



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

16 octobre 2015

Table des matières

I	Introduction	2
1	Propriétés et hypothèses physico-chimique	2
II	Bilan de matière	4
2	Méthode de calcul des débits molaires	4
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
3	Calcul numérique des débits	7
3.1	ATR : zone de combustion	7
3.2	ATR : zone de reformage	7
3.3	Water Gas Shift (WGS)	8
3.4	Condensation et absorption	8
3.5	Synthèse de l'ammoniac	8
3.6	Unité de séparation de l'air	9
3.7	Tableau récapitulatif	9
III	Bilan d'énergie dans l'ATR	10
4	Méthode	10
5	Résultats	10
5.1	Calcul de la température d'entrée dans l'ATR	10
5.2	Calcul de la température finale dans la zone de combustion	11

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.

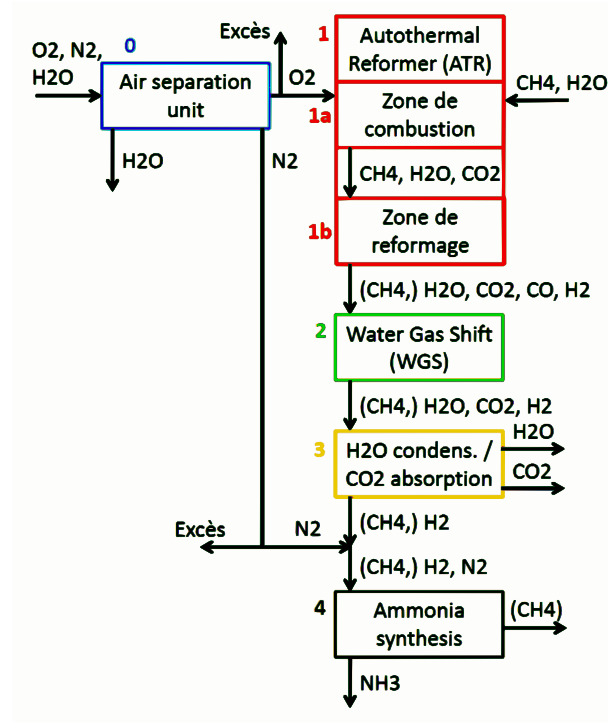


FIGURE 1 – Flow-sheet simplifié de la production d'ammoniac avec ATR

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 CO_2 et de l' H_2O . Normalement, dans le cas d'une combustion incomplète, un manque d' O_2 aurait permis la formation de 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 H_2O et 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 10) 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_{SMR}	$10^{\left(\frac{-11650}{T} + 13.076\right)}$	-	Constante d'équilibre du reformage du méthane (S team M ethane R eforming). La température T est en K.
K_{WGS}	$10^{\left(\frac{1910}{T} - 1.764\right)}$	-	Constante d'équilibre de la réaction du gaz à l'eau (W ater- G as S 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 CO_2 et H_2O 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 (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}_{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 ₄	+	2O ₂	→	CO ₂	+	2H ₂ O
\dot{n}_i	\dot{n}_{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}_{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 ₄	+	H ₂ O	⇌	3H ₂	+	CO
\dot{n}_0	\dot{n}_{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 (ξ)

	CO	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₂	+	CO ₂
\dot{n}_0	0		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$		0		\dot{n}_{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 (β)

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_{SMR} et K_{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 (ξ et β)

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

que nous résolvons à l'aide du logiciel Matlab[®] avec la fonction suivante :

Listing 1 – Code Matlab[®] 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 ₄	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂
\dot{n}_0	\dot{n}_{CH_4}	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$	\dot{n}_{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 ₂ O	→	CO ₂	+	H ₂
\dot{n}_i	\dot{n}_{CO}		$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$		\dot{n}_{CO_2}		\dot{n}_{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'H₂O et le CO₂ pour la suite du procédé. On considère que cette étape s'effectue complètement et qu'il ne reste plus aucune trace d'H₂O ou de CO₂. 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 (N₂), obtenu après séparation de l'air, et de dihydrogène (H₂). Cette étape porte aussi le nom de procédé Haber.



	3H ₂	+	N ₂	→	2NH ₃
\dot{n}_i	\dot{n}_{H_2}		\dot{n}_{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 N₂ égal à celui de l'H₂. Le but étant de n'avoir aucun excès d'H₂.

