



UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

LFSAB1503 PROJET 3

---

## Thématique 2 : Gestion de la production

---

**Groupe 12.64**

ASSELBERGHS Paul

BERTIN Brice

COUPLET Adrien

CREUPELANDT Grégory

GATIN Anthony

GENNART Antoine

GILLARD Juline

MARTIN Pierre

15 octobre 2015

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Propriétés et hypothèses physico-chimique</b>	<b>2</b>
<b>II</b>	<b>Bilan de matière</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Méthode de calcul des débits molaires</b>	<b>4</b>
2.1	ATR : zone de combustion . . . . .	4
2.2	ATR : Zone de reformage . . . . .	4
2.3	Water Gas Shift (WGS) . . . . .	6
2.4	Condensation et absorption . . . . .	6
2.5	Synthèse de l'ammoniac . . . . .	6
2.6	Air séparation unit . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Calcul numérique des débits</b>	<b>7</b>
3.1	ATR : zone de combustion . . . . .	7
3.1.1	Zone de reformage . . . . .	7
3.2	Water Gas Shift (WGS) . . . . .	8
3.3	Condensation et absorption . . . . .	8
3.4	Synthèse de l'ammoniac . . . . .	8
3.5	Calcul des excès . . . . .	8
<b>III</b>	<b>Bilan d'énergie dans l'ATR</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Méthode</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Résultats</b>	<b>9</b>
5.1	Calcul de la température d'entrée dans l'ATR . . . . .	9
5.2	Calcul de la température finale dans la zone de combustion . . . . .	9

## Première partie

# Introduction

Ce document a pour but d'étudier les bilans de matière et d'énergie d'un procédé alternatif de production d'ammoniac. Nous avons calculé pour chaque unité du procédé les débits d'entrée et de sortie ainsi que l'énergie et les températures dans l'unité de reformage autotherme. À partir des calculs obtenus dans ce document, il nous sera possible de développer un outil de simulation permettant d'étudier l'influence de paramètres sur le fonctionnement du procédé.

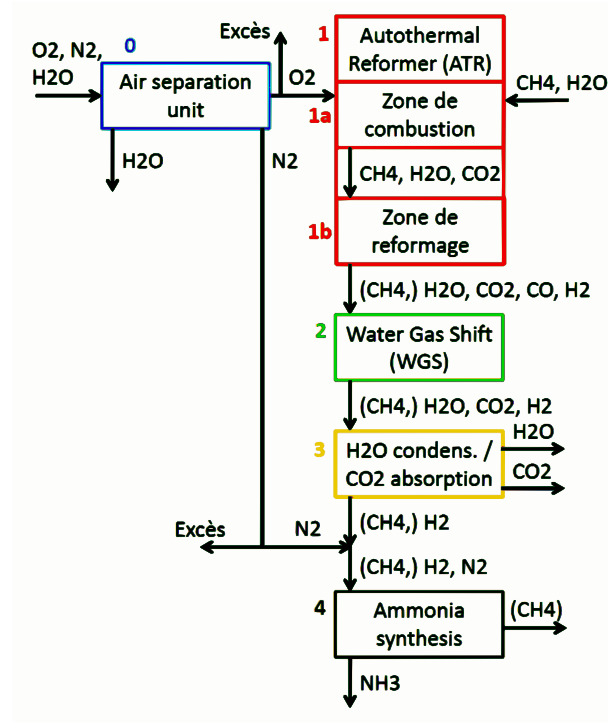


FIGURE 1 – Flow-sheet simplifié de la production d'ammoniac avec ATR

## 1 Propriétés et hypothèses physico-chimique

Avant de commencer les calculs, il est nécessaire de faire quelques hypothèses afin de les simplifier :

1. La réaction de combustion de l'ATR (voir partie suivante, équation 1) est considérée complète. Il n'en ressort que du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{H}_2\text{O}$ . Normalement, dans le cas d'une combustion incomplète, un manque d' $\text{O}_2$  aurait permis la formation de  $\text{CO}$  qui aurait interféré avec la suite du procédé.
2. La réaction dans l'unité Water Gas Shift est considérée complète (équation 9. Il est à noter que la même réaction survient plus tôt dans la zone de reformage mais de manière incomplète (équation 3).
3. Dans l'unité de condensation et d'absorption nous émettons l'hypothèse que nous retirons uniquement et complètement le  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  du procédé.
4. En dehors des unités opérationnelles, les réactifs ne réagissent pas entre eux.
5. La réaction de synthèse de l'ammoniac (équation ??) est considérée comme complète.
6. Les quelconques pertes d'énergie entre les unités opérationnelles sont négligeables.
7. Les paramètres initiaux qui nous sont donnés sont considérés comme exacts, sans marge d'erreur.
8. L'unité de séparation de l'air effectue une séparation complète.

