

Projet 3 - Rapport de tâche 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)

13 octobre 2014

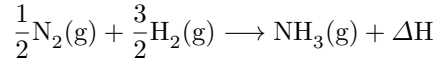
Table des matières

1	Calcul du flux des réactifs	1
2	Calcul du débit d'eau nécessaire pour refroidir le réactif	1
3	Sources des réactifs	2
3.1	Sources de diazote	2
3.1.1	Procédé cryogénique	2
3.1.2	Perméation gazeuse	2
3.1.3	Méthode de Ramsay	2
3.2	Sources de dihydrogène	3
3.2.1	Vaporeformage de méthane	3
3.2.2	Oxydation partielle d'hydrocarbure	3
3.2.3	Electrolyse	3
4	Flow-sheet	3
5	Bilan de matiere	5
6	Equilibre du reformage primaire	6
7	Bilan d'energie	6
8	Outil de gestion	8
9	Calcul du nombre de tuyaux	8

1 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 NH_3 par jour, on calcule assez facilement le flux de 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 H_2

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

2 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 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°C (c'est à dire 773.15 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 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 L/s . On remarque que l'approximation faite ci-dessus n'est pas si mauvaise que ça. Nous vous épargons ici les détails de calculs (que nous avons réalisé avec MATLAB).

3 Sources des réactifs

3.1 Sources de diazote

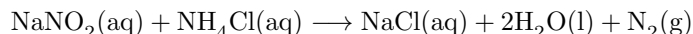
3.1.1 Procédé cryogénique

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 m³/h [3].

3.1.2 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 m³/h) [3].

3.1.3 Méthode de Ramsay

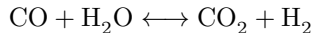
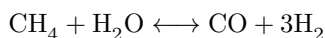


On chauffe le mélange de $NaNO_2$ et NH_4Cl pour obtenir le N_2 sous forme gazeuse. Un désavantage de cette méthode par rapport aux 2 premières est qu'il faut acheter les réactifs. De plus, il faut utiliser de l'énergie pour chauffer la réaction [6].

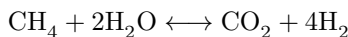
3.2 Sources de dihydrogène

3.2.1 Vaporeformage de méthane

2 réactions sont utilisées pour ce procédé [4] :

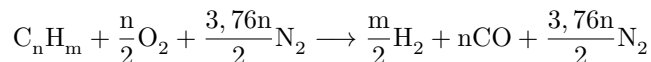


L'équation bilan obtenue est la suivante :



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 CO_2 , gaz à effet de serre [7].

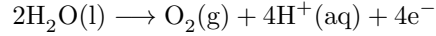
3.2.2 Oxydation partielle d'hydrocarbure



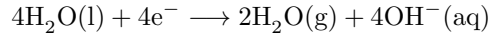
L'air est comburant pour cette réaction, qui a besoin d'être catalysée. Son caractère exothermique aide à la catalyse. L'inconvénient de cette méthode est son faible rendement [7].

3.2.3 Electrolyse

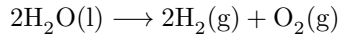
Réaction à l'anode :



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].

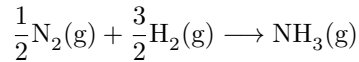
4 Flow-sheet

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

5 Bilan de matiere

On pose le flux de $\text{NH}_3(\text{g})$ à la sortie égal à a t/d.

