

# Conception plus détaillée de la dernière étape du procédé : la synthèse d'ammoniac proprement dite

## 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)

15 décembre 2014

## Table des matières

<b>1 Etude thermodynamique</b>	<b>1</b>
<b>2 Utilisation du logiciel ASPEN+</b>	<b>2</b>

## 1 Etude thermodynamique

Nous avons d'abord fait l'hypothèse que la synthèse était complète. Nous pouvons maintenant l'analyser plus en détails en la considérant à l'équilibre thermodynamique. Nous ferons ici l'hypothèse du gaz parfait, une étude plus rigoureuse à l'aide du logiciel ASPEN+ sera faite par la suite. Notons à l'avance que nous travaillerons à pression constante étant donné que nous sommes dans un système ouvert. On se rend vite compte qu'une conversion complète n'est pas réalisable. Nous avons alors incorporé une boucle de recyclage des réactifs résiduels afin de les renvoyer à l'entrée du réacteur. Cette boucle comprend une purge afin d'éviter l'accumulation d'argon présent dans l'air.

Le tableau 1 fait le bilan à l'équilibre thermodynamique.

Avancement	$\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{3}{2} \text{H}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)}$
$n_i$	$n_1 \quad n_2 \quad 0$
$n_{eq}(x)$	$n_1 - \frac{x}{2} \quad n_2 - \frac{3x}{2} \quad x$
$a(x)$	$\frac{2n_1 - x}{2n_{g,tot}} \frac{p_{tot}}{p_0} \quad \frac{2n_2 - 3x}{2n_{g,tot}} \frac{p_{tot}}{p_0} \quad \frac{x}{n_{g,tot}} \frac{p_{tot}}{p_0}$

TABLE 1 – Tableau d'avancement de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

Dans celui-ci,  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont respectivement les débits molaires d'azote, d'hydrogène et d'argon. De plus, la somme des débits molaires de gaz à l'équilibre est :  $n_{g,tot} = n_1 + n_2 + n_3 - x$ .

On retire de cela et du tableau 1, une expression de la constante d'équilibre :

$$K(T) = \frac{4x \cdot p_0 \cdot n_{g,tot}}{(2n_1 - x)^{1/2} (2n_2 - 3x)^{3/2} \cdot p_{tot}}$$

Pour analyser quantitativement la réaction, utilisons le graphe de la figure 1  
 En développant le problème dans le cas d'un recyclage avec purge, on a :

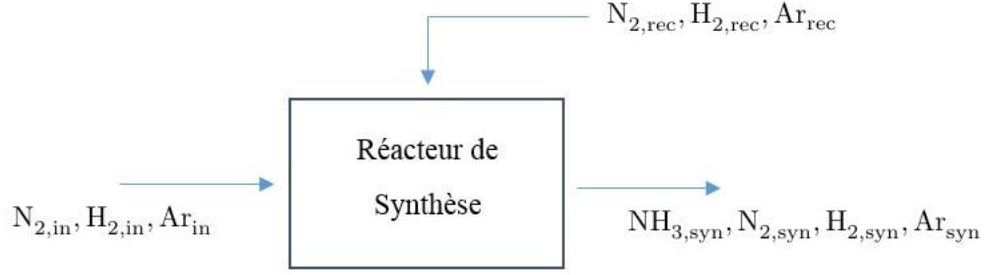


FIGURE 1 – Modélisation du recyclage des réactifs dans le réacteur de synthèse

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = N_{2,\text{in}} + N_{2,\text{rec}} \\ n_2 = H_{2,\text{in}} + H_{2,\text{rec}} \\ n_3 = \text{Ar}_{\text{in}} + \text{Ar}_{\text{rec}} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_{2,\text{syn}} = n_1 - \frac{x}{2} \\ H_{2,\text{syn}} = n_2 - \frac{3x}{2} \\ \text{NH}_{3,\text{syn}} = x \\ \text{Ar}_{\text{syn}} = \text{Ar}_{\text{in}} + \text{Ar}_{\text{rec}} \end{array} \right. \quad (1)$$

Les équations de gauche sont dues au recyclage et celles de droite à la conservation de la matière. Ensuite, nous avons les trois relations de la purge où nous posons un coefficient  $k$  de proportion entre ce qui est recyclé et ce qui sort du réacteur de synthèse. On fait l'hypothèse que la purge enlève une proportion égale de moles pour chaque composé.

$$\left\{ \begin{array}{l} k \cdot N_{2,\text{syn}} = N_{2,\text{rec}} \\ k \cdot H_{2,\text{syn}} = H_{2,\text{rec}} \\ k \cdot \text{Ar}_{\text{syn}} = \text{Ar}_{\text{rec}} \end{array} \right. \quad k \in [0(\text{ouvert}), 1(\text{fermé})[$$

Enfin, il nous reste à imposer que en régime l'argon rentrant doit être égal à l'argon purgé. C'est indispensable pour éviter une accumulation du composé dans le réacteur, et une baisse du rendement. Il faut donc :  $(1 - k)\text{Ar}_{\text{syn}} = \text{Ar}_{\text{in}}$ .

