



ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE LOUVAIN

[LFSAB 1503] PROJET 3 — RAPPORT

GROUPE 1211 — ANNÉE 2014-2015

Ammoniac et le génie des procédés

Auteurs :

Victoria BÉCHET	66991300
François BRANCALEONE	58671300
Mathieu DELANDMETER	62401300
Julien DEMEY	91851200
Isabelle DE THYSEBAERT	81071300
Victor LECOMTE	65531300
Nadine TRAUFLER	51551200

Tuteur :

Florent HANNARD

19 décembre 2014

Table des matières

1	Tâche 1 : Rapport 1 : Circuit de refroidissement	3
1.1	Bilan de matière	3
1.2	Bilan thermique	4
1.2.1	Puissance produite	4
1.2.2	Puissance dissipée	5
1.2.3	Résolution pour le débit	5
1.3	Flow-sheet simplifié	5
2	Tâche 1 : Rapport 2 : Bilan sur tout le procédé	7
2.1	Flow-sheet rempli	7
2.2	Bilan de matière	7
2.2.1	Inconnues et équations	9
2.2.2	Expression des équations	9
2.2.3	Résolution des équations	12
2.3	Bilan d'énergie	15
2.3.1	Calcul des différentes enthalpies à une température T	15
2.4	Analyse paramétrique	17
2.5	Nombre de tubes du réacteur	17
2.6	Outil de gestion	19
3	Tâche 2 : Synthèse de l'ammoniac	20
3.1	Approche théorique	20
3.1.1	Réaction seule	20
3.1.2	Recyclage des réactifs	23
3.2	Modélisation avec ASPEN PLUS	23
3.3	Comparaison des résultats	23
4	Tâche 5 : Dimensionnement d'une soupape de sécurité	24
4.1	Conditions initiales	24
4.2	Conditions en décharge	24
4.3	Surface de section de la soupape	25
4.4	Influence de l'isolation	27

Bibliographie**28**

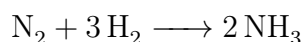
Chapitre 1

Tâche 1 : Rapport 1 : Circuit de refroidissement

Dans ce rapport, nous allons d'abord réaliser un bilan de matière sur une version très simplifiée de la synthèse de l'ammoniac, ensuite estimer le débit dans un circuit de refroidissement à eau en se basant sur un bilan thermique, et enfin présenter nos recherches sur un moyen réaliste de produire le gaz de synthèse (azote et hydrogène) nécessaire.

1.1 Bilan de matière

Il s'agit de produire de l'ammoniac (NH_3) à partir de dihydrogène (H_2) et de diazote (N_2). Cela donne l'équation pondérée suivante :



On obtient facilement les masses molaires des différents composés à partir des masses atomiques de l'hydrogène et de l'azote :

$$M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol}$$

En un jour, l'unité produit 1000 t d'ammoniac. Cela correspond à

$$\frac{1000 \text{ t}}{17 \text{ g/mol}} = 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol de NH}_3 \quad (1.1)$$

En utilisant les coefficients stœchiométriques, on trouve que les quantités de réactifs nécessaires sont :

$$1/2 \times 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol} = 2.94 \cdot 10^7 \text{ mol de N}_2$$

$$3/2 \times 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol} = 8.82 \cdot 10^7 \text{ mol de H}_2$$

Ce qui correspond aux masses suivantes :

$$\begin{aligned} 2.94 \cdot 10^7 \text{ mol} \times M_{\text{N}_2} &= 824 \text{ t de N}_2 \\ 8.82 \cdot 10^7 \text{ mol} \times M_{\text{H}_2} &= 176 \text{ t de H}_2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Les flux de réactifs entrants seront donc 824 t/j de diazote et 176 t/j de dihydrogène.

1.2 Bilan thermique

Pour que le réacteur soit maintenu à une température stable, il faut que la puissance P_{produite} dégagée par la réaction soit compensée par la puissance $P_{\text{dissipée}}$ évacuée par l'eau.

1.2.1 Puissance produite

La puissance dégagée par la réaction est proportionnelle à la différence d'enthalpie molaire $\Delta H_{\text{m,réaction}}$, et au débit de matière $n_{\text{t,NH}_3}$ d'ammoniac produit. Plus précisément :

$$P_{\text{produite}} = \Delta H_{\text{m,réaction}} \times n_{\text{t,NH}_3} \quad (1.3)$$

Pour calculer $\Delta H_{\text{m,réaction}}$ il faut rechercher l'enthalpie standard de formation du NH_3 dans les tables (à 25 °C) puis l'adapter à une température de 500 °C en utilisant les capacités thermiques des réactifs et des produits. Pour simplifier les calculs nous supposons qu'ils ne dépendent pas de la température.

En tenant compte des coefficients stœchiométriques, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m,réaction}} &= \Delta_f H_{\text{m,NH}_3(\text{g})}^\circ + \left(C_{p,\text{m}}^{\text{NH}_3(\text{g})} - \frac{1}{2} \times C_{p,\text{m}}^{\text{N}_2(\text{g})} - \frac{3}{2} \times C_{p,\text{m}}^{\text{H}_2(\text{g})} \right) \Delta T \\ &= -46.11 \text{ kJ/mol} + (-22.73 \text{ J/K mol}) \times 475 \text{ K} \\ &= -56.91 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (1.4)$$

en utilisant $C_{p,\text{m}}^{\text{NH}_3(\text{g})} = 35.06 \text{ J/K mol}$, $C_{p,\text{m}}^{\text{N}_2(\text{g})} = 29.12 \text{ J/K mol}$ et $C_{p,\text{m}}^{\text{H}_2(\text{g})} = 28.82 \text{ J/K mol}$. [1]

Quant à $n_{\text{t,NH}_3}$ il s'agit simplement du nombre de moles de NH_3 produites par jour, donc en reprenant le résultat du calcul (1.1), il vaut :

$$n_{\text{t,NH}_3} = 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol/j}$$

1.2.2 Puissance dissipée

De manière analogue, la puissance évacuée par la circulation d'eau est le produit de la différence d'enthalpie molaire et du débit de matière de l'eau :

$$P_{\text{dissipée}} = \Delta H_{\text{m, eau}} \times n_{\text{t, eau}} \quad (1.5)$$

Si nous supposons la capacité thermique de l'eau constante, la différence d'enthalpie est simplement cette capacité multipliée par la différence de température :

$$\Delta H_{\text{m, eau}} = C_{P, \text{m}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} \times \Delta T_{\text{eau}} \quad (1.6)$$

avec $C_{P, \text{m}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} = 75.29 \text{ J/K mol}$ [1] et $\Delta T_{\text{eau}} = 90^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 65 \text{ K}$

Et le débit de matière est le quotient du débit en volume par le volume molaire de l'eau :

$$n_{\text{t, eau}} = Q_{\text{eau}} / V_{\text{m}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} \quad (1.7)$$

avec $V_{\text{m}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} = 1 \text{ L/kg} \times 18 \text{ g/mol} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ et Q_{eau} à déterminer.

