

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat 3^{ème} cycle

Domaine : Sciences et Technologies

OPTION : Génie chimique

Par

M^{me} : ALIHELLAL Dounia

Thème

**Contribution à l'étude des performances du procédé Fisher-
Tropsch dans un réacteur membranaire**

Soutenue le : 02/06/2016

devant la commission d'examen:

Mr M. Boutahala

Pr. U. Sétif-1

Président

Mr L. Chibane

MCA. U. Sétif-1

Rapporteur

Mr Y. Benguerba

MCA. U. Sétif-1

Examineur

Mr D. Chebli

MCA. U. Sétif-1

Examineur

Mme F. Bouremmad

MCA. UMSB Jijel

Examineur

Mr K. Rida

Pr. UMSB Jijel

Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC) de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1.

Mes sincères remerciements s'adressent en premier lieu à mon Directeur de thèse Dr. Lemnouer Chibane, Maître de Conférences à l'Université Ferhat Abbas Sétif-1, de m'avoir encadré et encouragé tout au long de ces années, pour sa disponibilité quotidienne et son aide inestimable. La rigueur, la patience et la grande sérénité que font de lui d'encadrant irremplaçable. Je serais autant reconnaissante à lui pour les innombrables heures allouées afin d'accomplir le présent travail au cours de ces années. Je voudrais lui exprimer mes profonds remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de la réalisation de ce travail. Merci.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur Mokhtar Boutahala, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif-1, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce travail de thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Yacine Benguerba Maître de Conférences à l'Université Ferhat Abbas Sétif-1, qui ma fait plaisir d'être parmi les membres de jury, et pour son soutien durant la réalisation de ce travail. J'adresse aussi mes remerciements les plus distincts à Monsieur Derradji Chebli, Maître de Conférences de l'Université Ferhat Abbas Sétif-1 qui m'a fait l'honneur d'être parmi les membres de jury de soutenance.

J'aimerai également remercier chaleureusement Madame Farida Bouremmad, Maître de Conférences et Monsieur Kamel Rida Professeur, de l'Université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel pour l'intérêt qu'ils ont manifesté et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tous mes collègues du laboratoire pour leurs conseils et leur bonne humeur.

Enfin, je tiens à remercier profondément ma famille pour le soutien qui m'a été procuré tout au long de mes études, et particulièrement au cours de la réalisation de ce travail. A mes parents, mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements et leurs soutiens. A mon mari Riadh, mon compagnon aux bons et aux mauvais jours. Merci de m'avoir permis de faire ce que j'aime et de m'avoir aidé à pouvoir le faire encore longtemps. A tous ceux qui me sont chers.

Résumé:

En raison du besoin mondial croissant de tout genre de combustibles, le procédé Fischer-Tropsch apparaît comme une technologie ré-émergente et devenu de plus en plus très attirant pour satisfaire ce besoin par des combustibles liquides propre et ayant des propriétés améliorées par rapport au dites fossiles. Le présent travail est une contribution à l'étude des performances du procédé Fischer-Tropsch dans des réacteurs à lits fixes conventionnels et dans des réacteurs membranaires, l'étude est établit sur deux types de catalyseur à base de fer et de cobalt. Pour cet objectif, sous un ensemble des hypothèses simplificatrices, un modèle mathématique est développé pour décrire les comportements des réacteurs étudiés. Les performances des différents réacteurs sont prédits par des mesures des conversions des gaz de synthèses, des sélectivités des hydrocarbures formés, et par l'impact de la quantité d'eau traversant la membrane hydrophile. Les principaux résultats relatifs à l'étude de comparaison des performances en mode à lit fixe, montrent que le catalyseur à base de fer présente une bonne activité par rapport au cobalt. D'autre parts, nous avons trouvé que l'emploi du réacteur membranaire peut fournir une conversion quasi complète de monoxyde de carbone avec le catalyseur de fer ou de cobalt. D'autres résultats montrent que le processus peut être intensifié si le catalyseur est réparti en une seule région, et l'eau formée est enlevé d'une manière continue de la zone réactionnelle à la zone de perméation. Cette zone est constituée par deux compartiments parallèles et identiques. Le design de cette configuration est caractérisé par une surface suffisante pour faciliter l'enlèvement de l'eau et par conséquence, les performances du réacteur sont hautement améliorées et surtout, la distribution des produits.

