

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Dans le cadre de la deuxième thématique abordée durant notre projet, à savoir la gestion de la production, il nous a été demandé de faire varier certains paramètres du procédé afin d'analyser leurs effets sur :

- La production de NH_3 , ceci étant notre but premier.
- Les débits intermédiaires.
- Le débit de CO_2 , son caractère polluant étant loin d'être négligeable. Cependant nous avons appris lors de notre visite à Yara¹ qu'il était possible de revendre celui-ci afin de rendre sa production utile. Par exemple dans l'industrie alimentaire.
- Le volume d'air à traiter, la séparation de celui-ci étant énergivore et coûteuse.

Nous allons faire varier les paramètres suivants dans les plages de valeurs indiquées :

| | |
|---|-----------------|
| Rapport molaire $\frac{O_2}{CH_4}$ à l'entrée de l'ATR | 0.2 - 0.8 |
| Rapport molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$ à l'entrée de l'ATR | 0.5 - 4 |
| Température de sortie de la zone de reforming de l'ATR | 1000 - 1600 [K] |
| Pression d'opération de l'ATR | 20 - 100 [bar] |

Pour réaliser notre analyse, nous avons choisi de nous concentrer chaque fois sur une conséquence possible de la variation des paramètres afin de faire clairement ressortir nos possibilités d'action sur ceux-ci.

Pour chaque variation, nous avons ressorti les graphes correspondants de notre outil de calcul matlab.

1. Dans le cadre du projet, différentes visites ont été proposées. L'une d'elles était la visite du centre de production d'amoniak Yara à Tertre.

CHAPITRE 2

INFLUENCE SUR LE DÉBIT FINAL DE NH_3

2.1 Variation du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

Grâce au graphe de la figure 1.1 ci dessous, nous avons pu constater que le débit de NH_3 est maximum lorsque le ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$ est à sa plus petite valeur, c'est à dire 0,2. Cette valeur implique que la concentration molaire en CH_4 soit 5 fois plus élevée que celle en O_2 .

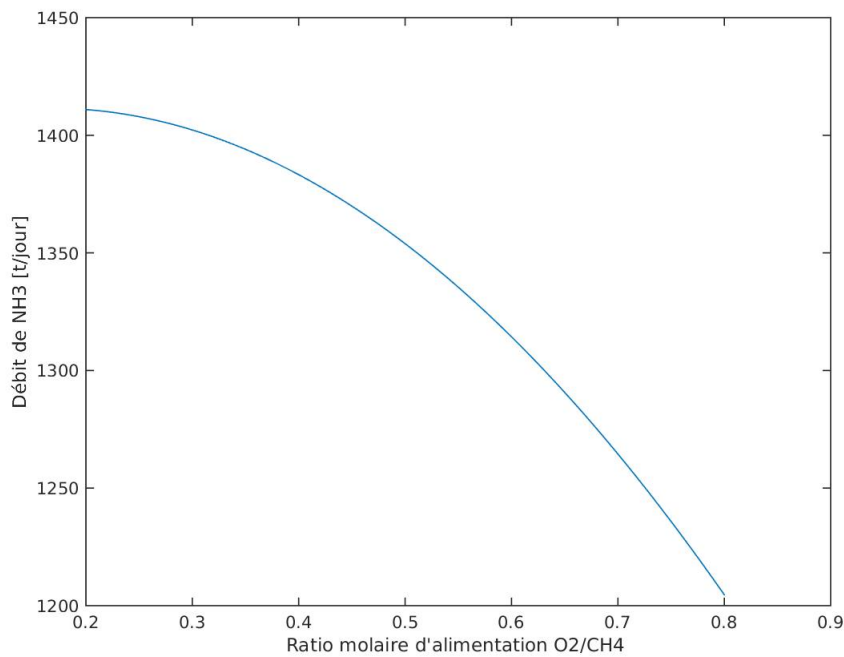


FIGURE 2.1 – Evolution du débit de sortie de NH_3 en fonction du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

Ce phénomène s'explique par le fait que l' O_2 n'intervient que dans la toute première réaction dans l'ATR, la combustion, que nous considérons comme complète :



Alors que le CH_4 , quant à lui intervient également dans les deux réactions simultanées :



La réaction (2.1) étant considérée complète, le nombre de moles réagissant est déterminé par le réactif limitant. Dans les plages de valeurs que nous utilisons, ce réactif sera toujours l' O_2 . Au moins le nombre de moles d' O_2 est élevé, au plus il restera du CH_4 prêt à réagir avec l' H_2O pour former du CO_2 et du H_2 .

