



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	00000000

*Tuteur :*

Florent HANNARD

19 décembre 2014

# Table des matières

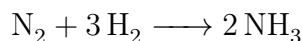
<b>1</b>	<b>Tâche 1 — Rapport 1</b>	<b>2</b>
1.1	Bilan de matière . . . . .	2
1.2	Bilan thermique . . . . .	3
1.2.1	Puissance produite . . . . .	3
1.2.2	Puissance dissipée . . . . .	3
1.2.3	Résolution pour le débit . . . . .	4
1.3	Flow-sheet simplifié . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Tâche 1 — Rapport 2</b>	<b>6</b>
2.1	Introduction . . . . .	6
2.2	Flow-sheet rempli . . . . .	6
2.3	Bilan de matière . . . . .	6
2.3.1	Inconnues et équations . . . . .	8
2.3.2	Expression des équations . . . . .	8
2.3.3	Résolution des équations . . . . .	11
2.4	Bilan d'énergie . . . . .	14
2.4.1	Calcul des différentes enthalpies à une température $T$ . . . . .	14
2.5	Analyse paramétrique . . . . .	16
2.6	Nombre de tubes du réacteur . . . . .	16
2.7	Outil de gestion . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Tâche 2</b>	<b>19</b>
3.1	Approche théorique . . . . .	19
3.2	Modélisation avec ASPEN+ . . . . .	19
	<b>Bibliographie</b>	<b>20</b>

# Chapitre 1

## Tâche 1 — Rapport 1

### 1.1 Bilan de matière

Il s'agit de produire de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) à partir de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) et de diazote ( $\text{N}_2$ ). 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 :

$$\begin{aligned} M_{\text{N}_2} &= 28 \text{ g/mol} \\ M_{\text{H}_2} &= 2 \text{ g/mol} \\ M_{\text{NH}_3} &= 17 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

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 :

$$\begin{aligned} 1/2 \times 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol} &= 2.94 \cdot 10^7 \text{ mol de N}_2 \\ 3/2 \times 5.88 \cdot 10^7 \text{ mol} &= 8.82 \cdot 10^7 \text{ mol de H}_2 \end{aligned}$$

Ce qui correspond aux masses suivantes :

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

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  $P_{\text{produite}}$  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 :

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

Pour calculer  $\Delta H_{\text{m,réaction}}$  il faut rechercher l'enthalpie standard de formation du  $\text{NH}_3$  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 :

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

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  $\text{NH}_3$  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 :

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

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

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

avec  $C_{P,m}^{\text{H}_2\text{O}^{(l)}} = 75.29 \text{ J/K mol}$  [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 :

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

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  $Q_{\text{eau}}$  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 :

$$P_{\text{produite}} + P_{\text{dissipée}} = 0$$

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

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

En introduisant les valeurs chiffrées, cela donne :

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

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] et [4].