Paramètre	Valeur	Unité	Description
$K_{\text{SMR}}$	$10^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)}$	-	Constante d'équilibre du reformage du méthane ( <b>S</b> team <b>M</b> ethane <b>R</b> eforming). La température $T$ est en K.
$K_{\text{WGS}}$	$10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.764\right)}$	-	Constante d'équilibre de la réaction du gaz à l'eau ( <b>W</b> ater- <b>G</b> as <b>S</b> hift). La température $T$ est en K.
$\Delta H_{\text{CH}_4, \text{comb}, 1200 \text{ K}}^0$	-803	kJ/mol	Variation d'enthalpie de l'oxidation complète du méthane en $\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}$ à 1200 K. On peut considérer cette valeur constante pour les températures que nous atteindrons.
$\Delta H_{\text{SMR}, 948 \text{ K}}^0$	224.0	kJ/mol	Variation d'enthalpie du reformage du méthane à 948 K. On peut considérer cette valeur constante pour les températures que nous atteindrons.
$\Delta H_{\text{WGS}, 948 \text{ K}}^0$	-37.3	kJ/mol	Variation d'enthalpie de la réaction du gaz à l'eau à 948 K. On peut considérer cette valeur constante pour les températures que nous atteindrons.
$c_{p,g}$	2500	J/kg K	Capacité thermique moyenne du mélange gazeux de l'ATR. On peut considérer cette valeur constante.

TABLE 1 – Propriétés physico-chimiques et hypothèses nécessaires pour les bilans de matière et d'énergies

## Deuxième partie

# Bilan de matière

Pour faciliter nos calculs nous considérons le symbole  $\dot{n}$  comme étant le débit molaire avec comme unité le nombre de mol produit par seconde ( $\text{mol/s}$ ). Nous commencerons par calculer pour toutes les étapes du procédé les bilans de matière. À base de ceux-ci nous déterminerons les débits de production d'ammoniac, d'alimentation d'air, ainsi que tous les débits intermédiaires entre les unités opérationnelles. Deuxièmement nous étudierons ce bilan avec des paramètres donnés.

## 2 Méthode de calcul des débits molaires

Les débits molaires que nous utilisons dans nos calculs dépendent de l'unité dans laquelle ils sont calculés. Par exemple le  $\dot{n}_{\text{CH}_4}$  de la zone de combustion n'est pas le même que celui de la zone de reformage. Au début de chaque unité nous reprenons les débits de l'unité précédente. Nous rappelons au lecteur que le symbole  $\dot{n}_i$  correspond au débit molaire en entrée (avant réaction) et  $\dot{n}_f$  au débit molaire en sortie (après réaction).

### 2.1 ATR : zone de combustion

Nous commençons par la zone de combustion où se produit une combustion du méthane dans le dioxygène :



	CH <sub>4</sub>	+	2O <sub>2</sub>	→	CO <sub>2</sub>	+	2H <sub>2</sub> O
$\dot{n}_i$	$\dot{n}_{\text{CH}_4}$		$2\dot{n}_{\text{O}_2}$		0		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{\text{CH}_4} - \dot{n}_{\text{O}_2}$		0		$\dot{n}_{\text{O}_2}$		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + 2\dot{n}_{\text{O}_2}$

TABLE 2 – Avancement de la combustion du méthane

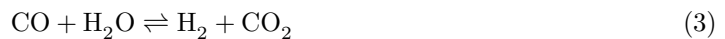
### 2.2 ATR : Zone de reformage

Nous passons ensuite au reformage à la vapeur du méthane (en anglais : *steam methane reforming*, SMR). Cette étape est constituée de deux réactions incomplètes :

1. La réaction incomplète du méthane avec l'eau permettant de produire l'hydrogène nécessaire à la suite du procédé :



2. La réaction incomplète du gaz à l'eau (WGS) due au monoxyde de carbone réagissant avec l'eau. Cette réaction produit elle aussi de l'hydrogène :



Les deux réactions se produisent simultanément, il est donc impossible de les considérer de manière individuelle.