Or, le H_2 est indispensable à l'étape finale, la synthèse de l'ammoniac :



L'azote, N_2 , étant obtenu par séparation de l'air et étant 4 fois plus présent dans ce dernier que l'oxygène, est présent en suffisance pour les quantités de H_2 prêtes à réagir¹. Dès lors, au plus il y a de H_2 , au plus nous obtenons du NH_3 , notre objectif final.

Cela explique donc la forme du graphe obtenu.

2.2 Variation du ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$

Sur le graphe de la figure 2.2 ci-dessous, il apparaît clairement que le débit de NH_3 augmente avec le ratio molaire d'alimentation $\frac{H_2O}{CH_4}$.

1. Dans notre outil, selon nos hypothèses

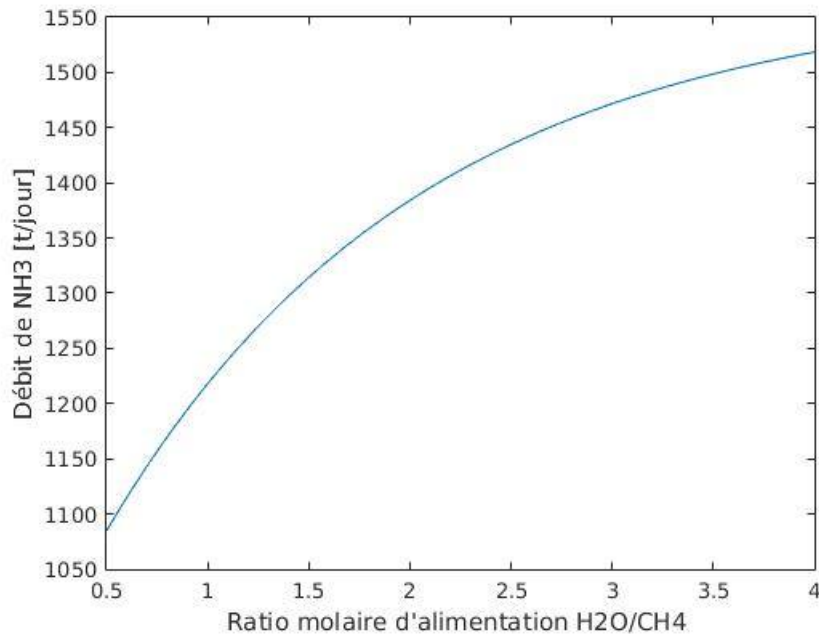


FIGURE 2.2 – Evolution du débit de sortie de NH_3 en fonction du ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$

Cela s'explique principalement par la réaction de formation du H_2 qui a lieu dans le WGS :



Etant donné que nous considérons cette réaction comme complète, c'est le réactif limitant qui détermine le nombre de moles de H_2 obtenues et, via l'intervention du H_2 dans l'étape finale, la quantité de NH_3 .

Le CO produit dépendant en partie de la quantité d' H_2O entrant dans l'ATR, il est proportionnel au flux entrant de ce dernier. Il est donc normal d'observer une augmentation du débit de sortie de NH_3 lorsqu'on augmente l'alimentation en H_2O , étant donné que la quantité de H_2 présente pour la synthèse en dépend directement.

2.3 Variation de la pression dans l'ATR

Les lois de la physique veulent que, lorsqu'un système est perturbé, il agira toujours dans le but de minimiser la perturbation. Si la perturbation en question est une augmentation de pression, le système va donc chercher à diminuer le nombre de moles de gaz en orientant vers le côté où il y a le moins de moles de gaz.

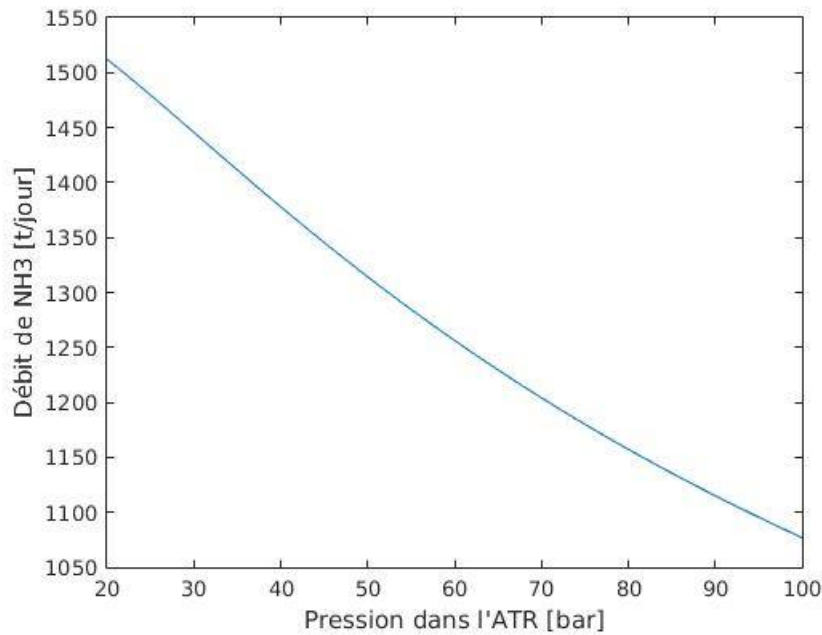
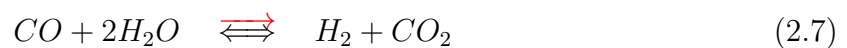


