante .d'équilibre raisonnable

Le vaporeformage, la réaction du gaz à l'eau, l'élimination du dioxyde de carbone et la .méthanation surviennent à des pressions absolues se situant entre 2,5 et 3,5 MPa

En développant son procédé, Haber mit au point la technique du recyclage des réactifs inutilisés²⁰. Si les réactifs sont mis en présence une seule fois, les paramètres de l'équation chimique à l'équilibre ne donnent pas un taux de conversion suffisamment élevé. Haber se rendit compte qu'il était possible d'extraire une partie des produits, évacués à haute pression du réacteur chimique, et d'injecter de nouvelles quantités de réactifs dans le réacteur pour y maintenir une pression favorisant la production d'ammoniac. Au xxie siècle, .cette technique est aussi appliquée en chimie organique à haute pression²⁰

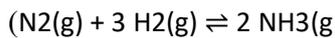
Vitesse de réaction et constante d'équilibre

Pour effectuer la synthèse, il faut considérer deux paramètres contradictoires : la constante d'équilibre et la vitesse de réaction. À la température de la pièce, la réaction est lente et une solution évidente serait d'élever sa température. Cela peut augmenter la vitesse de réaction,

mais puisque la réaction est exothermique, ce changement favorise, selon la loi expérimentale de van 't Hoff, la réaction inverse (endothermique). Cela réduit donc la constante d'équilibre qui se calcule par

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

Variation de K_{eq} pour l'équilibre



en fonction de T

K_{eq}	T (°C)
$3 \cdot 10^4$	300
$4 \cdot 10^3$	400
$5 \cdot 10^2$	450
$5 \cdot 10^1$	500
$6 \cdot 10^0$	550
$6 \cdot 10^{-1}$	600

Quand la température augmente, l'équilibre se déplace et la constante d'équilibre diminue énormément selon la relation de van 't Hoff. Il faudrait donc imposer une basse température et recourir à d'autres moyens pour augmenter la vitesse de réaction. Cependant, le catalyseur exige une température d'au moins 400 °C pour être efficace

La constante d'équilibre ne dépend que de la température, mais augmenter la pression permet de déplacer l'équilibre et de favoriser la réaction directe. En effet, il y a 4 moles de réactifs pour 2 moles de produits. Selon le principe de Le Chatelier, une augmentation de la pression favorisera la réaction qui diminue la pression du système à l'équilibre

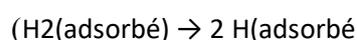
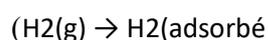
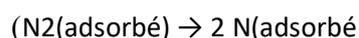
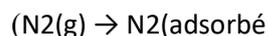
Une pression d'environ 200 atm déplace suffisamment l'équilibre pour obtenir une production raisonnable. Financièrement, par contre, augmenter la pression est une opération coûteuse. En effet, les spécifications des tuyaux, des récipients et des vannes doivent être plus sévères que les normes habituelles. Le fonctionnement des pompes et des compresseurs à cette pression demande beaucoup d'énergie. Il y a aussi des considérations de sécurité à prendre en compte. Pour toutes ces raisons, un compromis doit être fait : à chaque passage des réactifs, le taux de conversion est d'environ 15 %

Le taux de conversion de la réaction peut être augmenté par extraction du produit (le gaz d'ammoniac) du mélange. En pratique, la séparation entre produit et réactifs n'est pas effectuée au sein du réacteur car la température y est trop élevée, mais à la sortie du réacteur. Les gaz chauds sont refroidis dans le condenseur et l'ammoniac est alors liquéfié, séparé et dirigé vers une cuve. L'hydrogène et l'azote qui n'ont pas réagi sont à nouveau ré-introduits dans le réacteur dans le but de les convertir en ammoniac

Catalyseurs

Pour les besoins de cette industrie, le catalyseur à base de fer est préparé en exposant une masse de magnétite, un oxyde de fer, à un gaz de dihydrogène porté à haute température. Cela réduit une partie de la magnétite en fer métallique, éliminant l'oxygène dans le processus. Le volume initial du catalyseur est conservé en grande partie. La masse est devenue un matériau très poreux où sa grande surface de contact multiplie son efficacité catalytique. Le catalyseur inclut également du calcium et des oxydes d'aluminium, ce qui facilite l'activité catalytique et maintient la surface de contact tout au long de son existence, ainsi que du potassium, ce qui augmente la densité électronique du catalyseur et améliore son activité

: En présence du catalyseur, la réaction évoluerait comme suit



La réaction 5 survient en trois étapes, formant successivement NH, NH₂ et NH₃. Des indices, obtenus à partir de différentes expériences, montrent que la réaction 2 est la plus lente

La compréhension de ces étapes est en grande partie due aux travaux de Gerhard Ertl^{35,36,37,38}

Extraction de l'ammoniac

Cette section est vide, insuffisamment détaillée ou incomplète. Votre aide est la bienvenue !
? Comment faire

Production annuelle

Au xxie siècle, la production d'ammoniac synthétique consomme de 3 à 5 % de la production
(mondiale de gaz naturel^{1,39} (entre 1 et 2 % environ de la production mondiale d'énergie⁴⁰

Production mondiale

d'ammoniac synthétique^{note 2}

Production Année

milliers)

de tonnes

Prix moyen (métriques)

de la tonne

aux États-Unis

USD)^{note 3)}

21141	00041 92	1994
23041	00041 96	1995
22542	00042 96	1996
19242	00042 96	1997
12143	00043 106	1998
11043	00043 101	1999
16944	00044 109	2000
15044	00044 105	2001
13745	00045 109	2002
24045	00045 108	2003
27446	00046 117	2004
29546	00046 115	2005
20147	00047 124	2006

20047	00047 125	2007
50048	00048 136	2008
25049	00049 133	2009
39050	00050 131	2010
52051	00051 136	2011
57552	00052 137	2012

Pour l'année 2000 ou 2001, Smil affirme que la production annuelle d'ammoniac aurait été d'environ 130 millions de tonnes, dont les 4/5 auraient été transformés en engrais azotés⁵³. Pour l'année 2002, Modak affirme que le procédé Haber-Bosch aurait permis la production annuelle de 130 millions de tonnes d'engrais azotés, la plupart sous la forme de sulfate d'ammonium, de phosphate d'ammonium ((NH₄)₃PO₄), de nitrate d'ammonium et d'urée²⁰. Selon Lawrence, en 2002, 90 millions de tonnes d'engrais azotés, fabriqués à partir d'ammoniac synthétique, auraient été consommés¹¹

Selon Smil, les productions de l'ammoniac et de l'acide sulfurique sont les deux plus importantes par la masse vers la fin des années 1990⁵⁴. Selon Modak, la production de l'ammoniac est la sixième plus importante par la masse en 2002²⁰.xyde.oteurs

PROCÉDÉS DE LIQUÉFACTION

Pour liquéfier le gaz naturel, le chemin thermodynamique suivi est indiqué figure 6 : le gaz est refroidi sous pression, puis il atteint une zone où les phases gaz et liquide coexistent, puis il devient totalement liquide sous pression, il est ensuite sous-refroidi, et enfin détendu pour être stocké à une pression sensiblement atmosphérique

Les différents procédés industriels réalisant ce type de liquéfaction sont tous basés sur des cycles à compression-détente. Le principe de ces cycles est présenté figure 7

Le fluide réfrigérant, comprimé à une pression suffisante pour être condensé à la température de la source froide disponible, est détendu pour être vaporisé

L'enthalpie de vaporisation est utilisée pour refroidir le gaz naturel, puis le réfrigérant vaporisé est aspiré par un compresseur

Plusieurs cycles peuvent être utilisés en cascade. Pour une cascade à deux cycles : le premier cycle assure alors la condensation du réfrigérant du deuxième cycle, le deuxième cycle, celui de la liquéfaction du gaz naturel

