

# Projet 3 - Gestion des réactifs

## Groupe 124.3

FRENYO Péter (6266-12-00)  
GILLAIN Nathan (7879-12-00)  
LAMINE Guillaume (7109-13-00)  
PIRAUX Pauline (2520-13-00)  
PARIS Antoine (3158-13-00)  
QUIRINY Simon (4235-13-00)  
SCHRURS Sébastien (7978-13-00)

18 décembre 2014

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Sources des réactifs</b>	<b>2</b>
2.1	Sources de diazote . . . . .	2
2.1.1	Procédé cryogénique . . . . .	2
2.1.2	Perméation gazeuse . . . . .	2
2.1.3	Méthode de Ramsay . . . . .	2
2.2	Sources de dihydrogène . . . . .	2
2.2.1	Vaporeformage de méthane . . . . .	2
2.2.2	Oxydation partielle d'hydrocarbure . . . . .	3
2.2.3	Electrolyse . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Calcul du flux des réactifs</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif</b>	<b>4</b>
<b>5</b>	<b>Bilan de matiere</b>	<b>4</b>
<b>6</b>	<b>Equilibre du reformage primaire</b>	<b>6</b>
6.1	Calcul de la constante d'équilibre . . . . .	6
6.1.1	Première réaction . . . . .	6
6.1.2	Deuxième réaction . . . . .	7
6.2	Etat d'avancement . . . . .	7
<b>7</b>	<b>Bilan d'energie</b>	<b>8</b>
<b>8</b>	<b>Calcul du nombre de tubes</b>	<b>11</b>
<b>9</b>	<b>Outil de gestion</b>	<b>12</b>
<b>10</b>	<b>Etude paramétrique</b>	<b>12</b>

<b>I</b>	<b>Annexes</b>	<b>14</b>
.1	Premier jet du flow-sheet simplifié . . . . .	14
.2	Deuxième version du flow-sheet . . . . .	15
.3	Graphes des débits intermédiaires en fonction de la température . . . . .	16

## 1 Introduction

Dans le cadre du projet P3, nous avons réalisé une étude théorique sur la fabrication industrielle d’ammoniac.

Ce rapport fournit premièrement les informations relatives aux sources de réactifs utilisés, aux réactifs nécessaires à la production d’une quantité fixée d’ammoniac, de la quantité d’eau nécessaire au refroidissement permettant d’atteindre la température requise pour que la réaction Haber-Bosch ait lieu ainsi que l’énergie nécessaire au réformage primaire.

Nous fournissons ensuite un outil de gestion écrit en MATLAB synthétisant les calculs des quantités de matières nécessaires à la production d’une masse fixe d’ammoniac à une certaine température du réacteur du réformage primaire. Cet outil fournit les valeurs en moles par seconde de tous les composés à chaque étape de production.

Nous réalisons ensuite une étude paramétrique permettant la combinaison optimale de température et de production quotidienne d’ammoniac correspondant à nos produits disponibles, et nous finissons par un calcul du nombre de tubes nécessaires à un certain débit de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  dans le réformeur primaire.

## 2 Sources des réactifs

### 2.1 Sources de diazote

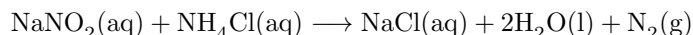
#### 2.1.1 Procédé cryogénique

Ce procédé se base sur la séparation des différents constituants de l’air en fonction de leur température d’ébullition (l’oxygène  $\text{O}_2$  se condense avant le diazote  $\text{N}_2$ ). L’air est purifié jusqu’à liquéfaction et les différents constituants sont séparés dans une colonne de rectification par distillation fractionnée. Cette méthode permet d’avoir du diazote  $\text{N}_2$  pur à 99,99%. Cette méthode est efficace pour une consommation au-delà de  $200 \text{ m}^3/\text{h}$  [3].

#### 2.1.2 Perméation gazeuse

Ce procédé utilise les différentes vitesses d’effusion des molécules de gaz à travers une membrane. L’ $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{CO}_2$  s’effusent plus rapidement que le  $\text{N}_2$ . Cette méthode nous permet d’obtenir du  $\text{N}_2$  sec pur à 95-99. Ce procédé s’utilise pour des débits forts variables ( $3 - 1000 \text{ m}^3/\text{h}$ ) [3].

#### 2.1.3 Méthode de Ramsay

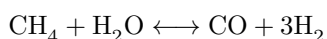


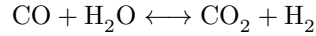
On chauffe le mélange de  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour obtenir le  $\text{N}_2$  sous forme gazeuse. Un désavantage de cette méthode par rapport aux 2 premières est qu’il faut acheter les réactifs. De plus, il faut utiliser de l’énergie pour chauffer la réaction [6].

### 2.2 Sources de dihydrogène

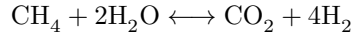
#### 2.2.1 Vaporeformage de méthane

2 réactions sont utilisées pour ce procédé [4] :



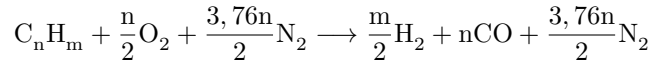


L'équation bilan obtenue est la suivante :



Cette réaction nécessite un catalyseur : le nickel. Le rendement varie entre 40 – 45%. Le problème de cette méthode est qu'elle rejette une grande quantité de  $\text{CO}_2$ , gaz à effet de serre [7].

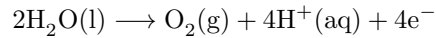
### 2.2.2 Oxydation partielle d'hydrocarbure



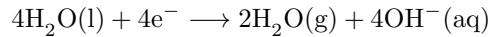
L'air est comburant pour cette réaction, qui a besoin d'être catalysée. Son caractère exothermique aide à la catalyse. L'inconvénient de cette méthode est son faible rendement [7].

### 2.2.3 Electrolyse

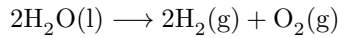
Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



L'équation bilan obtenue est la suivante :

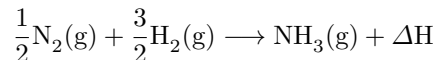


La réaction nécessite une grande quantité d'électricité. L'eau, quant à elle, est présente en quantité illimitée et est peu coûteuse. En pratique, cette méthode est très peu utilisée [7].

## 3 Calcul du flux des réactifs

**Hypothèse** Lors du calcul de ces flux, nous avons utilisé l'hypothèse que tous les réactifs sont consommés par le réacteur.

**Calculs** L'équation de la réaction de production de l'ammoniac par le procédé HABER-BOSCH est donnée par :



En sachant que l'on cherche à produire 1000 t de  $\text{NH}_3$  par jour, on calcule assez facilement le flux de  $\text{N}_2$  (les détails de calculs ont été omis dans ce rapport)

$$m_{\text{N}_2} = 823.5 \text{ t/d}$$

et le flux de  $\text{H}_2$

$$m_{H_2} = 176.4 \text{ t/d.}$$

## 4 Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif

### Hypothèses

- Les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température ;
- La pression dans le réacteur est constante et vaut  $10^5 \text{ Pa}$ .

