

# Projet 3 - Tache 1

## 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)

17 novembre 2014

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Calcul du flux des réactifs</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif</b>	<b>2</b>
<b>4</b>	<b>Sources des réactifs</b>	<b>3</b>
4.1	Sources de diazote . . . . .	3
4.1.1	Procédé cryogénique . . . . .	3
4.1.2	Perméation gazeuse . . . . .	3
4.1.3	Méthode de Ramsay . . . . .	3
4.2	Sources de dihydrogène . . . . .	3
4.2.1	Vaporeformage de méthane . . . . .	3
4.2.2	Oxydation partielle d'hydrocarbure . . . . .	4
4.2.3	Electrolyse . . . . .	4
<b>5</b>	<b>Bilan de matiere</b>	<b>4</b>
<b>6</b>	<b>Equilibre du reformage primaire</b>	<b>5</b>
6.1	Calcul de la constante d'équilibre . . . . .	5
6.1.1	Première réaction . . . . .	6
6.1.2	Deuxième réaction . . . . .	6
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>11</b>
<b>10</b>	<b>Etude paramétrique</b>	<b>11</b>
<b>I</b>	<b>Annexes</b>	<b>13</b>

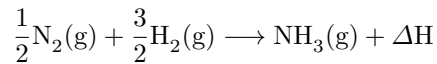
<b>A</b>	<b>Premier jet du flow-sheet simplifié</b>	<b>13</b>
<b>B</b>	<b>Deuxième version du flow-sheet</b>	<b>14</b>
<b>C</b>	<b>Code Matlab de l'outil de gestion</b>	<b>15</b>

## 1 Introduction

## 2 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  $\text{H}_2$

$$m_{\text{H}_2} = 176.4 \text{ t/d.}$$

## 3 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  $C_{H_2O(g)} = 4185.5 \text{ J/kgK}$  [1] et en égalant  $q$  à  $m_{H_2O} \cdot C_{H_2O(g)} \cdot \Delta T$  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] :

$$\begin{cases} C_{p_{NH_3(g)}}(T) &= 31.81 + (15.48 \cdot 10^{-3})T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{H_2(g)}}(T) &= 29.30 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{N_2(g)}}(T) &= 27.62 + (4.19 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

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 L/s. On remarque que l'erreur faite en utilisant l'approximation de la section précédente est de 3%.

## 4 Sources des réactifs

### 4.1 Sources de diazote

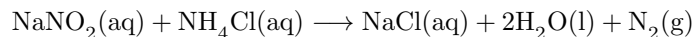
#### 4.1.1 Procédé cryogénique

Ce procédé se base sur la séparation des différents constituants de l'air en fonction de leur température d'ébullition (l'oxygène  $O_2$  se condense avant le diazote  $N_2$ ). 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  $N_2$  pur à 99,99%. Cette méthode est efficace pour une consommation au-delà de 200  $m^3/h$  [3].

#### 4.1.2 Perméation gazeuse

Ce procédé utilise les différentes vitesses d'effusion des molécules de gaz à travers une membrane. L' $O_2$ ,  $H_2O$  et le  $CO_2$  s'effusent plus rapidement que le  $N_2$ . Cette méthode nous permet d'obtenir du  $N_2$  sec pur à 95-99. Ce procédé s'utilise pour des débits forts variables (3 – 1000  $m^3/h$ ) [3].

#### 4.1.3 Méthode de Ramsay

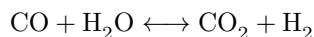
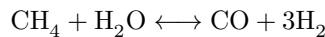


On chauffe le mélange de  $NaNO_2$  et  $NH_4Cl$  pour obtenir le  $N_2$  sous forme gazeuse. Un désavantage de cette méthode par rapport aux 2 premières est qu'il faut acheter les réactifs. De plus, il faut utiliser de l'énergie pour chauffer la réaction [6].

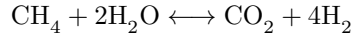
### 4.2 Sources de dihydrogène

#### 4.2.1 Vaporeformage de méthane

2 réactions sont utilisées pour ce procédé [4] :

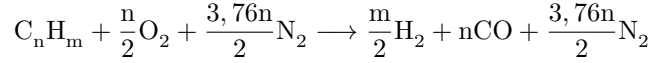


L'équation bilan obtenue est la suivante :



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].

