

# 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</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Etude thermodynamique</b>	<b>1</b>
2.1	Etude qualitative des paramètres thermodynamiques . . . . .	1
2.1.1	Pression . . . . .	1
2.1.2	Température . . . . .	2
2.2	Etude quantitative des paramètres thermodynamiques . . . . .	2
<b>3</b>	<b>Utilisation du logiciel ASPEN+</b>	<b>3</b>

## 1 Introduction

Contrairement à ce que nous avons fait précédemment nous allons nous intéresser plus en détails à la dernière étape : la synthèse d'ammoniac proprement dite. Dans un premier temps, nous étudierons les contraintes thermodynamiques de la réaction afin d'établir les conditions de cette réaction. Dans un deuxième temps, nous simulerons le procédé à l'aide du logiciel ASPEN+.

## 2 Etude thermodynamique

### 2.1 Etude qualitative des paramètres thermodynamiques

#### 2.1.1 Pression

Selon Le Chatelier : "Si une modification est imposée à un système chimique à l'état d'équilibre, il s'ensuit la réaction chimique qui s'oppose en partie à la modification imposée ; le système évolue vers un nouvel état d'équilibre". [?]

A température et volume constants, la pression d'un gaz dépend directement du nombre de moles de gaz contenu dans une enceinte. On en déduit donc qu'une augmentation de la pression favorise une diminution du nombre de moles.

Or notre procédé est régi par la réaction suivante :

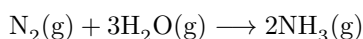


FIGURE 1 – Résultat du calcul de la constante d'équilibre

On observe que le nombre de moles de gaz produites est inférieur au nombre initial. Si nous voulons augmenter la quantité d'ammoniac produit, il faut une haute pression.

Par ailleurs, une augmentation de la pression rapproche les molécules, ce qui par conséquent augmente la possibilité que les molécules se heurtent aux catalyseurs, favorisant ainsi la réaction.

Cependant, les infrastructures à mettre en place pour supporter des pressions importantes reviennent chères ainsi que le procédé pour maintenir une haute pression.

En pratique, on procède à un compromis entre la quantité produite et le coût des opérations. La pression est de l'ordre de 200 bar [?].

### 2.1.2 Température

Notre réaction est exothermique, on observe que son  $\Delta H$  est négatif. Selon Le Chatelier, une diminution de température favorisera la réaction exothermique pour tenter de s'opposer à la diminution d'énergie [?]. Si nous voulons augmenter la quantité d'ammoniac produit, il faut une basse température. Nous pouvons observer sur le graphique ci-dessous 1, que la constante d'équilibre est élevée à basse température et faible à haute température.

Cependant, à basse température la réaction est ralentie.

En pratique, on préfère produire une grande quantité d'ammoniac en un temps très court. La température avoisine les 400 – 500 °C [?].

## 2.2 Etude quantitative des paramètres thermodynamiques

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

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 :

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

Cette constante d'équilibre peut également être calculée en procédant de la même manière que pour le réformage primaire.

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

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

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.

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

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 stœchiométrique, où aucuns des composants n'est en excès. De plus, nous prenons en compte la concentration d'argon naturellement dans l'air.

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

### 3 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.

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 présente 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

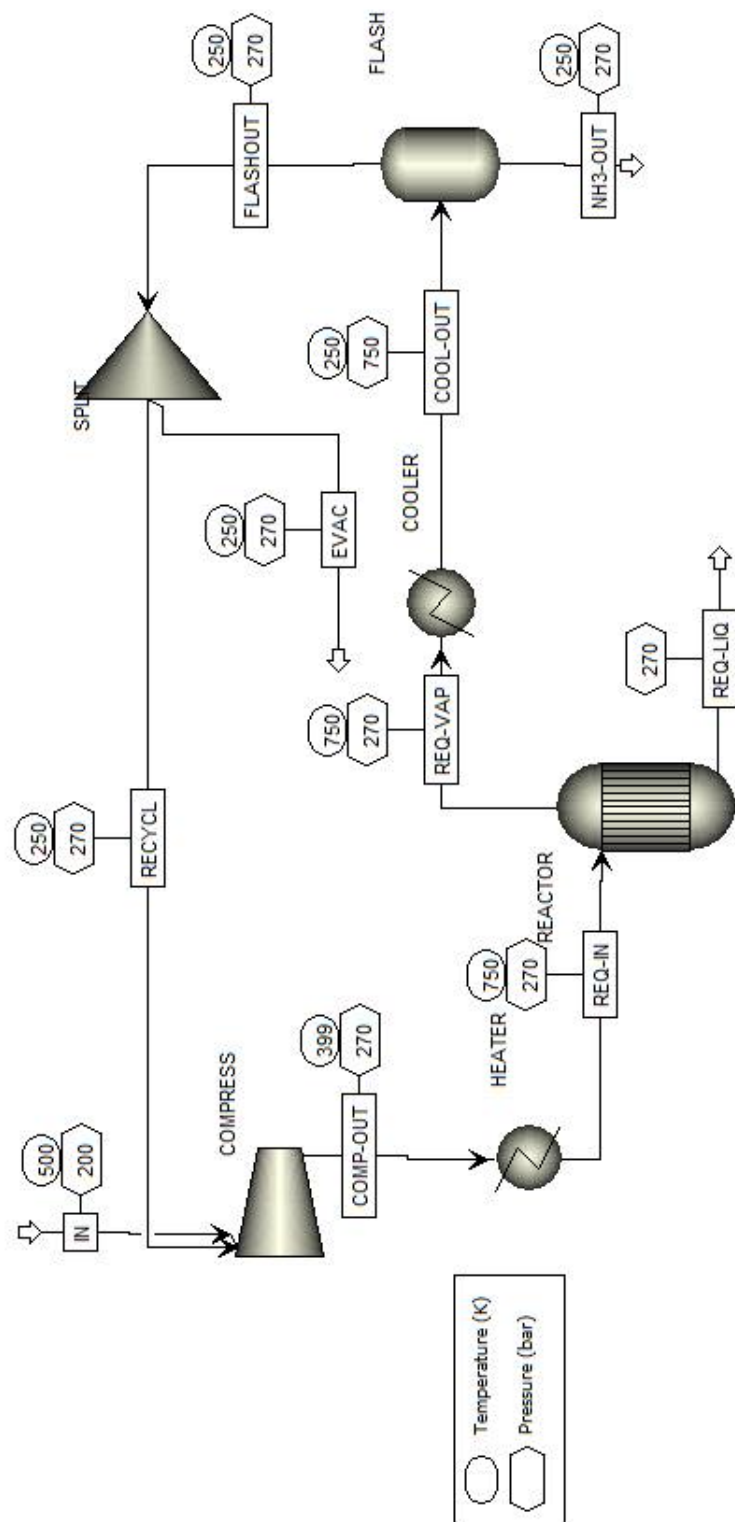


FIGURE 2 – Flow-sheet du procédé de synthèse de l’ammoniac réalisé avec ASPEN+.

	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+.

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).