	CH <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	3H <sub>2</sub>	+	CO
$\dot{n}_0$	$\dot{n}_{\text{CH}_4}$		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$		0		0
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{\text{CH}_4} - \xi$		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta$		$3\xi + \beta$		$\xi - \beta$

TABLE 3 – Avancement du premier équilibre chimique ( $\xi$ )

	CO	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	H <sub>2</sub>	+	CO <sub>2</sub>
$\dot{n}_0$	0		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$		0		$\dot{n}_{\text{CO}_2}$
$\dot{n}_f$	$\xi - \beta$		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta$		$3\xi + \beta$		$\dot{n}_{\text{CO}_2} + \beta$

TABLE 4 – Avancement du deuxième équilibre chimique ( $\beta$ )

On déduit ensuite pour chaque équilibre l'expression de la constante d'équilibre :

$$K_{\text{SMR}} = \frac{(\xi - \beta)(3\xi + \beta)^3}{(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta)(\dot{n}_{\text{CH}_4} - \beta)} \cdot \frac{p_t^2}{(\dot{n}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{CO}_2} + 2\xi)^2} \quad (4)$$

$$K_{\text{WGS}} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2} + \beta)(3\xi + \beta)}{(\xi - \beta)(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta)} \quad (5)$$

À partir des propriétés physico-chimiques (table 1) et de la température dans l'ATR donnée en paramètre nous pouvons déterminer les valeurs de  $K_{\text{SMR}}$  et  $K_{\text{WGS}}$  :

$$K_{\text{SMR}} = 10^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)} \quad (6)$$

$$K_{\text{WGS}} = 10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.764\right)} \quad (7)$$

Nous avons alors un système de deux équations à deux inconnues ( $\xi$  et  $\beta$ )

$$\begin{cases} 10^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)} = \frac{(\xi - \beta)(3\xi + \beta)^3}{(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta)(\dot{n}_{\text{CH}_4} - \beta)} \cdot \frac{p_t^2}{(\dot{n}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{CO}_2} + 2\xi)^2} \\ 10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.764\right)} = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2} + \beta)(3\xi + \beta)}{(\xi - \beta)(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta)} \end{cases} \quad (8)$$

que nous résolvons à l'aide du logiciel Matlab<sup>®</sup> avec la fonction suivante :

Listing 1 – Code Matlab<sup>®</sup> pour résoudre le système

```

1 function [ X ] = reformage(Tref_ATR, P_ATR, N_CH4, N_H2O, N_CO2)
2 % Tref_ATR : Temperature de l'ATR [K]
3 % P_ATR : Pression dans l'ATR [Pa]
4 % N_CH4 : debit molaire de CH4 [mol/s]
5 % N_H2O : debit molaire de CH4 [mol/s]
6 % N_CO2 : debit molaire de CH4 [mol/s]
7
8 KSMR = 10^((-11650/Tref_ATR)+13.076);
9 KWGS = 10^((1910/Tref_ATR)-1.764);
10
11 function F = myfun(x)
12 F(1) = (((x(1)-x(2))*(3*x(1)+x(2))^3 * (P_ATR/10^5)^2) / ...
13 ((N_CH4+N_H2O+2*x(1)+N_CO2)^2 * (N_H2O-x(1)-x(2))*(N_CH4-x(1)))) - KSMR;
14 F(2) = (((N_CO2+x(2))*(3*x(1)+x(2))) / ((x(1)-x(2))*(N_H2O-x(1)-x(2)))) - KWGS;
15 end
16
17 % Choix du X0(1) et X0(2)
18 % X0(1) est plus petit et proche de N_CH4
19 % X0(2) est assez petit par rapport a la valeur de N_CH4
20 X0(1) = 0.7*N_CH4;
21 X0(2) = 0.01*N_CH4;
22
23 OPTIONS = optimoptions('fsolve', 'MaxFunEvals', 1000);
24 X = fsolve(@myfun, X0, OPTIONS);
25 % X(1) : degre d'avancement de la premiere reaction [mol/s]
26 % X(2) : degre d'avancement de la seconde reaction [mol/s]
27 end

```

Au final, nous obtenons à la sortie de la zone de reformage les débits suivants :

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
$\dot{n}_0$	$\dot{n}_{\text{CH}_4}$	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\dot{n}_{\text{CO}_2}$	0	0
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{\text{CH}_4} - \xi$	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta$	$\dot{n}_{\text{CO}_2} + \beta$	$\xi - \beta$	$3\xi + \beta$

TABLE 5 – Débits molaires d'entrée et de sortie de la zone de reformage

## 2.3 Water Gas Shift (WGS)

Comme énoncé dans les hypothèses, la même réaction du gaz à l'eau (WGS) que dans la zone de reformage se produit. La seule différence est que cette fois-ci la réaction est complète. Cette étape nous permet d'éliminer complètement le monoxyde de carbone présent dans les réactifs.