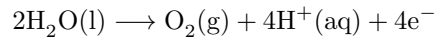
#### 4.2.2 Oxydation partielle d'hydrocarbure



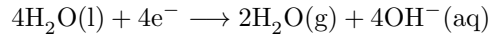
L'air est comburant pour cette réaction, qui a besoin d'être catalysée. Son caractère exothermique aide à la catalyse. L'inconvénient de cette méthode est son faible rendement [7].

#### 4.2.3 Electrolyse

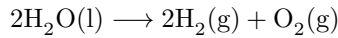
Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



L'équation bilan obtenue est la suivante :

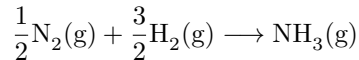


La réaction nécessite une grande quantité d'électricité. L'eau, quant à elle, est présente en quantité illimitée et est peu coûteuse. En pratique, cette méthode est très peu utilisée [7].

## 5 Bilan de matiere

Pour la compréhension de cette section, nous vous renvoyons vers le flow-sheet B. On pose le flux de  $\text{NH}_3(\text{g})$  à la sortie égal à  $m_{\text{NH}_3}$  g/d<sup>1</sup>.

Nous partons de la réaction :



$$m_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3} \text{ g/d}$$

Et donc,

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{17} \text{ mol/d}$$

Ce qui donne

$$n_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{34} \text{ mol/d}$$

et

---

1. Avec g/d = grammes par jour.

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

On sait que le  $N_2(g)$  provient uniquement de l'air entrant dans le réacteur du réformage primaire. Et comme on pose comme 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 :

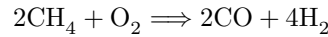
$$n_{air} = n_{N_2} \cdot \frac{100}{78} = \frac{25m_{NH_3}}{663} \text{ mol/d}$$

Et :

$$n_{O_2} = n_{air} \cdot \frac{21}{100} = \frac{7m_{NH_3}}{884} \text{ mol/d}$$

$$n_{Ar} = n_{air} \cdot \frac{1}{100} = \frac{1m_{NH_3}}{2652} \text{ mol/d}$$

On sait par la réaction du réformage secondaire suivante :



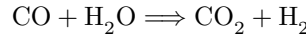
et par l'hypothèse que le  $CH_4(g)$  et le  $O_2(g)$  sont présents en quantité stoechiométrique :

$$n_{CH_4} = 2 \cdot n_{O_2} = \frac{7m_{NH_3}}{442} \text{ mol/d}$$

$$n_{CO} = n_{CH_4} = \frac{7m_{NH_3}}{442} \text{ mol/d}$$

$$n_{H_2} = 2 \cdot n_{CH_4} = \frac{7m_{NH_3}}{221} \text{ mol/d}$$

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



On sait que  $n_{CO} - WGS = n_{CO} - \text{réformage primaire} + n_{CO} \text{réformage secondaire}$

Et donc on a :

$$n_{CO_2} = n_{CO} = n_{H_2O}$$

S'il reste du  $H_2O$  à la fin de cette réaction,  $n_{H_2O}$  sera égal à  $n_{H_2O}$  du réformage primaire moins le  $n_{CO}$  du WGS.

On peut aussi déduire que  $n_{CO_2-tot} = n_{CO_2-\text{réformage primaire}} + n_{CO_2-WGS}$ .

On peut aussi conclure que :

$$n_{H_2-\text{réformage primaire}} = n_{H_2-\text{synthèse } NH_3} - n_{H_2-\text{réformage secondaire}} - n_{H_2-WGS}$$

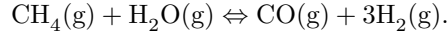
## 6 Equilibre du reformage primaire

### 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],

$$\begin{cases} C_{p_{\text{CO}}}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2}}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{CH}_4}}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

on peut écrire

$$\Delta C_p(T) = 3C_{p_{\text{H}_2}}(T) + C_{p_{\text{CO}}}(T) - C_{p_{\text{CH}_4}}(T) - C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T).$$

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  $\Delta G_1$

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

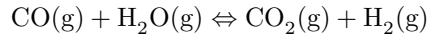
et donc enfin obtenir  $K_1$

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

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 et que vous pouvez retrouver dans l'annexe C.