2.6 Air séparation unit

Maintenant que nous connaissons les quantités nécessaires de N₂ ainsi que celles de O₂ 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 O₂, N₂ et H₂O. En pourcentage cela nous donne : 21% de N₂ et 79% de O₂. 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 (table 1) et hypothèses, nos paramètres ainsi que leurs valeurs pour le cas précis sont les suivants :

Paramètre	Valeur	Unité	Description
\dot{m}_{CH_4}	800	t/j	Débit massique d'alimentation de CH_4
O_2/CH_4	0.6	-	Rapport molaire O_2/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_{ATR}	1200	K	Température de la zone reforming de l'ATR
p_{ATR}	50	bar	Pression d'opération de l'ATR

TABLE 8 – Paramètres influant le fonctionnement du procédé

Nous avons aussi pour chaque molécule présente dans le procédé la masse molaire

Molécule	Masse molaire [g/mol]
O_2	32.0
N_2	28.0
H_2O	18.0
CH_4	16.0
CO_2	44.0
CO	28.0
H_2	2.0
NH_3	17.0

TABLE 9 – Masses molaires

3.1 ATR : zone de combustion

		CH_4	+	2O_2	\longrightarrow	CO_2	+	$2\text{H}_2\text{O}$
\dot{m}_i	[t/j]	800		960		0		1350
\dot{m}_i	[kg/s]	9.3		11.1		0		15.6
\dot{n}_i	[mol/s]	578.7		347.2		0		868.1
\dot{m}_f	[t/j]	560		0		660		1890
\dot{m}_f	[kg/s]	6.5		0		7.6		21.9
\dot{n}_f	[mol/s]	405.1		0		173.6		1215.3

TABLE 10 – Résultat de la combustion

3.2 ATR : zone de reformage

Suite à la résolution des équations par la fonction Matlab[®] nous obtenons les valeurs suivantes pour ξ et β :

$$\begin{cases} \xi &= 335.6 \text{ mol/s} \\ \beta &= 11.9 \text{ mol/s} \end{cases} \quad (11)$$

		CH ₄	+	H ₂ O	⇌	3H ₂	+	CO
\dot{m}_i	[t/j]	560		1890		0		0
\dot{m}_i	[kg/s]	6.5		21.9		0		0
\dot{n}_i	[mol/s]	405.1		1215.3		0		0
\dot{m}_f	[t/j]	96.1		1349.7		176.0		783.1
\dot{m}_f	[kg/s]	1.1		15.6		2.0		9.1
\dot{n}_f	[mol/s]	69.5		867.9		1018.5		323.7

TABLE 11 – Résultat du premier équilibre chimique

		CO	+	H ₂ O	⇌	H ₂	+	CO ₂
\dot{m}_i	[t/j]	0		1890		0		660
\dot{m}_i	[kg/s]	0		21.9		0		7.6
\dot{n}_i	[mol/s]	0		1215.3		0		173.6
\dot{m}_f	[t/j]	783.1		1349.7		176.0		705.1
\dot{m}_f	[kg/s]	9.1		15.6		2.0		8.2
\dot{n}_f	[mol/s]	323.7		867.9		1018.5		185.5

TABLE 12 – Résultat du deuxième équilibre chimique

3.3 Water Gas Shift (WGS)

		CO	+	H ₂ O	→	CO ₂	+	H ₂
\dot{m}_i	[t/j]	783.1		1349.7		705.1		176.0
\dot{m}_i	[kg/s]	9.1		15.6		8.2		2.0
\dot{n}_i	[mol/s]	323.7		867.9		185.5		1018.5
\dot{m}_f	[t/j]	0		846.3		1935.6		231.9
\dot{m}_f	[kg/s]	0		9.8		22.4		2.7
\dot{n}_f	[mol/s]	0		544.2		509.2		1342.2

TABLE 13 – Résultat de la réaction du gaz à l'eau (WGS)

3.4 Condensation et absorption

Nous pouvons maintenant dire quelles débits d'H₂O et de CO₂ seront retirées du procédé durant l'étape de condensation et d'absorption :

$$\begin{cases} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 544.2 \text{ mol/s} = 846.3 \text{ t/j} = 9.8 \text{ kg/s} \\ \dot{n}_{\text{CO}_2} = 509.2 \text{ mol/s} = 1935.6 \text{ t/j} = 22.4 \text{ kg/s} \end{cases} \quad (12)$$