Mots clé: Procédé Fischer-Tropsch, combustibles liquides, gaz de synthèse, réacteur membranaire, membrane hydrophile, catalyseurs de fer et cobalt.

Abstract:

Due to the increasing need for all kinds of fuels, the Fischer-Tropsch process appears as a re-emergent technology and become very attractive to satisfy this need by clean liquid fuels, which have improved properties compared to the fossil fuels. The present work is a contribution to study the performance of Fischer-Tropsch process in conventional fixed bed reactors and in membrane reactors, the study is performed over iron and cobalt based catalysts. For this purpose and under some assumptions, a mathematical model was developed to describe the behavior of the studied reactors. The performance of the various reactors are predicted by measurements of synthesis gas conversions, the produced hydrocarbons selectivity, and by the impact of the amount of water taken out through the hydrophilic membrane. The main results relative to the comparative study of the performance in fixed bed mode show that the iron-based catalyst presents a good activity compared to the cobalt. On the other hand, it was found that the use of a water perm-selective membrane reactor can provide quasi-complete conversion of carbon monoxide over iron or cobalt based catalysts. Further results show that the process can be intensified when the catalyst was packed in a single region whereas the produced water was continuously removed from the reaction side to the permeate side, which is constituted of two identical and parallel regions. This configuration design is characterized by a sufficient large area which can enable fast water removal by an adequate sweep-fluid flow rate. As a result, conversion and products selectivity could be enhanced obviously at the suitable conditions.

Key words: Fischer-Tropsch process, liquid fuels, syngas, membrane reactor, hydrophilic membrane, iron and cobalt catalysts.

ملخص:

نظرا للحاجة المتزايدة لجميع أنواع الوقود، تظهر عملية فيشر ترويش التي عاودت الظهور كتكنولوجيا جذابة للغاية لتلبية هذه الحاجة من خلال الوقود النظيف، يعتبر هذا العمل بمثابة مساهمة لدراسة أداء عملية فيشر ترويش في المفاعلات التقليدية وفي المفاعلات الغشائية، تمت هذه الدراسة على الحديد والكوبالت كمحفزات. لهذا الغرض تم تطوير نموذج رياضي لوصف سلوك المفاعلات التي شملتها الدراسة تحت بعض الشروط والفرضيات. وتم تقييم أداء مختلف المفاعلات بواسطة قياسات نسبة تحويل المفاعلات الغازية، و انتقائية الهيدروكربونات المنتجة، وكذلك تأثير كمية المياه المخرجة من خلال الغشاء. وتشير النتائج الرئيسية المتحصل عليها اثناء دراسة مقارنة لأداء المفاعلات التقليدية أن محفز الحديد يبين نشاط جيد بالمقارنة مع الكوبالت. من ناحية أخرى، فقد وجد أن استخدام المفاعل الغشائي يمكن أن يوفر لنا نسبة تحويل شبه كاملة من أول أكسيد الكربون سواء مع الحديد أو الكوبالت. تظهر النتائج أيضا أن العملية يمكن أن تقوى عندما يتم تعبئة المحفز في منطقة واحدة في حين تتم إزالة المياه المنتجة بشكل مستمر من جانبيين متماثلين ويتميز هذا التصميم بمساحة كبيرة كافية يمكن أن تساعد إزالة المياه بمعدل تدفق سريع. ونتيجة لذلك، يمكن تعزيز نسبة التحويل وكذلك نسبة المنتجات الهيدروكربونية في الظروف المناسبة.

الكلمات المفتاحية: فيشر ترويش، الوقود السائل، غاز التخليق، مفاعل غشائي، حافز الحديد والكوبالت.