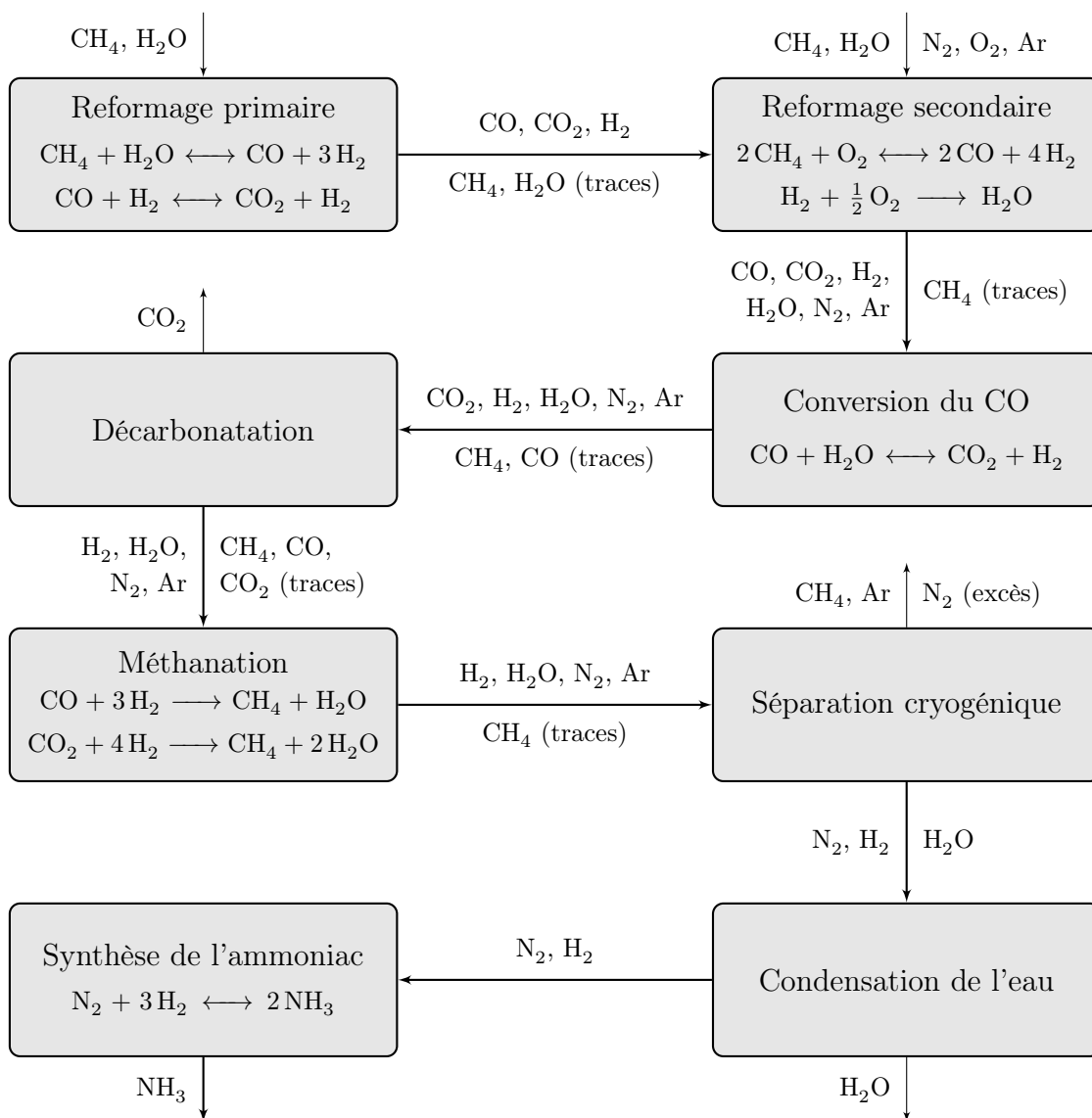


FIGURE 1.1 – Flow-sheet simplifié d'un procédé de production d'ammoniac. La mention « (traces) » indique des réactifs résiduels issus d'une réaction incomplète.