1.2.3 Résolution pour le débit

Nous avons travaillé avec des puissances absorbées positives et des puissances dégagées négatives. Dès lors, l'équilibre thermique s'écrit :

$$P_{\text{produite}} + P_{\text{dissipée}} = 0 \quad (1.8)$$

Résolvons maintenant cette équation pour trouver le débit Q_{eau} :

$$\begin{aligned} -P_{\text{produite}} = P_{\text{dissipée}} &\Rightarrow -\Delta H_{\text{m, réaction}} \times n_{\text{t, NH}_3} = \Delta H_{\text{m, eau}} \times Q_{\text{eau}} / V_{\text{m}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} \\ &\Rightarrow Q_{\text{eau}} = -\frac{\Delta H_{\text{m, réaction}}}{\Delta H_{\text{m, eau}}} \times n_{\text{t, NH}_3} \times V_{\text{m}}^{\text{H}_2\text{O(l)}} \end{aligned}$$

En introduisant les valeurs chiffrées, cela donne :

$$\begin{aligned} Q_{\text{eau}} &= -\frac{-56.91 \text{ kJ/mol}}{75.29 \text{ J/K mol} \times 65 \text{ K}} \times 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol/j} \times 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \\ &= 1.23 \cdot 10^4 \text{ m}^3/\text{j} \\ &= 142 \text{ L/s} \end{aligned} \quad (1.9)$$

En conclusion, le refroidissement du réacteur nécessitera un débit d'eau d'environ 142 litres par seconde.

1.3 Flow-sheet simplifié

Nous présentons en figure 1.1 un flow-sheet simplifié du procédé de production d'ammoniac que nous allons étudier. Nous l'avons réalisé à l'aide d'une rapide recherche documentaire, voir sources [2, 3, 4].

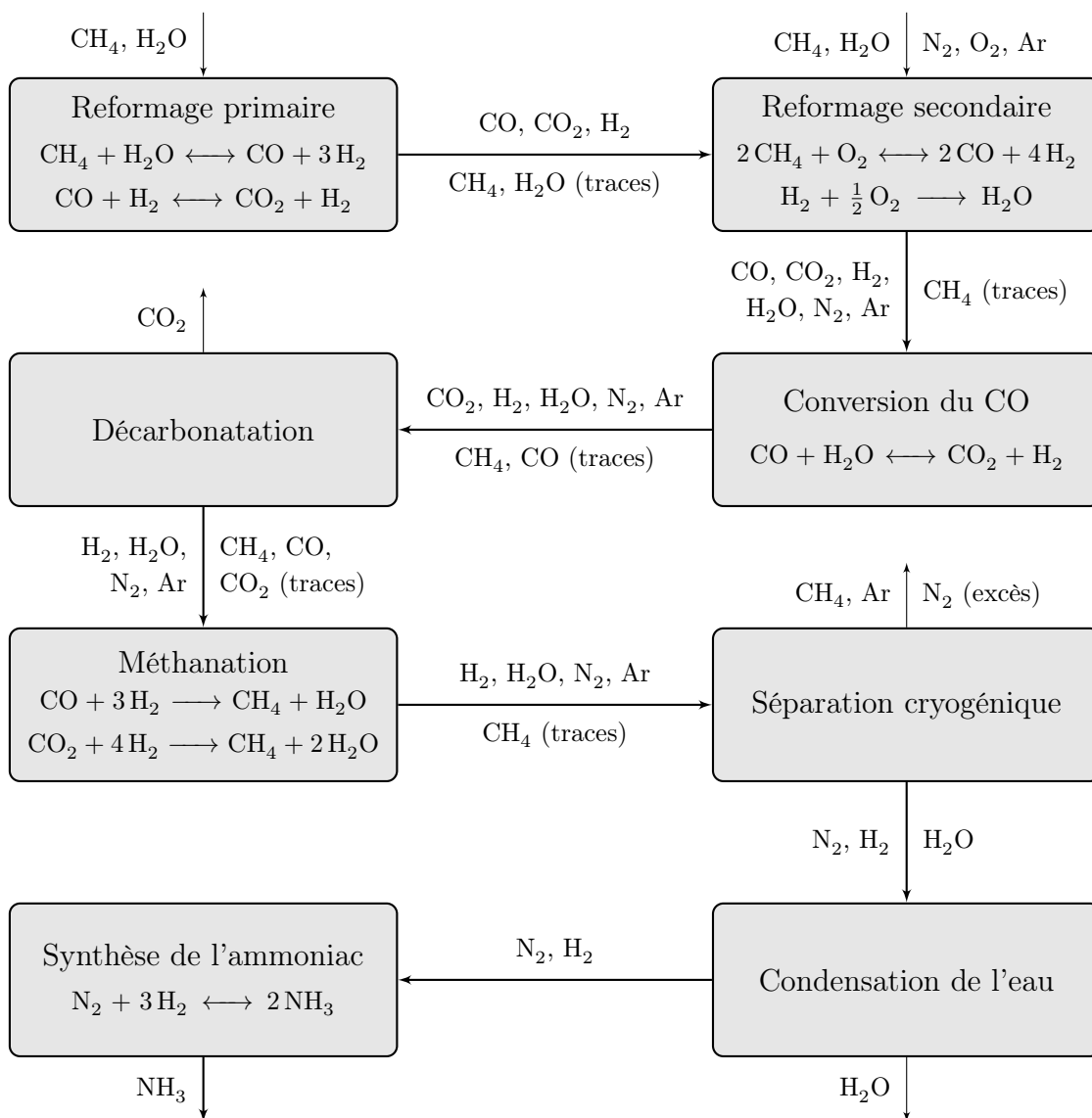


FIGURE 1.1 – Flow-sheet simplifié d'un procédé de production d'ammoniac. La mention « (traces) » indique des réactifs résiduels issus d'une réaction incomplète.

Chapitre 2

Tâche 1 : Rapport 2 : Bilan sur tout le procédé

Notre sujet d'étude étant la production d'ammoniac, en commençant par la synthèse de celui-ci à partir du reformage, il nous a été nécessaire de passer par l'étape de la gestion du plant. Ce rapport présente donc nos calculs et codes MATLAB du bilan de matière, en fonction de la température dans le réacteur et de la quantité d'ammoniac produite, du bilan d'énergie et finalement le calcul du nombre de tubes nécessaires à l'entrée des différents réactifs.

2.1 Flow-sheet rempli

La figure 2.1 présente le flow-sheet que nous avons complété à l'aide des sources [3] et [2].

2.2 Bilan de matière

Dans cette section nous allons utiliser ce que nous savons sur les réactions pour trouver les différents débits de matière du procédé en fonction du débit sortant de NH_3 et de la température du réformage primaire.

Il suffit a priori de prendre ce débit d'ammoniac désiré et remonter pas à pas dans les différentes équations en se servant des proportions stœchiométriques (technique dite *bottom-up*) pour déterminer les réactifs de base et ainsi savoir de combien de moles, ou de kilogrammes, de matière première nous avons besoin.