**Première méthode : on considère les capacités calorifiques constantes** Pour la réaction donnée dans la section précédente, on a  $\Delta H(298.15 \text{ K}) = -46 \cdot 10^3 \text{ J}$  pour une mole de  $\text{NH}_3(\text{g})$  produite [1]. Comme la réaction a lieu à  $500^\circ\text{C}$  (c'est à dire  $773.15 \text{ K}$ ), il va falloir calculer  $\Delta H(773.15 \text{ K})$ . Pour cela, nous avons besoin des capacités calorifiques moyenne à pression constante de chacun des réactifs et des produits de la réaction. Nous trouvons ces données dans une table [1].

$$\begin{cases} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}} &= 37 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} &= 28.836 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}} &= 29.124 \text{ J/molK} \end{cases}$$

On a donc :

$$\Delta H(773.15 \text{ K}) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}} dT - \frac{1}{2} \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}} dT - \frac{3}{2} \int_{298.15}^{773.15} C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT = -5.5887 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Pour la quantité de  $\text{NH}_3$  à produire par jour (à savoir  $58.83 \cdot 10^6 \text{ mol}$ ), la quantité de chaleur produite est donc :

$$q = \Delta H(773.15 \text{ K}) \cdot n_{\text{NH}_3} = -3.28786 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

En connaissant la capacité calorifique de l'eau  $C_{H_2O(\text{g})} = 4185.5 \text{ J/kgK}$  [1] et en égalant  $q$  à  $m_{H_2O} \cdot C_{H_2O(\text{g})} \cdot \Delta T$  avec  $\Delta T = 90 - 25 = 65 \text{ K}$ , on trouve un flux d'eau égal à

$$m_{H_2O} = 1.2085 \cdot 10^7 \text{ kg/d} \Rightarrow V_{H_2O} \approx 1.2085 \cdot 10^7 \text{ L/d} = 139.8 \text{ L/s}$$

**Deuxième méthode : les capacités calorifiques dépendent de la température** On peut être plus précis en utilisant les capacités calorifiques suivantes [5] :

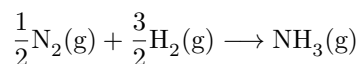
$$\begin{cases} C_{p_{\text{NH}_3(\text{g})}}(T) &= 31.81 + (15.48 \cdot 10^{-3})T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}}(T) &= 29.30 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{N}_2(\text{g})}}(T) &= 27.62 + (4.19 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

En refaisant le calcul ci-dessus en tenant compte de la variation des capacités calorifiques en fonction de la température, nous obtenons un débit un peu inférieur de  $135.662 \text{ L/s}$ . On remarque que l'erreur faite en utilisant l'approximation de la section précédente est de 3%.

## 5 Bilan de matiere

Pour la compréhension de cette section, nous vous renvoyons vers le flow-sheet, dans l'annexe .2. On pose le flux de  $\text{NH}_3(\text{g})$  à la sortie égal à  $m_{\text{NH}_3} \text{ g/d}^1$ .

Nous utilisons une méthode bottom-up. Nous partons donc de la réaction :




---

1. Avec  $\text{g/d} = \text{grammes par jour}$ .

Et ainsi,

$$n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{17} \text{ mol/d}$$

Ce qui donne les valeurs suivantes pour le nombre de moles final de  $N_2$  et de  $H_2$  nécessaire ("final" étant donné que, pour rappel, nous partons de la fin) :

$$n_{N_2,f} = \frac{n_{NH_3}}{2} = \frac{m_{NH_3}}{34} \text{ mol/d}$$

et

$$n_{H_2,f} = \frac{3}{2} \cdot n_{NH_3}$$

On sait que le  $N_2(g)$  provient uniquement de l'air entrant dans le réacteur du réformage secondaire. Et prenant l'hypothèse que l'air est composé de 78% de  $N_2(g)$ , 21% de  $O_2(g)$  et 1% d'Ar(g), on peut déduire que  $n_{air}$  entrant dans le réacteur du réformage primaire vaut :

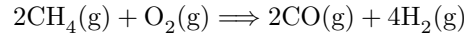
$$n_{air} = n_{N_2} \cdot \frac{100}{78} = \frac{m_{NH_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

Et :

$$n_{O_2} = n_{air} \cdot \frac{21}{100} = \frac{0.21m_{NH_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

$$n_{Ar} = n_{air} \cdot \frac{1}{100} = \frac{0.01m_{NH_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

La réaction dans le réformage secondaire, durant laquelle l'air est inséré, est la suivante :



Nous savons par hypothèse que le  $CH_4(g)$  et le  $O_2(g)$  sont présents en quantité stoechiométrique. Nous avons donc la quantité suivante de  $CH_4$  à l'entrée du réformage secondaire (RS) :

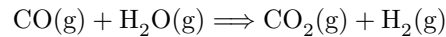
$$n_{CH_4,RS} = 2 \cdot n_{O_2} = \frac{0.42m_{NH_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

Ainsi que les quantités suivantes de CO et de  $H_2$  créés

$$n_{CO,RS} = n_{CH_4,RS} = \frac{0.42m_{NH_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

$$n_{H_2,RS} = 2 \cdot n_{CH_4,RS} = \frac{0.84m_{NH_3}}{26.52} \text{ mol/d}$$

On s'intéresse ensuite à la réaction du Water-Gas-Shift :



On sait que  $n_{CO,WGS} = n_{CO,RP} + n_{CO,RS}$  avec  $n_{CO,WGS}$  le nombre de moles de CO utilisées dans la réaction Water-Gas-Shift,  $n_{CO,RP}$  celui à la sortie du réformage primaire et  $n_{CO,RS}$  celui à la sortie du réformage secondaire.

Dans la réaction Water-Gas-Shift, nous avons  $n_{CO,WGS}$  moles de CO, un excès de  $H_2O$  en réactifs, et  $n_{CO,WGS}$  moles de  $CO_2$  et de  $H_2$  formés :

$$n_{CO_2} = n_{CO} = n_{H_2}.$$

S'il reste du  $H_2O$  à la fin de cette réaction, le nombre de moles d'eau à la sortie de la réaction Water-Gas-Shift sera égal aux moles d'eau à la sortie du réformage primaire moins  $n_{CO,WGS}$  (le nombre de moles utilisés dans la réaction Water-Gas-Shift) :

$$n_{H_2O, \text{dégagé}} = n_{H_2O, RP} - n_{CO, WGS}.$$

On peut aussi déduire que le nombre de moles de  $CO_2$  dégagé à la fin de la réaction Water-Gas-Shift,  $n_{CO_2-tot}$ , vaut la somme du nombre de moles de  $CO_2$  produits par le réformage primaire et par la réaction Water-Gas-Shift :

$$n_{CO_2-\text{dégagé}} = n_{CO_2, RP} + n_{CO_2, WGS}.$$

Etant donné que l'on a le nombre de moles de  $H_2$  nécessaire à la production de  $m_{NH_3}$  g/d, qui est de  $n_{H_2, f}$ , et que l'on connaît le nombre de moles de  $H_2$  produit à travers les diverses réactions, nous savons les égaliser de la manière suivante (les indices  $RP$ ,  $RS$  et  $WGS$  signifiant à la sortie du réformage primaire, secondaire et de la réaction Water-Gas-Shift) :

$$n_{H_2, f} = n_{H_2, RP} + n_{H_2, RS} + n_{H_2, WGS}$$

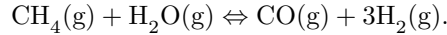
## 6 Equilibre du reformage primaire

### 6.1 Calcul de la constante d'équilibre

Pour calculer la constante d'équilibre nous allons utiliser  $K = \exp \frac{-\Delta G}{RT}$  avec  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

