

## 1 Introduction

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 Flow-sheet rempli

La figure 1 présente le flow-sheet que nous avons complété à l'aide des sources [1] et [2].

## 3 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  $\text{NH}_3$  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.

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.

### 3.1 Inconnues et équations

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

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

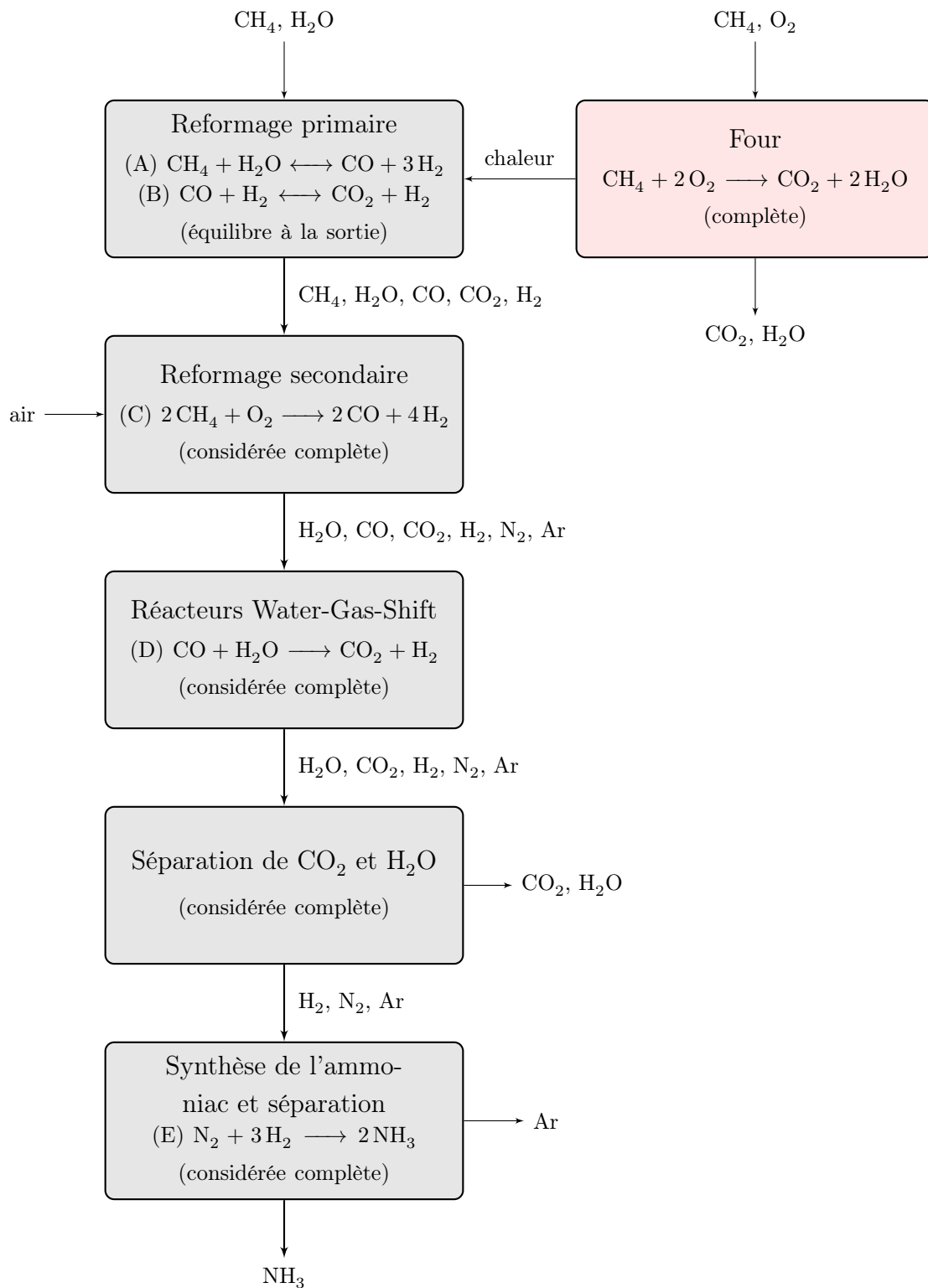


FIGURE 1 – Flow-sheet simplifiée du procédé de production d'ammoniac.