Nous partons de la réaction :



$$m_{\text{NH}_3} = a \text{ t/d}$$

Et donc,

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{a}{17} \text{ mol}$$

Ce qui donne

$$n_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{2} = \frac{a}{34}$$

et

$$n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2} \cdot n_{\text{NH}_3}$$

On sait que le $\text{N}_2(\text{g})$ provient uniquement de l'air entrant dans le réacteur du réformage primaire. Et comme on peut considérer que l'air est composé de 78% de $\text{N}_2(\text{g})$, 21% de $\text{O}_2(\text{g})$ et 1% d' $\text{Ar}(\text{g})$, on peut déduire que

$$n_{\text{air}}$$

entrant dans le réacteur du réformage primaire vaut :

$$n_{\text{air}} = n_{\text{N}_2} \cdot \frac{100}{78} = \frac{25a}{663}$$

Et :

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{air}} \cdot \frac{21}{100} = \frac{28a}{221}$$

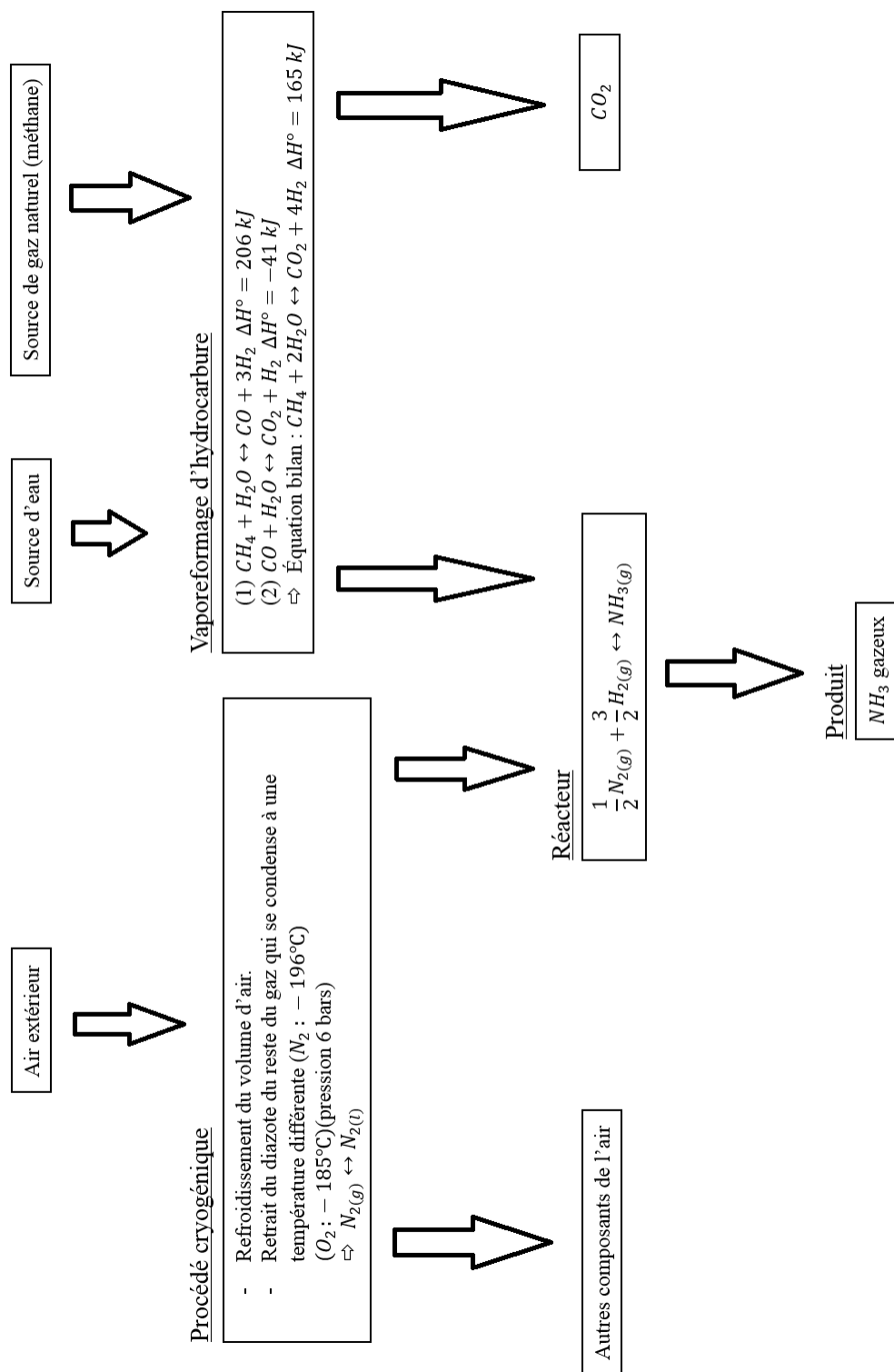
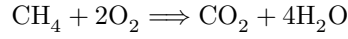