FIGURE 2.3 – Evolution du débit de sortie de NH_3 en fonction de la pression dans l'ATR

La pression n'influencera pas la première réaction de l'ATR, le nombre de moles de gaz étant le même de chaque côté.

En ce qui concerne les deux réactions en équilibre ci-dessous, celles-ci seront dirigées dans le sens de la flèche rouge :



Le système d'équilibre ainsi redirigé explique le graphe obtenu d'une part car la réaction 2.6, de plus en plus dirigée vers les réactifs, produira de moins en moins de H_2 . Or cette réaction produit la majorité du H_2 qui sera utilisée pour la synthèse.

D'autre part, la réaction 2.6 produira de moins en moins de CO à mesure que la pression d'opération de l'ATR augmentera. La réaction 2.7 est dirigée vers les produits mais sera limitée par la quantité en CO si celle-ci est trop faible et donc réduira le H_2 produit par cette deuxième réaction.

La diminution de la production de NH_3 est donc expliquée par cette diminution de production de H_2 , diminution que nous pouvons observer sur le graphe ci-dessous :

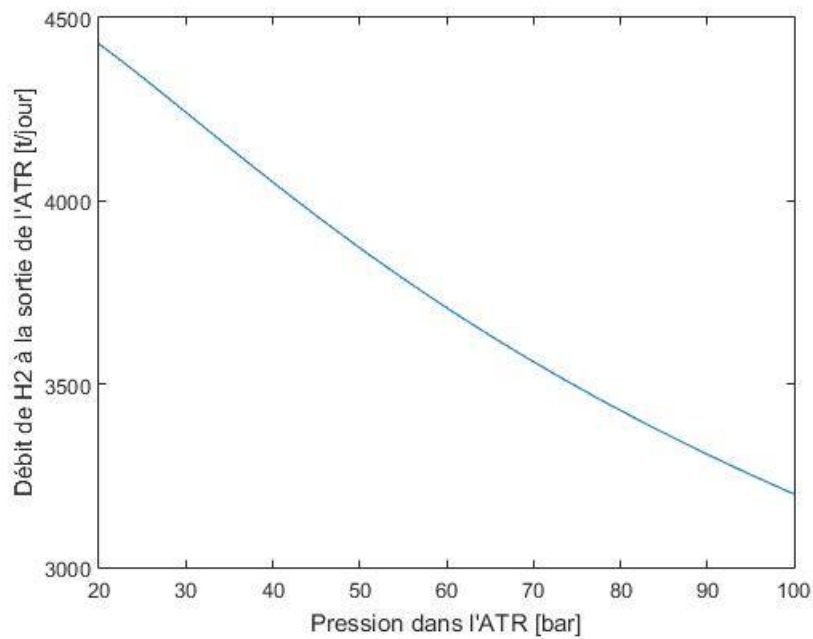
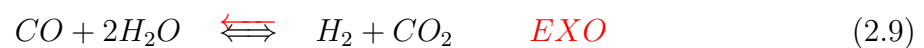


FIGURE 2.4 – Evolution du débit de H2 à la sortie de l’ATR en fonction de la pression dans celui-ci

2.4 Variation de la température de la zone de reforming de l’ATR

!!! INSISTER!!! + graphes avec les courbes de niveau
Tsortie ; Tmax ATR si trop grande Tsortie, ATR appréciera pas Tmax.
 L’énoncé de Van’t Hoff