- $\text{in}_{\text{CH}_4}$ ,  $\text{in}_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\text{in}_{\text{air}}$  les débits d'entrée de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et air ;
- $\text{out}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{out}_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{out}_{\text{Ar}}$  et  $\text{out}_{\text{NH}_3}$  les débits de sortie de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar et  $\text{NH}_3$  ;
- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  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 égaliser ce qui est enlevé ou ce qui réagit ;
- le débit de sortie de  $\text{NH}_3$ , 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 résolvable.

Les différentes inconnues et équations sont illustrées dans la figure 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.

## 3.2 Expression des équations

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

### 3.2.1 Non-accumulation des espèces

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

Prenons pour commencer l'exemple du  $\text{CH}_4$ . On peut voir sur le flow-sheet (figure 2) que le  $\text{CH}_4$  :

- entre au début du procédé, à un débit  $\text{in}_{\text{CH}_4}$ ,
- est consommé par la réaction A, à un débit  $\alpha$ ,
- et le reste est consommé par la réaction C, à un débit  $2\gamma$ <sup>1</sup>.

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

$$\text{entrée} + \text{production} = \text{sortie} + \text{consommation}$$

On obtient la relation liée au  $\text{CH}_4$  :

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

---

1. Le 2 ici provient du coefficient stoechiométrique du  $\text{CH}_4$

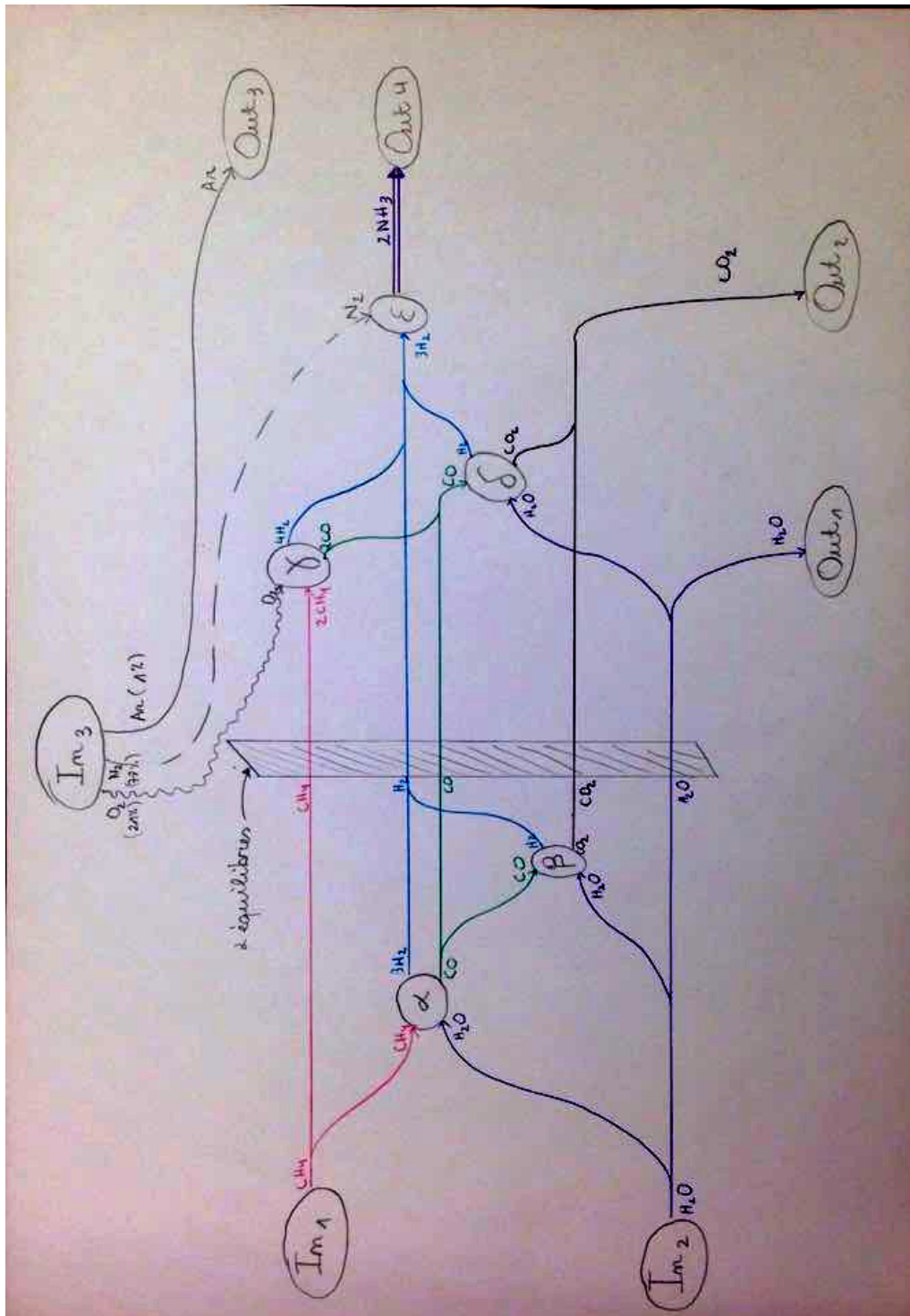


FIGURE 2 – Procédé de production du point de vue de la matière. On remarque que les relations d'équilibres s'appliquent après que les deux réactions du reformage primaire aient eu lieu.

Prenons ensuite l'exemple du  $\text{CO}_2$ . On peut voir sur le flow-sheet que le  $\text{CO}_2$

- est produit par la réaction B, à un débit  $\beta$ ,
- est produit par la réaction D, à un débit  $\delta$ .
- sort du procédé au niveau de la séparation, à un débit  $\text{out}_{\text{CO}_2}$ .

En appliquant la relation générale, on obtient celle liée au  $\text{CO}_2$  :

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

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

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

### 3.3 Résolution des équations

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

- les neuf équations de conservation de masses sont linéaires et homogènes ;