FIGURE 1 – Première ébauche de notre flow-sheet.

$$n_{Ar} = n_{air} \cdot \frac{1}{100} = \frac{10a}{663}$$

On sait par la réaction du réformage primaire suivante et par l'hypothèse que le $\text{CH}_4(\text{g})$ et le $\text{O}_2(\text{g})$ sont présents en quantité stoechiométrique :



que :

$$n_{\text{CH}_4} = 2n_{\text{O}_2} = \frac{7a}{442}$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{CH}_4} = \frac{7a}{442}$$

$$n_{\text{H}_2} = 2 \cdot n_{\text{CH}_4} = \frac{7a}{221}$$

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

On sait que $n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}}$ produit au réformage primaire + n_{CO} produit au réformage secondaire.

Et donc on a :

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}}$$

S'il reste du H_2O à la fin de cette réaction, $n_{\text{H}_2\text{O}}$ sera égal à $n_{\text{H}_2\text{O}}$ du réformage primaire moins le n_{CO} du WGS.

On peut aussi déduire que $n_{\text{CO}_2-\text{tot}} = n_{\text{CO}_2-\text{réformage primaire}} + n_{\text{CO}_2-\text{WGS}}$.

On peut aussi conclure que :

$$n_{\text{H}_2-\text{réformage primaire}} = n_{\text{H}_2-\text{synthèse}}$$

$\text{NH}_3 - n_{\text{H}_2-\text{réformage secondaire}} - n_{\text{H}_2-\text{WGS}}$

Après la résolution de l'équilibre du réformage primaire, on obtient les valeurs suivantes :

$$n_{\text{H}_2\text{O}-\text{réformage primaire}} =$$

$$n_{\text{CO}-\text{réformage primaire}} =$$

$$n_{\text{CO}_2-\text{réformage primaire}} =$$

$$n_{\text{H}_2-\text{réformage primaire}} =$$

$$n_{\text{CO}-\text{WGS}} =$$

$$n_{\text{CO}_2-\text{WGS}} =$$

$$n_{\text{H}_2-\text{WGS}} =$$

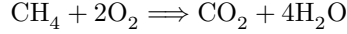
$$n_{\text{CO}_2-\text{final}} =$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}-\text{final}} =$$

6 Equilibre du reformage primaire

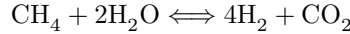
7 Bilan d'énergie

Equation de combustion :



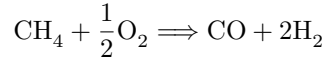
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reaction}} &= \Sigma \Delta H_{f,\text{produits}} - \Sigma \Delta H_{f,\text{reactifs}} \\ &= ((-393.51) + (2 * (-241.82))) - ((-74.81) + 2 * 0)) \\ &= (-877.15) - (-74.81) \\ &= -802.34 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Reformage primaire :



$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reaction}} &= \Sigma \Delta H_{f,\text{produits}} - \Sigma \Delta H_{f,\text{reactifs}} \\ &= (4 * 0 + (-393.51)) - (-74.81 + 2 * (-241.82)) \\ &= (-393.51) - (-558.45) \\ &= 164.94 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Reformage secondaire :



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

Le reformage secondaire s'opere generalement a une temperature de 1173 K.