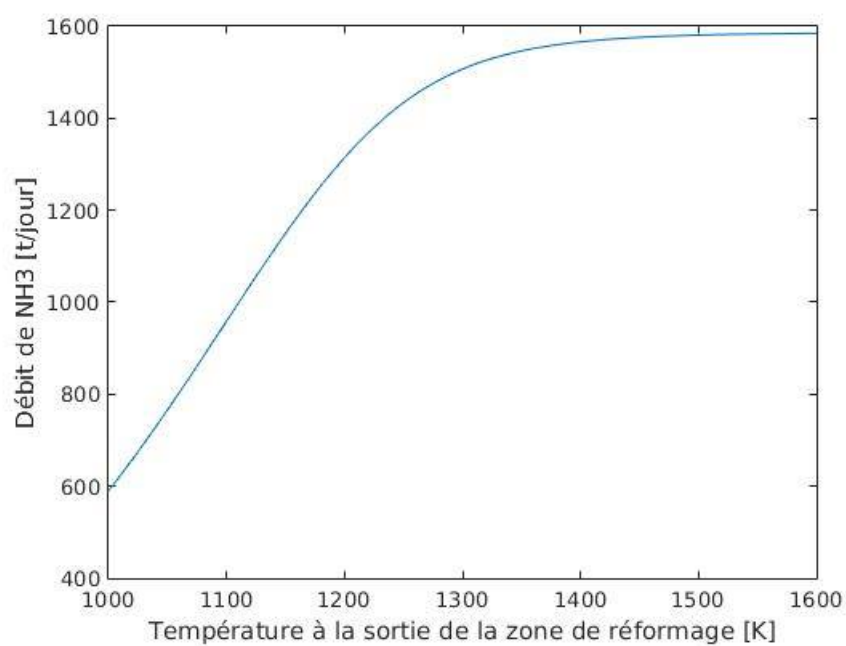


FIGURE 2.5 – Evolution du débit de sortie de NH_3 en fonction de la température de la zone de reforming de l'ATR

CHAPITRE 3

INFLUENCE SUR LE DÉBIT DE CO_2

3.1 Variation du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

Le graphe de la figure 3.1 montre très clairement que le débit de CO_2 augmente quasiment linéairement avec l'augmentation du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

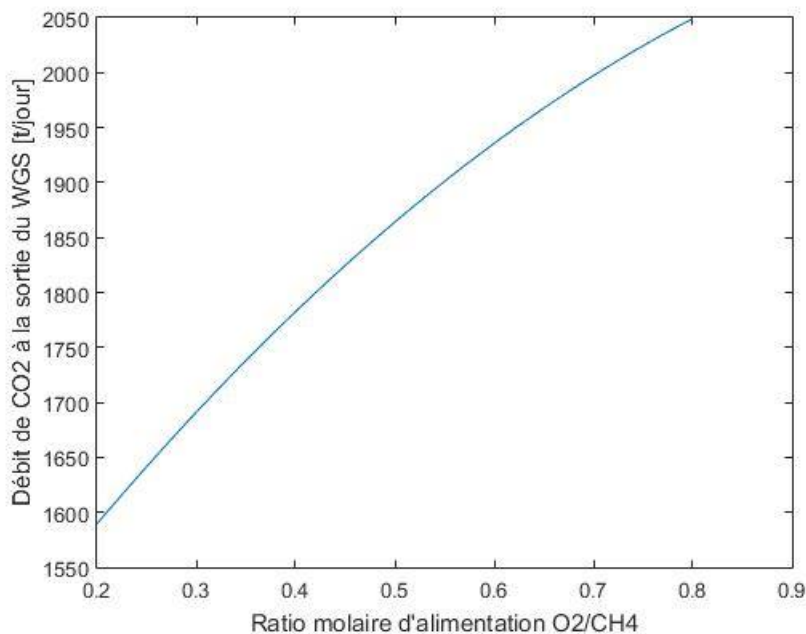


FIGURE 3.1 – Evolution du débit de sortie de CO_2 en fonction du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

Cela s'explique principalement par la réaction de combustion qui est la première à avoir lieu dans l'ATR :



Au plus il y a de O_2 présent à l'entrée de l'ATR, au plus le nombre de moles qui réagiront au cours de la combustion sera grand et au plus la quantité de CO_2 produite sera élevée.

Le débit de sortie de CO_2 est majoritairement constitué de celui rejeté par cette première réaction. En effet, les deux réactions suivantes dans l'ATR se font à l'équilibre, et donc la quantité de CO_2 produite est moindre, même si bien présente.

3.2 Variation du ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$

Lorsque l'on augmente progressivement le ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$ on observe également une augmentation du débit de CO_2 à la sortie du WGS.