Cependant, l'utilisation de cette technique est rendue plus difficile par l'ajout de réactifs ou l'extraction de produits dans des quantités inconnues à plusieurs endroits du procédé, ainsi que par les réactions à l'équilibre, dont l'avancement dépend de la température.



FIGURE 2.1 – Flow-sheet simplifiée du procédé de production d'ammoniac.

Nous avons donc cherché une solution plus générale et automatique, qui consiste à résoudre dans un système toutes les équations linéaires homogènes pour se concentrer ensuite sur la résolution des équations plus compliquées, avec un nombre plus petit de variables.

2.2.1 Inconnues et équations

Commençons par déterminer nos inconnues et les relations dont nous disposons.

Pour les inconnues, nous choisissons les débits de moles suivants :

- in_{CH_4} , in_{H_2O} et in_{air} les débits d'entrée de CH_4 , H_2O et air ;
- out_{H_2O} , out_{CO_2} , out_{Ar} et out_{NH_3} les débits de sortie de H_2O , CO_2 , Ar et NH_3 ;
- α , β , γ , δ et ϵ les degrés d'avancement par unité de temps des réactions A, B, C, D et E comme notées sur le flow-sheet.

Il s'agit bien de débits, que nous exprimerons en mol/s, car le procédé fonctionne en continu.

En ce qui concerne les équations, nous pouvons exprimer :

- la non-accumulation de chacune des 9 espèces à travers le procédé : ce qui est apporté ou produit doit évaluer ce qui est enlevé ou ce qui réagit ;
- le débit de sortie de NH_3 , imposé par l'utilisateur ;
- les deux relations d'équilibre à la sortie du réacteur de réformage primaire.

Nous avons $3 + 4 + 5 = 12$ inconnues et $9 + 1 + 2 = 12$ équations, donc le système est résoluble.

Les différentes inconnues et équations sont illustrées dans la figure 2.2. Les inconnues (entrées, sorties et réactions) sont représentées par des cercles, tandis que les 9 relations de conservation de matière sont représentées par des flèches entre les inconnues.

2.2.2 Expression des équations

Maintenant que nous nous sommes assurés que le système est résoluble, il faut exprimer les différentes équations.

Non-accumulation des espèces

Nous allons commencer par les 9 équations de non-accumulation des composés.

Prenons pour commencer l'exemple du CH_4 . On peut voir sur le flow-sheet (figure 2.2) que le CH_4 :

- entre au début du procédé, à un débit in_{CH_4} ,



FIGURE 2.2 – Procédé de production du point de vue de la matière. On remarque que les relations d'équilibre s'appliquent après que les deux réactions du reformage primaire aient eu lieu.

- est consommé par la réaction A, à un débit α ,
- et le reste est consommé par la réaction C, à un débit 2γ ¹.

Dès lors, en appliquant la relation générale de non-accumulation :

$$\text{entrée} + \text{production} = \text{sortie} + \text{consommation} \quad (2.1)$$

On obtient la relation liée au CH_4 :

$$\text{in}_{\text{CH}_4} + 0 = 0 + \alpha + 2\gamma$$

Prenons ensuite l'exemple du CO_2 . On peut voir sur le flow-sheet que le CO_2

- est produit par la réaction B, à un débit β ,
- est produit par la réaction D, à un débit δ .
- sort du procédé au niveau de la séparation, à un débit out_{CO_2} .

En appliquant la relation générale, on obtient celle liée au CO_2 :

$$0 + \beta + \delta = \text{out}_{\text{CO}_2} + 0$$

Les autres relations de non-accumulation s'obtiennent de manière similaire, et sont recueillies dans ce système :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{in}_{\text{CH}_4} = \alpha + 2\gamma & (\text{CH}_4) \\ \text{in}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{out}_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha + \beta + \delta & (\text{H}_2\text{O}) \\ 3\alpha + \beta + 4\gamma + \delta = 3\epsilon & (\text{H}_2) \\ \alpha + 2\gamma = \beta + \delta & (\text{CO}) \\ \beta + \delta = \text{out}_{\text{CO}_2} & (\text{CO}_2) \\ 21\% \times \text{in}_{\text{air}} = \gamma & (\text{O}_2) \\ 78\% \times \text{in}_{\text{air}} = \epsilon & (\text{N}_2) \\ 1\% \times \text{in}_{\text{air}} = \text{out}_{\text{Ar}} & (\text{Ar}) \\ 2\epsilon = \text{out}_{\text{NH}_3} & (\text{NH}_3) \end{array} \right. \quad (2.2)$$

Remarquons qu'il s'agit là d'équations linéaires et homogènes.

Débit de sortie de NH_3

Considérons maintenant le deuxième type d'équation, celui qui lie la sortie en NH_3 à la production imposée par l'utilisateur de l'usine de production. Elle s'exprime simplement :

$$\text{out}_{\text{NH}_3} = \text{production de } \text{NH}_3 \quad (2.3)$$

Il s'agit d'une équation linéaire non-homogène.

1. Le 2 ici provient du coefficient stœchiométrique du CH_4

Relations d'équilibre

Pour exprimer les relations d'équilibre, nous considérons que la fin du réformeur primaire est constamment à l'équilibre. Par conséquent, les relations d'équilibres, qui s'expriment selon les rapports de concentration à l'équilibre, peuvent aussi s'exprimer selon les rapports des débits sortants.

Pour simplifier les expressions, nous introduisons les variables suivantes, qui correspondent aux débits des composés sortant du réformeur primaire.

$$\begin{cases} \text{éq}_{\text{CH}_4} &= \text{in}_{\text{CH}_4} - \alpha \\ \text{éq}_{\text{H}_2\text{O}} &= \text{in}_{\text{H}_2\text{O}} - \alpha - \beta \\ \text{éq}_{\text{H}_2} &= 3\alpha + \beta \\ \text{éq}_{\text{CO}} &= \alpha - \beta \\ \text{éq}_{\text{CO}_2} &= \beta \end{cases} \quad (2.4)$$

Ensuite, nous supposons connues les constantes d'équilibre K_A et K_B des réactions A et B. Exprimons d'abord les équations en fonction des activités :

$$\begin{cases} K_A &= \frac{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{CO}}}{a_{\text{CH}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} \\ K_B &= \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}} \end{cases} \quad (2.5)$$

Ensuite, exprimons les pressions partielles selon la pression totale p_{tot} et le nombre de moles total éq_{tot}

$$\begin{cases} K_A &= \frac{(\text{éq}_{\text{H}_2} / \text{éq}_{\text{tot}})^3 (\text{éq}_{\text{CO}} / \text{éq}_{\text{tot}}) \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^4}{(\text{éq}_{\text{CH}_4} / \text{éq}_{\text{tot}}) (\text{éq}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{éq}_{\text{tot}}) \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^2} \\ K_B &= \frac{(\text{éq}_{\text{H}_2} / \text{éq}_{\text{tot}}) (\text{éq}_{\text{CO}_2} / \text{éq}_{\text{tot}}) \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^2}{(\text{éq}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{éq}_{\text{tot}}) (\text{éq}_{\text{CO}} / \text{éq}_{\text{tot}}) \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^2} \end{cases}$$

Ou encore :

$$\begin{cases} K_A / (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^2 &= \frac{\text{éq}_{\text{H}_2}^3 \text{éq}_{\text{CO}}}{\text{éq}_{\text{CH}_4} \text{éq}_{\text{H}_2\text{O}} \text{éq}_{\text{tot}}^2} = K_{A, p_{\text{tot}}} \\ K_B &= \frac{\text{éq}_{\text{H}_2} \text{éq}_{\text{CO}_2}}{\text{éq}_{\text{H}_2\text{O}} \text{éq}_{\text{CO}}} = K_{B, p_{\text{tot}}} \end{cases} \quad (2.6)$$

Les constantes d'équilibre adaptées à la pression, $K_{A, p_{\text{tot}}}$ et $K_{B, p_{\text{tot}}}$ peuvent être calculées à partir de la température T et la pression p_{tot} avant de commencer à résoudre les équations liant les débits molaires.