## 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 table 1 et 2.

	CH <sub>4</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	⇌	CO(g)	+	3 H <sub>2</sub> (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 :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{(x-y)(3x+y)^3 p_{tot}^2}{(n_{02}-x)(n_{02}-x-y)n_{gaz,tot}^2 p_0^2} \\ K_2 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(n_{02}-x-y)} \end{cases}$$

Pour ces équations,  $p_{tot}$  est la pression à la sortie du réacteur, c'est-à-dire 28 bars et  $p_0$  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 :

$$\begin{cases} n_{01} - x = \frac{7}{442} \cdot m_{NH_3} \\ 3x + y = \frac{9}{221} \cdot m_{NH_3} - (x - y) \end{cases}$$

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

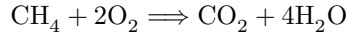
$$\Delta H_{reaction} = \Sigma \Delta H_{f, produits} - \Sigma \Delta H_{f, reactifs}$$

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.

**Équation de combustion** 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) :

$$\begin{cases} C_{p_{CH_4}}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{O_2}}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{CO_2}}(T) &= 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{H_2O}}(T) &= 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

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

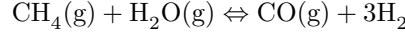
$$\begin{aligned} \Delta H(1300 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1300}^{298.15} C_{p_{reactifs}} dT + \int_{298.15}^{1300} C_{p_{produits}} dT \\ &= -805.99 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

On peut donc voir que cette réaction est largement exothermique, c'est elle qui fournira l'énergie nécessaire aux réactions du réformage primaire.



**Reformage primaire** Dans notre travail, la température 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

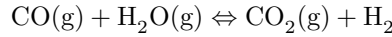


Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5] :

$$\begin{cases} C_{p_{\text{CO}}}(T) &= 27.62 + (5.02 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2}}(T) &= 29.3 - (0.84 \cdot 10^{-3})T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{CH}_4}}(T) &= 14.23 + (75.3 \cdot 10^{-3})T - (18 \cdot 10^{-6})T^2 \text{ J/molK} \\ C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T) &= 30.13 + (10.46 \cdot 10^{-3})T \text{ J/molK} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1(T) = \Delta H(298.15 \text{ K}) &= + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{CO}(\text{g})}} dT + 3 \int_{298.15}^T C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{CH}_4(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} dT \\ &= 188369.87 + 71.16T - 0.04163T^2 + (8.09 \cdot 10^{-6})T^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

La deuxième réaction est donnée par

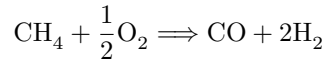


Connaissant l'enthalpie en conditions standards [1] et les capacités calorifiques dépendant de la température [5] :

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

$$\begin{aligned} \Delta H_2(T) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{CO}_2(\text{g})}} dT + \int_{298.15}^T C_{p_{\text{H}_2(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{CO}(\text{g})}} dT + \int_T^{298.15} C_{p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}} dT \\ &= -42533.33 + 3.77T + (2.93 \cdot 10^{-3})T^2 - (4.2 \cdot 10^{-7})T^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

### Reformage secondaire



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

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) :

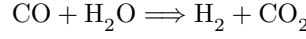
$$\begin{cases} C_{p_{\text{CH}_4}}(T) &= 14.23 + 75.3 \cdot 10^{-3}T + (-18 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{O}_2}}(T) &= 25.73 + 12.97 \cdot 10^{-3}T + (-3.77 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{CO}}}(T) &= 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{H}_2}}(T) &= 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

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

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

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

## Water-Gas-Shift



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

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

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

$$\begin{cases} C_{p_{\text{CO}_2}}(T) &= 32.22 + 22.18 \cdot 10^{-3}T + (-3.35 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{H}_2\text{O}}}(T) &= 30.13 + 10.46 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{CO}}}(T) &= 27.62 + 5.02 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{H}_2}}(T) &= 29.3 + (-0.84) \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

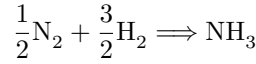
Calculons maintenant le  $\Delta H$  à 573.15 K :

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

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

**Séparation de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$**  Pour cette étape, nous ferons l'hypothèse que les étapes requises pour enlever le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  des composants présents dans le circuit ne nécessitent pas d'énergie, ou du moins énergétiquement indépendante des autres besoins en énergie du reste du système.