#### 6.1.1 Première réaction

Calculons la constante d'équilibre  $K_1$  de la réaction suivante :



Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5],

$$\begin{cases} C_{pCO}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\ C_{pH_2}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{pCH_4}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{pH_2O}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

on peut écrire

$$\Delta C_p(T) = 3C_{pH_2}(T) + C_{pCO}(T) - C_{pCH_4}(T) - C_{pH_2O}(T).$$

On peut donc directement calculer  $\Delta H_1(T)$  :

$$\Delta H_1(T) = \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p(T) dT = 188369.87 + 71.16T - 0.04163T^2 + (8.09 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ J/mol}$$

Connaissant l'entropie en conditions standards [1], on peut également directement calculer  $\Delta S_1$

$$\begin{aligned} \Delta S_1(T) &= \Delta S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ &= -167.05 + 71.16 \ln T - 0.08326T + (1.2135 \cdot 10^{-5})T^2 \text{ J/mol/K} \end{aligned}$$

On peut alors calculer  $\Delta G_1$

$$\Delta G_1(T) = 188369.9 - (71.16 \ln T)T + 238.21T + 0.04163T^2 - (4.045 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ J/mol} \quad (1)$$

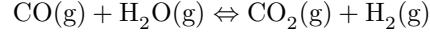
et donc enfin obtenir  $K_1$

$$K_1 = \exp \frac{-\Delta G_1}{RT}$$

où  $\Delta G_1$  est donnée par l'équation 1.

### 6.1.2 Deuxième réaction

Calculons maintenant la constante d'équilibre  $K_2$  de la deuxième réaction :



Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5],

$$C_{p\text{CO}_2}(T) = 32.22 + (22.18 \cdot 10^{-3})T - (3.35 \cdot 10^{-6})T^2$$

on peut écrire

$$\Delta C_p(T) = C_{p\text{H}_2}(T) + C_{p\text{CO}_2}(T) - C_{p\text{CO}}(T) - C_{p\text{H}_2\text{O}}(T).$$

On peut donc directement calculer  $\Delta H_2(T)$

$$\begin{aligned} \Delta H_2(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \Delta C_p(T) dT \\ &= -42533.33 + 3.77T + (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 - (4.2 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ J/mol.} \end{aligned}$$

Connaissant l'entropie en conditions standards [1], on peut également directement calculer  $\Delta S_2(T)$

$$\begin{aligned} \Delta S_2(T) &= \Delta S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \\ &= -65.9 + 3.77 \ln(T) + (5.86 \cdot 10^{-3})T - (6.3 \cdot 10^{-7})T^2 \text{ J/molK} \end{aligned}$$

Nous pouvons donc calculer  $\Delta G_2$

$$\Delta G_2 = -42533.33 - (3.77 \ln(T))T + 69.67T - (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 + (2.1 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ J/mol} \quad (2)$$

pour enfin obtenir  $K_2$

$$K_2 = \exp \frac{-\Delta G_2}{RT}$$

où  $\Delta G_2$  est donné par l'équation 2.

**Remarque** Pour plus de précisions et afin d'automatiser le calcul de ces constantes d'équilibres, nous avons créé deux fonctions Matlab, `ComputeK1(T)` et `ComputeK2(T)` qui suivent exactement cette démarche.

## 6.2 Etat d'avancement

Analysons maintenant plus en détails les deux réactions qui ont lieu dans le réformage primaire. Ces deux réactions se passent à l'équilibre dans le même réacteur. De plus, dans la gamme de températures qui nous intéressent, on considère tous les composantes à l'état gazeux. Nous ferons l'hypothèse que ces gaz se comportent comme des gaz parfaits. Voici donc les tableaux d'avancement en conséquence, dans les tables 1 et 2.

	$\text{CH}_4\text{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO(g)}$	+	$3 \text{H}_2\text{(g)}$
$n_i$	$n_{01}$		$n_{02}$		0		0
$n_{eq}(x)$	$n_{01} - x$		$n_{02} - x - y$		$x - y$		$3x + y$
$a_{eq}$	$\frac{n_{01}-x}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{n_{02}-x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{3x+y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$

TABLE 1 – Tableau d'avancement de la première réaction.

	CO(g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
$n_i$	$x$		$n_{02} - x$		0		$3x$
$n_{eq}(x)$	$x - y$		$n_{02} - x - y$		$y$		$3x + y$
$a_{eq}$	$\frac{x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{n_{02}-x-y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$		$\frac{3x+y}{n_{gaz,tot}} \frac{p}{p^\circ}$

TABLE 2 – Tableau d'avancement de la première réaction.

Ici,  $x$  et  $y$  sont respectivement les avancements des première et deuxième réactions. Nous travaillons en moles par jour. On remarque bien que les quantités à l'équilibre correspondent dans les deux tableaux. Avant de s'attaquer à l'écriture des quotients réactionnels à l'équilibre, notons que le nombre total de moles de gaz se trouve en prenant une seule fois le nombre de moles de chaque composant.

On a donc :  $n_{gaz,tot} = n_{01} + n_{02} + 2x$

Nous pouvons écrire nos deux équilibres :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^3 p_{tot}^2}{(n_{02}-x)(n_{02}-x-y) n_{gaz,tot}^2 p^{\circ 2}} \\ K_2 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(n_{02}-x-y)} \end{cases}$$

Pour ces équations,  $p_{tot}$  est la pression à la sortie du réacteur, c'est-à-dire 28 bar et  $p^\circ$  est la pression standard, c'est à dire 1 bar.  $K_1$  et  $K_2$  ont été calculés plus tôt en fonction de la température. De plus, grâce au bilan de matière fait précédemment, nous obtenons les deux équations suivantes :

$$\begin{cases} n_{01} - x = \frac{0.42}{26.52} \cdot m_{NH_3} \\ 4x + 3 \frac{1.26}{26.52} \cdot m_{NH_3} = \frac{3a}{34} m_{NH_3} \end{cases}$$

Ainsi, nous avons un système de quatre équations à quatre inconnues qui nous permettra d'exprimer toutes les entrées/sorties en fonction de la température et du débit de  $NH_3$ .

## 7 Bilan d'énergie

Afin d'évaluer la quantité totale d'énergie dont nous avons besoin pour mener à bien la synthèse d'ammoniac, nous allons regarder les quantités requises à chaque étape du processus pour ensuite déterminer la totalité des besoins énergétiques du système.

Comme chaque réaction se passe à des températures différentes de la température ambiante, nous calculerons le  $\Delta H_{reaction}$  à température ambiante selon l'équation suivante

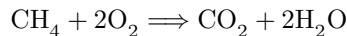
$$\Delta H_{reaction} = \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs}$$

Ensuite, à l'aide des  $C_p$  variables en fonction de la température, nous serons alors en mesure de déterminer le  $\Delta H_{reaction}$  à la température voulue selon l'équation

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_2}^{T_1} C_{p,reactifs} dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,produits} dT$$

où  $T_1$  est ici la température ambiante, soit 298.15 K.