NOMENCLATURE ET ABBREVIATIONS

A	Section du réacteur (m^2)
a	Constante cinétique de la réaction de FT sur un catalyseur de cobalt ($\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{Pa}^{-2}$)
A_m	Section de la membrane (m^2)
b	Coefficient d'adsorption de monoxyde de carbone (Pa^{-1})
C_{pg}	Chaleur spécifique du gaz à pression constante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_s	Concentration à la surface (mol m^{-2})
D	Diamètre du réacteur (m)
D_i^k	Coefficient de diffusion de Knudsen
d_p	Diamètre de particule de catalyseur (m)
d_{pr}	Diamètre de pore (m)
E_j	Energie d'activation de la réaction j (J mol^{-1})
F_i	Flux molaire du composant i (mol s^{-1})
F_T^0	Flux molaire initial total (mol s^{-1})
I	Rapport du gaz de balayage
J_{H_2O}, J_i	Flux de perméation à travers la membrane ($\text{mol m}^3 \text{s}^{-1}$)
K_{FTS}	Constante de vitesse de la réaction de FT ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$)
K_j	Constante de vitesse de la réaction de FT $n_{=j}^{\circ}$ ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1}$)
K_{WGS}	Constante de vitesse de la réaction de WGS ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
L	Longueur du réacteur (m)
l	Longueur adimensionnel du réacteur
M	Rapport molaire des flux d'hydrogène et du monoxyde de carbone à l'entrée
M_i	Masse molaire du composant i (kg mol^{-1})
P_i	Pression partiel du composant i (Pa)
P_T	Pression totale (Pa)
P_p	Pression de la zone de perméation (Pa)
P_r	Pression de la zone de réaction (Pa)
$P_{H_2O}^r$	Pression d'eau dans la zone de réaction (Pa)
$P_{H_2O}^p$	Pression d'eau dans la zone de perméation (Pa)
Q	Débit volumique ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
Q_i^D	La perméance de composant i selon la diffusion moléculaire ($\text{mol/sm}^2 \text{Pa}$)

Q_i^K	La perméance de composant i selon la diffusion de Knudsen (mol/sm ² Pa)
Q^V	La perméance de composant i dans l'écoulement visqueux (mol/sm ² Pa)
R	Constante des gaz parfait (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_i	Vitesse du composant i (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)
R_{FTS}	Vitesse globale de la réaction de Fischer-Tropsch (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)
R_{WGS}	Vitesse globale de la réaction de water-gas-shift (mol kg ⁻¹ s ⁻¹)
r	Rayon de la zone de réaction de la première configuration du réacteur membranaire RM1 (m)
r_1	Rayon de la zone de perméation de la deuxième configuration du réacteur membranaire RM2 (m)
r_2	Rayon de la deuxième configuration du réacteur membranaire RM2 (m)
S_i	Sélectivité du produit i (%)
T	Température (K)
T_{sh}	Température de la paroi (K)
U_{sh}	Coefficient global de transfert de chaleur paroi-fluide (W/m ² K)
v	Vitesse de gaz (m s ⁻¹)
v_r	Volume de la zone réaction (m ³)
W_n	La fraction massique d'hydrocarbures à n atomes de carbone
X_{FTS}	Conversion de monoxyde de carbone dans la réaction de FT (%)
X_G	Conversion globale de monoxyde de carbone (%)
X_{WGS}	Conversion de monoxyde de carbone dans la réaction de WGS (%)
Y_{H_2O}	Fraction d'eau enlevée (%)
z	Coordonnées axial de réacteur

Lettres grecques

α	Coefficient d'adsorption
-	Probabilité de croissance de chaîne
β	Perméabilité de la membrane (mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹)
β_0	Constante de perméabilité
ε	Porosité du lit fixe
τ	Tortuosité
v_{ij}	Coefficient stœchiométrique
η	Viscosité dynamique (kg m ⁻¹ s ⁻¹)

μ	Viscosité du gaz ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
δ	Coefficient de diffusion binaire ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
ρ_g	Densité du gaz (kg m^{-3})
ρ	Densité du catalyseur (kg m^{-3})
Λ	Le libre parcours moyen de molécule de gaz
ΔH_j	Enthalpie de réaction j (J mol^{-1})
ΔP	Chute de pression (Pa)
∇P	Gradient de pression (Pa m^{-1})
Δs	Epaisseur de la couche de membrane (m)