# Chapitre 2

## Tâche 1 — Rapport 2

### 2.1 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.

### 2.2 Flow-sheet rempli

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

### 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

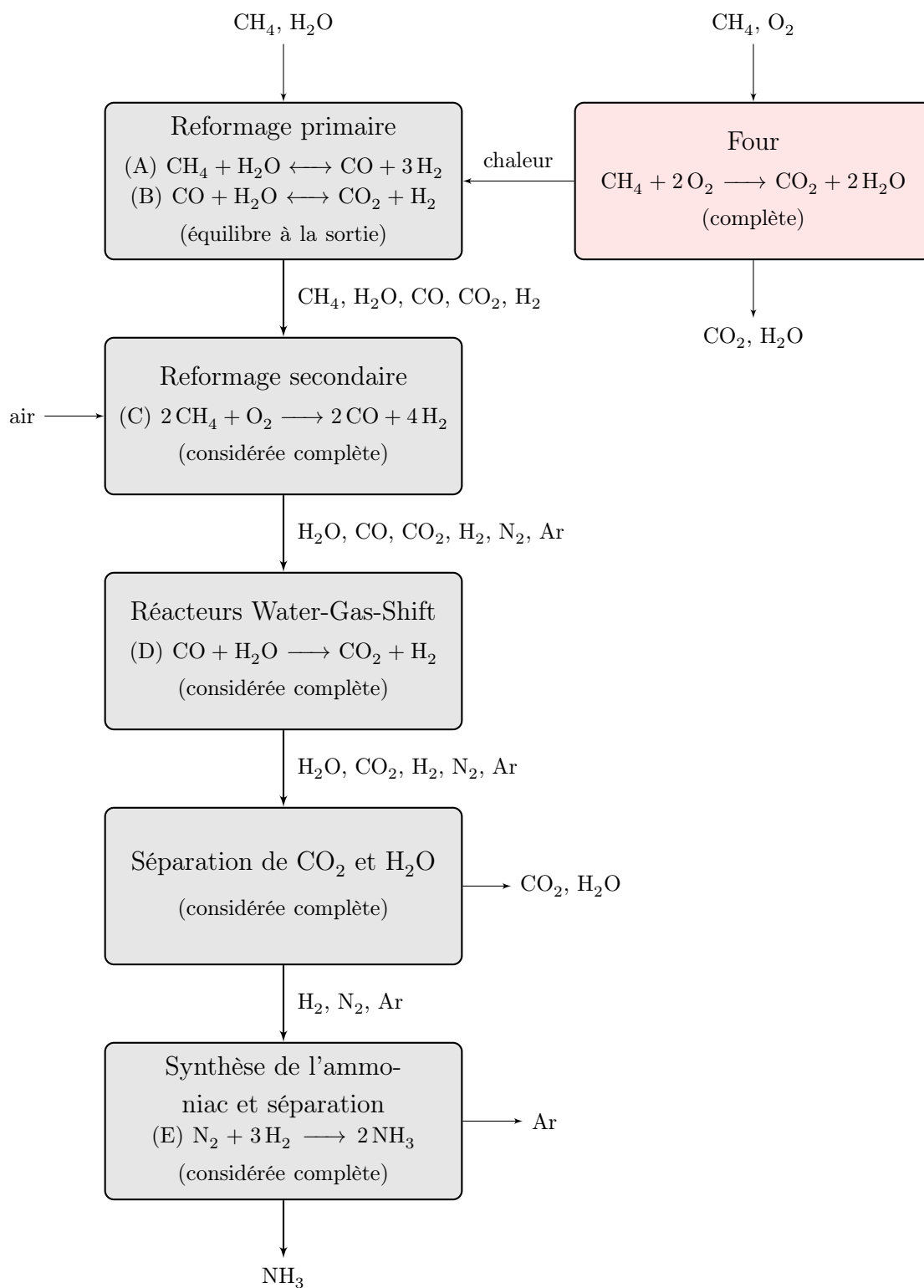


FIGURE 2.1 – Flow-sheet simplifiée du procédé de production d'ammoniac.



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.

### 2.3.1 Inconnues et équations

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

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

- $\text{in}_{\text{CH}_4}$ ,  $\text{in}_{\text{H}_2\text{O}}$  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 évaluer 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 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.

### 2.3.2 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  $\text{CH}_4$ . On peut voir sur le flow-sheet (figure 2.2) que le  $\text{CH}_4$  :