## Synthèse du $\text{NH}_3$



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

La réaction se passe à 750 K.

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

$$\begin{cases} C_{p_{\text{N}_2}}(T) &= 27.62 + 4.19 \cdot 10^{-3}T + (0 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{H}_2}}(T) &= 29.3 - 0.84 \cdot 10^{-3}T + (2.09 \cdot 10^{-6})T^2 \\ C_{p_{\text{NH}_3}}(T) &= 31.81 + 15.48 \cdot 10^{-3}T + (5.86 \cdot 10^{-6})T^2 \end{cases}$$

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

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

Il s'agit donc d'une réaction exothermique.

**Conclusion** Étant donné le fait que nous ayons besoin de X kJ pour le reformage primaire, et que l'énergie que la combustion donne au début du système se fait à un rendement de 75 pourcent, nous pouvons facilement déterminer le débit de  $\text{CH}_4$  à injecter dans le four au départ. Cependant, la quantité d'énergie nécessaire lors du reformage primaire varie en fonction de la température. Par conséquent, la combustion sera aussi fonction de la température, et ce en prenant en compte le rendement de 75 pourcent <sup>2</sup>.

2. "prendre en compte le rendement de 75 pourcent" signifie faire fonctionner le four à 133.3 pourcent afin d'avoir la quantité d'énergie nécessaire malgré le rendement inférieur à 100 pourcent.

## 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  $r = 5$  cm, doivent permettre le passage des réactifs à l'entrée du reformage primaire avec une vitesse superficielle  $c = 2$  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 reformage 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  $\dot{m}_{\text{entrée}} = \dot{m}_{\text{sortie}}$ , 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  $T = 1080$  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 composants à chaque étape du procédé. Les résultats sont présentés en mol/s. Nous avons également intégré le calcul du nombre de tubes nécessaires au passage du mélange  $\text{CH}_4(\text{g})$  et  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

Le code Matlab de l'outil de gestion peut être trouvé à l'annexe C. Remarquez que l'outil de gestion utilise deux autres fonctions `ComputeK1` et `ComputeK2` qui permettent respectivement de calculer la constante d'équilibre de la première et de la deuxième réaction du reformage primaire pour une température  $T$ .

## 10 Etude paramétrique

### 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\\_1\\_hydrogene](http://www.afhypac.org/fr/3_production_de_1_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