Indices et exposants

0	Conditions initiales
g	Phase gazeuse
i	Espèce chimique
j	Réaction j
m	Constante de l'expression cinétique
n	Constante de l'expression cinétique
s	Phase solide
sh	Coté de paroi

Abbreviations

ASF	Anderson-Schulz-Flory equation
ATR	Autothermal Reforming
BTL	Biomass-To- Liquid
C^*	Carbone de surface
CFBR	Circulating Fluidized Bed Reactor
CH_x	Monomère
CMR	Catalytic Membrane Reactor
CMS	Carbon Molecular Sieve
CNF_s	Carbon Nanofibers
CNMR	Catalytic Nonperm-selective Membrane Reactor
COG	Coke Oven Gas
CPO	Catalytic Partial Oxidation

CTL	Coal-To-Liquid
DR	Dry Reforming
FBR	Fixed-Bed Reactor
FC	Fuel Cell
FT	Fischer-Tropsch
FTS	Fischer-Tropsch Synthesis
FXFBR	Fixed Fluidized-Bed Reactor
NG	Natural Gas
LNG	Liquefied Natural Gas
SNG	Synthetic Natural Gas
GTL	Gas-To-Liquid
HC	Hydrocarbure
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch
IMCR	Inert Membrane Catalytic Reactor
ICL	Indirect Coal Liquefaction
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch
MR _s	Membrane Reactors
MTFT	Middle Temperature Fischer-Tropsch
NC-POX	Non-Catalytic Partial Oxydation
NMR	Non perm-selective Membrane Reactor
PBMR	Paked-Bed Membrane Reactor
POM	Partial oxidation of methane
RM1	Réacteur Membranaire avec la 1 ^{ère} configuration
RM2	Réacteur Membranaire avec la 2 ^{ème} configuration
RSPBR	Reactant-Selective Packed-Bed Reactor
SBC	Slurry Bubble Column
SBR	Slurry Bubble Reactor
SBU _s	Secondary Building Units
S – FFB	Synthol Fixed Fluidised-Bed reactor
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
SBU _s	Secondary Building Units
WGS	Water-Gas-Shift

Liste des tableaux

Tableau I-1	Quelques cinétiques obtenues sur des catalyseurs à base de fer	20
Tableau I-2	Quelques cinétiques obtenues sur des catalyseurs à base de cobalt	21
Tableau I-3	Comparaison des spectres des produits obtenus à partir de différents procédés de Fischer-Tropsch	35
Tableau I-4	Exemples d'applications des membranes de zéolithe dans les réacteurs membranaires	47
Tableau II-1	Paramètres de réacteur et les conditions opératoires de simulation	66
Tableau II-2	Propriétés des catalyseurs, de gaz et de membrane	66
Tableau II-3	Paramètres cinétiques sur le catalyseur de fer	68
Tableau II-4	Paramètres thermodynamiques	73
Tableau III-1	Dimensions de réacteur et conditions opératoires de simulation	103
Tableau III-2	Les paramètres du modèle cinétique sur un catalyseur à base de fer	106
Tableau III-3	Effet du rapport molaire H_2/CO sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	114
Tableau III-4	Effet de la pression initiale totale sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	116
Tableau III-5	Effet de la vitesse de gaz sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	118
Tableau III-6	Effet de la température de réaction sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	120
Tableau III-7	Effet des dimensions du réacteur sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	122
Tableau III-8	Effet du rapport de fluide de balayage sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	124
Tableau III-9	Effet de la pression partielle de l'eau dans la zone de perméation sur les performances des réacteurs RM1 et RM2	126