: (Les différents procédés peuvent être classés suivant (tableau 2

; le nombre de cycles en cascade : 1, 2 ou 3

: la nature des fluides réfrigérants

, (les corps purs (propane, éthylène, méthane, azote

les mélanges réfrigérants : mélange d'hydrocarbures (méthane, éthane, propane...) et ; éventuellement d'azote

: le type d'échangeurs utilisés

les échangeurs bobinés ou SWHE (Spool Wound Heat Exchanger) (figures 10, 21 et 22) constitué Procédé et installation de liquéfaction du gaz naturel

On liquéfie un gaz naturel sous pression comprenant au moins un cycle de réfrigération à l'aide d'un mélange de fluides réfrigérants en procédant au moins aux étapes suivantes: a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant (K1) et en le refroidissant (C1), par exemple, à l'aide d'un fluide externe de refroidissement, pour obtenir au moins une fraction vapeur (5) et une fraction liquide (6), b) on détend séparément (T1, V1) au moins en partie chacune des fractions vapeur et liquide pour obtenir un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité d'une phase liquide, c) on mélange au moins en partie les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange (10) à basse température, et d) on liquéfie et on sous-refroidit le gaz naturel sous pression (1) par échange thermique avec le mélange à basse température obtenu au cours (de l'étape c

Classifications

F25J3/0257 Processes or apparatus for separating the constituents of gaseous or liquefied gaseous mixtures involving the use of liquefaction or solidification by rectification, i.e. by continuous interchange of heat and material between a vapour stream and a liquid stream characterised by the separated product stream separation of nitrogen

[View 17 more classifications](#)

WO1996011370A1

(WIPO (PCT

[Download PDF](#) [Find Prior Art](#) [Similar](#)

[Other languages](#)EnglishInventorIsabelle PrevostAlexandre Rojey

[Worldwide applications](#)

FR 1995 WO JP US AU EP 1996 NO 1994

[Application PCT/FR1995/001281 events](#)

05-10-1994

[Priority to FR94/12046](#)

05-10-1994

[Priority to FR9412046A](#)

03-10-1995

[Application filed by Institut Français Du Petrole](#)

03-10-1995

[Priority claimed from CA002177599A](#)

18-04-1996

[Publication of WO1996011370A1](#)

[InfoPatent citations \(8\)](#) [Cited by \(22\)](#) [Legal events](#) [Similar documents](#) [Priority and Related Applications](#)[External links](#)EspacenetGlobal DossierPatentScopeDiscuss

[Description](#)

PROCEDE ET INSTALLATION DE LIQUEFACTION DU GAZ NATUREL

La liquéfaction du gaz naturel est une opération industrielle importante qui permet de transporter le gaz naturel sur de longues distances par méthanier, ou de le stocker sous forme liquide

Les procédés utilisés actuellement réalisent l'opération de liquéfaction d'un "gaz naturel" en faisant passer ce gaz naturel à travers des échangeurs et en le réfrigérant au moyen d'un cycle frigorifique externe. Ainsi, les brevets US-3.735.600 et US-3.433.026 décrivent des procédés de liquéfaction au cours desquels le gaz est envoyé à travers un ou plusieurs échangeurs de chaleur de manière à obtenir sa liquéfaction. Par "gaz naturel", nous entendons par la suite un mélange formé majoritairement de méthane mais pouvant contenir également d'autres hydrocarbures et de l'azote, sous quelque forme qu'il se trouve (gazeuse, liquide ou diphasique). Le gaz naturel au départ se présente majoritairement sous une forme gazeuse, et possède des valeurs de pression et de température telles qu'au cours de l'étape de liquéfaction, il peut se présenter sous différentes formes, par exemple liquide et gazeuse coexistant à un instant donné. Dans de tels procédés, un cycle de réfrigération externe utilisant comme fluide réfrigérant un mélange de fluides est mis en oeuvre. Un tel mélange en se vaporisant est susceptible de réfrigérer et de liquéfier le gaz naturel sous pression. Après vaporisation, le mélange est comprimé, condensé en échangeant de la chaleur avec un milieu ambiant tel que de l'eau ou de l'air. De plus, dans la plupart des procédés utilisant un mélange réfrigérant, la fraction vapeur issue du séparateur est liquéfiée par un effet de cascade incorporée, la réfrigération du gaz naturel ainsi que la réfrigération nécessaire pour assurer les étapes successives de condensation de la fraction vapeur étant assurée par vaporisation des fractions liquides de plus en plus légères issues de chacune des étapes de condensation partielle du mélange réfrigérant

De tels procédés sont complexes et mettent en jeu des surfaces d'échange élevées. Ils nécessitent de plus des puissances de compression importantes et conduisent à des coûts d'investissements élevés

L'art antérieur décrit également des procédés fonctionnant par compression et détente d'un gaz permanent tel que l'azote. Ces procédés présentent notamment comme avantage d'être de conception simple. Néanmoins, leurs performances sont limitées et de ce fait, ils sont mal adaptés à la réalisation d'unités industrielles de liquéfaction d'un gaz naturel

Il a été découvert et c'est l'un des objets de la présente invention, qu'il est possible de simplifier la conception d'un procédé de liquéfaction, notamment utilisé pour liquéfier un gaz naturel, en utilisant un mélange réfrigérant, sans le condenser en totalité au cours du cycle, en remplaçant, par exemple, l'étape de condensation finale du mélange réfrigérant par une détente de la fraction de la phase vapeur issue d'une première étape de condensation du mélange, et de la mélanger avec une fraction liquide détendue pour

obtenir un mélange réfrigérant utilisé pour liquéfier le gaz naturel, par exemple par mise en contact et échange thermique

Le mélange de la fraction liquide détendue avec la fraction vapeur détendue permet d'abaisser la température à laquelle la fraction liquide commence à se vaporiser à la pression basse du cycle. Par rapport à l'état antérieur, la fraction vapeur n'est pas condensée en totalité mais seulement partiellement condensée de manière à se présenter à la température la plus basse du cycle sous forme d'un mélange comportant une fraction vapeur et une fraction liquide en proportion variable

De manière à optimiser le procédé, il est possible de détendre la phase vapeur à travers une turbine en récupérant la puissance mécanique de détente

L'invention concerne un procédé de liquéfaction d'un gaz naturel sous pression comprenant au moins un cycle de réfrigération à l'aide d'un mélange de fluides réfrigérants au cours duquel on procède au moins aux étapes suivantes : a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant et en le refroidissant par exemple à l'aide d'un fluide externe de refroidissement, pour obtenir au moins une fraction vapeur et une fraction liquide, b) on détend séparément au moins en partie chacune desdites fractions vapeur et liquide pour obtenir respectivement un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité d'une phase liquide, c) on mélange les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange à basse température, le mélange étant formé avant d'être échangé thermiquement avec le gaz naturel, et d) on liquéfie et on sous-refroidit le gaz naturel sous pression par échange thermique avec le mélange basse température obtenu au cours de l'étape c). Au cours de l'étape a) après condensation partielle, le mélange réfrigérant peut être envoyé dans une section de distillation, pour obtenir une fraction M1 enrichie en constituant(s) léger(s) et une fraction M2 enrichie en constituant(s) lourd(s). De manière avantageuse, la fraction vapeur peut être détendue au cours de l'étape b) à l'aide d'une turbine et on peut ainsi récupérer au moins une partie de l'énergie mécanique

Le mélange réfrigérant issu de l'échange thermique avec le gaz naturel lors de l'étape d) peut être recyclé vers l'étape de compression a) du mélange réfrigérant