### A Premier jet du flow-sheet simplifié

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

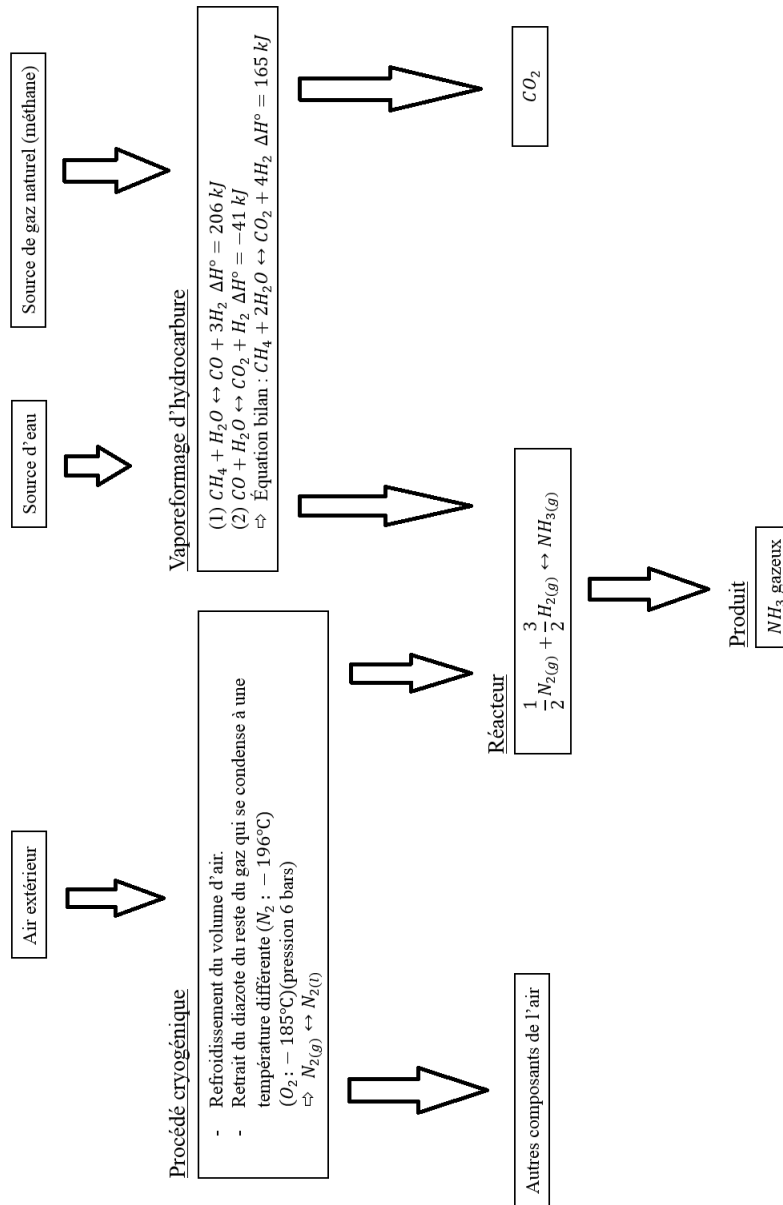


FIGURE 1 – Première ébauche de notre flow-sheet.

