Rapport 1 : tâche 1

Groupe 1254

01-10-2014

Table des matières

1 Introduction

Ce premier rapport de projet vise à remplir plusieurs objectifs intermédiaires : tout d'abord, établir un bilan de masse complet, basé sur les 5 réactions de synthèse du plant et sur la consommation en méthane du four ; ensuite, à partir de ce bilan de masse, déterminer le nombre de tubes nécessaires pour approvisionner le réformeur primaire en méthane.

Afin d'aider à visualiser le déroulement des opérations, une flowsheet a également été réalisée. Celle-ci est fournie dans l'annexe A.

2 Bilan de masse du plant

On cherche à calculer les quantités de CH_4, H_2O et d'air [1](respectivement $n_{i,\mathrm{CH_4}}$, $n_{i,\mathrm{H_2O}}$ et $n_{i,\mathrm{air}}$, en moles) nécessaires pour produire $n_{f,\mathrm{NH_3}}$ mol d'ammoniac, avec une température du réformeur primaire de T K.

1. La composition de l'air étant : 78% N_2, 21% O_2, 1% Ar, en fraction molaire.

Pour ce faire, nous décomposons le bilan en deux parties : tout d'abord, nous allons considérer les réactions se passant au sein du plant (réformeur primaire, réformeur secondaire, WGS et réacteur) et en déduire les quantités de matière nécessaires ; ensuite, nous ajouterons à ce premier bilan la masse de méthane utilisée pour chauffer les réactifs à la température T du réformeur primaire.

2.1 Bilan des réactions de synthèse

Pour obtenir ce bilan de masse, nous devons résoudre les dépendances entre les entrées et sorties d'espèces, et les réactions qui se produisent entre ces espèces. Ces dépendances sont de deux types : linéaires — les réactions chimiques — et non linéaires — les constantes d'équilibre thermodynamiques.

2.1.1 Équations linéaires

$$\mathrm{CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2} \tag{1}$$

$$\mathrm{CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2} \tag{2}$$

$$\mathrm{2\,CH_4 + O_2 \longrightarrow 2\,CO + 4\,H_2} \tag{3}$$

$$\mathrm{CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2} \tag{4}$$

$$\mathrm{N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3}. \tag{5}$$

FIGURE 1 – Les 5 équations de synthèse du plant.

Nous allons commencer par résoudre les relations linéaires. L'ensemble des entrées, sorties et réactions se décomposent de la manière suivante :

— entrée de CH_4 et H_2O ($n_{i,\mathrm{CH_4}}$ et $n_{i,\mathrm{H_2O}}$) ;
— réformeur primaire (réactions R_1 et R_2, incomplètes) ;
— entrée d'air ($n_{i,\mathrm{air}}$) ;
— réformeur secondaire (réaction R_3, complète) ;
— water-gas shift (réaction R_4, complète) ;
— sortie de H_2O et CO_2 ($n_{f,\mathrm{H_2O}}$ et $n_{f,\mathrm{CO_2}}$) ;
— synthèse de l'ammoniac (réaction R_5, complète) ;
— sortie de Ar et NH_3 ($n_{f,\mathrm{Ar}}$ et $n_{f,\mathrm{NH_3}}$).

Au total, nous avons 12 variables : 3 entrées, 4 sorties et 5 réactions.

La conservation de la masse implique que la somme pondérée des entrées, sorties et réactions pour chaque réactif soit égale à zéro. Par exemple, pour H_2O, cela revient à :

$$n_{i,\mathrm{H_2O}} - n_{f,\mathrm{H_2O}} - R_1 - R_2 - R_4 = 0,$$

tandis que pour le CH_4, nous avons :

$$n_{i,\mathrm{CH_4}} - R_1 - 2R_3 = 0,$$

etc.

Si l'on fait la même chose pour chacune des 9 espèces impliquées, on obtient un système [2] de 9 équations linéaires homogènes à 12 inconnues. La résolution de ce système — sous forme matricielle, via Matlab — nous donne un espace vectoriel V de dimension 3, qui prend en compte toutes les dépendances linéaires entre les entrées, sorties et réactions.

Pour obtenir une solution unique, il faut donc fournir trois équations supplémentaires pour réduire cet espace à un point. Une de ces équations est linéaire : il s'agit simplement d'égaler $n_{f,\mathrm{NH_3}}$ au nombre de moles de NH_3 que l'on veut produire.

2.1.2 Équations non-linéaires

Les deux dernières équations, comme nous l'avons dit, sont non-linéaires et correspondent aux équilibres thermodynamiques des espèces en présence dans le réformeur primaire (réactions R_1 et R_2).