Liste des Figures

Figure I-1	Principaux voies d'obtention des carburants synthétiques et des produits chimiques	9
Figure I-2	Les différents itinéraires de conversion du méthane	10
Figure I-3	Production de carburants par gazéification du charbon, procédé CTL	11
Figure I-4	Exemple de système intégré d'utilisation de la biomasse ligneuse	13
Figure I-5	Étapes principales d'un processus de GTL traditionnelle	17
Figure I-6	Processus global pour la production de combustibles liquides par synthèse Fischer-Tropsch	19
Figure I-7	La voie générale acceptée pour la formation des hydrocarbures supérieurs par la synthèse Fischer-Tropsch	22
Figure I-8	Mécanisme de carbure de surface	23
Figure I-9	Mécanisme énol	23
Figure I-10	Mécanisme d'insertion de CO	24
Figure I-11	Spectre d'hydrocarbures produit lors de la synthèse Fischer-Tropsch en fonction de probabilité de la croissance de chaîne	26
Figure I-12	Types de réacteurs industriels de Fischer-Tropsch	37
Figure I-13	Exemple de réacteur à plaque parallèle avec des tubes de refroidissement	41
Figure I-14	Concept d'un réacteur à membrane pour une réaction couplée l'intensification du processus de séparation et ses composants	42
Figure I-15	Classification de MRs basée sur la fonction et la position de la membrane	44
Figure I-16	Les mécanismes de transport à travers les membranes poreuses	48
Figure II-1	Diagramme schématique du réacteur membranaire à lit fixe	65
Figure II-2	Effet du rapport (H_2/CO) sur les performances du réacteur conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 2a (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 2b : (1) et (2): conversion	79

- globale. (Conditions opératoires: $P=1$ MPa, $v=1$ m/s $T=270^{\circ}\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)
- Figure II-3** Effet du rapport (H_2/CO) sur les performances du réacteur 80
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **3a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **3b**: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $P=1$ MPa, $v =1$ m/s $T=270^{\circ}\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)
- Figure II-4** Effet de la pression initiale totale sur les performances du réacteur 82
conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **4a** (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **4b**: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $v =1$ m/s $T=270^{\circ}\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)
- Figure II-5** Effet de la pression initiale totale sur les performances du réacteur 83
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **5a** (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **5b**: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $v =1$ m/s $T=270^{\circ}\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)
- Figure II-6** Effet de la vitesse de gaz sur les performances du réacteur 85
conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **6a** (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **6b**: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $P= 1$ MPa, $T=270^{\circ}\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)
- Figure II-7** Effet de la vitesse de gaz sur les performances du réacteur 86
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **7a** (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **7b**: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $P= 1$ MPa, $T=270^{\circ}\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)
- Figure II-8** Effet de la température de réaction sur les performances du réacteur 88

- conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **8a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **8b**: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)
- Figure II-9** Effet de la température de réaction sur les performances du réacteur 89
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **9a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **9b**: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)
- Figure II-10** Effet des dimensions du réacteur sur les performances du réacteur 91
conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **10a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **10b**: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $T=310^\circ C$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)
- Figure II-11** Effet des dimensions du réacteur sur les performances du réacteur 92
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **11a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **11b**: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $T=310^\circ C$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)
- Figure II-12** Effet du rapport de fluide de balayage sur les performances du réacteur 94
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **12a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **12b**: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $T=310^\circ C$, $L/D=200$, $P_p= 0.1MPa$)
- Figure II-13** Effet la pression de perméation sur les performances du réacteur 96
membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, **13a**: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, **13b**: (1) et (2): conversion

globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $T=310^\circ\text{C}$, $L/D=200$, $I=6$)

- Figure III-1** Diagrammes schématiques des réacteurs membranaires à lit fixe étudiés; (a): RM1, (b): RM2 102
- Figure III-2** Effet du rapport molaire H_2/CO sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans RM1 et RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $P=1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$) 114
- Figure III-3** Effet de la pression initiale totale sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans RM1 et RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $v=1\text{m/s}$, $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$) 116
- Figure III-4** Effet de la vitesse du gaz sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans RM1 et RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$) 118
- Figure III-5** Effet de la température sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$) 120
- Figure III-6** Effet des dimensions du réacteur sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $T=310^\circ\text{C}$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$) 122
- Figure III-7** Effet du rapport de fluide de balayage sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $T=310^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $P_p= 0.1\text{MPa}$) 124
- Figure III-8** Effet de la pression de perméation sur les performances des réacteurs. 126

(1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement;
(3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement.
(Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v =1\text{m/s}$, $T=310^\circ\text{C}$,
 $L/D=80$, $I= 1$)