Selon un mode de réalisation, on réalise, par exemple, au moins une étape de refroidissement complémentaire du mélange M2 avant de le mélanger avec le mélange M1. Le mélange M1 issu de la détente de la fraction vapeur provenant de la condensation partielle du mélange réfrigérant est, par exemple, échangé thermiquement avec le gaz naturel avant d'être mélangé avec la fraction issue de la détente de la fraction liquide sous-

refroidie, provenant de la condensation partielle du mélange réfrigérant. Le mélange réfrigérant peut aussi être comprimé en au moins deux étapes entre lesquelles une étape de refroidissement par échange thermique est effectuée, par exemple avec un fluide extérieur .de refroidissement, de l'eau ou de l'air disponible

De manière avantageuse, on effectue au moins une étape de refroidissement complémentaire du mélange réfrigérant et/ou d'une fraction liquide et/ou d'une fraction vapeur issues de la condensation partielle du mélange à l'issue d'une étape de refroidissement à l'aide, par exemple, d'un fluide extérieur de refroidissement. Ainsi, la fraction liquide issue de la condensation partielle du mélange est, par exemple, sous refroidie, avant d'être détendue, par échange thermique avec le mélange basse température .issu du mélange des fractions détendues

Elle peut aussi être sous-refroidie, détendue et mélangée avec la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur, de façon à assurer,, par échange thermique avec le mélange ainsi obtenu l'étape de refroidissement complémentaire du mélange issu de l'étape de compression, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel, par exemple. La fraction liquide est sous refroidie, par exemple, jusqu'à une température de .préférence inférieure à sa température de bulle à la pression basse du cycle

Une autre façon de procéder consiste à sous refroidir, détendre et mélanger la fraction liquide à différents niveaux de température correspondant à des stades successifs d'échange .thermique avec le gaz naturel refroidi

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la fraction liquide est sous refroidie, détendue et vaporisée de manière à assurer l'étape de refroidissement complémentaire de la fraction vapeur du mélange issu de l'étape de compression et de refroidissement à l'aide du fluide extérieur de refroidissement, eau ou air disponible, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression, la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur étant comprimée jusqu'à par exemple un niveau de pression intermédiaire entre la pression basse et la pression haute du cycle et mélangée avec la fraction provenant de la vaporisation de la fraction liquide, ladite fraction étant préalablement comprimée jusqu'à ladite pression intermédiaire, le mélange résultant étant comprimé jusqu'à la pression haute du cycle. Il est aussi possible de réaliser l'étape de refroidissement complémentaire d'au moins une partie du mélange issu de l'étape de condensation partielle ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression à l'aide d'un premier cycle de réfrigération opérant par exemple avec un mélange réfrigérant. Il est aussi possible d'effectuer une étape de refroidissement complémentaire .du gaz naturel

La fraction vapeur peut subir au moins deux étapes de condensation partielle successives par refroidissement sous pression, la fraction vapeur issue de chacune de ces étapes étant séparée et envoyée à la suivante, la fraction vapeur issue de la dernière étape de condensation partielle étant détendue au moins partiellement dans une turbine, par exemple en récupérant, de préférence, au moins une partie de la puissance mécanique de détente puis mélangée avec au moins une des fractions liquides, préalablement détendue en obtenant un mélange à basse température qui est échangé thermiquement avec le gaz naturel sous pression. On peut utiliser comme mélange réfrigérant un fluide comprenant de l'azote et des hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone compris entre 1 et 5 et de préférence au moins 10 % d'azote en fraction molaire

Le mélange réfrigérant utilisé dans le procédé possède, par exemple, une pression égale au moins à 200 kPa à l'aspiration d'un compresseur lors de l'étape a

Le mélange M1 comporte par exemple moins de 10 % de fraction liquide en fraction molaire. Lorsque le gaz naturel comporte des hydrocarbures autres que le méthane, ces hydrocarbures peuvent être séparés au moins en partie par condensation et/ou distillation, par exemple à l'issue d'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression

Il en est de même pour un gaz naturel comprenant de l'azote et/ou de l'hélium, ces constituants pouvant être au moins en partie séparés par vaporisation et/ou distillation, ladite vaporisation provoquant un refroidissement complémentaire du gaz naturel refroidi sous pression à l'état liquide

Le gaz naturel à l'état liquide sous-refroidi sous pression est, par exemple, détendu au moins en partie dans une turbine jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique, en produisant le gaz naturel liquéfié qui est ensuite exporté

La présente invention concerne aussi une installation de refroidissement d'un fluide, notamment de liquéfaction d'un gaz naturel à l'aide d'un mélange réfrigérant. Elle est caractérisée en ce qu'elle comporte un premier dispositif de condensation du mélange réfrigérant comprenant au moins un compresseur K_i et un condenseur C_i , un dispositif S_i permettant de séparer la fraction vapeur et la fraction liquide issues du premier dispositif de condensation, des dispositifs T_i et V_i permettant de détendre respectivement les fractions liquide et vapeur séparées et au moins un dispositif E , tel qu'un échangeur dans lequel le mélange des fractions liquide et vapeur détendues est mise en contact thermique avec le fluide à refroidir, tel le gaz naturel à liquéfier. Le dispositif de détente T_i de la fraction vapeur

et/ou le dispositif de détente V est une turbine, de manière à récupérer au moins une partie .de l'énergie mécanique

Selon une façon de procéder, l'installation comporte un dispositif de refroidissement complémentaire des fractions liquide et /ou vapeur détendues, du gaz naturel ou du .mélange réfrigérant

Ainsi, la présente invention offre de nombreux avantages par rapport aux procédés .habituellement utilisés dans l'art antérieur

La condensation partielle de la fraction vapeur suivie d'une simple détente représente une méthode plus simple et plus économique que celle qui consiste à réaliser un refroidissement total conduisant à une liquéfaction totale de la fraction vapeur. Les fractions liquide et vapeur issues d'une première étape de condensation du mélange réfrigérant sont détendues séparément et mélangées après détente pour obtenir un mélange réfrigérant dit mélange à basse température qui permet d'abaisser la température de vaporisation de la fraction .liquide. De plus, l'utilisation d'une turbine permet de récupérer la puissance mécanique

La présente invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront clairement à la : lecture de quelques exemples, non limitatifs, illustrés par les figures suivantes

la figure 1 schématise un exemple de cycle de réfrigération tel que décrit dans l'art - ,antérieur comportant un cycle de pré-réfrigération

la figure 2 représente un schéma de principe du cycle de liquéfaction d'un gaz naturel selon - ,l'invention où le mélange réfrigérant est obtenu par réfrigération et condensation

la figure 3 montre un autre exemple de réalisation où le mélange est obtenu à partir de - ,fluides provenant d'une opération de distillation

les figures 4, 5, 6 et 7 montrent des variantes de réalisation comprenant une étape de - ,refroidissement complémentaire d'au moins un des fluides mis en oeuvre dans le procédé

les figures 8 et 9 schématisent des modes de réalisation dans lesquels la fraction vapeur - détendue est refroidie avant d'être mélangée à la fraction liquide détendue, - la figure 10 montre un exemple de réalisation où la condensation partielle de la fraction vapeur s'effectue en plusieurs étapes, et

.la figure 11 schématise une mise en oeuvre du procédé selon l'invention -

Le schéma de principe utilisé dans l'art antérieur pour liquéfier un gaz naturel est rappelé brièvement à la figure 1

Le procédé de liquéfaction comporte un cycle de pré-réfrigération qui permet de condenser le mélange utilisé dans le cycle de réfrigération principal. Ces deux cycles utilisent un mélange de fluide comme fluide réfrigérant qui en se vaporisant liquéfie le gaz naturel sous pression. Après vaporisation, le mélange est comprimé, condensé en échangeant de la chaleur avec le milieu ambiant, tel que de l'eau ou de l'air, disponible et dans la plupart des cas recyclé pour participer à une nouvelle étape de liquéfaction