3.5 Synthèse de l'ammoniac

		3H ₂	+	N ₂	→	2NH ₃
\dot{m}_i	[t/j]	231.9		1082.4		0
\dot{m}_i	[kg/s]	2.7		12.5		0
\dot{n}_i	[mol/s]	1342.2		447.4		0
\dot{m}_f	[t/j]	0		0		1314.3
\dot{m}_f	[kg/s]	0		0		15.2
\dot{n}_f	[mol/s]	0		0		894.8

TABLE 14 – Résultat de la synthèse de l'ammoniac

3.6 Unité de séparation de l'air

Pour l'O₂ nous remarquons que nous n'avons pas d'excès. Car tout l'O₂ présent dans l'air réagit dans l'ATR. Par contre pour le N₂ le débit molaire est de 1306.2 mol/s et nous n'en utilisons que 447.4 mol/s. Nous avons donc un excès de :

$$858.8 \text{ mol/s} = 2077.6 \text{ t/j} = 24.0 \text{ kg/j} \quad (13)$$

3.7 Tableau récapitulatif

Maintenant que nous connaissons tous les débits entre les différentes unités opérationnelle, nous pouvons faire un bilan de matière pour tout le procédé. Ce tableau récapitulatif ne reprend que les réactif entrant ou sortant du procédé.

		Air	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	N ₂	NH ₃
Entrée							
\dot{m}_i	[t/j]	4137.8	800	1350	0	0	0
\dot{m}_i	[kg/s]	47.9	9.3	15.6	0	0	0
\dot{n}_i	[mol/s]	1653.4	578.7	868.1	0	0	0
Sortie							
\dot{m}_f	[t/j]	0	783.1	846.3	1935.6	2077.6	1314.3
\dot{m}_f	[kg/s]	0	1.1	9.8	22.4	24.0	15.2
\dot{n}_f	[mol/s]	0	69.5	544.2	509.2	858.8	894.8

TABLE 15 – Tableau récapitulatif

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 14 on peut déterminer la température initiale connaissant la température finale.

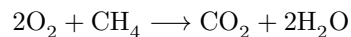
$$\Delta H_{\text{tot}} = c_{p,g} \Delta T \quad (14)$$

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 CH_4 qui réagit.



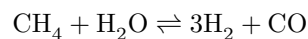
$$\Delta H_{\text{CH}_4, \text{comb}, 1200 \text{ K}}^0 = -803 \text{ kJ/mol}$$

En multipliant cette valeur par le nombre de mol de CH_4 ayant réagi durant la combustion, nous obtenons la variation d'enthalpie de la zone de combustion :

$$\Delta \dot{H}_{\text{comb}} = -139.4 \times 10^3 \text{ kJ/s} \quad (15)$$

Zone de reformage

On calcule ensuite la variation d'enthalpie pour les deux réactions incomplètes. On commence par le premier équilibre :

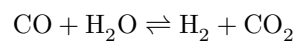


$$\Delta H_{\text{SMR}, 948 \text{ K}}^0 = 224.0 \text{ kJ/mol}$$

En multipliant cette valeur par la première solution du système (ξ), nous obtenons la variation d'enthalpie du vaporeformage du méthane :

$$\Delta \dot{H}_{\text{SMR}} = 75.16 \times 10^3 \text{ kJ/s} \quad (16)$$

On passe ensuite au second équilibre :



$$\Delta H_{\text{WGS}, 948 \text{ K}}^0 = -37.3 \text{ kJ/mol}$$

En multipliant cette valeur par la deuxième solution du système (β), nous obtenons la variation d'enthalpie de la réaction incomplète du gaz à l'eau :

$$\Delta \dot{H}_{\text{WGS}} = -442.5 \text{ kJ/s} \quad (17)$$

Total

On somme ensuite toutes les variations d'enthalpie et utilisons la formule 14. 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.

$$\Delta \dot{H}_{\text{tot}} = \sum \Delta \dot{H} = \Delta \dot{H}_{\text{comb}} + \Delta \dot{H}_{\text{SMR}} + \Delta \dot{H}_{\text{WGS}} \quad (18)$$

$$= -64.69 \times 10^3 \text{ kJ/s} = -64.69 \times 10^6 \text{ J/s} \quad (19)$$

$$(20)$$

On trouve une formule de la température initiale en fonction de la variation d'enthalpie totale :

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

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.

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