Ces équations ne sont pas linéaires.

2.2.3 Résolution des équations

La méthode de résolution des équations a été déterminée par le type des équations. Pour rappel :

- les neuf équations de non-accumulation sont linéaires et homogènes ;
- l'équation qui impose le débit de sortie de NH_3 est linéaire et non-homogène ;
- les équations d'équilibre ne sont pas linéaires.

Elles sont ici triées dans l'ordre de difficulté croissante. Nous avons décidé dans notre programme de les résoudre dans cet ordre.

Résolution des équations homogènes

Pour rappel les équations liées à la non-accumulation des espèces (2.2) sont un système de 9 équations pour 12 inconnues, avec $12 - 9 = 3$ degrés de liberté. On peut donc exprimer leurs solutions sous la forme $av_1 + bv_2 + cv_3$ où a , b et c sont des paramètres de débit inconnus, et où v_1 , v_2 et v_3 sont des vecteurs de taille 12×1 , qui correspondent aux degrés de libertés du système.

En pratique, nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} \text{in}_{\text{CH}_4} \\ \text{in}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{in}_{\text{air}} \\ \text{out}_{\text{H}_2\text{O}} \\ \text{out}_{\text{CO}_2} \\ \text{out}_{\text{Ar}} \\ \text{out}_{\text{NH}_3} \\ \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \delta \\ \epsilon \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c \begin{pmatrix} 0.885 \\ 1.231 \\ 1.282 \\ 0 \\ 0.885 \\ 0.013 \\ 2 \\ 0.346 \\ 0.885 \\ 0.269 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Ces vecteurs peuvent être interprétés comme suit :

- v_1 contient des 1 au niveau de l'entrée et de la sortie d'eau. L'explication est simple : on peut faire entrer plus d'eau dans le système si on l'enlève par après.
- v_2 contient un -1 pour β et un 1 pour δ , les degrés d'avancement des réactions B et D. Cela s'explique en observant que ces deux réactions ont la même équation chimique, même si elles se produisent à deux étapes différentes :



Dès lors, la première peut avancer moins (β peut diminuer) à condition que la deuxième avance plus (à condition que δ augmente).

- v_3 contient une valeur non-nulle dans la ligne de l'ammoniac. Il décrit une solution particulière pour la production d'une certaine quantité d'ammoniac, avec toutes les quantités de réactifs et produits qui y sont liés.

Cette étape est effectuée par la fonction `param_moles` dans notre outil de gestion, qui renvoie les trois vecteurs v_1 , v_2 et v_3 . Elle les détermine en observant qu'il s'agit d'une base de l'espace annulateur de la matrice des coefficients du système :

$$A = \left(\begin{array}{ccc|cccc|ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 4 & 1 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & .21 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & .78 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & .01 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right) \quad (2.8)$$

les trois premières colonnes correspondent à in_{CH_4} , $\text{in}_{\text{H}_2\text{O}}$ et in_{air} ; les quatres suivantes à $\text{out}_{\text{H}_2\text{O}}$, out_{CO_2} , out_{Ar} et out_{NH_3} ; et les cinq dernières à α , β , γ , δ et ϵ .

Imposition du débit de sortie

Maintenant que l'on a trouvé les vecteurs v_1 , v_2 et v_3 , on impose que la sortie de NH_3 soit égale à la valeur entrée.

Dans notre cas, cela détermine donc le paramètre c . En effet, le coefficient de out_{NH_3} est nul dans v_1 et v_2 , tandis qu'il vaut 2 dans v_3 , ce qui veut dire que :

$$\text{out}_{\text{NH}_3} = 2c$$

Puisque out_{NH_3} correspond à la production de NH_3 imposée par l'utilisateur, on a finalement :

$$c = \text{production de } \text{NH}_3 / 2 \quad (2.9)$$

Ceci est la première de la fonction `solve_equi` dans notre outil de gestion.

Résolution des relations d'équilibre

Il nous reste maintenant à trouver a et b , en exprimant les deux relations d'équilibre selon ces deux derniers paramètres.

Pour cela, nous exprimons d'abord les débits molaires à la sortie du réacteur de réformage eq_{CH_4} , $\text{eq}_{\text{H}_2\text{O}}$, eq_{H_2} , eq_{CO} et eq_{CO_2} en fonction de a et de b . On peut faire ça en injectant les solutions paramétriques de l'équation (2.7) dans les expressions de ces flux de sortie de l'équation (2.4). C'est ce que fait la fonction `param_moles_eq`.

Ensuite, nous réinjectons ces expressions dans les équations (2.6), et nous utilisons la librairie symbolique de MATLAB pour trouver a puis b .

Une fois ces paramètres a , b et c calculés, nous pouvons déduire directement les débits d'entrée, de sortie et les degrés d'avancement (ce qui est fait dans `moles`); et de là tous les débits molaires du procédé.

Une fois ceux-là obtenus, nous pouvons déduire tous les débits massiques, et les puissances produites ou absorbées par chacune des réactions. C'est le rôle de la fonction `masses_and_heat`. Elle prend en paramètre la température du réformeur primaire, en kelvins, et le débit massique de NH_3 à produire, en kg/s.²

2.3 Bilan d'énergie

Nous allons maintenant déterminer la quantité de CH_4 qu'il nous faut introduire dans le four afin de produire l'énergie nécessaire aux réactions au niveau du reformage primaire pour une quantité de moles demandée.

Tout d'abord, les réactions au sein de ce réacteur sont globalement endothermiques. Elles ont donc besoin de recevoir une certaine quantité d'énergie déterminée par leurs enthalpies de réaction respectives. La combustion quant à elle est exothermique et c'est elle qui va fournir cette énergie. Nous prenons également en compte que le rendement énergétique du four est de 75%.

On peut donc exprimer la conservation d'énergie :

$$\alpha * \Delta H_1 + \beta * \Delta H_2 + \frac{75}{100} * \xi * \Delta H_{\text{four}} = 0$$

où α , β et ξ sont les degrés d'avancement en mol/j, et ΔH_1 , ΔH_2 et ΔH_{four} les enthalpies molaires en J/mol des trois réactions. Les degrés d'avancement α et β ont été calculées au préalable pour la quantité d'ammoniac désirée.