**Réaction de combustion du four** La combustion du méthane se passe dans le four, et fournit la totalité de l'énergie requise par l'ensemble du processus, avec un rendement de 75 pourcents. La réaction se produit selon l'équation chimique suivante :





$$\begin{aligned}
\Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\
&= (-393.51) + 2 \cdot (-241.82) - (-74.81) + 2 \cdot 0 \\
&= (-877.15) - (-74.81) \\
&= -802.34 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

La réaction se passe généralement à une température avoisinant les 1300 K. Voici les  $C_p$  variables en fonction de la température des différents composants[5] (exprimés en J/molK) :

$$\begin{cases}
C_{pCH_4}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\
C_{pO_2}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\
C_{pCO_2}(T) &= 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\
C_{pH_2O}(T) &= 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T
\end{cases}$$

Calculons maintenant le  $\Delta H$  pour une température  $T_2$  de 1300 K :

$$\begin{aligned}
\Delta H(1300 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1300}^{298.15} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{1300} C_{p_{produits}} dT \\
&= -805.99 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

On peut donc voir que cette réaction est largement exothermique, c'est elle qui fournira l'énergie nécessaire aux réactions du réformage primaire. En notant  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  les énergies nécessaires aux deux réactions se produisant dans le reformage primaire, nous pouvons simplement calculer le nombre de mole de  $CH_4$  à l'entrée du four avec l'équation suivante

$$n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 = -0.75 \cdot \Delta H_{four} \cdot n_{CH_4}$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres de moles des réactifs réagissant dans les deux réactions du reformage primaire (respectivement). Autrement dit, on a

$$n_1 = n_{CH_4_{in}} - n_{CH_4_{out}}$$

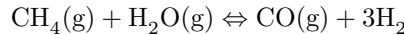
et

$$n_2 = n_{CO_{2out}}.$$

On peut vérifier cela sur le flow-sheet en annexe .1. C'est cette formule qui permet à l'outil de gestion de calculer les quantités de réactifs du four.

**Reformage primaire** Dans notre travail, la température  $T$  du réformage primaire est un paramètre. Nous obtiendrons donc une enthalpie dépendant de la température. Le réformage primaire est composé de deux équations.

La première réaction est donnée par

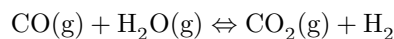


Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5] :

$$\begin{cases}
C_{pCO}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\
C_{pH_2}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\
C_{pCH_4}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\
C_{pH_2O}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK}
\end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H_1(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{pCO(g)} dT + 3 \int_{298.15}^T C_{pH_2(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pCH_4(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pH_2O(g)} dT \\
&= 188369.87 + 71.16T - 0.04163T^2 + (8.09 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ J/mol}
\end{aligned}$$

La deuxième réaction est donnée par

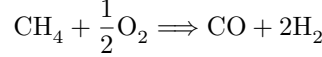


Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5] :

$$C_{pCO_2}(T) = 32.22 + (22.18 \cdot 10^{-3})T + (3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{pCO_2(g)} dT + \int_{298.15}^T C_{pH_2(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pCO(g)} dT + \int_T^{298.15} C_{pH_2O(g)} dT \\ &= -42533.33 + 3.77T + (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 - (4.2 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

### Reformage secondaire



$$\begin{aligned}\Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= (-110.53) + 2 \cdot 0 - ((-74.81) + \frac{1}{2} \cdot 0) \\ &= (-110.53) - (-74.81) \\ &= -35.72 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Le reformage secondaire s'opere generalement a une temperature de 1173 K. Voici les  $C_p$  variables en fonction de la température des différents composants [5] (exprimées en J/molK) :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{pCH_4}(T) = 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pO_2}(T) = 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pCO}(T) = 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pH_2}(T) = 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{array} \right.$$

Calculons maintenant le  $\Delta H$  a 1173.15 K :

$$\begin{aligned}\Delta H(1173.15 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1173.15}^{298.15} C_{preactifs} dT + \int_{298.15}^{1173.15} C_{pproduits} dT \\ &= -20.29 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

### Water-Gas-Shift



$$\begin{aligned}\Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= 0 + (-393.51) - (-110.53 + (-241.82)) \\ &= -393.51 - (-352.35) \\ &= -41.16 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Le Water Gas Shift s'opere generalement entre 200 et 400 °C. Nous considérerons alors une température de réaction de 300 °C, soit 573.15 K.

Voici les  $C_p$  variables en fonction de la température des différents composants [5] (exprimées en J/molK) :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{pCO_2}(T) = 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{pH_2O}(T) = 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T \\ C_{pCO}(T) = 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T \\ C_{pH_2}(T) = 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{array} \right.$$

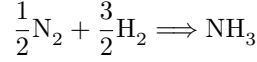
Calculons maintenant le  $\Delta H$  à 573.15 K :

$$\begin{aligned}\Delta H(573.15 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{573.15}^{298.15} C_{preactifs} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{pproduits} dT \\ &= -55.63 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

**Séparation de  $CO_2$  et de  $H_2O$**  Pour cette étape, nous ferons l'hypothèse que les étapes requises pour enlever le  $CO_2$  et le  $H_2O$  des composants présents dans le circuit ne nécessitent pas d'énergie, ou du moins sont énergétiquement indépendantes des autres besoins en énergie du reste du système.

### Synthèse du $NH_3$



$$\begin{aligned}\Delta H_{reaction} &= \Sigma \Delta H_{f,produits} - \Sigma \Delta H_{f,reactifs} \\ &= -46 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

La réaction se passe à 750 K.

Voici les  $C_p$  variables en fonction de la température des différents composants [5] :

$$\begin{cases} C_{p_{N_2}}(T) &= 27.62 + 4.19 \cdot 10^{-3}T \\ C_{p_{H_2}}(T) &= 29.3 - 0.84 \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{NH_3}}(T) &= 31.81 + 15.48 \cdot 10^{-3}T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

Calculons maintenant le  $\Delta H$  à 750 K :

$$\begin{aligned}\Delta H(750 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{750} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{750} C_{p_{produits}} dT \\ &= -27.98 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

**Conclusion** En fixant la température du reformage primaire à 1000 K, nous pouvons déterminer les enthalpies des deux réactions qui s'y passent :

- $\Delta H1 = 225.99 \text{ kJ}$  par mole de  $CH_4$  qui réagit, par seconde;
- $\Delta H2 = -36.25 \text{ kJ}$  par mole de  $CO$  qui réagit, par seconde.

La quantité de chaleur dont nous avons besoin lors du reformage primaire peut alors être déterminée selon l'équation suivante :

$$Q = \Delta H1 \cdot n_{CH_4} + \Delta H2 \cdot n_{CO} = 225.99 \cdot n_{CH_4} - 36.250 \cdot n_{CO}$$

(où  $Q$  est en kJ/s)

Le four ne transmettant que 75% de sa chaleur au reformage primaire, il nous faut alors multiplier la chaleur obtenue par un facteur  $4/3$  afin de connaître la quantité de chaleur réelle que devrait émettre la réaction de combustion du  $CH_4$  dans le four.

