

# 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 ??.

### 2 Bilan de masse du plant

On cherche à calculer les quantités de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et d'air<sup>1</sup> (respectivement  $n_{i,\text{CH}_4}$ ,  $n_{i,\text{H}_2\text{O}}$  et  $n_{i,\text{air}}$ , en moles) nécessaires pour produire  $n_{f,\text{NH}_3}$  mol d'ammoniac, avec une température du réformeur primaire de  $T$  K.

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 brûlée dans le four pour contrebalancer l'effet endothermique des réactions 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

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

- entrée de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_{i,\text{CH}_4}$  et  $n_{i,\text{H}_2\text{O}}$ ) ;
- réformeur primaire (réactions  $R_1$  et  $R_2$ , incomplètes) ;
- entrée d'air ( $n_{i,\text{air}}$ ) ;
- réformeur secondaire (réaction  $R_3$ , complète) ;
- water-gas shift (réaction  $R_4$ , complète) ;
- sortie de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  ( $n_{f,\text{H}_2\text{O}}$  et  $n_{f,\text{CO}_2}$ ) ;
- synthèse de l'ammoniac (réaction  $R_5$ , complète) ;
- sortie de Ar et  $\text{NH}_3$  ( $n_{f,\text{Ar}}$  et  $n_{f,\text{NH}_3}$ ).

---

1. La composition de l'air étant : 78%  $\text{N}_2$ , 21%  $\text{O}_2$ , 1% Ar, en fraction molaire.



FIGURE 1 – Les 5 équations de synthèse du plant.

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  $\text{H}_2\text{O}$ , cela revient à :

$$n_{i,\text{H}_2\text{O}} - n_{f,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2 - R_4 = 0,$$

tandis que pour le  $\text{CH}_4$ , nous avons :

$$n_{i,\text{CH}_4} - R_1 - 2R_3 = 0,$$

etc.

Si l'on fait la même chose pour chacune des 9 espèces impliquées, on obtient un système<sup>2</sup> 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'égaliser  $n_{f,\text{NH}_3}$  au nombre de moles de  $\text{NH}_3$  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 expliqué dans 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 :

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$
$n_{\text{init}}$	$n_{i,\text{CH}_4}$	$n_{i,\text{H}_2\text{O}}$	$R_1$	0	0
$n_{\text{eq}}$	$n_{i,\text{CH}_4} - R_1$	$n_{i,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2$	$R_1 - R_2$	$3R_1 + R_2$	$R_2$

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 :

$$a_X = \frac{p_X}{p_{\text{tot}}} = \frac{n_X}{n_{\text{tot}}} \frac{p_{\text{tot}}}{p^0},$$

avec  $p_{\text{tot}}$  la pression moyenne du réacteur qui vaut 29 bar<sup>3</sup>,  $n_X$  le nombre de moles de  $X$  en présence,  $n_{\text{tot}}$  le nombre de moles total en présence — ici  $(n_{i,\text{CH}_4} + n_{i,\text{H}_2\text{O}} + 2R_1)$  — et  $p^0$  la pression de référence qui vaut 1 bar.

2. Le système en question est représenté sous forme matricielle dans l'annexe ??.

3. Information trouvée sur le forum du projet.

À partir de cela, on obtient les équations suivantes :

$$K_1 = \frac{a_{\text{CO}}(a_{\text{H}_2})^3}{a_{\text{CH}_4}a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(R_1 - R_2)(3R_1 + R_2)^3}{(n_{i,\text{CH}_4} - R_1)(n_{i,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2)} \left( \frac{p_{\text{tot}}}{(n_{i,\text{CH}_4} + n_{i,\text{H}_2\text{O}} + 2R_1)p^0} \right)^2$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}_2}a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}}a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(3R_1 + R_2)(R_2)}{(R_1 - R_2)(n_{i,\text{H}_2\text{O}} - R_1 - R_2)}$$

Enfin, l'ajout de ces deux dernières équations à notre système et leur résolution<sup>4</sup> 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