Calculons les C_p des differents composants a cette temperature :

$C_{p_{\text{CH}_4}}$ (1173.15 K) :

$$14.23 + 75.3 * 10^{-3} * T + (-18 * 10^{-6}) * T^2 = 14.23 + 75.3 * 10^{-3} * 1173.15 + (-18 * 10^{-6}) * (1173.15)^2 = 14.23 + 88.34 - 24.77 = 77.8 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

$C_{p_{\text{O}_2}}$ (1173.15 K) :

$$25.73 + 12.97 * 10^{-3} * T + (-3.77 * 10^{-6}) * T^2 = 25.73 + 12.97 * 10^{-3} * 1173.15 + (-3.77 * 10^{-6}) * (1173.15)^2 = 25.73 + 15.22 - 5.19 = 35.76 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

$C_{p_{\text{CO}}}$ (1173.15 K) :

$$27.62 + 5.02 * 10^{-3} * T + (0 * 10^{-6}) * T^2 = 27.62 + 5.02 * 10^{-3} * 1173.15 = 27.62 + 5.89 = 33.5 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

$C_{p_{\text{H}_2}}$ (1173.15 K) :

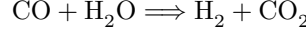
$$\begin{aligned}29.3 + (-0.84) * 10^{-3} * T + (2.09 * 10^{-6}) * T^2 &= 29.3 - 0.84 * 10^{-3} * 1173.15 + (2.09 * 10^{-6}) * (1173.15)^2 = \\ &= 29.3 - 0.98 + 2.88 \\ &= 31.19 (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})\end{aligned}$$

Calculons maintenant le ΔH a 1173.15 K :

$$\begin{aligned}\Delta H(1173.15 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1173.15}^{298.15} C_{p_{\text{reactifs}}} dT + \int_{298.15}^{1173.15} C_{p_{\text{produits}}} dT \\ &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{1173.15}^{298.15} C_{p_{\text{CH}_4}} dT + \frac{1}{2} \int_{1173.15}^{298.15} C_{p_{\text{O}_2}} dT + \int_{298.15}^{1173.15} C_{p_{\text{CO}}} dT + 2 \int_{1173.15}^{298.15} C_{p_{\text{H}_2}} dT \\ &= -35.72 \text{ kJ/mol} + \int_{1173.15}^{298.15} (14.23 + 75.3 * 10^{-3} T + (-18 * 10^{-6}) T^2) dT + \frac{1}{2} \int_{1173.15}^{298.15} (25.73 + 12.97 * 10^{-3} T + (-3.77 * 10^{-6}) T^2) dT \\ &\quad + \int_{298.15}^{1173.15} (27.62 + 5.02 * 10^{-3} T + (0 * 10^{-6}) T^2) dT + 2 \int_{298.15}^{1173.15} (29.3 + (-0.84) * 10^{-3} T +\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (2.09 * 10^{-6})T^2)dT \\
& = -35.72kJ/mol - [14.23T + \frac{75.3*10^{-3}}{2}T^2 + (\frac{-18*10^{-6}}{3})T^3]_{298.15}^{1173.15} - \frac{1}{2}[25.73T + \frac{12.97*10^{-3}}{2}T^2 + (\frac{-3.77*10^{-6}}{3})T^3]_{298.15}^{1173.15} + \\
& [27.62T + \frac{5.02*10^{-3}}{2}T^2 + (\frac{0*10^{-6}}{3})T^3]_{298.15}^{1173.15} + 2[29.3T + \frac{(-0.84)*10^{-3}}{2}T^2 + \frac{(2.09*10^{-6})}{3}T^3]_{298.15}^{1173.15} \\
& = -35720 - (58823.4 - 7430.5) - \frac{1}{2}(37081 - 8214.57) + (35856.9 - 8458.03) + 2(34920.1 - 7986.16) \\
& = -35720 - 51392.9 - 14433.215 + 27398.87 + 53867.88 \\
& = -20279.365J
\end{aligned}$$

Water-Gas-Shift :



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

Le Water Gas Shift s'opere generalement entre 200 et 400°. Nous considererons alors une temperature de reaction de 300°, soit 573.15 K.