	CO	+	H <sub>2</sub> O	→	CO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>
$\dot{n}_i$	$\dot{n}_{\text{CO}}$		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$		$\dot{n}_{\text{CO}_2}$		$\dot{n}_{\text{H}_2}$
$\dot{n}_f$	0		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{CO}}$		$\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{CO}}$		$\dot{n}_{\text{H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}}$

TABLE 6 – Avancement de la réaction Water Gas Shift

## 2.4 Condensation et absorption

Durant cette étapes aucune réaction chimique n'a lieu. Cette étape permet de retirer tout l'H<sub>2</sub>O et le CO<sub>2</sub> pour la suite du procédé. On considère que cette étape s'effectue complètement et qu'il ne reste plus aucune trace d'H<sub>2</sub>O ou de CO<sub>2</sub>. On connaît alors les débits molaires de ces deux réactifs qui sortent du procédé. Ceux-ci sont égaux aux débits sortants de l'unité WGS.

## 2.5 Synthèse de l'ammoniac

La dernière étape du procédé consiste à synthétiser l'ammoniac à partir de diazote (N<sub>2</sub>), obtenu après séparation de l'air, et de dihydrogène (H<sub>2</sub>). Cette étape porte aussi le nom de procédé Haber.



	3H <sub>2</sub>	+	N <sub>2</sub>	→	2NH <sub>3</sub>
$\dot{n}_i$	$\dot{n}_{\text{H}_2}$		$\dot{n}_{\text{N}_2}$		0
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{\text{H}_2} - 3\dot{n}_{\text{N}_2}$		0		$2\dot{n}_{\text{N}_2}$

TABLE 7 – Avancement de la synthèse de l'ammoniac

Avec des paramètres donnés, nous essayerons d'introduire dans la réaction un débit molaire de N<sub>2</sub> égal à celui de l'H<sub>2</sub>. Le but étant de n'avoir aucun excès d'H<sub>2</sub>.

## 2.6 Air séparation unit

Maintenant que nous connaissons les quantités nécessaires de N<sub>2</sub> ainsi que celles de O<sub>2</sub> qui interviennent dans l'ATR, nous pouvons déterminer la quantité d'air entrant dans l'unité de séparation d'air. Dans cette unité rentre de l'air composé de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. En pourcentage cela nous donne : 21% de N<sub>2</sub> et 79% de O<sub>2</sub>. L'eau contenue dans l'air est négligeable et ressort directement après séparation. Le débit d'air entrant ainsi que les excès seront calculés numériquement dans la section suivante.

### 3 Calcul numérique des débits

Tout en gardant les même propriétés physico-chimiques et hypothèses, nos paramètres ainsi que leurs valeurs pour le cas précis sont les suivants :

Paramètre	Valeur	Unité	Description
$\dot{m}_{\text{CH}_4}$	800	t/j	Débit massique d'alimentation de $\text{CH}_4$
$\text{O}_2/\text{CH}_4$	0.6	-	Rapport molaire $\text{O}_2/\text{CH}_4$ à l'entrée de l'ATR
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	1.5	-	Rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ à l'entrée de l'ATR
$T_{\text{ATR}}$	1200	K	Température de la zone reforming de l'ATR
$p_{\text{ATR}}$	50	bar	Pression d'opération de l'ATR

TABLE 8 – Paramètres influant le fonctionnement du procédé

#### 3.1 ATR : zone de combustion

		$\text{CH}_4$	+	$2\text{O}_2$	$\longrightarrow$	$\text{CO}_2$	+	$2\text{H}_2\text{O}$
$\dot{m}_i$	[t/j]	800		960		0		1350
$\dot{m}_i$	[kg/s]	9.259						
$\dot{n}_i$	[mol/s]	578.704		347.222		0		868.056
$\dot{m}_f$	[t/j]	560		0		660		1890
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[mol/s]	35		0		15		105

TABLE 9 – Résultat de la combustion

##### 3.1.1 Zone de reformage

Suite à la résolution des équations nous obtenons les valeurs suivantes pour  $\xi$  et  $\beta$  :

$$\begin{cases} \xi &= 28.992 \text{ mol/s} \\ \beta &= 1.025 \text{ mol/s} \end{cases}$$

		$\text{CH}_4$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$3\text{H}_2$	+	$\text{CO}$
$\dot{m}_i$	[t/j]							
$\dot{m}_i$	[kg/s]							
$\dot{n}_i$	[mol/s]	35		105		0		0
$\dot{m}_f$	[t/j]							
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[mol/s]	6.008		74.983		88.001		27.967