2.3.1 Calcul des différentes enthalpies à une température T

Pour calculer les différences d'enthalpie des différents composés, nous utilisons une des formes de l'équation de Shomate [5] :

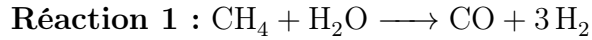
$$\Delta H(t) = A t + B \frac{t^2}{2} + C \frac{t^3}{3} + D \frac{t^4}{4} - E \frac{1}{t} + F$$

où A , B , C , D , E et F sont des coefficients qui dépendent du composé en question et où $t = \frac{T(\text{K})}{1000}$. Cette équation donne la différence d'enthalpie entre le composé à la température T et sa forme élémentaire à une température standard $T_{\text{ref}} = 298.15 \text{ K}$.

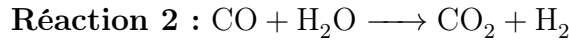
2. Ou dans n'importe quelle autre unité de masse par temps. Les valeurs retournées seront exprimées dans la même unité. Magique, non ?

Réactions reformage primaire

Nous allons considérer ici que les réactifs et les produits sont tous les deux à une température T (avoisinant ici les 1000 K).



$$\Delta H_1(T) = 3 * \Delta H_{\text{H}_2}(t) + \Delta H_{\text{CO}}(t) - \Delta H_{\text{CH}_4}(t) - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}(t)$$



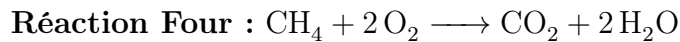
$$\Delta H_2(T) = \Delta H_{\text{CO}_2}(t) + \Delta H_{\text{H}_2}(t) - \Delta H_{\text{CO}}(t) - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}(t)$$

Chaque ΔH correspond à l'équation de Shomate avec les coefficients correspondant au composé en question.

Dans le four

Pour la combustion, nous allons considérer que nous apportons les réactifs à température ambiante, soit 298.15 K, et que les produits sortent à une température $T_{\text{four}} = 1300$ K.

Pour établir le ΔH de cette réaction, il suffit une nouvelle fois d'appliquer l'équation de Shomate des produits à température T et d'y soustraire l'enthalpie de formation à température ambiante de chacun des réactifs, le tout pondéré par les coefficients stoechiométriques.



$$\Delta H_{\text{four}}(T) = \Delta H_{\text{CO}_2}(T) + 2 * \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}(T) - \Delta H_{\text{CH}_4}(T) - 2 * \Delta H_{\text{O}_2}(T)$$

Cas pour une température particulière

Appliquons les formules explicitées ci-dessus pour les températures $T = 1000$ K dans le réacteur et $T_{\text{four}} = 1300$ K dans le four, pour se donner une idée des valeurs auxquelles s'attendre :

$$\Delta H_1(1000 \text{ K}) = 225.72 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2(1000 \text{ K}) = -34.779 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{four}}(1300 \text{ K}) = -802.26 \text{ kJ/mol}$$

A présent, il nous reste à trouver le degré d'avancement ξ qui nous donnera les débits des réactifs et des produits de la combustion :

$$\xi = \frac{\alpha * \Delta(H_1) + \beta * \Delta(H_2)}{-\Delta(H_{\text{four}})} * \frac{100}{75}$$

où ξ donnera le débit de CH_4 et de CO_2 , 2ξ donnera le débit de O_2 et de H_2O .

Si l'on désire un débit de 1000 t/j d'ammoniac à la sortie, nous obtenons, grâce à notre outil de gestion MATLAB, que α , le degré d'avancement de la première réaction, vaut $1,0181 \times 10^4$ mol/j et que β , le degré d'avancement de la seconde réaction, vaut $0,5918 \times 10^4$ mol/j.

Enfin, pour obtenir le débit de réactifs à introduire dans le four, il suffira de multiplier chacun des flux par la masse molaire des composés respectifs :

$$M_{\text{CH}_4} = 16.0425 \text{ g/mol et } M_{\text{O}_2} = 31.9988 \text{ g/mol}$$

Ainsi, la quantité de CH_4 à fournir au four est de $\xi \times M_{\text{CH}_4} = 55,7 \text{ kg/j}$ et la quantité de O_2 à lui fournir est de $2\xi \times M_{\text{O}_2} = 222,1 \text{ kg/j}$.

2.4 Analyse paramétrique

Tout ce que nous avons calculé et modélisé nous permet maintenant de faire une analyse paramétrique de notre système, pour voir son évolution en fonction de la température et de la quantité de NH_3 désirée.

Nous avons choisi de faire varier la température entre 900 K et 1100 K, ce qui constitue une gamme des températures les plus probables, et tout ceci pour une même masse d'ammoniac synthétisé.

Nous n'avons pas jugé utile de faire un graphique pour différentes masses de NH_3 car les entrées et sorties sont proportionnelles à celles-ci, et un tel graphique n'aurait donc pas été très intéressant.

Nous présentons nos résultats sur la figure 2.3. On peut observer sur ce graphique que seules les entrées et sorties de H_2O varient. En effet, toutes les autres entrées et sorties sont directement liées à la quantité de NH_3 désirée. Celles-ci sont donc constantes sur notre graphique.

On peut également observer que la sortie de H_2O devient négative à la température de 1045 K. Le système a en fait besoin, à partir de cette température, de plus d'eau dans le reformage secondaire. Mais, les hypothèses nous imposant de n'introduire de l'eau qu'au niveau du reformage primaire, la production de NH_3 n'est donc plus possible à partir de cette température.

2.5 Nombre de tubes du réacteur

Dans cette partie, nous allons estimer le nombre de tubes opérés en parallèle pour apporter le méthane à l'entrée du réacteur de reformage primaire.

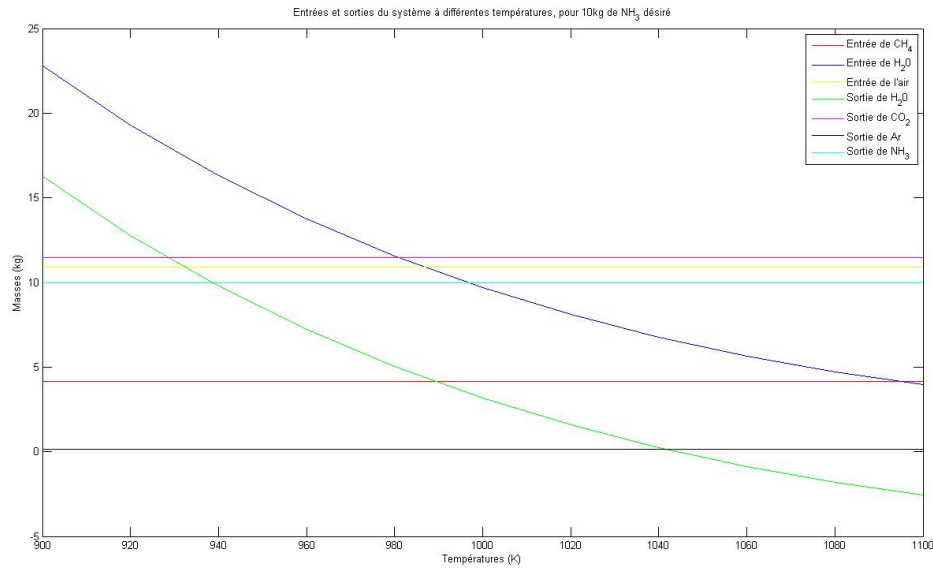


FIGURE 2.3 – Graphique montrant l'évolution des masses d'entrée et de sortie en fonction de la température.