Le principe mis en oeuvre dans l'invention décrite ci-après consiste à refroidir un fluide et notamment à liquéfier et à sous-refroidir un gaz naturel sous pression, par exemple, en refroidissant la fraction vapeur issue d'une première étape de condensation d'un mélange réfrigérant par simple détente et en mélangeant cette fraction vapeur partiellement condensée à une fraction liquide, provenant de la première étape de condensation, détendue pour obtenir un mélange réfrigérant à basse température. Ce mélange réalise au cours d'un échange thermique, par exemple la liquéfaction et le sous-refroidissement d'un gaz naturel sous pression

Le procédé afin de mieux cerner l'invention est décrit ci-après pour son application à la liquéfaction d'un gaz naturel sous pression, en relation avec la figure 2

Le gaz naturel sous pression à liquéfier arrive dans un échangeur Ei par un conduit 1 et ressort de cet échangeur après liquéfaction par un conduit 2

Le mélange réfrigérant utilisé au cours du procédé est tout d'abord comprimé dans un compresseur Ki, puis envoyé par une conduite 3 à un condenseur C dans lequel il est refroidi et au moins partiellement condensé, par exemple au moyen d'un fluide extérieur de refroidissement, tel que de l'eau ou de l'air. Le mélange diphasique obtenu après

condensation est envoyé par un conduit 4 dans un ballon séparateur Si. A l'issue de cette séparation, la fraction vapeur est évacuée par exemple par un conduit 5 situé de préférence dans la partie supérieure du séparateur Si et envoyée dans un dispositif de détente, tel qu'une turbine T]. Cette détente provoque un refroidissement de la fraction vapeur jusqu'à une température, de préférence, sensiblement voisine de la température du gaz naturel liquéfié final produit, par exemple à une température voisine de 115K. La fraction vapeur détendue et refroidie se présente sous la forme d'un fluide M1 dit fluide léger comportant en majorité une phase vapeur, envoyé dans un conduit 9 pour être mélangé avec la fraction liquide de la manière décrite ci-après. La puissance mécanique de détente peut .avantageusement être récupérée pour entraîner au moins en partie le compresseur Ki

La fraction liquide sort du séparateur Si par un conduit 6 situé par exemple dans la partie inférieure du séparateur S et relié à l'échangeur E]. Cette fraction liquide est sous refroidie dans l'échangeur E], d'où elle ressort par un conduit 7 puis elle est détendue à travers une vanne de détente Vi et envoyée après détente à travers un conduit 8. La fraction liquide détendue se présente sous la forme d'un fluide M2 composé en majorité de phase liquide ou .fluide lourd qui est évacué par un conduit 8

Le fluide M1 provenant du conduit 9 est mélangé avec le fluide M2 provenant du conduit 8 pour former un mélange réfrigérant à basse température, dont la température est proche de la température finale du gaz naturel liquéfié produit. La température de ce mélange se situe en-dessous de la température de bulle de la fraction liquide M2 pour une pression .identique

Le mélange réfrigérant à basse température est envoyé vers l'échangeur Ei dans lequel il est utilisé pour réfrigérer le gaz naturel sous pression, par échange thermique ainsi que pour .sous refroidir la fraction liquide avant détente

Dans ces conditions, le mélange réfrigérant reste au moins partiellement à l'état vapeur tout au long du cycle. Il reste néanmoins possible de condenser entièrement une partie de la fraction vapeur, en envoyant par exemple une partie de la fraction vapeur dans l'échangeur Ei par le conduit 5' comme le montre le schéma de la figure 2. La proportion de fraction vapeur qui est envoyée dans l'échangeur peut être contrôlée par exemple par une vanne .pilotee en débit

Au cours de cette étape de liquéfaction, la fraction liquide au sein du mélange est vaporisée et le mélange vapeur en résultant est par exemple recyclé vers le compresseur Ki par un conduit 11. La température de refroidissement du gaz naturel et, éventuellement, de toute fraction liquide ou vapeur passant dans l'échangeur Ei s'effectue, par exemple, jusqu'à une

température sensiblement voisine de la température obtenue par mélange des deux fluides M1 et M2. Le gaz naturel sort liquéfié sous pression de l'échangeur Ei par le conduit 2, est détendu à travers une vanne de détente V2, par exemple jusqu'à une valeur de pression sensiblement voisine de la pression atmosphérique, puis évacué vers un lieu de stockage et/ou d'expédition, par exemple. Le mélange résultant après échange thermique dans l'échangeur Ei est évacué puis recyclé par un conduit 11 vers le compresseur Ki- Il est, par exemple, comprimé puis refroidi par échange thermique avec le fluide extérieur de .refroidissement, eau ou air disponible

Le mélange réfrigérant à basse température peut aussi servir à sous refroidir la fraction liquide provenant du ballon séparateur Si, cette dernière étant alors refroidie jusqu'à une température inférieure à sa température de bulle à une valeur de la pression sensiblement égale à la pression basse du cycle. Dans de telles conditions, sa détente à travers la vanne de détente n'entraîne pas de vaporisation, ce qui permet de limiter les irréversibilités .mécaniques et d'améliorer les performances du cycle de réfrigération

Cette version simplifiée du mode de réalisation du procédé selon l'invention permet d'illustrer certaines de ses caractéristiques essentielles, notamment la simplification de la conception du procédé, l'étape de condensation totale de la fraction vapeur habituellement effectuée dans l'art antérieur étant remplacée au moins en partie par une simple détente dans une turbine, effectuée en phase vapeur, avec une production nulle ou réduite de phase .liquide

Une partie de la fraction vapeur peut être néanmoins refroidie et condensée, selon les différentes modalités connues dans l'art antérieur, la fraction liquide ainsi obtenue étant détendue et mélangée avec les fractions M1 et M2 pour former le mélange à basse température qui, par échange thermique, permet de liquéfier et de sous-refroidir le gaz .naturel sous pression

Il en résulte différents avantages et notamment la possibilité d'incorporer au mélange réfrigérant des constituants légers en proportions relativement importantes, tels que l'azote. En effet, une fraction du mélange reste constamment en phase vapeur au cours du cycle, ce qui permet d'opérer à un niveau de pression relativement élevé à l'aspiration du compresseur, de préférence à une valeur de pression supérieure ou égale à 200 kPa, et donc de réduire la taille du compresseur et de diminuer l'incidence des pertes de charge éventuelles. De plus, en évitant de dépenser une part significative de la puissance de réfrigération produite pour liquéfier complètement le mélange réfrigérant, on améliore les .performances et le rendement global du cycle

Une des manières de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention consiste donc à procéder par exemple selon les étapes suivantes : a) on condense au moins en partie ledit mélange réfrigérant en le comprimant et en le refroidissant, pour obtenir au moins une fraction vapeur et une fraction liquide, b) on détend séparément au moins en partie chacune desdites fractions vapeur et liquide pour obtenir un fluide léger M1 composé en majorité d'une phase vapeur et un fluide lourd M2 composé en majorité de phase liquide, c) on mélange au moins en partie les fluides M1 et M2 pour obtenir un mélange à basse température, et d) on liquéfie et on sous-refroidi le gaz naturel sous pression par échange thermique avec le mélange à basse température obtenu au cours de l'étape c), la fraction liquide étant vaporisée au cours de l'échange thermique et le mélange vapeur résultant de l'échange thermique étant recyclé, par exemple vers le compresseur

Dans l'exemple décrit ci-dessus à la figure 2, les fluides M1 et M2 sont obtenus par simple réfrigération et condensation partielle d'un mélange initial, les deux phases obtenues étant séparées par gravité

La figure 3 décrit un mode de réalisation préférentielle du procédé selon l'invention où le mélange réfrigérant est formé par exemple à partir de deux fluides obtenus par une étape de fractionnement plus poussée que l'étape décrite à la figure 2, par exemple une étape de distillation