A partir de ces différentes équations, nous pouvons exprimer l'ammoniac sortant en fonction des composants à l'entrée, du coefficient, de la pression totale et de la température. Les détails du calcul sont laissés à l'attention du lecteur. Nous arrivons finalement à l'équation (2), qui peut être résolue numériquement à l'aide de l'outil MATLAB.

$$K(T) = \frac{4x \cdot p_0 \cdot (N_{2,\text{in}} + H_{2,\text{in}} + \text{Ar}_{\text{in}} - \text{NH}_{3,\text{syn}}(k + 1))(1 - k)}{(2N_{2,\text{in}} - \text{NH}_{3,\text{syn}})^{1/2} (2H_{2,\text{in}} - 3\text{NH}_{3,\text{syn}})^{3/2} \cdot p_{\text{tot}}} \quad (2)$$

Pour pouvoir compléter notre outil de gestion, nous exprimons les entrées en fonction du débit d'ammoniac voulue, de  $k$ , de la pression et de la température. Pour cela nous nous plaçons dans le cas idéal stoechiométrique, où aucuns des composants n'est en excès. De plus, nous prenons en compte la concentration d'argon naturellement dans l'air.

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{2,\text{in}} = 78 \text{Ar}_{\text{in}} \\ N_{2,\text{in}} = \frac{1}{3} H_{2,\text{in}} \end{array} \right.$$

## 2 Utilisation du logiciel ASPEN+

Nous avons ensuite utilisée le logiciel ASPEN+ afin de simuler la synthèse de l'ammoniac. Pour cela nous avons construit le flow-sheet présenté à la figure 2.