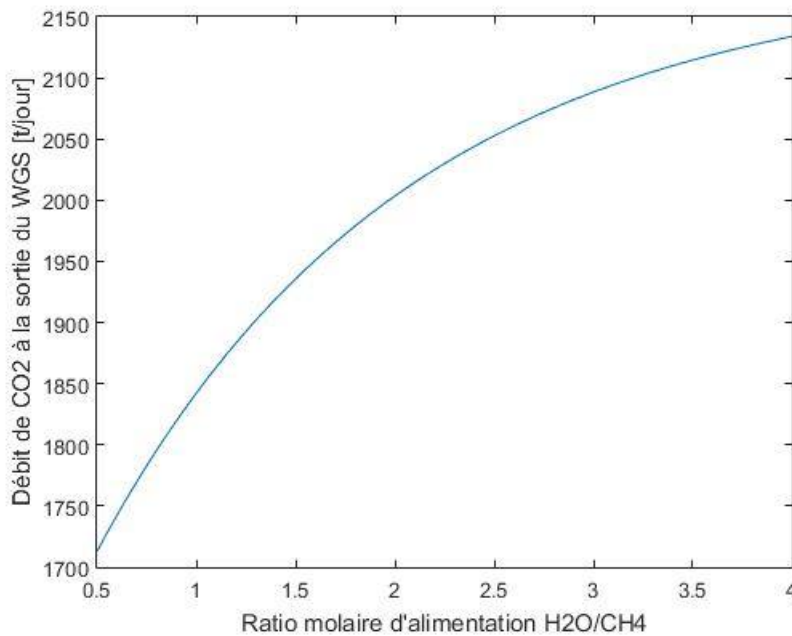


FIGURE 3.2 – Evolution du débit de sortie de CO_2 en fonction du ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$

Ce résultat est conforme à ce que nous attendions et s'explique tout d'abord par une analyse des deux réactions en équilibre dans l'ATR.



Ces réaction produisent déjà une partie du CO_2 qui constituera le débit final de celui-ci. Il apparaît clairement que la quantité de H_2O influe d'une part sur la production de CO , qui réagira ensuite avec le H_2O qui, d'autre part, réagit pour former du CO_2 . Le tout dans une forme d'équilibre.

De plus, les H_2O et CO restant réagiront ensuite dans le WGS :



Cette réaction est complète de telle façon que tout le CO réagit. Le nombre de moles de CO_2 formées durant cette réaction dépendant donc du nombre de moles de CO présentes, ces dernières dépendant de la quantité de H_2O entrant dans le WGS.

Cependant, il est intéressant de remarquer la forme non linéaire du graphe. En effet, il apparaît une esquisse de limite dans l'augmentation du débit de CO_2 produit en fonction de la quantité de H_2O . Cela s'explique par le fait que la quantité de CH_4 présent pour réagir avec l' H_2O , si elle est inférieure au nombre de moles de H_2O présentes, déterminera le nombre de moles qui réagiront. Donc, la limite apparaît lorsque la quantité d' H_2O disponible pour la réaction a dépassé la quantité de CH_4 .

3.3 Variation de la pression dans l'ATR

Lorsque l'on augmente la pression d'opération de l'ATR, le débit de CO_2 est influencé de deux façons différentes à deux endroits du systèmes réactionnel.

Tout d'abord, voici le graphe du débit de CO_2 à la sortie de l'ATR en fonction de l'augmentation de la pression d'opération de ce dernier.

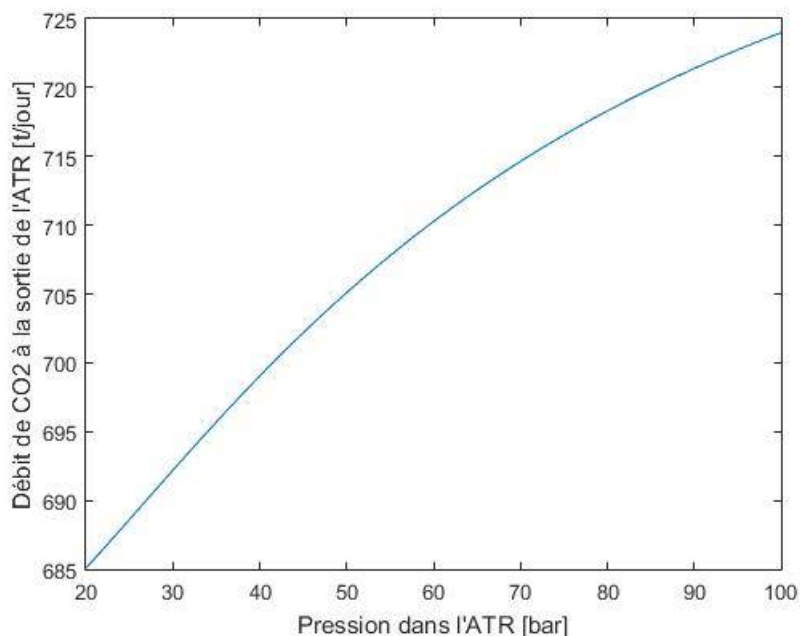
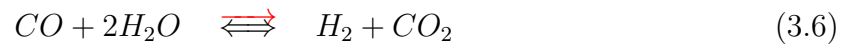