- l'équation qui impose la sortie de  $\text{NH}_3$  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 :

1. Les neuf équations linéaires homogènes sont résolues, laissant trois degrés de liberté. On exprime les solutions sous la forme  $av_1 + bv_2 + cv_3$  où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres de débit inconnus. Cette étape est effectuée par la fonction `param_moles`.
2. Ensuite on impose que la sortie de  $\text{NH}_3$  soit égale la valeur entrée. Dans notre cas, cela déterminait le paramètre  $c$ . Ceci est une des étapes de la fonction `solve_equi`.
3. Enfin on résout les équations d'équilibre pour trouver les deux derniers paramètres  $a$  et  $b$ . C'est la deuxième partie de la fonction `solve_equi`. Notons que

les débits à l'équilibre ont dû être préalablement exprimés en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $c$ , ce qui est le rôle de `param_moles_eq`.

Une fois les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  calculés, nous pouvons déduire tous les débits molaires du procédé, et une fois ceux-là obtenus, les débits massiques et les chaleurs produites ou absorbées par chacune des réactions. C'est le rôle de la fonction `masses_and_heat`, qui prend simplement en paramètre la température en kelvin et le débit en kg/s.

Celle-ci est utilisée directement par l'interface graphique.

## 4 Bilan d'énergie

Nous allons maintenant déterminer la quantité de CH<sub>4</sub> 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 leur enthalpie de réaction respective. La combustion quant à elle est exothermique et c'est elle qui va fournir cette énergie. Nous ferons l'hypothèse qu'il n'y aura pas de pertes d'énergie entre le four et le reformage primaire.

On peut donc exprimer la conservation d'énergie :

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

où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\xi$  sont les degrés d'avancement en mol/s, et  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  les enthalpies molaires en J/mol des trois réactions. Les degrés d'avancement  $\alpha$  et  $\beta$  ont été calculées au préalable pour la quantité d'ammoniac désirée.

### 4.1 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 [**nist**] :

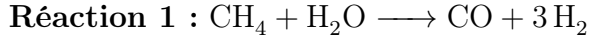
$$\Delta H(t) = A t + B \frac{t^2}{2} + C \frac{t^3}{3} + D \frac{t^4}{4} - E \frac{1}{t} + F$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  et  $F$  sont des coefficients qui dépendent du composé en question et où  $t = \frac{T(K)}{1000}$ .

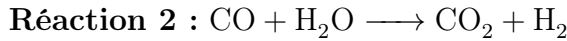
Cette équation donne la différence d'enthalpie entre le composé à la température  $T$  et sa forme élémentaire à une température standard  $T_{\text{ref}} = 298.15$  K.