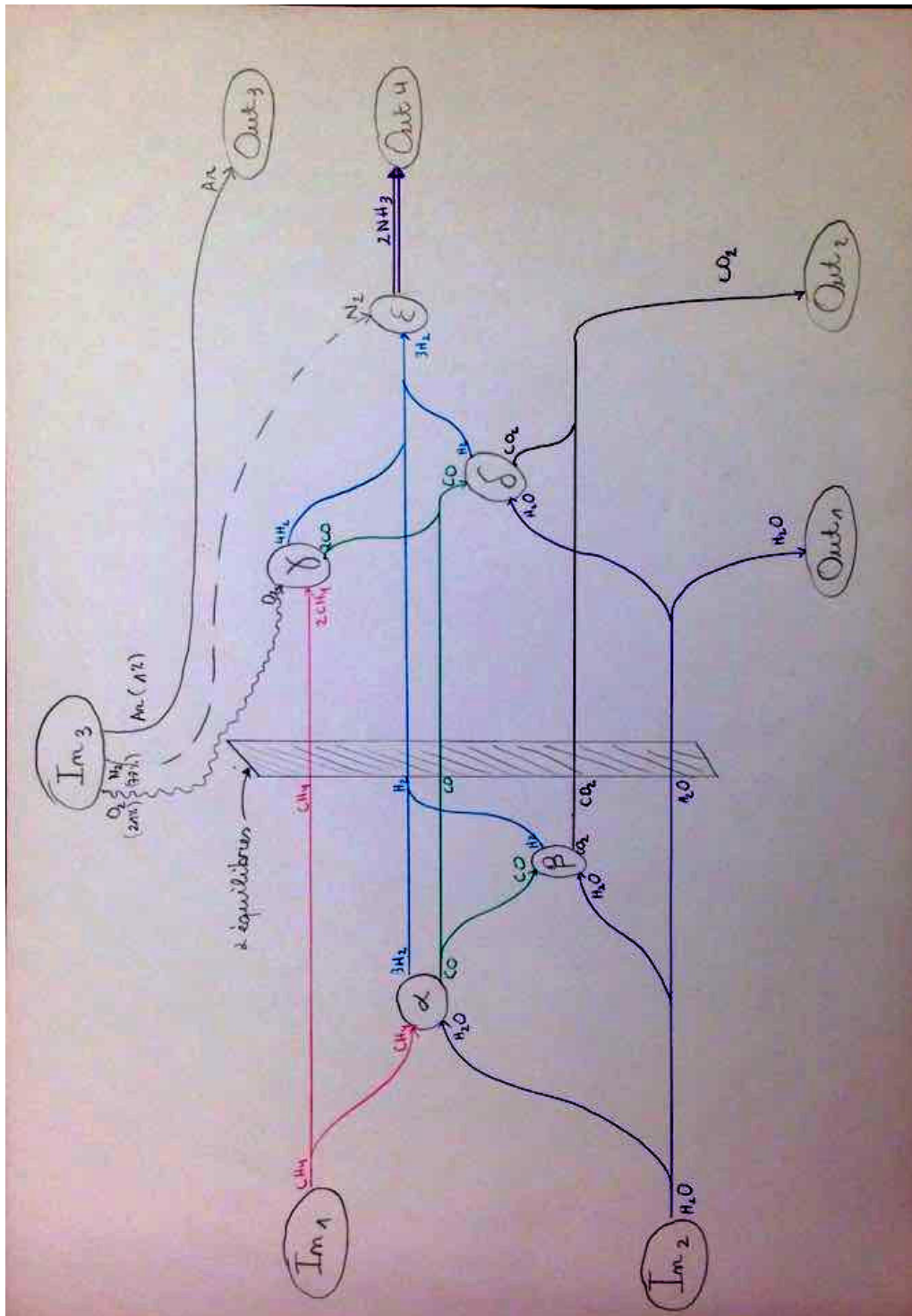


FIGURE 2.2 – Procédé de production du point de vue de la matière. On remarque que les relations d'équilibres s'appliquent après que les deux réactions du reformage primaire aient eu lieu.

- 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 :

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

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

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

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 :

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

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

### Débit de sortie de $\text{NH}_3$

Considérons maintenant le deuxième type d'équation, celui qui lie la sortie en  $\text{NH}_3$  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  $\text{CH}_4$

## 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  $p_{\text{tot}}$  et le nombre de moles total  $\text{éq}_{\text{tot}}$

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

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  $p_{\text{tot}}$  avant de commencer à résoudre les équations liant les débits molaires.

Ces équations ne sont pas linéaires.

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

### Résolution des équations homogènes

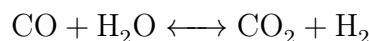
Pour rappel les équations liées à la non-accumulation des espèces (2.2) sont un système de 9 équations pour 12 inconnues, avec  $12 - 9 = 3$  degrés de liberté. On peut donc exprimer leurs solutions sous la forme  $av_1 + bv_2 + cv_3$  où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des paramètres de débit inconnus, et où  $v_1$ ,  $v_2$  et  $v_3$  sont des vecteurs de taille  $12 \times 1$ , 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  $\beta$  et un  $1$  pour  $\delta$ , 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 ( $\beta$  peut diminuer) à condition que la deuxième avance plus (à condition que  $\delta$  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  $\text{in}_{\text{CH}_4}$ ,  $\text{in}_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $\text{in}_{\text{air}}$  ; les quatres suivantes à  $\text{out}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{out}_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{out}_{\text{Ar}}$  et  $\text{out}_{\text{NH}_3}$  ; et les cinq dernières à  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ .

### 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  $\text{NH}_3$  soit égale à la valeur entrée.

Dans notre cas, cela détermine donc le paramètre  $c$ . En effet, le coefficient de  $\text{out}_{\text{NH}_3}$  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  $\text{out}_{\text{NH}_3}$  correspond à la production de  $\text{NH}_3$  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  $\text{eq}_{\text{CH}_4}$ ,  $\text{eq}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{eq}_{\text{H}_2}$ ,  $\text{eq}_{\text{CO}}$  et  $\text{eq}_{\text{CO}_2}$  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  $\text{NH}_3$  à produire, en kg/s.<sup>2</sup>

## 2.4 Bilan d'énergie

Nous allons maintenant déterminer la quantité de  $\text{CH}_4$  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  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\xi$  sont les degrés d'avancement en mol/j, et  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_{\text{four}}$  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.

