



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

## 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.

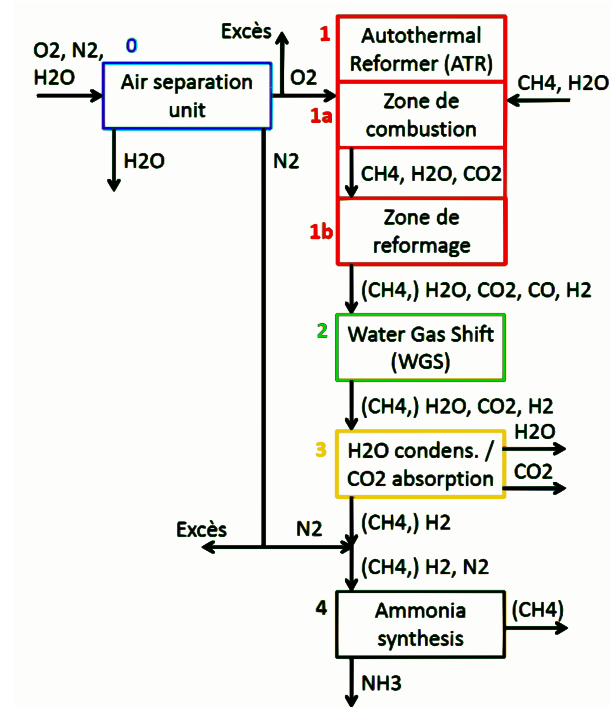


FIGURE 1 – Flow-sheet simplifié de la production d'ammoniac avec ATR

## 1 Hypothèses

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 ??). 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.

## 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.

Dans cette partie nous calculerons 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.

## 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.

### 2.1 ATR : zone de combustion

Nous commençons par la zone de combustion où se produit la réaction chimique suivante :

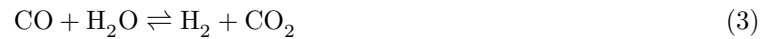
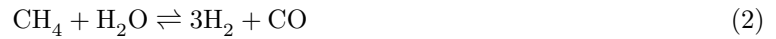


	CH <sub>4</sub>	+	2O <sub>2</sub>	→	CO <sub>2</sub>	+	2H <sub>2</sub> O
$\dot{n}_i$	$\dot{n}_{\text{CH}_4}$		$2\dot{n}_{\text{O}_2}$		0		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{\text{CH}_4} - \dot{n}_{\text{O}_2}$		0		$\dot{n}_{\text{O}_2}$		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + 2\dot{n}_{\text{O}_2}$

TABLE 1 – Avancement de la combustion

### 2.2 ATR : Zone de reformage

Deux équilibres chimiques ont lieu dans la zone de reformage. Ces deux réactions se déroulant simultanément, on ne peut les considérer séparément :



	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 2 – Avancement du premier équilibre chimique ( $\xi$ )

	CO	+	H <sub>2</sub> O	⇌	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 3 – Avancement du deuxième équilibre chimique ( $\beta$ )

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

$$K_1 = \frac{(\xi - \beta)(3\xi + \beta)^3}{(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta)(\dot{n}_{\text{CH}_4} - \beta)} \cdot \frac{p_t^2}{(\dot{n}_{\text{CH}_4} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{CO}_2} + 2\xi)^2} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{(\dot{n}_{\text{CO}_2} + \beta)(3\xi + \beta)}{(\xi - \beta)(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \xi - \beta)} \quad (5)$$

À partir de formules connues et de la température dans l'ATR donnée en paramètre nous pouvons déterminer les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  :

$$\begin{cases} K_1 = 10^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)} \\ K_2 = 10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.764\right)} \end{cases}$$

Nous avons alors un système de deux équations à deux inconnues ( $\xi$  et  $\beta$ ). Nous résolvons ce système 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
3     K1 = 10^((-11650/Tref_ATR)+13.076);
4     K2 = 10^((1910/Tref_ATR)-1.764);
5
6     function F = myfun(x)
7         F(1) = (((x(1)-x(2))*(3*x(1)+x(2)))^3 * (P_ATR/10^5)^2) / ...
8             ((N_CH4+N_H2O+2*x(1)+N_CO2)^2 * (N_H2O-x(1)-x(2))*(N_CH4-x(1))))-K1;
9         F(2) = (((N_CO2+x(2))*(3*x(1)+x(2))) / ((x(1)-x(2))*(N_H2O-x(1)-x(2))))-K2;
10    end
11
12    % Choix du X0(1) et X0(2)
13    % X0(1) est plus petit et proche de N_CH4
14    % X0(2) est assez petit par rapport a la valeur de N_CH4
15    X0(1) = 0.7*N_CH4;
16    X0(2) = 0.01*N_CH4;
17
18    OPTIONS = optimoptions('fsolve', 'MaxFunEvals', 1000);
19    X=fsolve(@myfun, X0, OPTIONS);
20    % X(1) : degre d'avancement de la premiere reaction [mol/s]
21    % X(2) : degre d'avancement de la seconde reaction [mol/s]
22 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>
$\dot{n}_0$	$\dot{n}_{CH_4}$	$\dot{n}_{H_2O}$	$\dot{n}_{CO_2}$	0	0
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{CH_4} - \xi$	$\dot{n}_{H_2O} - \xi - \beta$	$\dot{n}_{CO_2} + \beta$	$\xi - \beta$	$3\xi + \beta$