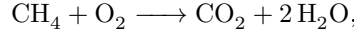
$$\Delta H_{\text{RP}} = R_1 \Delta H_{m,\text{R1}} + R_2 \Delta H_{m,\text{R2}}.$$

Lorsque l'on calcule la variation d'enthalpie  $\Delta H_{\text{RP}}$  des deux réactions se produisant au sein du réformeur primaire, pondérée par les nombres de moles qui réagissent, on se rend compte que celle-ci est positive : le bilan énergétique du réformeur primaire est endothermique. Il en découle que, pour y maintenir une température  $T$  constante, il est nécessaire d'injecter une quantité de chaleur  $Q = \Delta H_{\text{RP}}$  ; c'est le rôle du four. L'inconnue que nous cherchons est  $n_{\text{four}}$ , le nombre de moles de méthane à brûler.

Pour commencer, nous allons considérer en détail  $\Delta H_{\text{RP}}$ , la variation d'enthalpie dans le réformeur primaire. Celle-ci se décompose en deux, une partie provenant de la réaction 1, l'autre provenant de la réaction 2 :

$$\Delta H_{\text{RP}} = R_1 \Delta H_{m,\text{R1}} + R_2 \Delta H_{m,\text{R2}}.$$

Passons au four : dans celui-ci, nous brûlons du méthane selon la réaction de combustion



avec  $\Delta H_{\text{comb}} < 0$  et un rendement thermique  $\eta_{\text{th}} = 75\%$ . La chaleur fournie par la combustion de  $n$  moles de méthane dans le four est donc :

$$Q = -n_{\text{four}} \Delta H_{m,\text{comb}} \cdot \eta_{\text{th}}.$$

La relation  $Q = \Delta H_{\text{RP}}$  nous permet de résoudre pour  $n_{\text{four}}$  :

$$-n_{\text{four}} \Delta H_{m,\text{comb}} \cdot \eta_{\text{th}} = R_1 \Delta H_{m,\text{R1}} + R_2 \Delta H_{m,\text{R2}}$$

$$n_{\text{four}} = -\frac{R_1 \Delta H_{m,\text{R1}} + R_2 \Delta H_{m,\text{R2}}}{\Delta H_{m,\text{comb}} \cdot \eta_{\text{th}}}.$$

Notons qu'il s'agit à la fois de la quantité de méthane consommée et — pensons à la planète — de  $\text{CO}_2$  produite.

## 2.3 Bilan total

Le bilan total est simplement la synthèse des valeurs trouvées dans les deux bilans précédents. Pour une production de 1500 t de méthane par jour et une température du réformeur primaire de 1000 K, nous avons les résultats suivants (calculés via le gestionnaire Matlab) :

---

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.

	Entrées [t/jour]		Sorties [t/jour]	
Réformeur primaire	CH <sub>4</sub>	624.98		
	H <sub>2</sub> O	1383.94		
Réformeur secondaire	O <sub>2</sub>	379.39		
	N <sub>2</sub>	1233.67		
	Ar	22.55		
Séparation			CO <sub>2</sub>	1714.49
			H <sub>2</sub> O	407.49
Synthèse de l'ammoniac			Ar	22.55
			NH <sub>3</sub>	1500.00

Les détails des flux et les valeurs en mol/s peuvent être obtenues à l'aide du gestionnaire Matlab.

### 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<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> qui est :

$$\dot{m} = \frac{m_{\text{CH}_4}}{24 \text{ h}}$$

$$\dot{m} = \frac{624.98 \text{ t}}{86400 \text{ s}} = 7.23 \text{ kg/s}$$

On cherche dans un premier temps le flux d'écoulement de CH<sub>4</sub>,  $\dot{V}_{tot}$ . On sait que :  $\dot{V}_{tot} = \dot{m}/\rho$ . Il nous faut donc  $\dot{m}$  (connu) et  $\rho$ . On sait aussi que :

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

Selon la loi des gaz parfaits :