FIGURE 3.3 – Evolution du débit de sortie de l'ATR de CO_2 en fonction de la pression dans l'ATR

Ce graphe montre une nette augmentation du débit de CO_2 à la sortie de l'ATR qui s'explique au moyen des mêmes principes de physique que ceux évoqués au point 2.3, les

équilibres des deux dernières équations de l'ATR seront influencés de la manière suivante :



L'augmentation de la production de CO_2 dans l'ATR est donc expliquée par la réaction 2.13, qui favorise de plus en plus les produits à mesure que la pression augmente. La production de CO_2 est donc favorisée car la réaction se rapprochera de plus en plus d'une réaction complète.

D'autre part, le graphe ci-dessous nous montre que le débit final de CO_2 diminue très nettement avec l'augmentation de pression. Ceci est dû à la réaction qui se produit dans le WGS.



Cette réaction considérée comme complète produit une grande partie du CO_2 total rejeté. Elle dépend de l' H_2O et du CO qui sortent du WGS et qui sont donc prêts à réagir.

Or, la réaction 2.12 favorise largement les produits et donc diminue de plus en plus la production en CO à mesure que la pression augmente. La réaction 2.13 favorise la réaction du CO, alors que la quantité disponible est déjà amoindrie.

Cela implique une quantité de moins en moins grande de CO dans le WGS et donc de moins en moins de CO_2 produit par celui-ci.

La quantité de CO_2 produite par l'ATR étant bien à bien moindre échelle que celle produite par le WGS, cela explique le graphe obtenu.

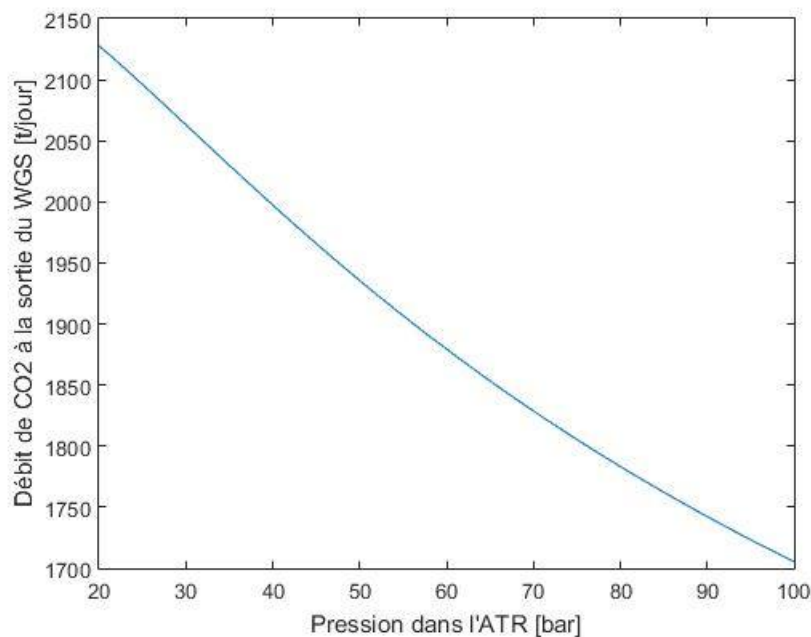


FIGURE 3.4 – Evolution du débit de sortie de CO_2 en fonction de la pression dans l'ATR