SOMMAIRE

Remerciements.....	I
Résumé-Abstract-.....	II
Nomenclature et abréviations.....	III
Liste des tableaux.....	VII
Liste des figures.....	VIII
Sommaire.....	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques.....	5

Chapitre I

Étude bibliographique

I. 1. HISTORIQUE.....	7
I. 2. SOURCES DE GAZ DE SYNTHÈSE.....	9
I. 2. 1. Le gaz naturel (le méthane).....	10
I. 2. 2. Le charbon.....	11
I. 2. 3. La biomasse.....	12
I. 3. METHODES DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE.....	13
I. 3. 1. Le vaporeformage (Steam Reforming).....	13
I. 3. 2. L'oxydation partielle catalytique (CPO).....	14
I. 3. 3. Le reformage autothermique (Autothermal reforming ATR).....	14
I. 3. 4. Oxydation Partielle Non catalytique (POX).....	15
I. 3. 5. Le reformage sec (Dry Reforming DR).....	15
I. 4. LA TECHNOLOGIE GTL.....	16
I. 5. PROCEDE FISCHER-TROPSCH.....	17
I. 5. 1. Définitions.....	17
I. 5. 1. 1. Réactions désirables.....	18
I. 5. 1. 2. Réactions indésirables.....	18
I. 5. 2. Cinétique de la réaction de FT.....	20
I. 5. 3. Mécanismes de la réaction de Fischer-Tropsch.....	21
I. 5. 3. 1. Le mécanisme de carbure de surface.....	23

I. 5. 3. 2. Le mécanisme énol.....	23
I. 5. 3. 3. Le mécanisme d'insertion de CO.....	24
I. 5. 3. 4. Le mécanisme vinylique.....	24
I. 5. 4. Distribution idéale des produits (Equation d'Anderson-Schulz-Flory (ASF)).....	25
I. 5. 4. 1. Déviations de la distribution.....	26
I. 5. 4. 2. Les paramètres opératoires affectant la distribution des produits.....	27
a. La température.....	27
b. La composition du gaz.....	27
c. La pression.....	28
d. Les catalyseurs et la structure des promoteurs.....	28
e. La vitesse spatiale.....	28
I. 6. LES CATALYSEURS DE LA SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH.....	29
I. 6. 1. Les promoteurs.....	31
I. 6. 2. Les supports.....	32
I. 6. 3. La désactivation des catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch.....	33
I. 7. LES MODES DE FONCTIONNEMENT DE LA Synthèse FT.....	34
I. 7. 1. Description du processus à haute température (HTFT).....	35
I. 7. 2. Description du processus à basse température (LTFT).....	36
I. 8. LES REACTEURS DU PROCEDE DE FISCHER-TROPSCH.....	36
I. 8. 1. Réacteurs à lit fixe (Fixed-Bed Reactors FBR).....	37
I. 8. 2. Réacteurs à lit fluidisé fixe (Fixed Fluidised-Bed Reactor FxFBR).....	38
I. 8. 3. Réacteurs à lit fluidisé circulant (Circulating fluidized bed reactor CFBR).....	39
I. 8. 4. Réacteurs slurry (colonnes à bulle SBC).....	39
I. 8. 5. Les micro-réacteurs.....	40
I. 8. 6. Réacteurs en boucle de Monolith.....	41
I. 8. 7. Réacteurs à plaques parallèles.....	41
I. 8. 8. Les réacteurs membranaires.....	42
I. 8. 8. 1. Les différents types des réacteurs membranaires.....	43
I. 8. 8. 2. Les membranes de séparation et les membranes hydrophiles...	45
I. 8. 8. 2. 1. Les membranes de zéolithe.....	46

I. 8. 8. 2. 2. Transfert de matière dans les membranes hydrophiles.....	48
1. L'écoulement visqueux.....	48
2. Diffusion moléculaire.....	49
3. Diffusion de Knudsen.....	49
4. Diffusion configurationnelle.....	49
5. Diffusion de surface.....	50
6. Condensation capillaire.....	50
II. 9. CONCLUSION.....	51
Références bibliographiques.....	52

Chapitre II

Chapitre II: Étude des Performances du procédé FT dans un réacteur conventionnel et membranaire