## 8 Calcul du nombre de tubes

Nous allons maintenant calculer le nombre de tubes dont nous aurons besoin pour notre réacteur multi-tubulaire. Ces tubes, d'un rayon  $r = 5 \text{ cm}$ , doivent permettre le passage des réactifs à l'entrée du reformage primaire avec une vitesse superficielle  $c = 2 \text{ m/s}$ . Nous expliquerons la modélisation dans un premier temps, et prendrons un exemple ensuite.

Nous pouvons déterminer le débit volumique, noté  $\dot{V}$ , grâce à l'expression de la loi des gaz parfaits  $p\dot{V} = \dot{n}RT$  où  $\dot{n}$  est le débit molaire,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température imposée dans le reformage primaire et  $p$  est la pression dans le réformage primaire, c'est à dire 31 bars :

$$\dot{V} = \frac{\dot{n}RT}{p} = \frac{\dot{n} \cdot 8.314 \cdot T}{31 \cdot 10^5} = (2.68 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T$$

Ensuite, à l'aide des notions de système ouvert et de l'hypothèse  $\dot{m}_{entrée} = \dot{m}_{sortie}$ , nous obtenons que  $\dot{V} = c \cdot A$  avec  $\dot{V}$  où  $A$  est la somme des sections de tous les tubes. En remplaçant par les valeurs que nous possédons, nous obtenons :

$$A = \frac{\dot{V}}{c} = \frac{(2.68 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T}{2} = (1.34 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T \text{ m}^2$$

Or, on sait que la surface d'un tube vaut  $\pi r^2 = 7.85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ . Le nombre de tubes est, dès lors, le rapport de la section totale  $A$  trouvée plus haut sur la section d'un tube. Ce qui nous donne finalement :

$$\text{Nombre de tubes} = \frac{(1.34 \cdot 10^{-6}) \cdot \dot{n}T}{7.854 \cdot 10^{-3}} = (1.707 \cdot 10^{-4}) \cdot \dot{n}T$$

Pour terminer cette partie, nous allons calculer le nombre de tubes nécessaires pour la production de 1500 t/d de  $\text{NH}_3$  à une température  $T = 1080 \text{ K}$ . L'outil de gestion nous donne alors  $\dot{n}_{\text{réactifs}} = \dot{n}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 872.22 \text{ mol/s}$ .

On trouve alors immédiatement :

$$\text{Nombre de tubes} = 160.83$$

que l'on arrondit bien sur à l'unité supérieure pour obtenir 161.

## 9 Outil de gestion

Notre outil de gestion se base sur les équations écrites lors du bilan de matière et lors du calcul de l'état d'avancement des réactions dans le reformage primaire. Il résout donc un système à 4 équations et à 4 inconnues et ne sélectionne que les solutions positives et réelles. Il présente les résultats sous forme d'un tableau reprenant les flux de chaque composant à chaque étape du procédé. Les résultats sont présentés en tonnes par jour et en moles par seconde. Nous avons également intégré le calcul du nombre de tubes nécessaires au passage du mélange  $\text{CH}_4(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

Notre outil de gestion utilise deux autres fonctions `ComputeK1` et `ComputeK2` qui permettent respectivement de calculer la constante d'équilibre et la variation d'enthalpie de la première et de la deuxième réaction du reformage primaire pour une température  $T$ . Une interface graphique est mise à votre disposition pour une utilisation plus aisée de notre outil de gestion. Pour l'utiliser, il faut lancer le fichier **OutilDeGestionGraphicalUserInterface.m** (attention de ne pas le confondre avec *OutilDeGestionGraphicalUserInterface.fig*, avec lequel les calculs **ne fonctionneront pas** si on l'ouvre directement). Taper ensuite simplement "OutilDeGestionGraphicalUserInterface" dans la console : MATLAB ouvrira automatiquement le bon fichier. Il vous faudra ensuite entrer le débit de  $\text{NH}_3$  requis et la température du réacteur du réformage primaire.

## 10 Etude paramétrique

Pour l'étude paramétrique, nous avons fait des graphes en fonction de la température de chaque débit intermédiaire, tout ces graphes (exceptés les graphes constants, qui n'ont pas beaucoup d'intérêt) sont présents dans l'annexe .3. Comme la température standard du reformage primaire est de 1080 K, nous avons décidé de faire des graphes pour une température comprise entre 800 et 1200 K. De même, comme la production d'ammoniac est comprise entre 1000 et 2000 t/d, nous avons décidé de faire ces graphes pour une production intermédiaire de 1500 t/d.

**Domaine de faisabilité** A partir de ces graphes nous pouvons établir un domaine de faisabilité de la réaction. En observant le graphe du débit molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  (voir figure 3, à droite) entrant (et sortant) de la phase de séparation, on observe que ce débit molaire devient négatif pour une température approximative de 1035 K. Cette situation n'est bien sur pas possible et elle constitue donc une limite de notre procédé.

## Références

- [1] Atkins and Jones. *Principes de chimie*. De Boeck, 2nd edition, 2013.
- [2] Ph.D. Bruce Mattson. Microscale gas chemistry : Experiments with nitrogen. <http://mattson.creighton.edu/N2/index.html>, septembre 2014.

- [3] Société chimique de France.
- [4] Association française pour l'Hydrogène et les piles à combustibles. [http://www.afhypac.org/fr/3\\_production\\_de\\_l\\_hydrogene](http://www.afhypac.org/fr/3_production_de_l_hydrogene), septembre 2014.
- [5] Sorbonne Universités. Capacité calorifique molaire à pression constante. <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/capcalo.htm>, octobre 2014.
- [6] Wikipédia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/diazote>, septembre 2014.
- [7] Wikipédia. <http://fr.wikipedia.org/wiki/dihydrogene>, septembre 2014.

# Première partie

## Annexes

### .1 Premier jet du flow-sheet simplifié

La première ébauche de notre flow-sheet se trouve à la figure 1.