3.4 Variation de la température de la zone de reforming de l'ATR

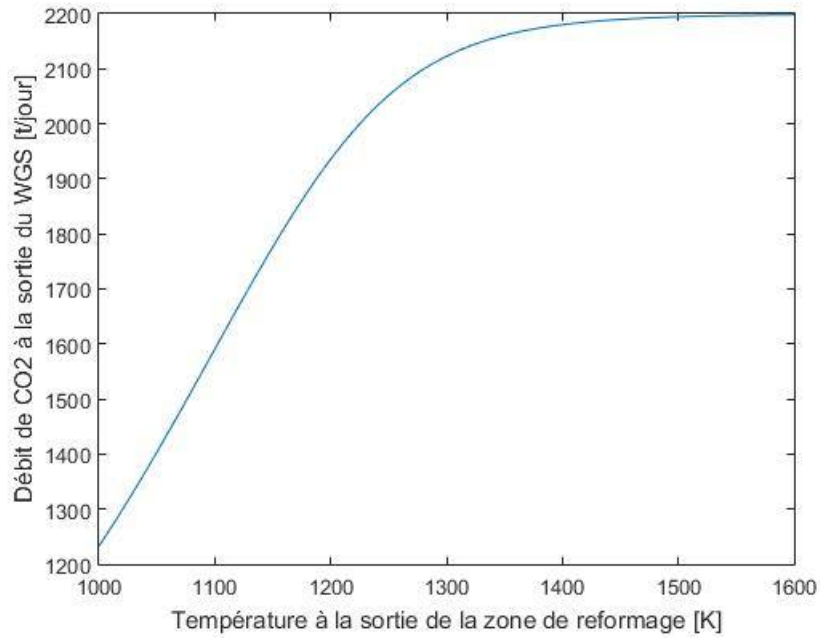


FIGURE 3.5 – Evolution du débit de sortie de CO_2 en fonction de la température de sortie de la zone de reforming de l'ATR

CHAPITRE 4

INFLUENCE SUR LA TEMPÉRATURE MAXIMALE DE L'ATR

4.1 Variation du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

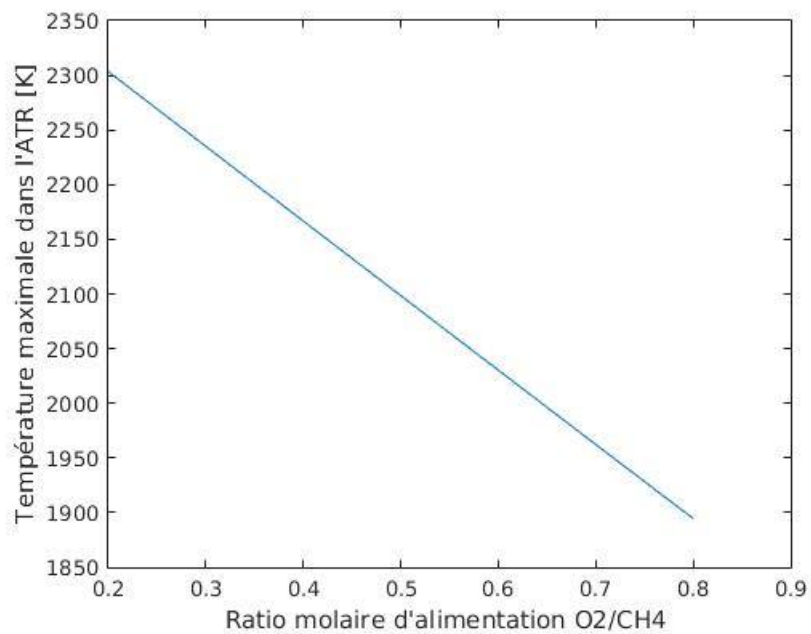


FIGURE 4.1 – Evolution de la température maximale de l'ATR en fonction du ratio molaire $\frac{O_2}{CH_4}$

4.2 Variation du ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$

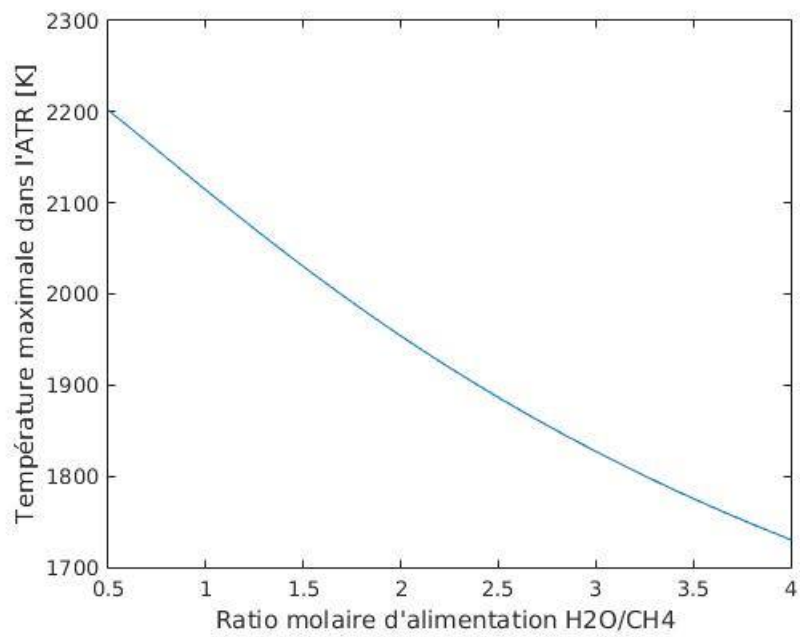


FIGURE 4.2 – Evolution de la température maximale de l'ATR en fonction du ratio molaire $\frac{H_2O}{CH_4}$