## B Deuxième version du flow-sheet

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

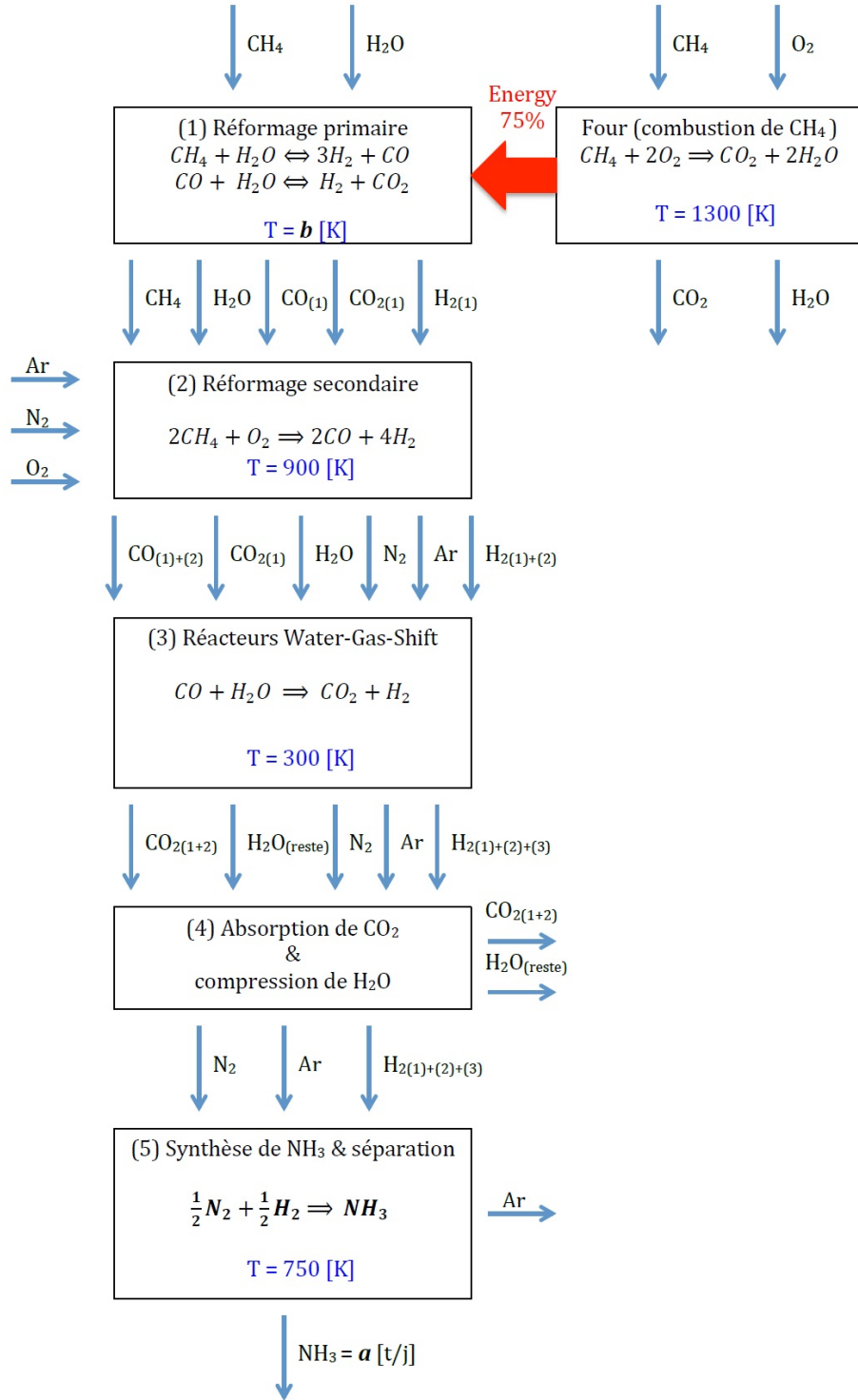


FIGURE 2 – Deuxième ébauche de notre flow-sheet.

## C Code Matlab de l'outil de gestion

```

1 function [Output] = OutilDeGestionV2(a, T)
2 % OutilDeGestionV2 - Calcul les dbits de matieres chaque ape du
3 % processus de fabrication de l'ammoniac.
4 %
5 % Cette fonction MATLAB retourne, sous forme de tableau, tous les dbits de
6 % matiere (en moles/s), chaque ape, ncessaire la fabrication de a tonnes/jour
7 % d'ammoniac une temprature de T kelvin. Elle retourne alement le
8 % nombre de tubes ncessaires aux passage du mlang H2O et CH4 l'entre
9 % du reformage prilmaire. Cette fonction utilise deux fonctions auxiliaire,
10 % ComputeK1 et ComputeK2.
11 %
12 % OutilDeGestionV2(a, T)
13 %
14 % Dernire version : 16-11-2014
15 % Auteur : le groupe 1243
16
17 % On limite la precision a 4 decimales.
18 format short;
19
20 % Donnees thermodynamiques
21 K1 = ComputeK1(T);
22 K2 = ComputeK2(T);
23 ptot = 28e5;
24 p0 = 1e5;
25
26 % Equation d'equilibre du reformage primaire
27 syms x y n01 n02 real positive;
28 eqn1 = K1 == ((x-y)*((3*x + y)^3)*ptot^2)/((n01-x)*(n02-x-y)*(n01+n02+(2*x))^2*p0^2);
29 eqn2 = K2 == (y*(3*x + y))/((x-y)*(n02-x-y));
30 eqn3 = n01 - x == (0.42*a*10^6)/(26.52*86400);
31 eqn4 = 4*x + 3*(0.42*a*10^6)/(26.52*86400) == (3*a*10^6)/(34*86400);
32 eqns = [eqn1 eqn2 eqn3 eqn4];
33 [x, y, n01, n02] = solve(eqns, x, y, n01, n02);
34
35 % Reformeur primaire
36 CH4_in1 = double(n01);
37 H2O_in1 = double(n02);
38
39 % Nombre de tubes
40 R = 8.3144621;
41 Tubes = ceil(((CH4_in1 + H2O_in1)*R*T)/(2*31e5*7.854e-3));
42
43 % Four
44 CH4_in2 = 0;
45 O2_in1 = 0;
46
47 % Reformeur secondaire
48 CH4_in3 = (0.42*a*10^6)/(26.52*86400);
49 H2O_in2 = double(n02-x-y);
50 CO_in1 = double(x-y);
51 CO2_in1 = double(y);
52 H2_in1 = double(3*x + y);
53 O2_in2 = (0.21*a*10^6)/(26.52*86400);
54 N2_in1 = 0.5*(a*10^6)/(17*86400);
55 Ar_in1 = (0.01*a*10^6)/(26.52*86400);
56
57 % Water-Gas-Shift
58 CO_in2 = (0.42*a*10^6)/(26.52*86400) + CO_in1;
59 CO2_in2 = double(y);
60 N2_in2 = 0.5*(a*10^6)/(17*86400);
61 H2_in2 = H2_in1 + 0.84*(a*10^6)/(26.52*86400);
62 Ar_in2 = (0.01*a*10^6)/(26.52*86400);
63 H2O_in3 = H2O_in2;
64