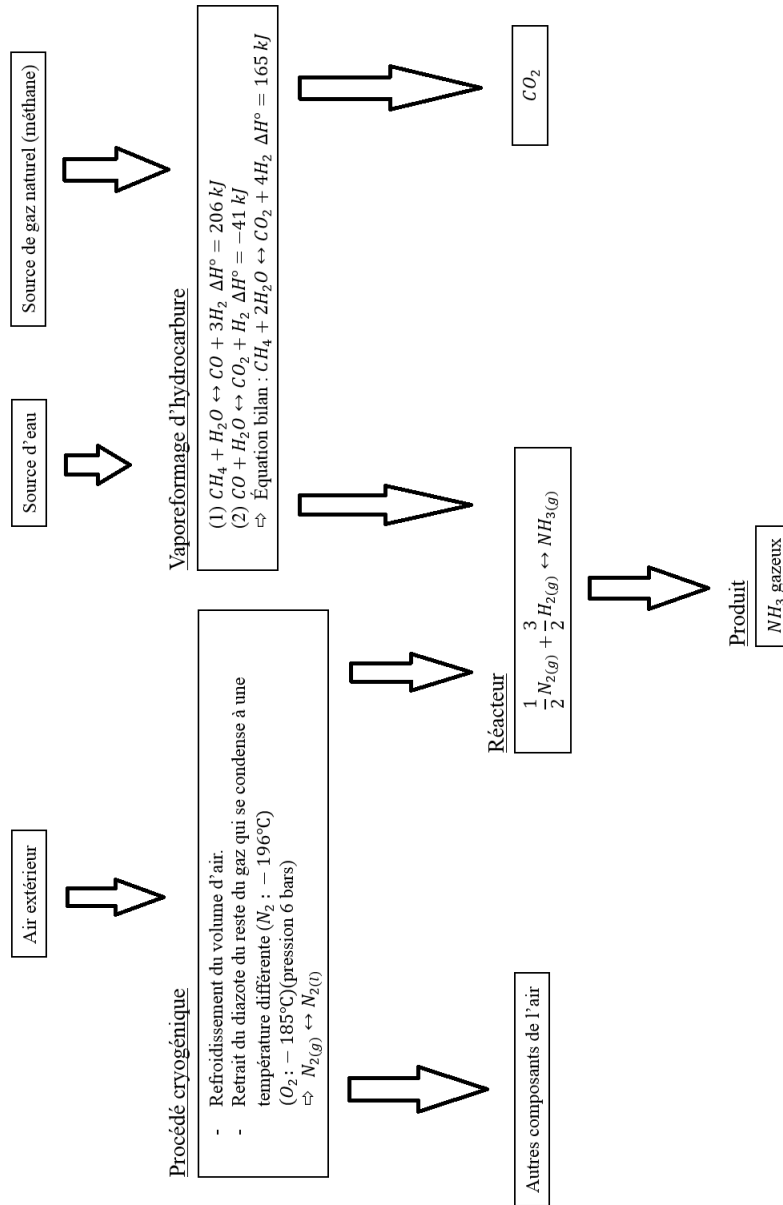


FIGURE 1 – Première ébauche de notre flow-sheet.

## .2 Deuxième version du flow-sheet

La deuxième version de notre flow-sheet se trouve à la figure 2.