4.3 Variation de la pression dans l'ATR

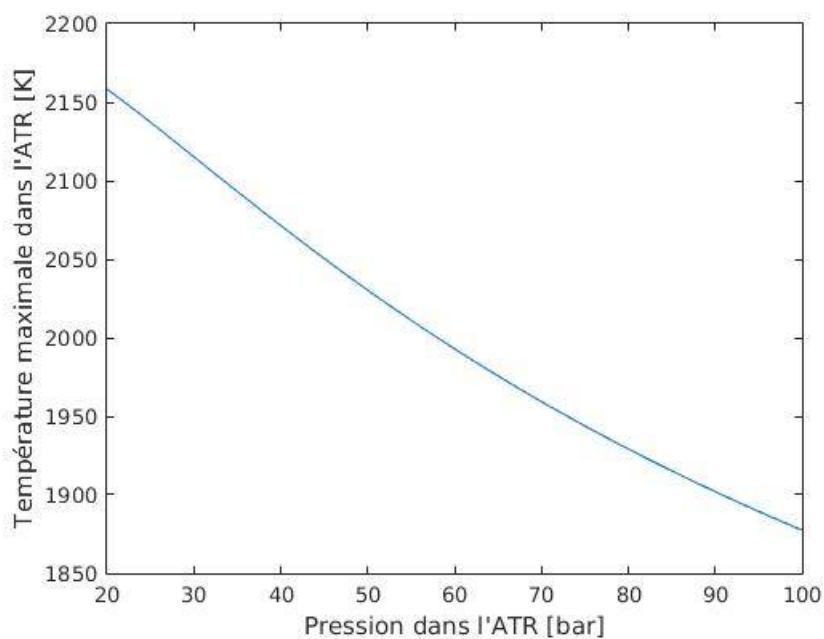


FIGURE 4.3 – Evolution de la température maximale de l'ATR en fonction de la pression dans l'ATR

4.4 Variation de la température de la zone de reforming de l'ATR

Pour thématique 4 dans laquelle il nous a été demandé de planifier l'arrêt du réacteur, il nous a été demandé

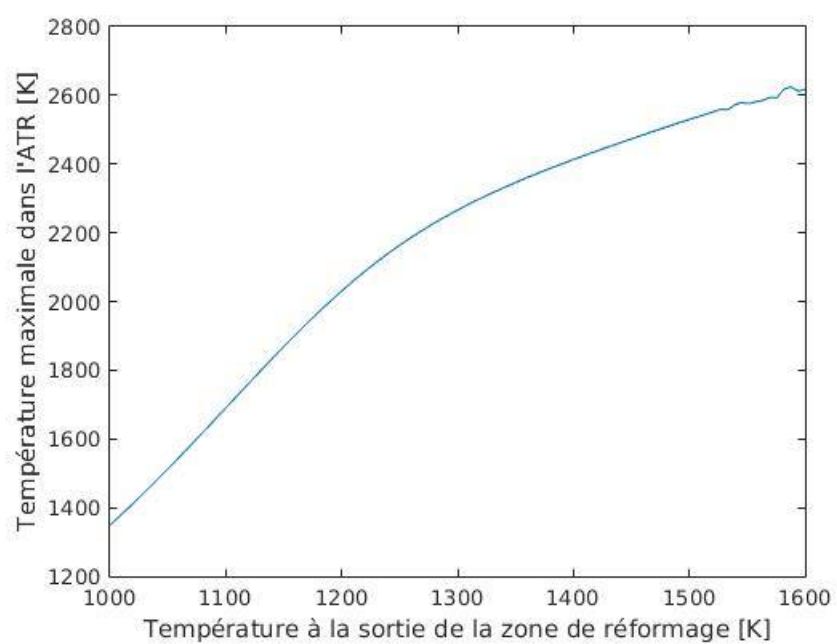


FIGURE 4.4 – Evolution de la température maximale de l'ATR en fonction de la température de sortie de la zone de reforming de l'ATR

CHAPITRE 5

CONCLUSION