L'énoncé nous indique que pour une capacité de 1500 t/j d'ammoniac, la vitesse superficielle à l'entrée du réacteur de reformage à vapeur de méthane est typiquement de 2 m/s. Nous savons que les tubes sont circulaires et leur diamètre est 10 cm. Nous prenons également pour les besoins du raisonnement une pression de 31 bar et une température de 1000 K à l'endroit concerné.

Pour commencer, nous pouvons aisément déduire le débit volumique pour un tube, comme le produit de la vitesse c , et de la section du tube A . Nous obtenons :

$$\dot{V}_{\text{tube}} = c * A = 2 \text{ m/s} \times \pi(0.05 \text{ m})^2 = 0.0157 \text{ m}^3/\text{s}$$

Ensuite, pour connaître le débit molaire en CH_4 et H_2O à l'entrée, nous devons calculer le débit molaire de NH_3 à la sortie à partir du débit massique $\dot{m} = 1500 \text{ t/j} = 17.36 \text{ kg/s}$. En divisant ce dernier par la masse molaire de NH_3 (0.017 kg/mol), on obtient un débit de :

$$\dot{n}_{\text{sortie}} = \frac{\dot{m}}{M_{\text{NH}_3}} = \frac{17.36 \text{ kg/s}}{0.017 \text{ kg/mol}} = 1021.18 \text{ mol/s}$$

En utilisant la fonction `moles` de notre outil de gestion, nous déterminons les débits molaires à l'entrée du réacteur :

$$\dot{n}_{\text{entrée}} = \dot{n}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 451.7 \text{ mol/s} + 890.4 \text{ mol/s} = 1342.1 \text{ mol/s}$$

Maintenant, calculons le débit volumique total, \dot{V} . Appliquons pour cela la loi des gaz parfaits :

$$\dot{V} = \frac{\dot{n}_{\text{entrée}}RT}{p} = 3.60 \text{ m}^3/\text{s}$$

Pour finir, nous pouvons déterminer le nombre de tubes nécessaire avec la relation suivante :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{V}_{\text{tube}}} = \frac{3.60 \text{ m}^3/\text{s}}{0.0157 \text{ m}^3/\text{s}} = 229.26$$

Nous concluons donc qu'environ 230 tubes seront nécessaires pour apporter le méthane dans le réacteur de reformage primaire.

2.6 Outil de gestion

L'outil de gestion est fourni sous la forme d'un archive ZIP à côté de ce PDF. La fonction à utiliser est `masses_and_heat`, qui prend simplement en paramètre la température en kelvin et le débit de NH_3 en kg/s .

Nous avons développé une ébauche d'interface pour cette fonction, mais nous préférons reporter sa publication à un moment du projet où nous aurons une meilleure idée des besoins du projet.

Chapitre 3

Tâche 2 : Synthèse de l'ammoniac

Dans cette tâche, il nous est demandé d'étudier la dernière étape du procédé, c'est-à-dire la synthèse de l'ammoniac à partir de gaz de synthèse, formé d'azote, d'hydrogène et d'argon. Cette réaction est la réaction E sur la figure 2.1.

Nous allons d'abord étudier les taux de conversion que nous pouvons obtenir de façon théorique dans le réacteur et déterminer s'il est possible de faire réagir l'entièreté du N_2 et du H_2 présents, en faisant varier la température et la pression. Cette option n'étant pas réalisable, nous allons proposer une solution de recyclage des réactifs pour améliorer le rendement. Ces calculs théoriques sont réalisés avec MATLAB.

Ensuite, nous allons utiliser le logiciel ASPEN PLUS pour modéliser le procédé que nous proposons de manière plus précise, et comparer les résultats obtenus. Nous allons expliquer comment les hypothèses simplificatrices ont faussé nos calculs théoriques, et comment il serait encore possible d'améliorer la modélisation en prenant d'autres facteurs en considération.

3.1 Approche théorique

Dans cette sections nous allons étudier le processus de réaction-séparation avec MATLAB, d'abord sans recyclage, puis avec recyclage.

3.1.1 Réaction seule

Commençons donc par estimer le rendement que nous pourrions obtenir sur cette dernière réaction :



Jusqu'à présent, dans la tâche 1, nous avons considéré cette réaction comme complète. Il faut donc maintenant résoudre les relations d'équilibre, et étudier le résultat

en fonction de la température et de la pression.

Pour cela, nous allons procéder comme pour les réactions du reformage primaire en section 2.2.2. Soit K_E la constante d'équilibre de cette réaction. On a alors la relation :

$$K_E = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \quad (3.2)$$

Soient \dot{n}_{NH_3} , \dot{n}_{N_2} , \dot{n}_{H_2} et \dot{n}_{tot} les débits d'ammoniac, d'azote, d'hydrogène et le débit total sortant du réacteur. En exprimant les pressions partielles selon les fractions molaires et la pression totale, on obtient :

$$K_E = \frac{(\dot{n}_{\text{NH}_3} / \dot{n}_{\text{tot}})^2 \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^2}{(\dot{n}_{\text{N}_2} / \dot{n}_{\text{tot}}) (\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{tot}})^3 \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^4}$$

ou encore :

$$K_E \times (p_{\text{tot}} / p_{\text{ref}})^2 = \frac{\dot{n}_{\text{NH}_3}^2 \dot{n}_{\text{tot}}^2}{\dot{n}_{\text{N}_2} \dot{n}_{\text{H}_2}^3} = K_{E, p_{\text{tot}}}$$

Soient a , $3a$ et $a/78$ les débits de N_2 , H_2 et Ar entrants, et soit ϵ le degré d'avancement de la réaction (comme déjà défini dans la section 2.2.1). Alors, l'équation s'écrit encore :

$$K_{E, p_{\text{tot}}} = \frac{(2\epsilon)^2 (4.01a - 2\epsilon)^2}{(a - \epsilon) (3(a - \epsilon))^3}$$

De plus, si nous nommons y le rapport ϵ/a de conversion des réactifs, l'équation devient :

$$K_{E, p_{\text{tot}}} = \frac{(2y)^2 (4.013 - 2y)^2}{(1 - y) (3(1 - y))^3} = \frac{4y^2 (4.013 - 2y)^2}{27(1 - y)^4} \quad (3.3)$$

on peut facilement la résoudre numériquement comme une recherche de racines d'un polynôme de degré 4.

Si on prend les température et pression indiquées dans l'énoncé, c'est-à-dire $T = 750 \text{ K}$ et $p_{\text{tot}} = 270 \text{ bar}$, on obtient un taux de conversion :

$$y = 0.4006$$

ce qui est assez médiocre : cela signifie que seuls 40% des réactifs réagissent effectivement, et 60% sont simplement jetés.