À chacune des deux réactions chimiques concernées correspond un quotient réactionnel et une constante d'équilibre, ici K_1 et K_2. Le calcul détaillé de la valeur ces constantes est **TODO:** fourni en annexe.

À l'aide d'un tableau d'avancement des réactions, nous allons déterminer la quantité de réactifs et de produits au début et à l'équilibre des réactions 1 et 2 :

	CH_4	H_2O	CO	H_2
n_{init}	$n_{i,\mathrm{CH_4}}$	$n_{i,\mathrm{H_2O}}$	0	0
n_{eq}	$n_{i,\mathrm{CH_4}} - R_1$	$n_{i,\mathrm{H_2O}} - R_1$	R_1	$3R_1$

	CO	H_2O	CO_2	H_2
n_{init}	R_1	$n_{i,\mathrm{H_2O}} - R_1$	0	0
n_{eq}	$R_1 - R_2$	$n_{i,\mathrm{H_2O}} - R_1 - R_2$	R_2	R_2

On voit ici que R_1 et R_2 symbolisent le degré d'avancement des réactions du réformeur primaire. Les valeurs obtenues dans les deux tableaux d'avancement nous permettent de calculer l'expression des activités des 5 différentes espèces en présence. Soit le gaz X et p_{X} sa pression partielle ; son activité est la suivante :

$$a_{\mathrm{X}} = \frac{p_{\mathrm{X}}}{p_{\mathrm{tot}}} = \frac{n_{\mathrm{X}}}{n_{\mathrm{tot}}} \frac{p_{\mathrm{tot}}}{p^0},$$

avec p_{tot} la pression moyenne du réacteur qui vaut 29 bar [3], n_{X} le nombre de moles de X en présence, n_{tot} le nombre de moles total en présence — ici $(n_{i,\mathrm{CH_4}} + n_{i,\mathrm{H_2O}} + 2R_1)$ — et p^0 la pression de référence qui vaut 1 bar.

2. Le système en question est représenté sous forme matricielle dans l'annexe B.
3. Information trouvée sur le forum du projet.

À partir de cela, on obtient les équations suivantes :

$$K_1 = \frac{a_{\mathrm{CO}}(a_{\mathrm{H_2}})^3}{a_{\mathrm{CH_4}}a_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{(R_1 - R_2)(3R_1 + R_2)^3}{(n_{i,\mathrm{CH_4}} - R_1)(n_{i,\mathrm{H_2O}} - R_1 - R_2)} \left(\frac{p_{\mathrm{tot}}}{(n_{i,\mathrm{CH_4}} + n_{i,\mathrm{H_2O}} + 2R_1)p^0}\right)^2$$

$$K_2 = \frac{a_{\mathrm{H_2}}a_{\mathrm{CO_2}}}{a_{\mathrm{CO}}a_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{(3R_1 + R_2)(R_2)}{(R_1 - R_2)(n_{i,\mathrm{H_2O}} - R_1 - R_2)}$$

Enfin, l'ajout de ces deux dernières équations à notre système et leur résolution [4] réduit à zéro la dimension de l'espace V, fournissant la solution au problème, c'est-à-dire la valeur des différents flux d'entrée et de sortie, ainsi que les coefficients des réactions.

2.2 Bilan de la combustion du méthane

Avant d'injecter les réactifs (CH_4, H_2O et air) dans le réformeur primaire, il est nécessaire qu'ils soient à la température de celui-ci, c'est-à-dire T. Pour celà, nous utilisons un four à méthane produisant la chaleur Q servant à chauffer les réactifs. Lors de la combustion du méthane, la réaction produit une énergie $\Delta H_{m,\mathrm{comb}}$ d'énergie par mole de méthane, dont 75% est absorbé par les réactifs :

$$Q + n_{\mathrm{four}}\Delta H_{m,\mathrm{comb}} \cdot (75\%) = 0.$$

On cherche le nombre de moles de méthane n_{four} nécessaire pour chauffer $n_{i,\mathrm{CH_4}}$, $n_{i,\mathrm{H_2O}}$ et $n_{i,\mathrm{air}}$ moles de CH_4, H_2O et d'air. Pour cela, il nous faut obtenir Q et $\Delta H_{m,\mathrm{comb}}$.