Avantageusement, à l'issue de l'opération de distillation, on obtient un fluide léger M1 enrichi en constituants légers, permettant d'obtenir après mélange des fluides M1 et M2 détendus, une température de début de vaporisation du fluide M1 nettement plus basse que la température de bulle qu'il aurait en l'absence du fluide M2

.On procède par exemple de la manière suivante

Le mélange réfrigérant en phase vapeur sous pression entre par le conduit 61 dans l'échangeur E61 dans lequel il subit une première étape de réfrigération en même temps que le gaz naturel qui entre dans le conduit 69 et sort par le conduit 70. Le mélange réfrigérant partiellement condensé sort de l'échangeur E61 par le conduit 62. Il est alors envoyé dans la section de distillation D60. A la sortie de cette section de distillation, on recueille le fluide léger M1 par le conduit 63 et le fluide lourd M2 par le conduit 65. Le fluide M2 est sous-refroidi dans l'échangeur E62 d'où il ressort par le conduit 66 puis est détendu à travers la vanne de détente V61. Le fluide M1 est détendu et refroidi par détente à travers la turbine T60 d'où il ressort par la conduite 64. Il est alors mélangé avec le fluide M2 provenant de la détente à travers la vanne V61 et arrivant par le conduit 67. Il en résulte un mélange réfrigérant à basse température qui entre dans l'échangeur E62 par le conduit 68 et

en ressort par le conduit 74. Il est ainsi possible d'assurer dans l'échangeur E62 le sous-refroidissement du mélange M2 ainsi que la liquéfaction et le sous-refroidissement du gaz naturel, qui après séparation des hydrocarbures condensables dans le séparateur SI entre par le conduit 71 dans l'échangeur E62, d'où il ressort par le conduit 72, liquide sous pression. Par détente à travers la vanne de détente V62, de ce liquide sous pression, on obtient le GNL produit qui est évacué par le conduit 73. L'exemple numérique suivant illustre la façon dont on peut réaliser un mélange à basse température à partir de deux fluides M1 et M2 issus d'une opération de fractionnement par distillation

Le fluide réfrigérant entre dans l'échangeur E61 par le conduit 61 à une température de +40° et à une pression de 40 bar abs

: Sa composition molaire est la suivante

Cl : 0.45

N2 : 0.45

C2 : 0.05 C3 : 0.05

Il ressort de l'échangeur E61 par le conduit 62 à une température de

C et une pression de 40 bar abs et envoyé dans la colonne de distillation^{°36-}

D60 où il est séparé en un distillât gazeux M1 évacué par le conduit 63 et un résidu M2 évacué par le conduit 65 ayant respectivement les compositions données ci-après

Composition du distillât Composition du résidu

Cl 0.1 0.8

N2 0.9 0.0

C2 0.0 0.1

C3 0.0 0.1 Le bilan matière pour une alimentation de 200 mol/h est, par exemple, le suivant :
.le débit de distillât est sensiblement de 100 mol/h et le débit de résidu de 100 mol/h

Le distillât gazeux M1 issu par la conduite 63 est détendu à travers une turbine de détente T60 jusqu'à une pression de 3 bar. Pour une turbine de rendement isentropique de 80%, la température de sortie est de -140°C et la fraction liquide de 0%. Ce fluide M1 est envoyé de la turbine vers l'échangeur E62 par le conduit 64. Le résidu liquide M2 issu de la distillation par la conduite 65 est introduit dans l'échangeur E62, d'où il ressort par le conduit 66 à une température de -85°C. Il est détendu à travers la vanne V61 jusqu'à une pression de 3 bar de manière à obtenir un fluide M2 ayant une température par exemple sensiblement égale à -140°C par détente isenthalpique, qui est évacué par le conduit 67

Les deux fluides M1 et M2 détendus, sont ensuite mélangés dans le conduit 68 relié aux deux conduits 64 et 67, pour former un mélange réfrigérant basse température permettant de réaliser l'étape a) du procédé de liquéfaction. Lors du mélange des deux fluides, les fractions lourdes du fluide le plus lourd se vaporisent au contact des fractions légères du fluide le plus léger ; cette vaporisation génère un abaissement de température. Dans cet exemple, le mélange obtenu à partir des fluides détendus M1 et M2 est à une température de -151°C dans le conduit 68, ce qui correspond à un abaissement de température de 11°C

Ce mélange basse température est utilisé, par exemple, pour assurer la liquéfaction et le sous-refroidissement final du gaz naturel dans l'échangeur E62 et son pré-refroidissement dans l'échangeur E61 selon les étapes décrites ci- dessous

Le gaz naturel à liquéfier entre, par exemple, par le conduit 69 dans l'échangeur E61 à une température de 40°C, et est refroidi à l'aide du mélange réfrigérant issu de l'échangeur E62 jusqu'à une température d'environ -36°C. Il est ensuite envoyé par le conduit 70 dans le dispositif de fractionnement S60, dans lequel il est épuré des fractions les plus lourdes

A l'issue de cette étape de fractionnement , la fraction légère composée majoritairement de méthane et/ou d'azote et/ou d'éthane entre par le conduit 71 dans l'échangeur E62. A l'intérieur de cet échangeur, cette fraction légère est condensée et refroidie jusqu'à une

température de -148°C à l'aide du mélange réfrigérant basse température qui pénètre par le conduit 68 avec une température de -151°C circule à contre-courant de la fraction légère et ressort de l'échangeur à une température sensiblement égale à -40°C par le conduit 74

La fraction légère condensée et refroidie ressort en phase liquide par le conduit 72 puis est détendue à travers la vanne V62 jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, qui correspond à une température de -160°C . Le produit obtenu est le gaz naturel liquéfié (GNL) évacué par le conduit 73

Le mélange réfrigérant sortant de l'échangeur par le conduit 74 à une température de -40°C est envoyé dans l'échangeur E61 où il assure, par exemple, la préréfrigération du gaz naturel comme il a été décrit ci-dessus. Il ressort de cet échangeur par le conduit 75 à une température de 35°C pour être, par exemple, recomprimé, puis refroidi à température ambiante avant d'être recyclé dans l'échangeur E61 par le conduit 61

Les figures 4 à 7 ci-après décrivent des variantes de traitement des fractions liquides et vapeur issues du condenseur Ci, ainsi que du gaz naturel comportant par exemple une étape de refroidissement complémentaire effectuée sur le mélange ou l'une des fractions liquides ou vapeurs à l'issue d'une étape de refroidissement par exemple réalisée avec un fluide extérieur ou encore sur le gaz naturel. Une version préférée du procédé selon l'invention décrit en relation avec la figure 3 consiste à poursuivre la condensation d'au moins une partie du mélange réfrigérant, jusqu'à une température inférieure à la température du fluide extérieur de refroidissement, air ou eau

Le mélange réfrigérant est envoyé par un conduit 12 du condenseur Ci vers un échangeur complémentaire E2 dans lequel il est refroidi. Le mélange réfrigérant ainsi refroidi est envoyé vers le ballon séparateur Si par le conduit 4 pour être ensuite traité de la manière décrite ci-dessus avec la figure 2

Cette étape de refroidissement complémentaire peut être effectuée au moins en partie par échange thermique avec le mélange réfrigérant recyclé de l'échangeur Ei, provenant du conduit 11 qui traverse les deux échangeurs Ei et E2, par exemple

L'échangeur complémentaire E2 permet par exemple de refroidir le gaz naturel sous pression au cours d'une première étape de refroidissement avant d'être envoyé par un conduit 13 vers l'échangeur Ei où il subit une deuxième étape de refroidissement. Le gaz

naturel ressort de l'échangeur Ei sous forme liquide sous pression avant d'être détendu à travers la vanne V*2 et évacué