Analyse paramétrique

Nous allons maintenant étudier l'effet d'un changement de température ou de pression sur le rendement de la réaction, dans des intervalles réalistes.

Commençons par faire varier la pression entre 200 bar à 400 bar, pour une température constante de 750 K. On peut constater sur la figure 3.1 que le rendement

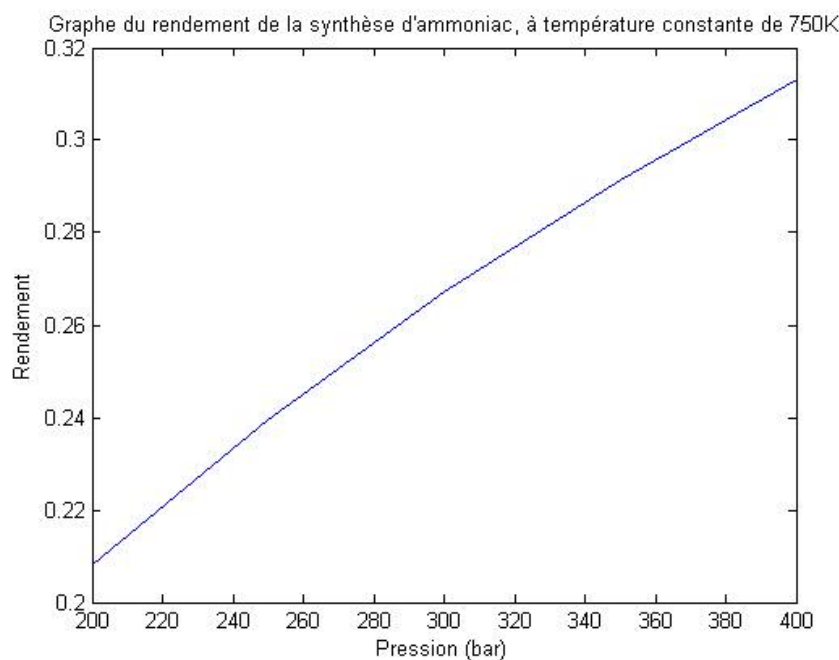


FIGURE 3.1 – Augmenter la pression permet d'améliorer le rendement, mais c'est sans doute techniquement plus difficile et cher.

s'améliore quand la pression augmente. En effet, quand on analyse l'équation chimique de la synthèse d'ammoniac (3.1), il y a moins de moles de gaz dans les produits que dans les réactifs, et donc augmenter la pression aidera la réaction à se déplacer vers les produits.

Mais nous allons voir que la pression n'a pas une aussi grande influence que la température sur la réaction chimique, car le rendement varie seulement d'une dizaine de pourcents pour une pression variant du simple au double.

Faisons maintenant varier la température entre 500 K et 1000 K, pour une pression de 270 bar. On peut observer dans la figure 3.2 que le rendement diminue quand la température augmente. En effet, comme il s'agit ici d'une réaction exothermique, au plus la température est élevée, au plus la réaction est favorisée vers les réactifs, ce qui diminue notre rendement.

On peut également constater que la température aura une plus grosse influence sur la réaction que la pression. Effectivement, on peut voir sur l'échelle des ordonnées que le rendement varie de plus de 70%.

Conclusions

La conséquence de ces observations semble simple : il faut augmenter la pression et baisser la température. Toutefois, il faut prendre du recul et ne pas considérer uniquement les équilibres chimiques.

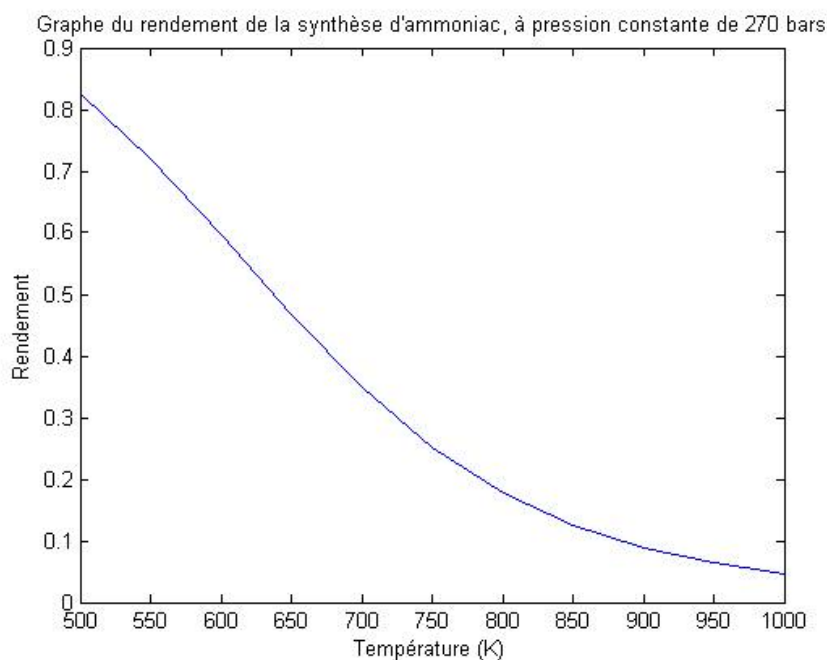


FIGURE 3.2 – Baisser la température permet d’améliorer le rendement, mais la réaction va probablement devenir trop lente pour s’approcher de son équilibre.

En effet, augmenter la pression n’améliore pas sensiblement l’équilibre, et cela ajouterait probablement des difficultés techniques, et par conséquent des coûts supérieurs. Puisque il nous est difficile d’estimer ces coûts et leur impact sur le prix de production, nous allons adopter dans nos calculs suivants la pression standard qui nous est donnée de 270 bar.

Baisser la température améliore nettement l’équilibre, et faire cela n’augmenterait a priori pas les coûts de production, mais la cinétique chimique serait ici le facteur limitant : en effet, en pratique, la réaction a besoin de plusieurs chambres avec catalyseurs pour s’approcher de l’équilibre. Diminuer la température ne peut qu’empirer le problème. De nouveau, il est difficile d’en estimer précisément l’effet, et les critères à optimiser nous sont inconnus. Nous allons donc adopter la température donnée de 750 K.

3.1.2 Recyclage des réactifs

3.2 Modélisation avec ASPEN PLUS

3.3 Comparaison des résultats

Chapitre 4

Tâche 5 : Dimensionnement d'une soupape de sécurité

4.1 Conditions initiales

Quelle est la pression normale de stockage ?

La température normale de stockage est de 20 °C. Nous prenons donc la pression de vapeur correspondante sur le graphe, soit 8 barg. La pression normale de stockage est alors simplement :

$$P_{\text{stockage}} = 8 \text{ barg} = 9 \text{ bar}$$

Quelle sera la pression de stockage en été (à 30 °C) ?