### 2.4.1 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 [5] :

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

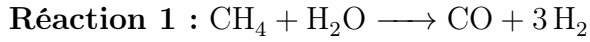
où  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  et  $F$  sont des coefficients qui dépendent du composé en question et où  $t = \frac{T(\text{K})}{1000}$ . Cette équation donne la différence d'enthalpie entre le composé à la température  $T$  et sa forme élémentaire à une température standard  $T_{\text{ref}} =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

---

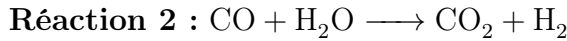
2. Ou dans n'importe quelle autre unité de masse par temps. Les valeurs retournées seront exprimées dans la même unité. Magique, non ?

## 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).



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



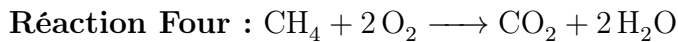
$$\Delta H_2(T) = \Delta H_{\text{CO}_2}(t) + \Delta H_{\text{H}_2}(t) - \Delta H_{\text{CO}}(t) - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}(t)$$

Chaque  $\Delta H$  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  $T_{\text{four}} = 1300 \text{ K}$ .

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.



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

## Cas pour une température particulière

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

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

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

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

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 :

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



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  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\alpha$ , le degré d'avancement de la première réaction, vaut  $1,0181 \times 10^4$  mol/j et que  $\beta$ , 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  $\text{CH}_4$  à fournir au four est de  $\xi \times M_{\text{CH}_4} = 55,7 \text{ kg/j}$  et la quantité de  $\text{O}_2$  à lui fournir est de  $2\xi \times M_{\text{O}_2} = 222,1 \text{ kg/j}$ .

## 2.5 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 résultats sur la figure 2.3. 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. Mais, les hypothèses nous imposent de n'introduire de l'eau qu'au niveau du reformage primaire, la production de  $\text{NH}_3$  n'est donc plus possible à partir de cette température.

## 2.6 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.

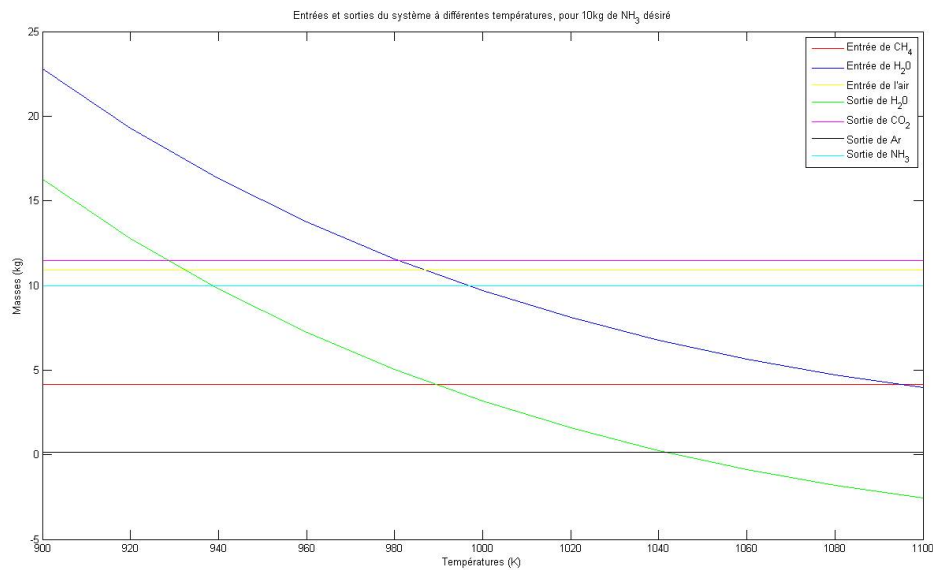


FIGURE 2.3 – Graphique montrant l'évolution des masses d'entrée et de sortie en fonction de la température.

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  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à l'entrée, nous devons calculer 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 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 :

$$\frac{\dot{V}}{\dot{V}_{\text{tube}}} = \frac{1.211 \text{ m}^3/\text{s}}{0.0157 \text{ m}^3/\text{s}} = 229.26$$

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

## 2.7 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  $\text{kg/s}$ .

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

### 3.1 Approche théorique

### 3.2 Modélisation avec ASPEN+

# 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).