Il n'est pas nécessaire de calculer $\Delta H_{m,\mathrm{comb}}$: sa valeur peut être trouvée dans des tables thermodynamiques. Passons donc directement à Q. Pour l'obtenir, il suffit d'intégrer les capacités calorifiques des réactifs de $T_0 = 25$ °C à T. Attention, il faut prendre en compte que l'eau n'est pas à l'état gazeux au départ :

$$\begin{aligned} Q = &\int_{T_0}^{T} (n_{i,\mathrm{CH_4}} C_{m,\mathrm{CH_4}} + n_{i,\mathrm{air}} C_{m,\mathrm{air}} \,\mathrm{d}T') \\ &+ n_{i,\mathrm{H_2O}} \left(\int_{T_0}^{373\ \mathrm{K}} C_{m,\mathrm{H_2O(l)}} \,\mathrm{d}T' + \int_{373\ \mathrm{K}}^{T} C_{m,\mathrm{H_2O(g)}} \,\mathrm{d}T' + \Delta H_{m,\mathrm{vap,H_2O}} \right). \end{aligned}$$

Les capacités calorifiques et l'enthalpie de vaporisation de l'eau peuvent bien évidemment être trouvées dans des tables thermodynamiques.

Nous pouvons maintenant obtenir la quantité de méthane nécessaire :

$$n_{\mathrm{four}} = -\frac{Q}{0.75\Delta H_{m,\mathrm{comb}}}.$$

Notons que la quantité de CO_2 produite — pensons à la planète — est également égale à n_{four}.

4. Si les équations linéaires étaient encore relativement facile à résoudre à la main, les équations que nous avons ici sont d'un degré bien trop élevé et nécessitent un outil numérique — dans notre cas Matlab.

2.3 Bilan total

Le bilan total se calcule simplement en additionnant les valeurs trouvées dans les deux bilans précédents :

CH_4	H_2O	air	CO_2 (rejeté)
$(n_{i,CH_4} + n_{\text{four}})M_{CH_4}$	$n_{i,H_2O}M_{H_2O}$	$n_{i,\text{air}}M_{\text{air}}$	$(n_{f,CO_2} + n_{\text{four}})M_{CO_2}$
674.8 t	275.2 t	1639 t	1851 t

Ces valeurs sont données pour 1500 t d'ammoniac et une température de 1080 K.

3 Nombre de tuyaux d'alimentation

Grâce au programme Matlab que nous avons écrit, nous sommes arrivés à déterminer le nombre de moles journalières de CH_4 nécessaires pour pouvoir produire 1500 tonnes d'ammoniac par jour. A partir de cela, nous sommes parvenus à exprimer le débit de masse du CH_4 qui est :

$$\dot{m} = \frac{m_{CH_4}}{24 \text{ h}}$$

$$\dot{m} = \frac{625.9 \text{ t}}{86400 \text{ s}} = 7.24 \text{ kg/s}$$

On cherche dans un premier temps le flux d'écoulement de CH_4, $\dot{V}_{tot}$. On sait que : $\dot{V}_{tot} = \dot{m}/\rho$. Il nous faut donc $\dot{m}$ (connu) et ρ. On sait aussi que :

$$\rho = \frac{1}{v}$$

Selon la loi des gaz parfaits :

$$pv = R^*T \quad \Leftrightarrow \quad v = \frac{R \cdot T}{M \cdot p}$$

$$v = \frac{8.314 \text{ J/Kmol} \cdot 1080 \text{ K}}{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot 31 \text{ bar}} = 0.18 \text{ m}^3\text{/kg}$$