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

$$v = \frac{8.314 \text{ J/Kmol} \cdot 1000 \text{ K}}{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} \cdot 31 \text{ bar}} = 0.168 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Et donc :

$$\rho = \frac{1}{v} = 5.95 \text{ kg/m}^3 \quad \text{et} \quad \dot{V}_{tot} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 1.215 \text{ m}^3/\text{s}$$

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 ( $r = 0.05 \text{ m}$ ) et la vitesse ( $c = 2 \text{ m/s}$ ), on a :

$$x = \frac{\dot{V}_{tot}}{\dot{V}_{1t}} = \frac{1.215 \text{ m}^3/\text{s}}{0.0157 \text{ m}^3/\text{s}} = 77.39 \text{ tuyaux}$$

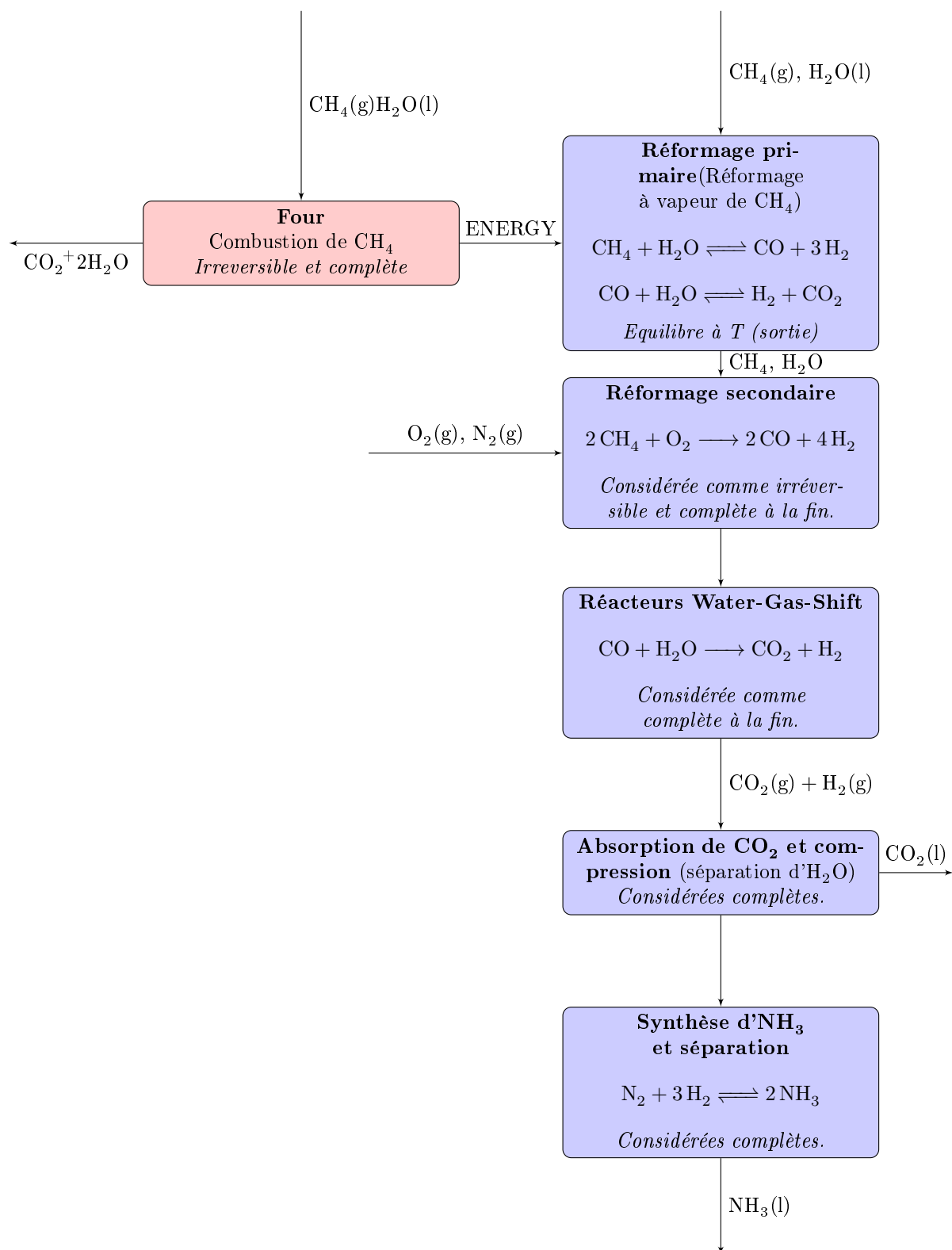
Il nous faudrait donc 78 tuyaux pour satisfaire le besoin en CH<sub>4</sub> dans le réacteur du reformage primaire.