TABLE 10 – Résultat de la combustion



		CO	+	H <sub>2</sub> O	⇌	H <sub>2</sub>	+	CO <sub>2</sub>
$\dot{m}_i$	[t/j]							
$\dot{m}_i$	[kg/s]							
$\dot{n}_i$	[mol/s]	0		105		0		15
$\dot{m}_f$	[t/j]							
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[mol/s]	27.967		74.983		88.001		16.025

TABLE 11 – Résultat de la combustion

### 3.2 Water Gas Shift (WGS)

		CO	+	H <sub>2</sub> O	→	CO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>
$\dot{m}_i$	[t/j]							
$\dot{m}_i$	[kg/s]							
$\dot{n}_i$	[mol/s]	27.967		74.983		16.025		88.001
$\dot{m}_f$	[t/j]							
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[mol/s]	0		47.016		43.992		115.969

TABLE 12 – Résultat de la combustion

### 3.3 Condensation et absorption

$$\begin{cases} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 47.016 \\ \dot{n}_{\text{CO}_2} = 43.992 \end{cases}$$

### 3.4 Synthèse de l'ammoniac

		3H <sub>2</sub>	+	N <sub>2</sub>	→	2NH <sub>3</sub>
$\dot{m}_i$	[t/j]					
$\dot{m}_i$	[kg/s]					
$\dot{n}_i$	[mol/s]	115.969		38.656		0
$\dot{m}_f$	[t/j]					
$\dot{m}_f$	[kg/s]					
$\dot{n}_f$	[mol/s]	0		0		77.312

TABLE 13 – Résultat de la combustion

### 3.5 Calcul des excès

Pour l'O<sub>2</sub> nous remarquons que nous n'avons pas d'excès. Car tout l'O<sub>2</sub> présent dans l'air réagit dans l'ATR. Par contre pour le N<sub>2</sub> la quantité présente dans l'air est de 112.857 mol/s et nous n'en utilisons que 38.656 mol/s. Nous avons donc un excès de 74.201 mol/s.

## Troisième partie

# Bilan d'énergie dans l'ATR

## 4 Méthode

Afin de déterminer la température d'entrée, on calcule l'enthalpie totale dégagée dans l'ATR et avec la formule 11 on peut déterminer la température initiale connaissant la température finale.

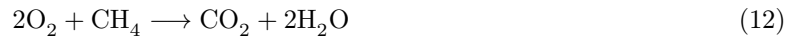
$$\Delta H_{\text{tot}} = c_{p,g} \Delta T \quad (11)$$

## 5 Résultats

### 5.1 Calcul de la température d'entrée dans l'ATR

#### Zone de combustion

On calcule dans un premier temps la variation d'enthalpie totale pour le nombre de moles de  $\text{CH}_4$  qui réagit.



$$\Delta H_{\text{CH}_4}^0 = -803 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \dot{H} = -12.045 \times 10^9 \text{ kJ/j}$$

#### Zone de reformage

On calcule ensuite la variation d'enthalpie pour les deux réactions incomplètes.



$$\Delta H_{\text{SMR}}^0 = 224.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \dot{H} = 6.4942 \times 10^9 \text{ kJ/j}$$



$$\Delta H_{\text{WGS}}^0 = -37.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta \dot{H} = -38.2325 \times 10^6 \text{ kJ/d}$$

#### Total

On somme ensuite toutes les variations d'enthalpie et utilisons la formule ???. Ainsi nous trouvons la température d'entrée dans l'ATR. Pour le débit massique total nous faisons la somme de tous les débits massiques entrant dans l'ATR.

$$\begin{aligned} \Delta \dot{H}_{\text{tot}} &= \sum \Delta \dot{H} \\ &= -5.589 \times 10^9 \text{ kJ/j} = -5.589 \times 10^{12} \text{ J/j} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_i &= \frac{-\Delta \dot{H}_{\text{tot}} + c_{p,g} \dot{m}_{\text{tot}} T_f}{c_{p,g} \dot{m}_{\text{tot}}} \\ &= 1918.8 \text{ K} \end{aligned}$$

### 5.2 Calcul de la température finale dans la zone de combustion

Dans ce cas ci, nous utilisons la même méthode que pour la température d'entrée. Au lieu de sommer toutes les variations d'enthalpie, nous utilisons celle de la zone de combustion. Le débit massique total reste identique.

$$\begin{aligned} T_f &= \frac{\Delta \dot{H}_{\text{CH}_4} + c_{p,g} \dot{m}_{\text{tot}} T_i}{c_{p,g} \dot{m}_{\text{tot}}} \\ &= 369.6 \text{ K} \end{aligned}$$