#### 4.1.1 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).



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



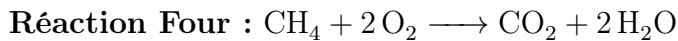
$$\Delta H_2(T) = \Delta H_{\text{CO}_2}(t) + \Delta H_{\text{H}_2}(t) - \Delta H_{\text{CO}}(t) - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}(t)$$

Chaque  $\Delta H$  correspond à l'équation de Shomate avec les coefficients correspondant au composé en question.

#### 4.1.2 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  $T_{\text{four}} = 1300 \text{ K}$ .

Pour établir le  $\Delta H$  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.



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

#### 4.1.3 Cas pour une température particulière

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

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

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

$$\Delta H_{\text{four}}(1300 \text{ K}) = -674.28 \text{ kJ/mol}$$

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

$$\xi = \frac{\alpha * \Delta(H_1) + \beta * \Delta(H_2)}{\Delta(H_3)}$$

où  $\xi$  donnera le débit de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ ,  $2\xi$  donnera le débit de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ .

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 :

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

## 5 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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  car les entrées et sorties sont proportionnelles à celles-ci, et un tel graphique n'aurait donc pas été très intéressant.

Nous présentons nos conclusions sur la figure 3.

## 6 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.

L'énoncé nous indique que pour une capacité de 1500 t/j d'ammoniac, la vitesse superficielle typique 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 :

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



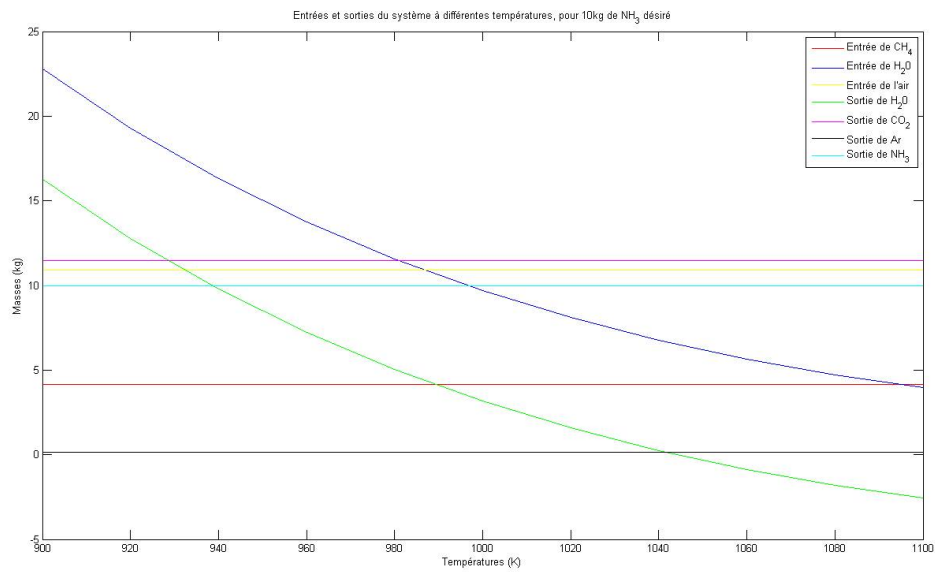


FIGURE 3 – On peut observer sur ce graphique que seules les entrées et sorties de  $\text{H}_2\text{O}$  varient. En effet, toutes les autres entrées et sorties sont directement liées à la quantité de  $\text{NH}_3$  désirée. Celles-ci sont donc constantes sur notre graphique. On peut également observer que la sortie de  $\text{H}_2\text{O}$  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.

Ensuite, calculons le débit molaire de  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  ( $0.017 \text{ kg/mol}$ ), 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 :

$$\dot{n}_{\text{entrée}} = 451.7 \text{ mol/s}$$

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

$$\dot{V} = \frac{\dot{n}_{\text{entrée}} RT}{p} = 1.211 \text{ m}^3/\text{s}$$

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

$$\frac{\dot{V}}{\dot{V}_{\text{tube}}} = \frac{1.211 \text{ m}^3/\text{s}}{0.0157 \text{ m}^3/\text{s}} = 77.16$$

Nous concluons donc qu'environ 80 tubes seront nécessaires pour apporter le méthane dans le réacteur de reformage primaire.

## 7 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  $\text{NH}_3$  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.

## Références

- [1] *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).
- [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).