Une réfrigération complémentaire peut selon une autre variante de l'invention être assurée par échange thermique, à l'aide d'un fluide réfrigérant pénétrant dans l'échangeur E2 par un conduit 15 et quittant de l'échangeur par un conduit 16

Il est notamment possible de fournir cet apport de puissance de réfrigération en vaporisant au moins une partie d'une fraction liquide du mélange réfrigérant

La figure 4 schématise un premier exemple de réalisation dans lequel, le fluide traversant l'échangeur E2 provient de la vaporisation d'au moins une fraction liquide du mélange réfrigérant

Le mélange réfrigérant au moins partiellement condensé est envoyé du condenseur Ci vers un ballon séparateur S3. A l'issue de cette séparation la fraction vapeur est envoyée par un conduit 17, par exemple vers l'échangeur

-E2

La fraction liquide est soutirée du ballon S3 par un conduit 18 et envoyée dans l'échangeur E2 d'où elle ressort sous-refroidie par un conduit 19. Cette fraction liquide sous-refroidie est détendue à travers une vanne de détente V3, et renvoyée par un conduit 20 vers l'échangeur E2. La fraction liquide détendue est mélangée avec le mélange vapeur recyclé provenant de l'échangeur Ei, l'ensemble étant ensuite recyclé vers l'échangeur E2

Un tel mélange permet de sous-refroidir la fraction liquide, de refroidir la fraction vapeur pénétrant dans l'échangeur E2 et, éventuellement, le gaz naturel lors d'une première étape de refroidissement. La fraction vapeur ainsi pré refroidie ressort de l'échangeur E2 partiellement condensée par le conduit 4 avant d'être envoyée aux étapes du procédé décrites à la figure 2

Dans cette version du procédé, la fraction liquide issue de la condensation partielle du mélange réfrigérant, obtenue par refroidissement à l'aide du fluide extérieur de refroidissement disponible, est sous-refroidie, détendue et mélangée avec la fraction

détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur, de façon à assurer, par échange thermique avec le mélange ainsi obtenu, l'étape de refroidissement complémentaire du mélange issu de l'étape de compression, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression

La fraction liquide du mélange réfrigérant dont la vaporisation assure l'apport de puissance de réfrigération nécessaire dans l'échangeur E2 peut également être séparée à un niveau de pression intermédiaire comme l'illustre le schéma de la figure 5

Dans ce cas, le mélange réfrigérant est comprimé dans un premier étage de compression jusqu'à un niveau de pression intermédiaire puis refroidi par un fluide de refroidissement disponible eau ou air dans l'échangeur Cio et partiellement condensé. La phase liquide obtenue est séparée dans le ballon séparateur S30, puis envoyée à l'échangeur E2 dans lequel elle est sous-refroidie. Elle est alors envoyée par le conduit 19 à la vanne de détente V3 puis vaporisée dans l'échangeur E2 d'où elle ressort par le conduit 11 pour être recyclée *au compresseur Ki o

La phase vapeur issue du séparateur S30 subit une étape de compression complémentaire dans le compresseur K20. puis elle est refroidie dans l'échangeur CΣo- Le mélange liquide-vapeur résultant est alors envoyé dans l'échangeur E2. Les fractions liquide et vapeur peuvent être envoyées simultanément, l'écoulement s'effectuant par exemple par gravité ou séparément, la fraction liquide étant, par exemple, pompée. Dans l'échangeur E2, la condensation partielle du mélange est poursuivie et les phases liquide et vapeur ainsi obtenues sont envoyées par le conduit 4 au ballon séparateur Si dans lequel elles sont séparées. Les deux fractions ainsi obtenues sont envoyées aux étapes du procédé décrites à la figure 2

Une autre possibilité consiste à éviter de mélanger la fraction liquide issue du condenseur sous refroidie et détendue avec la fraction détendue provenant du recyclage de la fraction vapeur. Une autre manière de procéder consiste à réaliser l'étape de pré refroidissement ou étape de refroidissement complémentaire en utilisant un premier cycle de réfrigération fermé

La figure 6 schématise une manière de procéder selon ce schéma utilisant un mélange de réfrigérants, constitué par exemple d'éthane, de propane et de butane, pour effectuer un refroidissement complémentaire d'au moins une partie du mélange issu de l'étape de compression, ainsi qu'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression

Le premier cycle de réfrigération comporte, par exemple, des compresseurs K21 et K22 des condenseurs associés aux compresseurs, respectivement C21 et C22 et deux échangeurs E21, E22

Le cycle fonctionne, par exemple, de la manière suivante: le mélange réfrigérant sort du compresseur K22 à une pression, par exemple de 2MPa, et est ensuite refroidi dans le condenseur C22 par exemple par échange de chaleur avec un fluide extérieur de refroidissement. La fraction liquide refroidie sortant du condenseur C22 est envoyée par une conduite 30 vers un premier échangeur E21 dans lequel elle subit une première étape de sous refroidissement. Au moins une partie de la fraction liquide refroidie ressort de l'échangeur E21 par une conduite 19 et est détendue à travers la vanne de détente V31 avant d'être recyclée vers l'échangeur E21. Elle est vaporisée à un niveau de pression intermédiaire de préférence compris entre la pression basse et la pression haute du premier cycle de réfrigération. La fraction vapeur générée au cours de la vaporisation est évacuée et recyclée par un conduit 34 situé de préférence dans la partie supérieure de l'échangeur E21 à l'entrée du compresseur K22- La fraction liquide restante est envoyée dans un deuxième échangeur E22 par un conduit 31 où elle subit une deuxième étape de refroidissement. Elle est ensuite détendue à travers la vanne de détente V32 puis vaporisée à une valeur sensiblement égale à la valeur de pression basse du premier cycle de réfrigération aux environs de 0,15 MPa. La fraction vapeur obtenue au cours de la vaporisation est envoyée par un conduit 33 vers un compresseur K21 situé avant le compresseur K22- A la sortie du compresseur K21 la fraction vapeur est refroidie dans le condenseur C21 à l'aide, par exemple, d'un fluide extérieur de refroidissement disponible puis mélangée avec la fraction -vapeur issue de l'échangeur E22 par le conduit 34 avant l'entrée du compresseur K22

Cette manière de procéder utilise avantageusement la vaporisation des fractions liquides sous refroidies respectivement dans les échangeurs E21 et E22 pour réaliser une première étape de refroidissement ou refroidissement complémentaire des fractions vapeurs issues du ballon séparateur S3, et/ou du gaz naturel sous pression à liquéfier traversant l'échangeur E21 par le conduit 1 avant d'être envoyé dans l'échangeur final où s'effectue l'opération finale de liquéfaction Ei (figure 2)

Le mélange réfrigérant arrivant en phase vapeur de l'étape de compression est ainsi pré refroidi en deux étapes et se présente sous forme partiellement condensée avant d'être envoyé par le conduit 4 vers le séparateur Si pour être traité comme il a été décrit précédemment, par exemple à la figure 2

Selon une autre variante de procédé schématisée sur la figure 7, les fluides M1 et M2 obtenus par le procédé décrit en relation avec la figure 2 ne sont pas mélangés directement après détente. Le mélange M1 peut être utilisé, par exemple, pour refroidir le gaz naturel,

par exemple par échange thermique, avant d'être mélangé avec le mélange M2 . Le dispositif de la figure 7 diffère du mode de réalisation de la figure 2 notamment par l'addition d'un échangeur E12 situé de préférence juste après l'échangeur Ei ayant .notamment pour fonction de sous refroidir le mélange M2