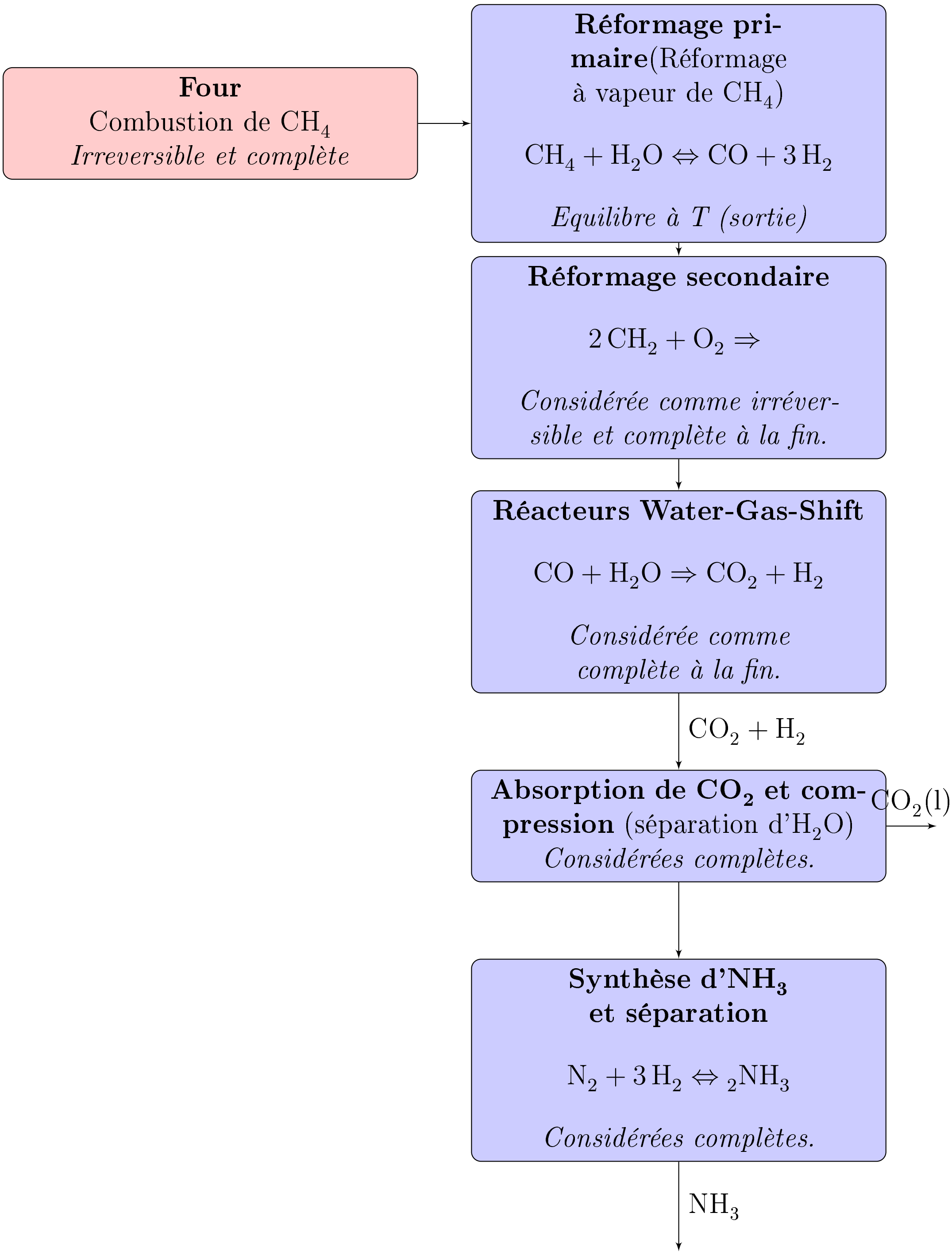
Et donc :

$$\rho = \frac{1}{v} = 5.52 \text{ kg/m}^3 \qquad \text{et} \qquad \dot{V}_{tot} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 1.31 \text{ m}^3\text{/s}$$

Pour trouver le nombre de tuyaux nécessaires, il nous faut diviser $\dot{V}_{tot}$ par le débit d'un seul tuyau $\dot{V}_{1t} = A \cdot c = \pi r^2 c$. Connaissant le rayon d'un tuyau ($r = 0.05$ m) et la vitesse ($c = 2$ m/s), on a :

$$x = \frac{\dot{V}_{tot}}{\dot{V}_{1t}} = \frac{1.31 \text{ m}^3\text{/s}}{0.0157 \text{ m}^3\text{/s}} = 83.39 \text{ tuyaux}$$

Il nous faudrait donc 84 tuyaux pour satisfaire le besoin en CH_4 dans le réacteur du reformage primaire.


Four
Combustion de CH_4
Irreversible et complète
Réformage primaire(Réformage à vapeur de CH_4)
$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3\,H_2$
Equilibre à T (sortie)
Réformage secondaire
$2\,CH_2 + O_2 \Rightarrow$
Considérée comme irréversible et complète à la fin.
Réacteurs Water-Gas-Shift
$CO + H_2O \Rightarrow CO_2 + H_2$
Considérée comme complète à la fin.
$CO_2 + H_2$
Absorption de CO_2 et compression (séparation d'H_2O)
Considérées complètes.
CO_2(l)
Synthèse d'NH_3 et séparation
$N_2 + 3\,H_2 \Leftrightarrow {}_2NH_3$
Considérées complètes.
NH_3

A Flowsheet

B Système linéaire du bilan de masse

Pour éventuellement aider à comprendre le fonctionnement du bilan de masse, nous fournissons ici le système, sous forme matriciel, qui est à résoudre pour obtenir l'espace vectoriel V.

Dans l'ordre, les lignes de la matrice correspondent aux composés suivants : CH_4, H_2O, O_2, N_2, Ar, CO, CO_2, H_2 et NH_3.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 4 & 1 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & .21 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & .78 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & .01 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{i,\mathrm{CH_4}} \\ n_{i,\mathrm{H_2O}} \\ n_{i,\mathrm{air}} \\ n_{f,\mathrm{H_2O}} \\ n_{f,\mathrm{CO_2}} \\ n_{f,\mathrm{Ar}} \\ n_{f,\mathrm{NH_3}} \\ R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_5 \end{pmatrix} = 0$$