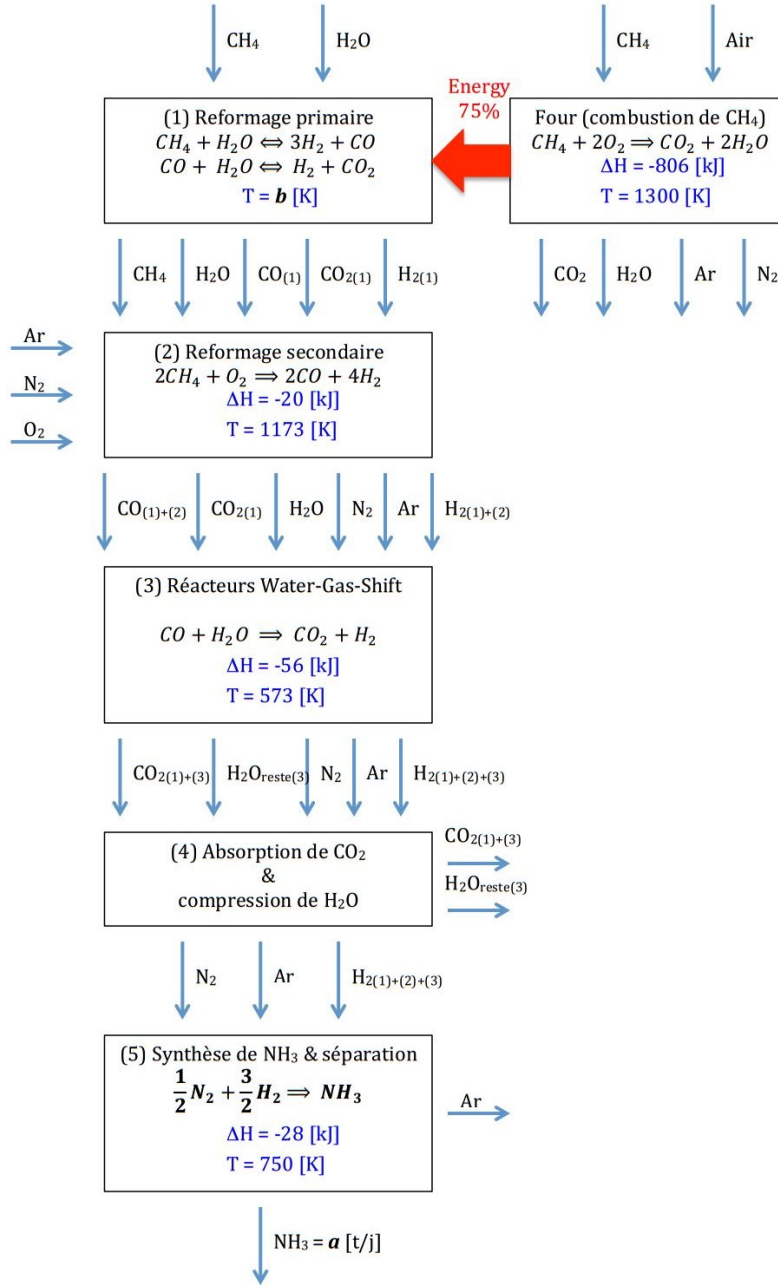
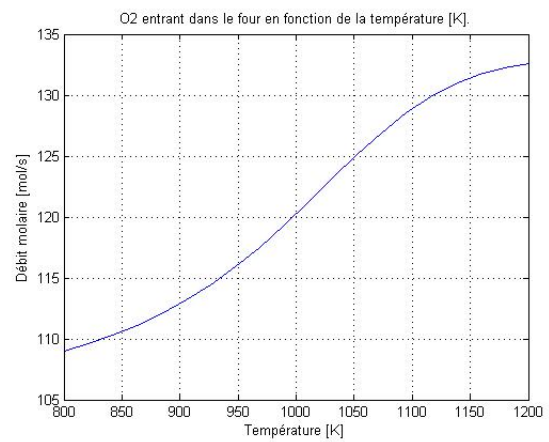
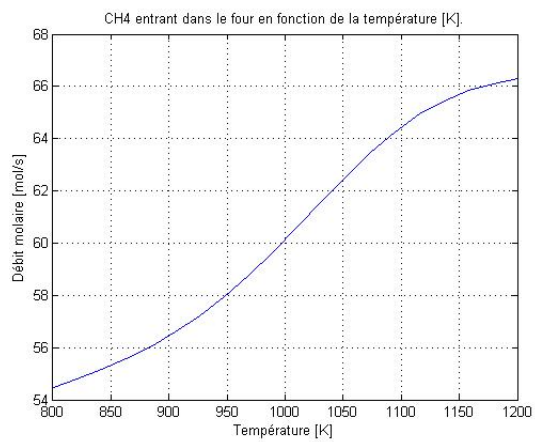
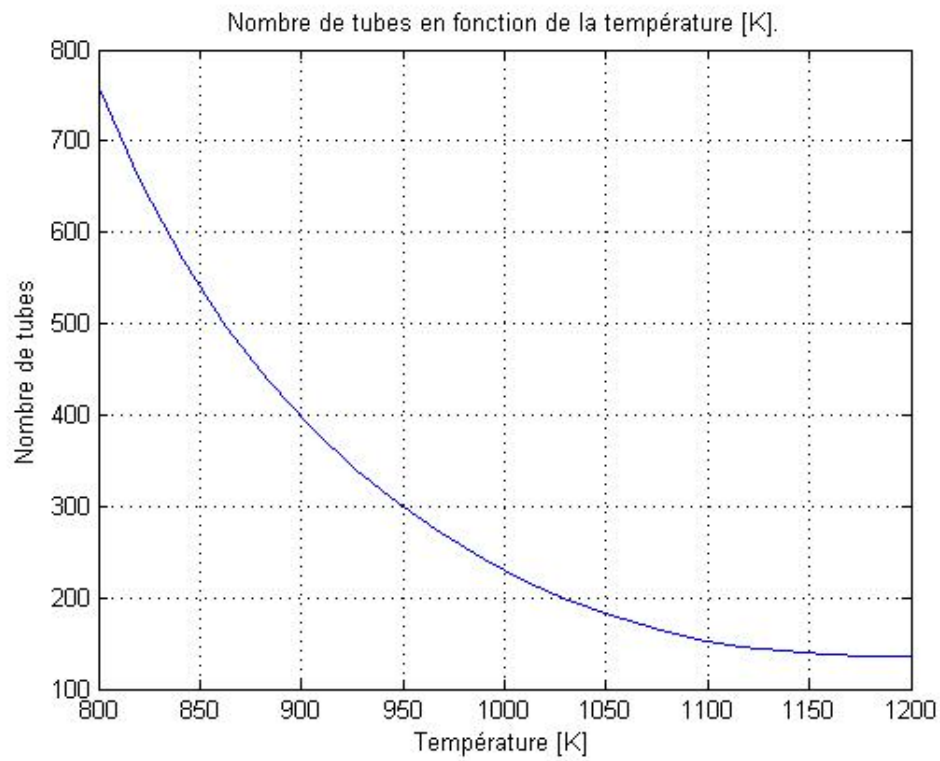
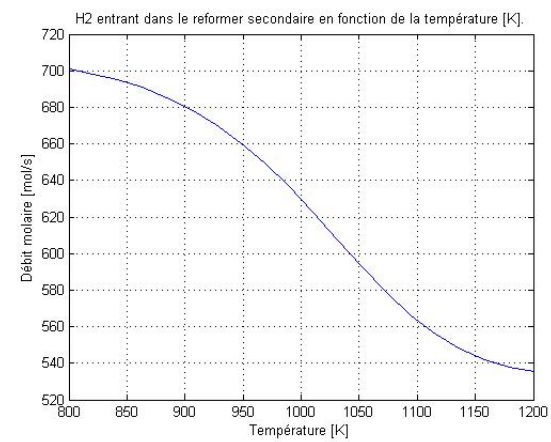
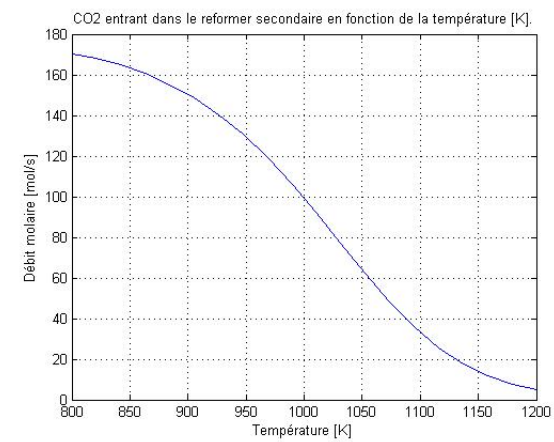
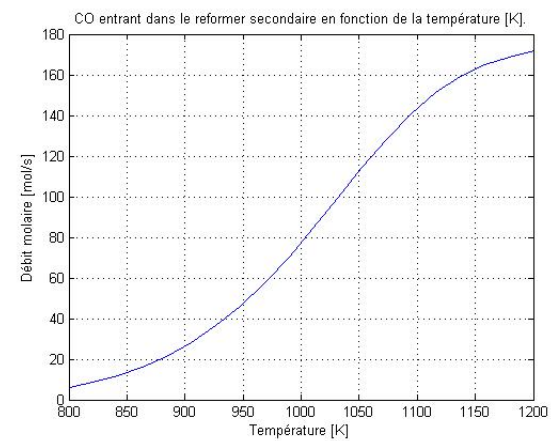
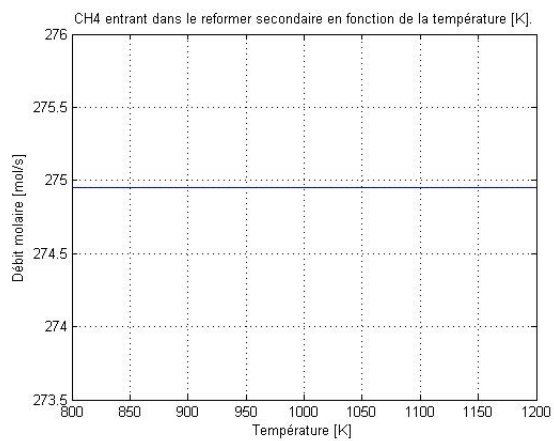
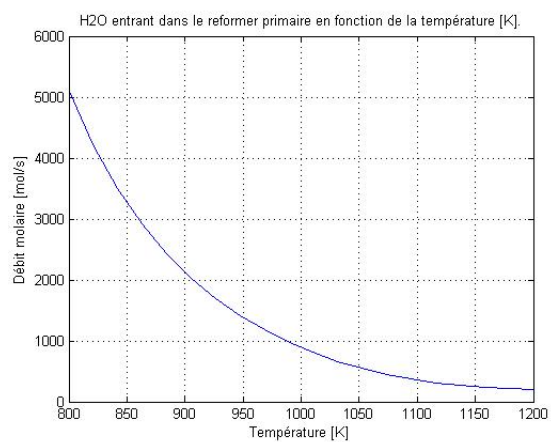
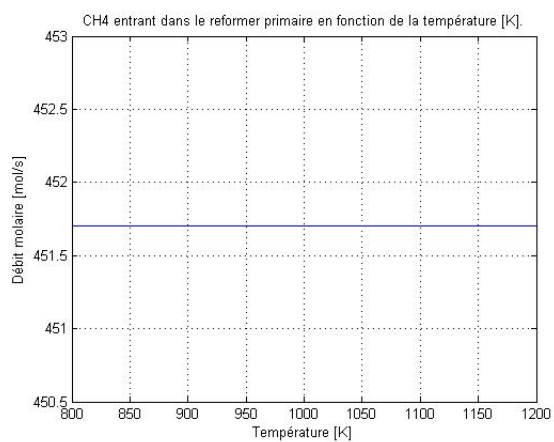