On procède, par exemple de la manière suivante: le mélange M1 provenant de la turbine Ti est envoyé par le conduit 9 vers l'échangeur E12 dans lequel il refroidit le gaz naturel provenant de l'échangeur Ei par le conduit 2. Le mélange M1 ressort de l'échangeur E12 par le conduit 9' et est mélangé avec le mélange M2 sortant de l'échangeur Ei par le conduit 7 détendu dans la vanne de détente V et renvoyé à l'échangeur Ei par le conduit 8, pour obtenir le mélange basse température réalisant le refroidissement du gaz naturel dans l'échangeur E introduit par le conduit 1 et le sous refroidissement de la fraction liquide issue du séparateur Si pénétrant dans l'échangeur Ei par le conduit 6. Ce mélange, après échange thermique, ressort de l'échangeur E par le conduit 11 de manière identique à la figure 2, . pour éventuellement être recyclé vers le compresseur K

Une partie de la phase vapeur provenant du séparateur Si peut être envoyée par le conduit 5' dans l'échangeur Ei. Sur le schéma de la figure 7 elle est mélangée avec la phase liquide provenant du séparateur Si. Il est également possible de l'envoyer dans l'échangeur Ei par un circuit indépendant et d'obtenir ainsi une fraction liquide qui peut être ensuite sous-refroidie, détendue, mélangée avec le mélange M1 provenant de la turbine T et envoyée .avec le mélange M1 à l'échangeur E12

Le mélange réfrigérant utilisé dans ce mode de réalisation comporte, par exemple, des hydrocarbures dont le nombre d'atomes est, de préférence, compris entre 1 et 5, tels que le méthane, l'éthane, le propane le butane normal, l'isobutane, le pentane normal ou l'isopentane. Il comporte de préférence au moins 10% d'azote en fraction molaire. Cette condition est par exemple respectée en limitant la teneur des constituants lourds de la fraction vapeur et en contrôlant les conditions de température et de pression à l'entrée de la .turbine

La pression du mélange réfrigérant est, de préférence au moins égale à 200 kPa à l'entrée du .premier étage de compression Ki

La fraction liquide est par exemple refroidie jusqu'à une température sensiblement voisine de la température obtenue par le mélange des deux fractions détendues. Cette fraction liquide étant sous refroidie, de préférence jusqu'à une température inférieure à sa température de bulle à la pression basse du cycle, sa détente à travers la vanne n'entraîne pas de vaporisation, ce qui permet notamment de limiter les irréversibilités mécaniques et

d'améliorer les performances du cycle. De manière avantageuse, le mélange des fluides M1 et M2 peut être effectué à différents niveaux de température, correspondant à des stades successifs d'échange thermique avec le gaz naturel refroidi

Un exemple de procédé selon l'invention est décrit à la figure 8 dans laquelle deux fractions successives issues de la détente de la fraction liquide sont mélangées avec la fraction issue de la détente de la fraction vapeur en deux étapes

L'échangeur Ei de la figure 2 est remplacé par une succession de deux échangeurs E13 et E14

On procède par exemple de la manière suivante : le mélange M1 issu de la turbine Ti est envoyé par le conduit 9 pour être mélangé avec la première fraction issue de la détente à travers la vanne V7 de la fraction liquide sortant sous refroidie de l'échangeur E14 puis est envoyé vers l'échangeur E14 dans lequel, il permet de refroidir par exemple le gaz naturel provenant d'un échangeur E13 situé avant et évacué après refroidissement par le conduit 2, puis est mélangé avec une deuxième fraction issue de la détente de la fraction liquide prélevée à la sortie de l'échangeur E13 et détendue à travers la vanne VÔ et envoyé vers l'échangeur E13

L'utilisation d'un tel agencement conduit notamment à une réduction de la puissance frigorifique nécessaire pour sous refroidir la fraction liquide circulant dans un échangeur et à améliorer ainsi les performances du cycle frigorifique

La fraction vapeur provenant de l'étape de refroidissement à l'aide du fluide extérieur comporte dans cet exemple de réalisation deux étapes de condensation partielle successives par refroidissement sous pression, la fraction vapeur issue de chacune de ces étapes étant séparée et envoyée à la suivante, la fraction vapeur issue de la dernière des étapes de condensation partielle étant détendue au moins partiellement dans une turbine avec la possibilité de récupérer au moins partiellement une partie de la puissance mécanique de détente, puis mélangée avec au moins une des fractions liquides, préalablement détendue en obtenant un mélange à basse température qui est échangé thermiquement avec le gaz naturel sous pression à liquéfier

L'exemple de réalisation de la figure 8 montre l'utilisation de deux étapes de mélange successives entre les fractions détendues qui peut sans difficultés être étendu à un nombre

d'étages plus important. Le choix du nombre des étages utilisés est notamment fonction .d'une optimisation économique

La figure 9 schématise une autre façon de procéder, dans laquelle la condensation de la fraction vapeur issue de l'étape de refroidissement dans le condenseur Ci du mélange réfrigérant peut être effectuée en plusieurs étapes avant d'être envoyée dans le séparateur Si. Dans ce cas, il est préférable de séparer après chaque étape la fraction liquide obtenue. Le dispositif comporte par exemple deux échangeurs de condensation

.E23 et E24 en liaison l'un et l'autre

Il fonctionne par exemple de la manière suivante : le mélange réfrigérant passe du condenseur Ci vers le séparateur S3. A l'issue du séparateur, la fraction vapeur est envoyée par le conduit 17 vers l'échangeur E23 d'où elle ressort partiellement condensée par un conduit 24 et le mélange résultant de la condensation est séparé par un ballon séparateur S4. La fraction vapeur issue du ballon séparateur par un conduit 25 situé de préférence en tête de ballon est envoyée dans l'échangeur E24 dans lequel elle subit une nouvelle étape de condensation partielle et ressort sous la forme d'un mélange liquide- vapeur par le conduit 4 .vers les étapes du procédé décrites en relation avec la figure 2

La fraction liquide issue du séparateur S4 par un conduit 26 est sous refroidie dans l'échangeur E24 détendue dans une vanne V32 jusqu'à une pression aux environs de 200 kPa, elle est mélangée avec la fraction vapeur recyclée de l'échangeur Ei par le conduit 11, .ce mélange permettant d'assurer la réfrigération requise dans l'échangeur E24

A la sortie de l'échangeur E24 il est mélangé avec la fraction liquide sous-refroidie dans l'échangeur E23 et détendue à travers la vanne de détente V31 pour former un nouveau mélange permettant d'assurer la réfrigération requise dans l'échangeur E23, avant d'être .recyclé par le conduit 11 vers le compresseur Ki

La fraction vapeur issue de la dernière étape de condensation partielle est envoyée par le conduit 4 vers le ballon séparateur avant d'être traitée de manière identique au procédé décrit en relation avec la figure 2 pour obtenir les mélanges M1 et M2 composant le mélange .réfrigérant basse température pour liquéfier le gaz naturel

Pour des gaz naturel comportant des hydrocarbures plus lourds que le méthane et, notamment des hydrocarbures pouvant former une fraction gaz de pétrole liquéfié (propane, butane) ainsi qu'une fraction essence légère (hydrocarbures à au moins cinq atomes de carbone), ces hydrocarbures peuvent être au moins en partie séparés par condensation et/ou distillation à l'issue d'une première étape de refroidissement du gaz naturel sous pression. De même, lorsque le gaz naturel comprend de l'azote et/ou de l'hélium, ces constituants peuvent être au moins en partie séparés par vaporisation et/ou distillation, la vaporisation provoquant alors un refroidissement complémentaire du gaz naturel refroidi sous pression à l'état liquide

L'exemple numérique suivant montre comment il est possible d'opérer dans un tel cas d'application. Cet exemple numérique est traité en relation avec la figure 10 qui correspond, notamment, à la mise en oeuvre des dispositifs décrits sur les figures 4 et 7

