

Rapport 1 : tâche 1

Groupe 1254

01-10-2014

Table des matières

1	Introduction	1
2	Bilan de masse du plant	1
2.1	Bilan des réactions de synthèse	1
2.1.1	Équations linéaires	2
2.1.2	Équations non-linéaires	2
2.2	Bilan de la combustion du méthane	3
2.3	Bilan total	3
3	Nombre de tubes d'alimentation	3
A	Flowsheet	3

1 Introduction

2 Bilan de masse du plant

On cherche à calculer les quantités de CH_4 , H_2O et d'air¹(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 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.

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

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 CH_4 et H_2O ($n_i(\text{CH}_4)$ 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 H_2O et 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 NH_3 ($n_f(\text{Ar})$ et $n_f(\text{NH}_3)$).

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

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

$$n_i(\text{H}_2\text{O}) - n_f(\text{H}_2\text{O}) - R_1 - R_2 - R_4 = 0$$

Si l'on fait la même chose pour chacune des 9 espèces impliquées, on obtient un système 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 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}	$n_i(\text{CH}_4)$	$n_i(\text{H}_2\text{O})$	0	0
n_{eq}	$n_i(\text{CH}_4) - R_1$	$n_i(\text{H}_2\text{O}) - R_1$	R_1	$3R_1$

	CO	H_2O	CO_2	H_2
n_{init}	R_1	$n_i(\text{H}_2\text{O}) - R_1$	0	0
n_{eq}	$R_1 - R_2$	$n_i(\text{H}_2\text{O}) - R_1 - R_2$	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 :

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

avec p_{tot} la pression moyenne du réacteur qui vaut 29 bar², n_X le nombre de moles de X en présence, n_{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.

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 résolution³ 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

2.3 Bilan total

3 Nombre de tubes d'alimentation

A Flowsheet

2. Information trouvée sur le forum du projet.

3. 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.