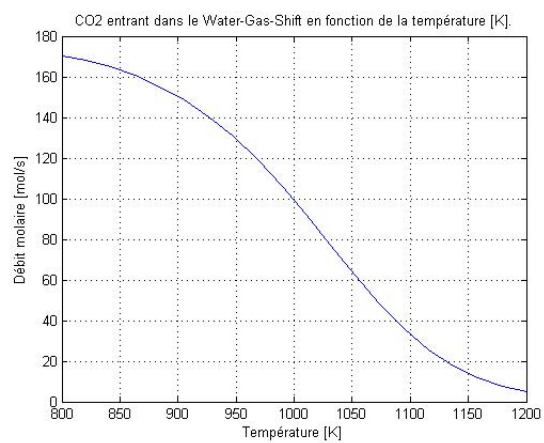
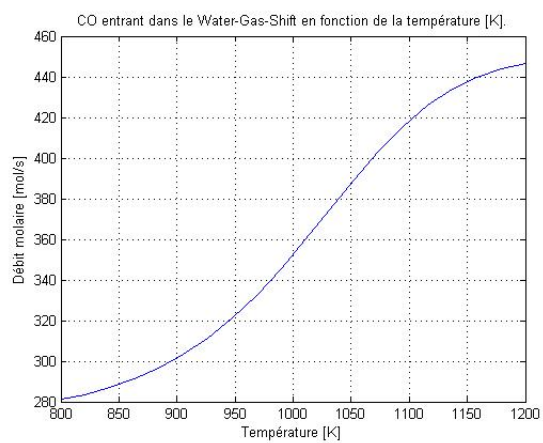
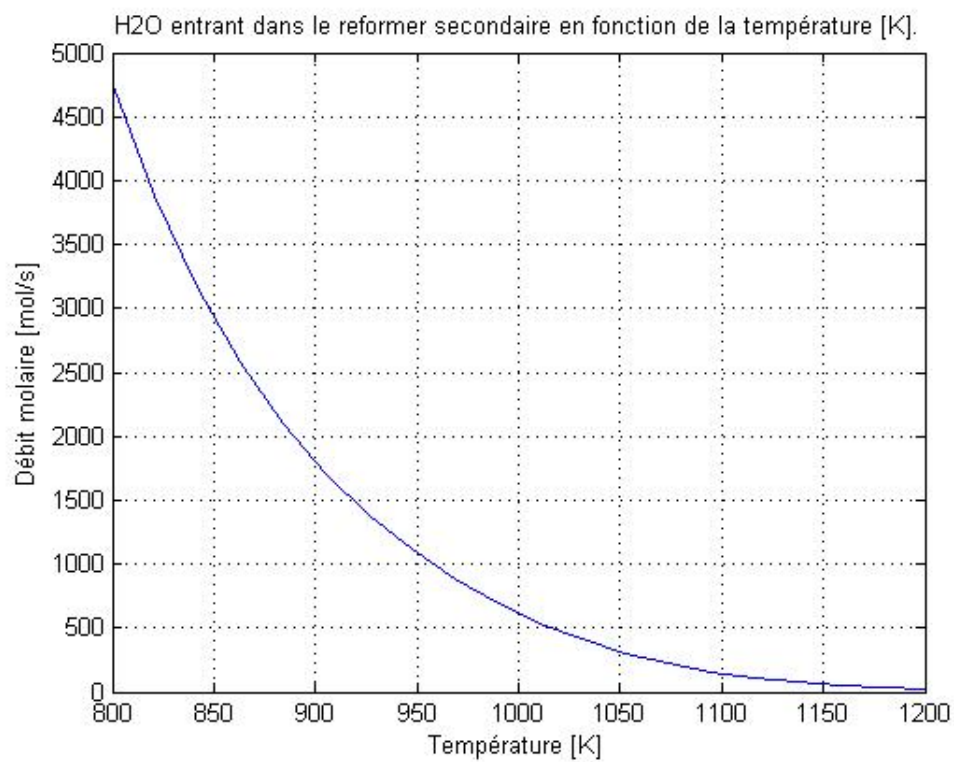
FIGURE 2 – Deuxième ébauche de notre flow-sheet.

### .3 Graphes des débits intermédiaires en fonction de la température









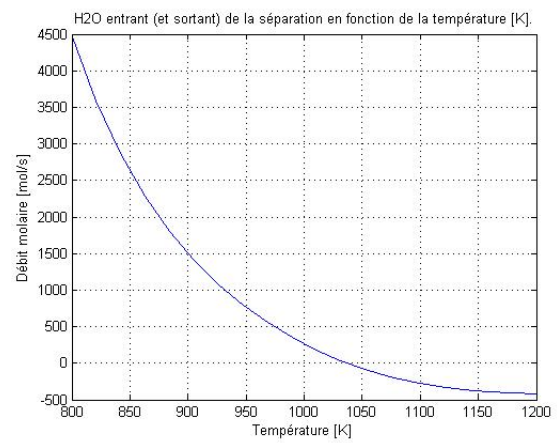
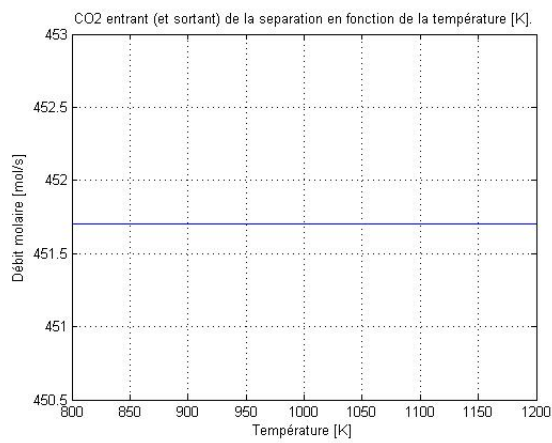
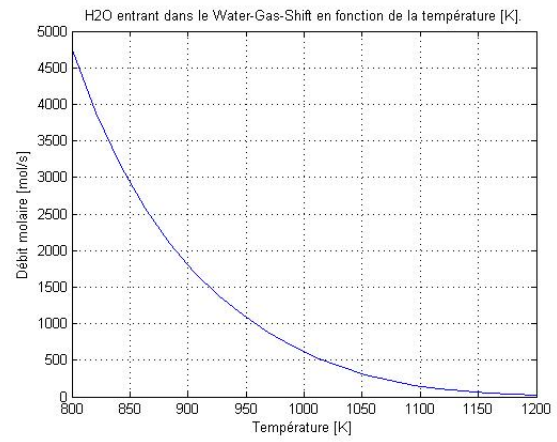
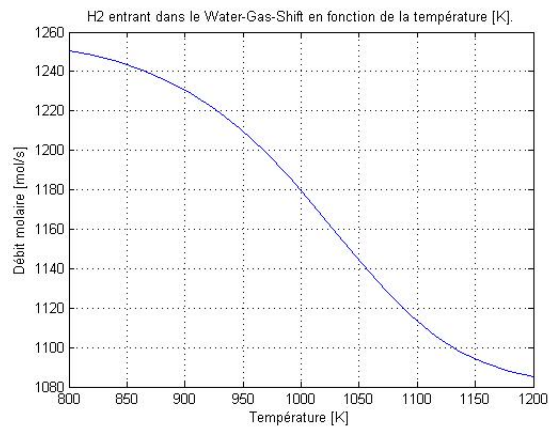


FIGURE 3 – Sur la figure de droite, on peut remarquer que le débit d'eau devient négatif pour une température d'approximativement 1035 K.