```

```

65 % Separation
66 CO2_in_out = double(n01);
67 N2_in3 = 0.5 * (a*10^6)/(17*86400);
68 H2_in3 = 1.5 * (a*10^6)/(17*86400);
69 Ar_in3 = (0.01*a*10^6)/(26.52*86400);
70 H2O_in_out = H2O_in2 - CO_in2;
71
72 % Synthese d'ammoniac
73 N2_in4 = 0.5 * (a*10^6)/(17*86400);
74 H2_in4 = 1.5 * (a*10^6)/(17*86400);
75 Ar_in4 = (0.01*a*10^6)/(26.52*86400);
76 NH3_out = (a*10^6)/(17*86400);
77
78 % Un peu de mise en forme...
79 Elements = {'-- TUBES'; '-- REFORMER PRIMAIRE'; 'CH4 (in)1'; 'H2O (in)1'; '-- FOUR'; 'CH4 (in)2'; 'O2 (in)1';
80             '-- REFORMER SECONDAIRE'; 'CH4 (in)3'; 'H2O (in)2'; 'CO (in)1'; 'CO2 (in)1'; 'H2 (in)1';
81             'O2 (in)2'; 'N2 (in)1'; 'Ar (in)1'; '-- WATER-GAS-SHIFT'; 'CO (in)2'; 'CO2 (in)2'; 'N2 (in)2';
82             'H2 (in)2'; 'Ar (in)2'; 'H2O (in)3'; '-- SEPARATION'; 'CO2 (in) = CO2 (out)'; 'N2 (in)3';
83             'H2 (in)3'; 'Ar (in)3'; 'H2O (in) = H2O (out)'; '-- AMMONIA SYNTHESIS'; 'N2 (in)4';
84             'H2 (in)4'; 'Ar (in) = Ar (out)'; 'NH3 (out)'};
85 MolesBySecond = {Tubes; '-----'; CH4_in1; H2O_in1; '-----'; CH4_in2; O2_in1;
86                   '-----'; CH4_in3; H2O_in2; CO_in1; CO2_in1; H2_in1;
87                   O2_in2; N2_in1; Ar_in1; '-----'; CO_in2; CO2_in2; N2_in2;
88                   H2_in2; Ar_in2; H2O_in3; '-----'; CO2_in_out; N2_in3;
89                   H2_in3; Ar_in3; H2O_in_out; '-----'; N2_in4;
90                   H2_in4; Ar_in4; NH3_out};
91
92 Output = table(MolesBySecond, 'RowNames', Elements);
93 end

```

```

1 function [K1] = ComputeK1(T)
2 % ComputeK1 - Calcul la constante d' uilibre de la premiere reaction du
3 % reformage primaire.
4 %
5 % Cette fonction MATLAB calcule la constante d'equilibre K1
6 % de la premiere reaction du reformage primaire en fonction de la
7 % temperature T exprime en Kelvin :
8 % CH4(g) + H2O(g) <=> CO(g) + 3H2(g)
9 % Les donnees thermodynamiques utilises proviennent du Atkins et de
10 % <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/capcalo.htm> .
11 %
12 % ComputeK1(T)
13 %
14 % Dernire version : 16-11-2014
15 % Auteur : le groupe 1243
16
17 R = 8.3144621;
18 syms t;
19 % Capacite calorifique a pression constante en fonction de la temperature,
20 % en joules/mole*Kelvin
21 CpCO = @(t) 27.62 + (5.02e-3)*t;
22 CpH2 = @(t) 29.30 + (0.84e-3)*t + (2.09e-6)*t.^2;
23 CpCH4 = @(t) 14.23 + (75.3e-3)*t - (18e-6)*t.^2;
24 CpH2O = @(t) 30.13 + (10.46e-3)*t;
25 DeltaCp = @(t) (3*CpH2(t) + CpCO(t)) - (CpCH4(t) + CpH2O(t));
26
27 % Enthalpies de formation et de reaction standard (298.15K), en joules par moles.
28 HfstdCO = -110.53e3;
29 HfstdH2 = 0;
30 HfstdCH4 = -74.81e3;
31 HfstdH2O = -241.82e3;
32 Hrstd = (3*HfstdH2 + HfstdCO) - (HfstdCH4 + HfstdH2O);
33
34 DeltaH1 = Hrstd + integral(DeltaCp, 298.15, T);
35
36 % Entropie de formation et de reaction standard (298.15K), en