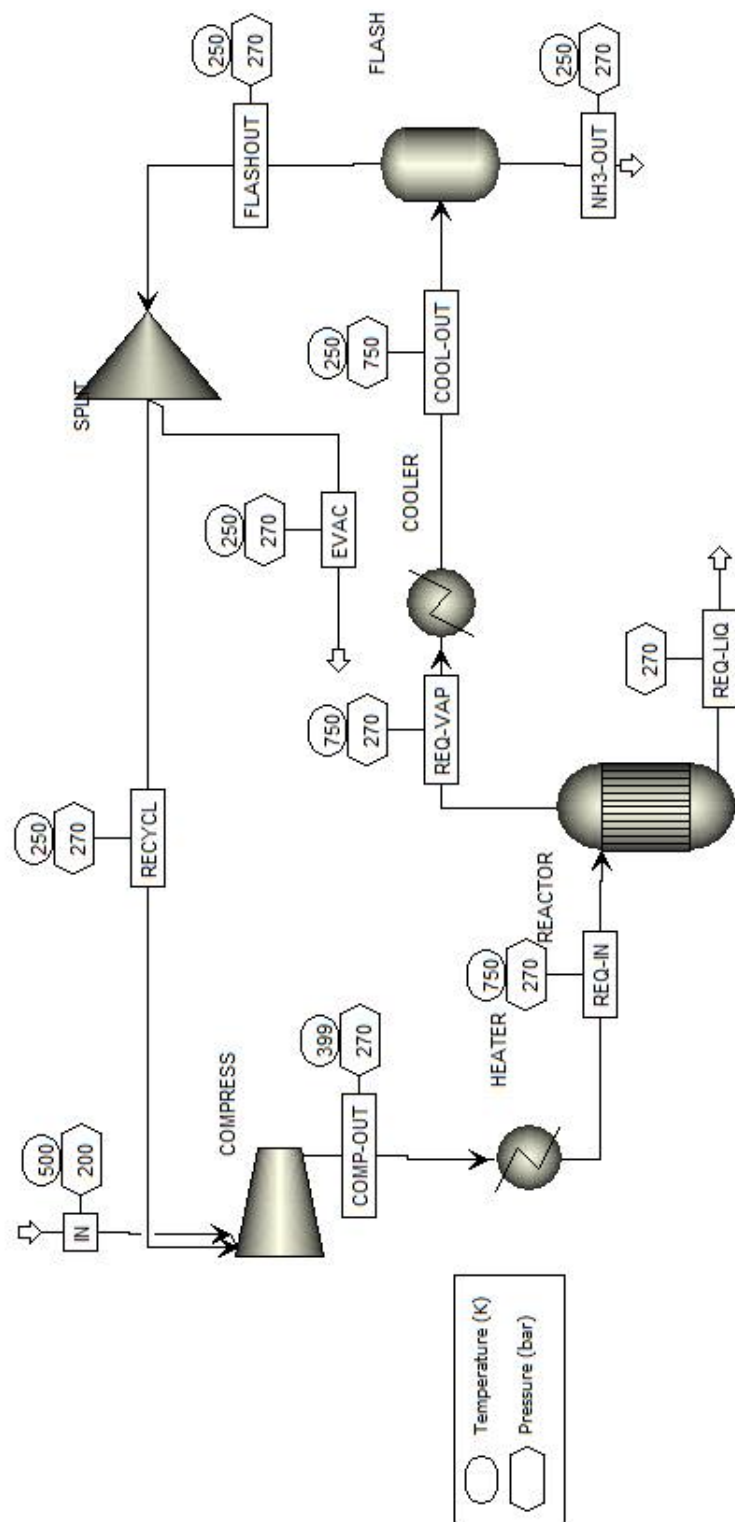


FIGURE 2 – Flow-sheet du procédé de synthèse de l’ammoniac réalisé avec ASPEN+.

Pour la simulation, nous avons utilisé la méthode thermodynamique SRK qui est particulièrement appropriée pour les réactions entre gaz avec une pression et une température élevée. Nous avons choisi d'utiliser une purge de 4%. La simulation nous fournit les résultats présentés à la figure 3.

Ces résultats sont assez proches de ceux fournis par l'outil de gestion. En effet, en prenant les valeurs d'entrées nécessaires à la production à 1000 K de 1500 t/d, soit 1019.40 mol/s, de  $\text{NH}_3$  avec notre outil de gestion, notre simulation ASPEN+ nous fournit un débit de 955.949 mol/s (ligne AMMON-01, colonne NH3-OUT), soit un rendement de 93.77%. Le débit de sortie de  $\text{NH}_3$  est inférieur à celui obtenu avec notre outil de gestion étant donné que ce dernier considère la réaction principale comme complète, tandis qu'ASPEN+ rajoute la purge, nécessaire pour éviter l'accumulation d'Ar mais ayant comme conséquence le défaussage d'une certaine quantité de  $\text{N}_2$  et de  $\text{H}_2$ , et calcule également automatiquement un rendement standard pour les réacteurs, séparateurs et tout composant de notre système (nous pouvons d'ailleurs remarquer que la colonne NH3-OUT, indiquant le débit de sortie supposé ne contenir que du  $\text{NH}_3$ , contient quand même du  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et Ar, tout simplement parce qu'Aspen représente la réalité des choses et un séparateur n'est jamais parfait).

	Units	COMP-OUT	COOL-OUT	EVAC	FLASHOUT	IN	NHB-OUT	RECYCL	REQ-IN	REQ-LIQ	REQ-VAP
From		COMPRESS	COOLER	SPLIT	FLASH		FLASH	SPLIT	HEATER	REACTOR	REACTOR
To		HEATER	FLASH		SPLIT	COMPRESS		COMPRESS	REACTOR		COOLER
Phase:		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Missing	Vapor
Component Mole Flow											
HYDRO-01	MOL/SEC	3558,1	2121,41	84,544	2113,6	1529,1	7,8118	2029	3558,1	0	2121,41
NITRO-01	MOL/SEC	1128,11	649,213	25,7653	644,132	509,7	5,08155	618,41	1128,11	0	649,213
ARGON	MOL/SEC	91,7244	91,7244	3,54975	88,7439	6,53	2,98052	85,1944	91,7244	0	91,7244
AMMON-01	MOL/SEC	44,2912	1002,09	1,84543	46,1358	0	955,949	44,2912	44,2912	0	1002,09
Temperature	K	399,337	250	250	250	500	250	250	750		750
Pressure	BAR	270	750	270	270	200	270	270	270	270	270
Vapor Fraction		1	1	1	1	1	0	1	1		1
Liquid Fraction		0	0	0	0	0	1	0	0		0

FIGURE 3 – Résultats du procédé de synthèse de l'ammoniac réalisé avec ASPEN+.