Le gaz naturel, introduit dans l'échangeur E2 par le conduit 1, est disponible à 6.5 MPa et contient, par exemple, 88 % mole de méthane, 4 % mole d'azote et des hydrocarbures plus lourds tels de l'éthane, du propane, du butane du pentane et de l'hexane. La séparation partielle de ces fractions lourdes peut être réalisée au cours du pré refroidissement du gaz naturel dans l'échangeur E2. Le gaz naturel refroidi à -20 °C dans l'échangeur E2 alimente par le conduit 40 un dispositif de distillation Di comprenant une colonne dont le reflux est assuré par une fraction liquide arrivant par le conduit 43. Le gaz naturel ainsi rectifié dans la colonne est envoyé par le conduit 41 dans l'échangeur E2 dans lequel son refroidissement est poursuivi jusqu'à -80 °C

A l'issue de cette première étape de refroidissement dans l'échangeur E2, le gaz naturel est refroidi successivement dans les deux échangeurs En et E12 jusqu'à, par exemple, une température de -148 °C. Le refroidissement ultime du gaz naturel est assuré par le rebouilleur d'une colonne D2 située après l'échangeur E12 et sa détente jusqu'à, par exemple, une pression de 0.13 MPa par la turbine T2. A la sortie de cette turbine T2, le gaz naturel liquéfié contenant environ 6% de vapeur est introduit en tête de la colonne D2, puis évacué en fond de colonne D2 à une température sensiblement égale à -160 °C par un conduit 46. La fraction légère riche en azote séparée dans la colonne D2 est évacuée en tête de colonne par le conduit 44 et entre dans un échangeur E 3 dans lequel elle permet de liquéfier et de sous refroidir au moins une fraction du gaz naturel qui pénètre dans cet échangeur par un conduit 49, par exemple, et ressort par un conduit 50 pour être mélangée avec la fraction de gaz naturel sous refroidie provenant de l'échangeur E 2 par le conduit 2

Le fluide réfrigérant utilisé dans cet exemple est constitué, par exemple, d'un mélange d'azote, de méthane, d'éthane, de propane, de normal butane et de normal pentane. Les constituants majoritaires sont l'azote et le méthane avec respectivement une teneur en

mole de 30 % et 20 %. A la sortie du compresseur KI, le mélange réfrigérant est refroidi jusqu'à une température de 35 °C dans le condenseur Ci, puis envoyé dans le ballon .séparateur S3 à l'issue duquel la fraction vapeur atteint par exemple 60 % en masse

.Cette fraction vapeur est ensuite partiellement condensée dans l'échangeur E2

La fraction liquide provenant du séparateur S3 est sous refroidie dans l'échangeur E2 puis détendue jusqu'à une pression basse, par exemple, de 0.18 MPa dans la vanne V3 et mélangée à la fraction légère du réfrigérant provenant de l'échangeur En par le conduit 14. En sortie de l'échangeur E2, le mélange réfrigérant, en phase vapeur, alimente par le conduit 11, le compresseur Ki comportant des échangeurs de refroidissement intermédiaires C41 et C42. La fraction vapeur partiellement condensée dans l'échangeur E2 est introduite par le conduit 4 dans le ballon Si pour obtenir une fraction plus légère vapeur pénétrant dans la turbine de détente Ti par le conduit 5 et une fraction plus lourde liquide envoyée par le conduit 6 pour être sous refroidie dans l'échangeur En. La température du ballon Si est , par exemple, de - 80 CC. La détente opérée dans la turbine Ti, par exemple, jusqu'à 0.2 MPa permet de refroidir à -150 °C cette fraction vapeur qui contient alors 4 % mole de liquide. La fraction liquide plus lourde sous refroidie dans l'échangeur En est détendue dans la vanne Vi, puis mélangée à basse pression et à une température sensiblement égale à celle de la fraction vapeur provenant de la turbine Ti- La température du mélange ainsi réalisé avant sa vaporisation à contre courant du gaz naturel dans l'échangeur En permet de maintenir une .approche thermique minimum de 2°C dans cet échangeur

Les échanges de chaleur intervenant au cours des étapes de réfrigération sont de préférence effectués dans des échangeurs de chaleur opérant à contre- courant. Ces échangeurs de chaleur sont, par exemple, des échangeurs à passes multiples et sont, de préférence constitués par des échangeurs à plaques. Ces échangeurs à plaques peuvent être, par exemple, des échangeurs en aluminium brasé. Il est également possible d'utiliser des échangeurs en acier inoxydable dont les plaques sont soudées entre elles. Les canaux dans lesquels circulent les fluides participant à l'échange de chaleur peuvent être obtenus par différents moyens en disposant entre les plaques des plaques intercalaires ondulées, en utilisant des plaques formées, par exemple par explosion ou en utilisant des plaques .raturées, par exemple par gravure chimique

.Il est également possible d'utiliser des échangeurs bobinés

Différents types de compresseurs peuvent être utilisés pour comprimer le mélange réfrigérant. Le compresseur peut être par exemple de type centrifuge ou de type axial. Le mélange réfrigérant est de préférence comprimé en au moins deux étapes entre lesquelles

est effectuée une étape de refroidissement par échange thermique avec le fluide extérieur de refroidissement, eau ou air, disponible. En augmentant le nombre d'étapes de refroidissement intermédiaires, il est possible de réduire la puissance de compression et d'améliorer les performances du cycle et le choix de ce nombre d'étapes doit être effectué .en fonction d'une optimisation technico- économique

La détente des fractions liquides sous-refroidies provenant de la condensation partielle du mélange peut être effectuée comme cela a été montré dans les exemples présentés précédemment à travers des vannes de détente. Il est également possible de détendre au moins une desdites fractions à travers une turbine en récupérant la puissance mécanique de détente. Dans le cas de l'exemple 1, chacune des vannes V_1 et V_3 peut être ainsi remplacée .par une turbine

De même, le gaz naturel à l'état liquide sous-refroidi sous pression peut être détendu, comme cela a été montré sur l'exemple 1, au moins en partie dans une turbine, jusqu'à une pression proche de la pression atmosphérique en produisant le gaz naturel liquéfié qui est .exporté

Dans tous les exemples de réalisation donnés ci-dessus, le mélange réfrigérant utilisé pour effectuer le cycle de liquéfaction d'un gaz naturel sous pression comporte des hydrocarbures dont le nombre d'atomes est, de préférence compris entre 1 et 5, tels que le méthane, l'éthane, le propane, le butane normal, l'isobutane, le pentane normal, l'isopentane. Il .comprend, de préférence, une fraction d'azote inférieure à 10 % en fraction molaire

De même, la température du mélange obtenu à partir des fractions liquide et vapeur détendues est inférieure à la température de bulle de la fraction liquide prise pour des .conditions de pression sensiblement identiques

Le sous refroidissement ou refroidissement complémentaire de la fraction liquide s'effectue de préférence jusqu'à une température sensiblement voisine de la température obtenue par le mélange des deux fractions liquide et vapeur détendues, ce qui permet d'éviter notamment sa vaporisation à travers la vanne de détente et limiter ainsi les irréversibilités .mécaniques et améliorer ainsi les performances du cycle de réfrigération

Une partie de la fraction vapeur peut être refroidie et condensée, la fraction liquide ainsi obtenue étant détendue et mélangée avec les fractions M_1 et M_2 pour former le mélange à .basse température

Les variantes de réalisation relatives aux figures 4 à 11 peuvent avantageusement inclure des dispositifs de séparation tel que celui relatif à la figure 3, où les simples séparateurs gravitaires sont remplacés par des dispositifs de distillation permettant une séparation améliorée du mélange réfrigérant.s par des enroulements en spirale de tubes autour d'un ,noyau. Les dimensions sont voisines de 5 m de diamètre et 60 m de haut

...les