Calculons les C_p des differents composants a cette temperature :

$$\begin{aligned}
C_{p_{\text{CO}}} (573.15 \text{ K}) : \\
27.62 + 5.04 * 10^{-3} * T + (0 * 10^{-6}) * T^2 &= 27.62 + 5.04 * 10^{-3} * 573.15 + (0 * 10^{-6}) * (573.15)^2 = 27.62 + 2.89 \\
&= 30.5(J.mol^{-1}.K^{-1})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} (573.15 \text{ K}) : \\
30.13 + 10.46 * 10^{-3} * T + (0 * 10^{-6}) * T^2 &= 30.13 + 10.46 * 10^{-3} * 573.15 + (0 * 10^{-6}) * (573.15)^2 = 30.13 + 5.99 \\
&= 36.12(J.mol^{-1}.K^{-1})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{p_{\text{CO}_2}} (573.15 \text{ K}) : \\
32.22 + 22.18 * 10^{-3} * T + (-3.35 * 10^{-6}) * T^2 &= 32.22 + 22.18 * 10^{-3} * 573.15 + (-3.35 * 10^{-6}) * (573.15)^2 = \\
32.22 + 12.71 - 1.1 \\
&= 43.83(J.mol^{-1}.K^{-1})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{p_{\text{H}_2}} (573.15 \text{ K}) : \\
29.3 + (-0.84) * 10^{-3} * T + (2.09 * 10^{-6}) * T^2 &= 29.3 - 0.84 * 10^{-3} * 573.15 + (2.09 * 10^{-6}) * (573.15)^2 = \\
29.3 - 0.48 + 0.69 \\
&= 29.5(J.mol^{-1}.K^{-1})
\end{aligned}$$

Calculons maintenant le ΔH a 573.15 K :

$$\begin{aligned}
\Delta H(573.15 \text{ K}) &= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{\text{reactifs}}} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{\text{produits}}} dT \\
&= \Delta H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{\text{CO}}} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{\text{CO}_2}} dT + \int_{298.15}^{573.15} C_{p_{\text{H}_2}} dT \\
&= -41.16kJ/mol + \int_{298.15}^{573.15} (27.62 + 5.04 * 10^{-3}T + (0 * 10^{-6})T^2)dT + \int_{298.15}^{573.15} (30.13 + 10.46 * 10^{-3}T + (0 * 10^{-6})T^2)dT \\
&+ \int_{298.15}^{573.15} (32.22 + 22.18 * 10^{-3}T + (-3.35 * 10^{-6})T^2)dT + \int_{298.15}^{573.15} (29.3 + (-0.84) * 10^{-3}T + (2.09 * 10^{-6})T^2)dT \\
&= -41.16kJ/mol - [27.62T + \frac{5.04*10^{-3}}{2}T^2 + (\frac{0*10^{-6}}{3})T^3]_{298.15}^{573.15} - [30.13T + \frac{10.46*10^{-3}}{2}T^2 + (\frac{0*10^{-6}}{3})T^3]_{298.15}^{573.15} + \\
&[32.22T + \frac{22.18*10^{-3}}{2}T^2 + (\frac{-3.35*10^{-6}}{3})T^3]_{298.15}^{573.15} + [29.3T + \frac{(-0.84)*10^{-3}}{2}T^2 + \frac{(2.09*10^{-6})}{3}T^3]_{298.15}^{573.15} \\
&= -41160 - (16658.2 - 8458.91) - (18987.1 - 9448.17) + (21899.7 - 10562.6) + (16786.5 - 8716.92) \\
&= -41160 - 8199.29 - 9538.93 + 11337.1 + 8069.58 \\
&= -55630.7J
\end{aligned}$$

8 Outil de gestion

9 Calcul du nombre de tuyaux

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, septembre 2014.
- [5] Sorbonne Universités. Capacité calorifique molaiure 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.ord/wiki/dihydrogene>, septembre 2014.