TABLE 4 – Débits molaires d'entrée et de sortie de la zone de reformage

## 2.3 Water Gas Shift (WGS)

Dans la zone de reformage se déroule déjà une réaction Water Gas Shift. Cette réaction se déroule de manière incomplète mais dans cette unité opérationnelle nous la considérons comme complète :



	CO	+	H <sub>2</sub> O	→	CO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>
$\dot{n}_i$	$\dot{n}_{CO}$		$\dot{n}_{H_2O}$		$\dot{n}_{CO_2}$		$\dot{n}_{H_2}$
$\dot{n}_f$	0		$\dot{n}_{H_2O} - \dot{n}_{CO}$		$\dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CO}$		$\dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{CO}$

TABLE 5 – 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>.

## 2.5 Synthèse de l'ammoniac

Durant la dernière étape du procédé, nous synthétisons de l'ammoniac à partir d'hydrogène et d'azote :



	$3\text{H}_2$	+	$\text{N}_2$	$\longrightarrow$	$2\text{NH}_3$
$\dot{n}_i$	$\dot{n}_{\text{H}_2}$		$\dot{n}_{\text{N}_2}$		0
$\dot{n}_f$	$\dot{n}_{\text{H}_2} - 3\dot{n}_{\text{N}_2}$		0		$2\dot{n}_{\text{N}_2}$

TABLE 6 – Avancement de la synthèse de l'ammoniac

## 2.6 Air séparation unit

Maintenant que nous connaissons les quantités nécessaires de  $\text{N}_2$  ainsi que celles de  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . En pourcentage cela nous donne : 21% de  $\text{N}_2$  et 79% de  $\text{O}_2$ . 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

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 $\text{O}_2/\text{CH}_4$ à l'entrée de l'ATR
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$	1.5	-	Rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 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 7 – Paramètres influant le fonctionnement du procédé

### 3.1 ATR

#### 3.1.1 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]							
$\dot{n}_i$ [Mmol/j]	50		30		0		75
$\dot{m}_f$ [t/j]	560		0		660		1890
$\dot{m}_f$ [kg/s]							
$\dot{n}_f$ [Mmol/j]	35		0		15		105

TABLE 8 – Résultat de la combustion

#### 3.1.2 Zone de reformage

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

$$\begin{cases} \xi &= 28.992 \text{ Mmol/j} \\ \beta &= 1.025 \text{ Mmol/j} \end{cases}$$

		CH <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	3H <sub>2</sub>	+	CO
$\dot{m}_i$	[t/j]							
$\dot{m}_i$	[kg/s]							
$\dot{n}_i$	[Mmol/j]	35		105		0		0
$\dot{m}_f$	[t/j]							
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[Mmol/j]	6.008		74.983		88.001		27.967

TABLE 9 – 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]							
$\dot{n}_i$	[Mmol/j]	0		105		0		15
$\dot{m}_f$	[t/j]							
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[Mmol/j]	27.967		74.983		88.001		16.025

TABLE 10 – 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]							
$\dot{n}_i$	[Mmol/j]	27.967		74.983		16.025		88.001
$\dot{m}_f$	[t/j]							
$\dot{m}_f$	[kg/s]							
$\dot{n}_f$	[Mmol/j]	0		47.016		43.992		115.969

TABLE 11 – 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]					
$\dot{n}_i$	[Mmol/j]	115.969		38.656		0
$\dot{m}_f$	[t/j]					
$\dot{m}_f$	[kg/s]					
$\dot{n}_f$	[Mmol/j]	0		0		77.312

TABLE 12 – 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 Mmol/j et nous n'en utilisons que 38.656 Mmol/j. Nous avons donc un excès de 74.201 Mmol/j.



## 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 8 on peut déterminer la température initiale connaissant la température finale.

$$\Delta H_{\text{tot}} = c_{p,g} \Delta T \quad (8)$$

## 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 maximale 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.

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