Parallèlement, connaissant la masse d'eau demandée par le réformeur primaire grâce à notre programme Matlab (1383.94 t) et en utilisant un raisonnement analogue au précédent<sup>5</sup>, on obtient que le nombre de tuyaux nécessaire pour le transport de l'eau est de 151.

Au total, nous aurons donc besoin de 229 tuyaux pour approvisionner notre réformeur primaire à la fois en CH<sub>4</sub> et en eau.

5. À un détail près : parce-que la vapeur d'eau n'est pas un gaz parfait, nous sommes obligés d'utiliser l'équation de Van der Waals.

## 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 :  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$ .

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 4 & 1 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & .21 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & .78 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & .01 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_{i,\text{CH}_4} \\ n_{i,\text{H}_2\text{O}} \\ n_{i,\text{air}} \\ n_{f,\text{H}_2\text{O}} \\ n_{f,\text{CO}_2} \\ n_{f,\text{Ar}} \\ n_{f,\text{NH}_3} \\ R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_5 \end{pmatrix} = 0.$$

Résoudre ce système revient à trouver le noyau de la matrice,  $\ker M$ , de part la définition même du noyau qui est :  $\ker A = \{x | A \cdot x = 0\}$ . De fait, comme cette matrice n'est pas carrée, la dimension du noyau est de minimum  $12 - 9 = 3$ ; il se trouve que dans ce cas précis,  $\text{null} M = 3$ . Le noyau  $\ker M$  est donc un espace vectoriel de dimension 3, représentant l'espace des solutions à l'équation matricielle ci-dessus, c'est-à-dire l'ensemble des solutions au bilan de masse satisfaisant les relations linéaires imposées par les 5 réactions de synthèse.

## C Calcul des constantes d'équilibre

Nous avons calculé les constantes d'équilibre des réactions 1 et 2 avec Matlab, à l'aide de l'expression suivante :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_m^0(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m^0(T)}{R} - \frac{\Delta H_m^0(T)}{RT}\right).$$

Dans cette expression, le symbole  $\Delta$  correspond à la différence entre les produits et les réactifs. Par exemple,  $\Delta S_m^0(T)$  est la somme de l'entropie molaire des produits moins l'entropie molaire des réactifs.

Il est donc nécessaire d'obtenir  $\Delta S_m^0(T)$  et  $\Delta H_m^0(T)$ . Ceux-ci sont calculés à l'aide des formules :

$$\Delta S_m^0(T) = \Delta S_m^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad \Delta H_m^0(T) = \Delta H_m^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,m} dT.$$

Enfin, la différence de capacités calorifiques molaires  $\Delta C_{p,m}$  qui apparait ici est obtenue, sous forme de polynômes de  $T$ , dans des tables thermodynamiques. Il en va de même pour l'enthalpie et l'entropie à la température de référence  $T_0$ .

Nous avons donc tous les outils nécessaires pour calculer la valeur de  $K$  dans les deux réactions du réformeur primaire. Il suffit simplement d'implémenter les formules dans Matlab pour obtenir les constantes d'équilibres utilisées dans le calcul du bilan de masse.

## D Usage du programme Matlab

Le programme Matlab se trouve dans le sous-dossier `/manager/`. Il s'agit de la fonction `manager(m_NH3, T_reformer)`, qui elle-même utilise d'autres fonctions, également présentes dans le répertoire.

Une explication concise du fonctionnement de la fonction peut être trouvée en utilisant `help manager` dans la ligne de commande Matlab.