En regardant sur le graphe de pression vapeur, on a cette fois une pression de 11 barg. La pression de stockage vaut donc :

$$P_{\text{stockage}} = 11 \text{ barg} = 12 \text{ bar}$$

4.2 Conditions en décharge

Quelle sera la pression maximale de tarage de la soupape de sécurité ?

La pression de design est de 15 barg, et il n'y a pas de contre-pression. Cela fait une différence de 16 bar au niveau de la soupape. Sachant que la pression de tarage ne peut pas être supérieure à la pression de design, sans information sur les marges de sécurité, la pression maximale de tarage que l'on peut fixer est donc :

$$P_{\text{tarage}} = 16 \text{ bar}$$

Quelle sera la pression durant la décharge ?

Comme la contre-pression est nulle, la pression durant la décharge sera égale à la pression de tarage :

$$P_{\text{décharge}} = P_{\text{tarage}} = 16 \text{ bar} = 15 \text{ barg}$$

Quelle sera la température du liquide durant la décharge via la soupape ?

En regardant sur le graphe de pression vapeur, on voit que la température correspondant à 15 barg est de :

$$T_{\text{décharge}} = 40^\circ\text{C}$$

4.3 Surface de section de la soupape

Quelle est la taille de la soupape nécessaire ?

Étant donné que seule de la vapeur d'ammoniac va quitter le tank à travers la soupape, nous considérons l'équation pour une phase gazeuse pure :

$$A = \frac{W}{CK_d P_1 K_b K_c} \sqrt{\frac{TZ}{M}} \quad (4.1)$$

Surface exposée aux flammes

Pour calculer la surface de contact, nous devons considérer la surface du tank qui est à la fois en contact avec de l'ammoniac liquide, et moins de 7.62 m au-dessus des flammes. Le niveau d'ammoniac étant de 8 m, la hauteur des flammes est le facteur limitant. Il suffit donc de calculer la surface du tank en dessous de 7.62 m, qui est composée d'une partie sphérique et d'une partie cylindrique :

$$A_{\text{ws}} = A_{\text{hémisphère}} + A_{\text{cylindre}} = 4\pi r^2/2 + 2\pi r(h - r) = 144 \text{ m}^2$$

Chaleur absorbée

La chaleur absorbée est définie par l'équation suivante :

$$Q = C_1 F A_{\text{ws}}^{0.82} \quad (4.2)$$

où C_1 est une constante définie à 43200 W/m², et F est un facteur d'environnement. Dans notre cas, le tank n'étant pas isolé, ce facteur vaut 1. Nous avons donc :

$$Q = 43200 \text{ W/m}^2 \times 1 \times 144 \text{ m}^2 = 2.54 \text{ MW}$$

Débit sortant

On connaît le débit de gaz sortant W grâce à la formule :

$$W = \frac{Q}{\Delta H_{\text{vap}}} \quad (4.3)$$

où ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation de l'ammoniac, en J/kg. En effet, il faut faire en sorte que la vapeur puisse sortir au rythme auquel elle est créée par l'apport de chaleur. On trouve une enthalpie de vaporisation de 1150 kJ/kg en reportant la température sur le graphe. Dès lors :

$$W = \frac{2.54 \text{ MW}}{1.15 \text{ MJ/kg}} = 7.94 \cdot 10^3 \text{ kg/h}$$

Section de la soupape

Il nous suffit maintenant d'appliquer la formule (4.1). Les différentes constantes sont déterminées comme ça.

— C est déterminée par l'équation

$$C = 0.03948 \sqrt{k \left(\frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k+1}{k-1}}} \quad (4.4)$$

où k est le rapport de chaleurs spécifiques c_p/c_v de l'ammoniac ; C n'est pas adimensionnel mais les unités ne sont pas précisées ;

- K_d est le coefficient de décharge, défini à 0.975 ;
- P_1 est la pression de décharge ;
- K_b vaut 1 pour les soupapes non équilibrées ;
- K_c vaut 1 pour les soupapes sans disque de rupture ;
- T est la température de décharge, en K ;
- Z est un facteur de compressibilité, défini dans l'énoncé à 1 ;
- M est la masse molaire de l'ammoniac, en kg/kmol.

Cela donne une valeur :

$$\begin{aligned} A &= \frac{7.94 \cdot 10^3 \text{ kg/h}}{0.0266 \times 0.975 \times 16 \text{ bar} \times 1 \times 1} \sqrt{\frac{(273.15 + 40) \text{ K} \times 1}{17 \text{ kg/kmol}}} \\ &= 680 \text{ mm}^2 = 1.05 \text{ inch}^2 \end{aligned}$$

Choix de la soupape

En regardant ensuite dans le tableau des soupapes standard, on a sélectionné la taille de soupape J, qui a une aire effective de 1.287 inch².

Si la pression de design de l'équipement était de 20 barg, quel serait l'effet d'augmenter la pression de tarage de 5 bar et de la porter à 20 barg ?

En refaisant les calculs pour une pression de 20 barg, on obtient sur les graphes une température de 50 °C et une enthalpie de vaporisation de 1100 kJ/kg. En refaisant les calculs, on obtient alors :

$$A = 550 \text{ mm}^2 = 0.853 \text{ inch}^2$$

On doit donc de nouveau prendre une soupape de type J.

4.4 Influence de l'isolation

Pour la première pression de tarage, quelle est l'influence d'isoler thermiquement le tank avec un isolant tel que le coefficient d'échange avec l'extérieur soit réduit à une valeur de 10 W/m² K ?

Cela changerait alors le facteur d'environnement F , et donc la taille de la soupape. Isoler thermiquement le tank sera évidemment bénéfique, et cela est vérifié dans les tables : avec une telle isolation, on obtient par proportionnalité $F = 0.132$.¹ Il faudra donc utiliser une soupape plus petite. Comme l'aire de l'orifice est directement proportionnelle à ce facteur, on obtient

$$A = 0.132 \times 680 \text{ mm}^2 = 89.8 \text{ mm}^2 = 0.139 \text{ inch}^2$$

On peut donc sélectionner une soupape de type E, qui a une aire effective de 0.196 inch².

1. En effet, un coefficient d'échange de 11.36 W/m² K donnait un coefficient $F = 0.15$.

Bibliographie

- [1] P.W. ATKINS, L. JONES et A. POUSSE. *Principes de chimie*. De Boeck, 2007.
- [2] David Léon BANQUY. « Procédé de production d'ammoniac et du gaz de synthèse correspondant ». Brevet européen EP0032096. 26 déc. 1980. URL : <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=0032096> (visité le 23/09/2014).
- [3] *Emissions Factors & AP 42. Compilation of Air Pollutant Emission Factors*. U.S. Environmental Protection Agency. URL : <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/> (visité le 23/09/2014).
- [4] W.P. SCHMIDT et al. *Managing trace contaminants in cryogenic air separation*. Air Products et Chemicals, Inc. 2000. URL : <http://www.airproducts.com/~media/downloads/white-papers/M/en-managing-trace-contaminants-in-cryogenic-air-separation-whitepaper.pdf> (visité le 23/09/2014).
- [5] *NIST Chemistry WebBook*. National Institute of Standards et Technology. URL : <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (visité le 11/12/2014).