

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

1 Etude thermodynamique	1
2 Utilisation du logiciel ASPEN+	2

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 ?? 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.

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

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

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

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 1.

Pour la simulation, nous avons utilisé la méthode thermodynamique SRK qui est particulièrement approprié 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 2.

Ces résultats sont assez proches de ceux fournis par l'outil de gestion.

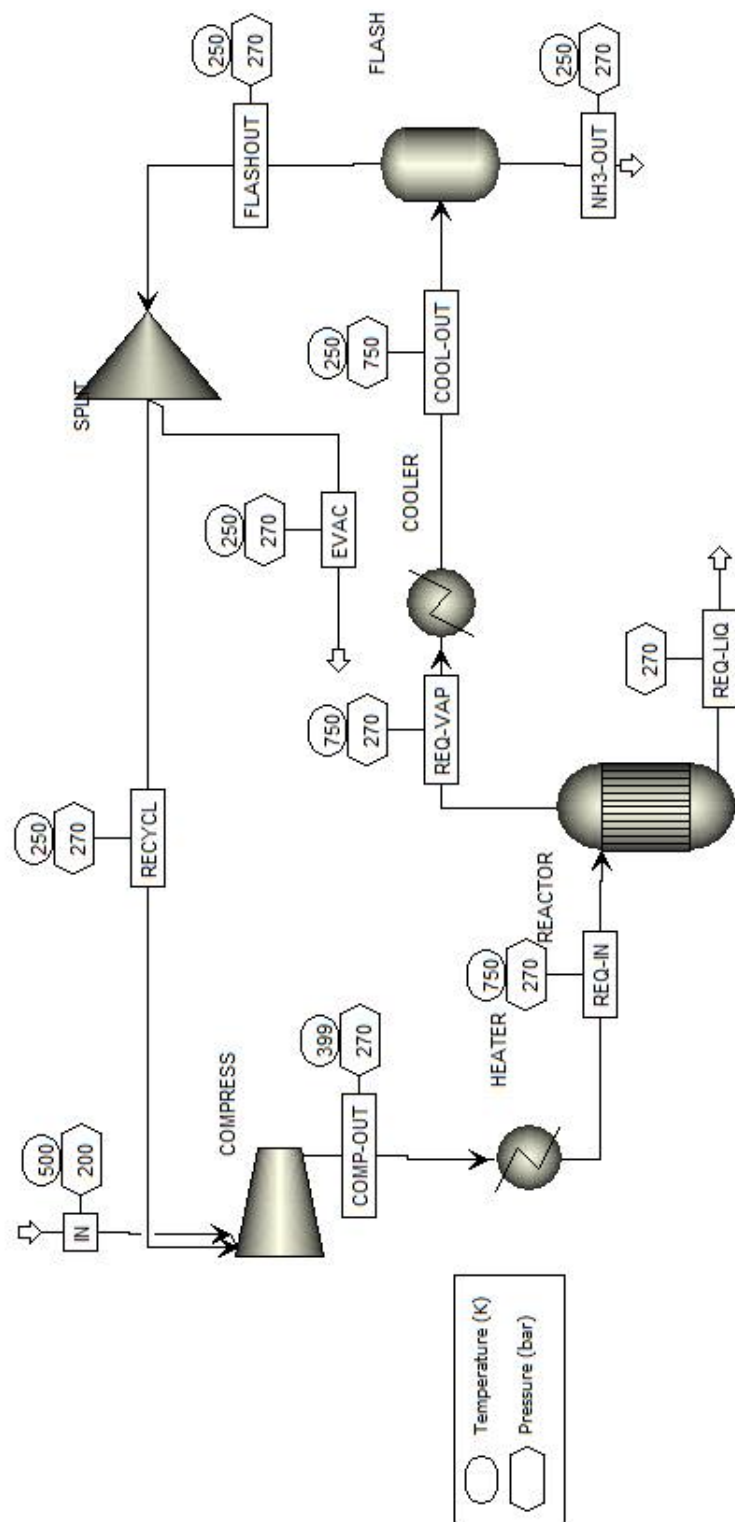


FIGURE 1 – Flow-sheet du procédé de synthèse de l’ammoniac réalisé avec ASPEN+.

		Units	COMP-OUT	COOL-OUT	EVAC	FLASHOUT	IN	NH3-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 2 – Résultats du procédé de synthèse de l'ammoniac réalisé avec ASPEN+.