```



```

37 % joules/mole*Kelvin (298.15K)
38 SstdCO = 197.67;
39 SstdH2 = 130.68;
40 SstdCH4 = 186.26;
41 SstdH2O = 188.83;
42 Srstd = (3*SstdH2 + SstdCO) - (SstdCH4 + SstdH2O);
43
44 DeltaCpByt = @(t) (3*CpH2(t) + CpCO(t))./t - (CpCH4(t) + CpH2O(t))./t;
45 DeltaS1 = Srstd + integral(DeltaCpByt, 298.15, T);
46 DeltaG1 = DeltaH1 - T*DeltaS1;
47 K1 = exp(-DeltaG1/(R*T));
48 end

```

```

1 function [K2] = ComputeK2(T)
2 % ComputeK2 - Calcul la constante d' uilibre de la deuxime reaction du
3 % reformage primaire.
4 %
5 % Cette fonction MATLAB calcule la constante d'equilibre K2
6 % de la premiere reaction du reformage primaire en fonction de la
7 % temprature T exprime en Kelvin :
8 % CO(g) + H2O(g) <-> CO2(g) + H2(g)
9 % Les donnees thermodynamiques utilises proviennent du Atkins et de
10 % <http://www.edu.upmc.fr/chimie/lc101-202-301/communs/public/capcalo.htm> .
11 %
12 % ComputeK2(T)
13 %
14 % Dernire version : 16-11-2014
15 % Auteur : le groupe 1243
16
17 R = 8.3144621;
18 syms t;
19 % Capacite calorifique a pression constante en fonction de la temprature,
20 % en joules/mole*Kelvin
21 CpCO = @(t) 27.62 + (5.02e-3)*t;
22 CpH2 = @(t) 29.30 + (0.84e-3)*t + (2.09e-6)*t.^2;
23 CpCO2 = @(t) 32.22 + (22.18e-3)*t - (3.35e-6)*t.^2;
24 CpH2O = @(t) 30.13 + (10.46e-3)*t;
25 DeltaCp = @(t) (CpH2(t) + CpCO2(t)) - (CpCO(t) + CpH2O(t));
26
27 % Enthalpies de formation et de reaction standard (298.15K), en joules par moles.
28 HfstdCO = -110.53e3;
29 HfstdH2 = 0;
30 HfstdCO2 = -393.51e3;
31 HfstdH2O = -241.82e3;
32 Hrstd = (HfstdH2 + HfstdCO2) - (HfstdCO + HfstdH2O);
33
34 DeltaH2 = Hrstd + integral(DeltaCp, 298.15, T);
35
36 % Entropie de formation et de reaction standard (298.15K), en
37 % joules/mole*Kelvin (298.15K)
38 SstdCO = 197.67;
39 SstdH2 = 130.68;
40 SstdCO2 = 213.74;
41 SstdH2O = 188.83;
42 Srstd = (SstdH2 + SstdCO2) - (SstdCO + SstdH2O);
43
44 DeltaCpByt = @(t) (CpH2(t) + CpCO2(t))./t - (CpCO(t) + CpH2O(t))./t;
45 DeltaS2 = Srstd + integral(DeltaCpByt, 298.15, T);
46 DeltaG2 = DeltaH2 - T*DeltaS2;
47 K2 = exp(-DeltaG2/(R*T));
48 end

```