II. 1. INTRODUCTION.....	62
II. 2. MODELE MATHEMATIQUE.....	63
II. 2. 1. Description du réacteur membranaire.....	63
II. 2. 2. Cinétique de la réaction de Fischer-Tropsch	67
II. 3. Procédures de simulation.....	73
II. 4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	77
II. 4. 1. Effet du rapport molaire d'entrée H ₂ /CO.....	77
II. 4. 2. Effet de la pression initiale totale	81
II. 4. 3. Effet de la vitesse du gaz.....	84
II. 4. 4. Effet de la température de réaction.....	87
II. 4. 5. Effet des dimensions du réacteur.....	90
II. 4. 6. Effet du rapport de fluide de balayage (sweeping fluid).....	93
II. 4. 7. Effet de la pression partielle de l'eau dans la zone de perméation Pp.....	95
II. 5. CONCLUSION.....	97
Références bibliographiques.....	98

Chapitre III

Étude de la distribution des produits dans deux configurations de réacteurs membranaires sur un catalyseur de fer

III. INTRODUCTION.....	100
III. MODELE MATHEMATIQUE.....	101
III. 1. Description du réacteur membranaire.....	101
III. 2. 2. Schéma réactionnel.....	104
III. 2. 3. Cinétique et bilans.....	105
III. 2. 3. 1. Bilan molaire dans la zone de perméation.....	108
III. 2. 3. 2. Bilan molaire dans la zone de réaction.....	109
III. 2. 3. 3. Bilan thermique.....	110
III. 2. 3. 4. Perte de pression.....	111
III. 3. Procédures de simulation.....	111
III. 4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	112
III. 4. 1. Effet du rapport molaire d'entrée H ₂ /CO.....	112
III. 4. 2. Effet de la pression initiale totale	115
III. 4. 3. Effet de la vitesse du gaz.....	117
III. 4. 4. Effet de la température de réaction.....	119
III. 4. 5. Effet des dimensions du réacteur.....	121
III. 4. 6. Effet du rapport de fluide de balayage.....	123
III. 4. 7. Effet de la pression de perméation sur les performances des réacteurs.....	125
III. 5. CONCLUSION.....	127
Références bibliographiques.....	128
CONCLUSION GENERALE.....	130

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie joue un rôle essentiel dans notre vie quotidienne. Elle est l'un des éléments clé au développement durable de la société humaine [1, 2]. A l'heure actuelle, plus de 80% de la demande énergétique mondiale est satisfaite par les combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel [3-5], où la grande partie de cette énergie est basée sur les hydrocarbures liquides tels que l'essence, le kérosène, et le diesel [6, 7]. Les différents modes de consommation de cette énergie exigent des quantités énormes pour son usage dans le transport, la fabrication, le chauffage, le refroidissement et les secteurs de l'électricité [8]. Ces besoins en énergie provoqué par l'augmentation de la population [9, 10] et de l'industrialisation qui ne peuvent pas à long terme, être exclusivement couverts par le pétrole. Ainsi que, les ressources fossiles continuent de diminuer rapidement et les émissions de gaz à effet de serre provoquent des problèmes climatiques sérieux [10].

A cet effet, dans le cadre de la recherche de nouveaux procédés industriels qui associent l'avancement technologique avec le développement durable, la conversion du gaz naturel en carburants liquides et en produits pétrochimiques est une solution radicale, du fait que le gaz naturel est devenu une matière première importante et ses réserves mondiales dépassent les réserves de pétrole [11], et en conséquence, de sa disponibilité, accessibilité, polyvalence [9] et sa purification simple de soufre et d'autres polluants environnementaux [12], il gagne une importance dans la matrice énergétique du monde [11], notamment dans la production de carburants propres alternatifs [13]. Par ailleurs, les réserves de pétrole brut est un sujet de débat en cours tandis que les réserves actuellement connues de charbon dépassent celles de pétrole brut par un facteur de 25 [14].

Les contraintes socio-économiques, politiques, et environnementales ont soutenu le développement de nouvelles technologies pour l'exploitation des ressources non conventionnelles et de fournir de nouveaux types de carburants [15], soit pour améliorer les solutions existantes ou à chercher des nouveaux concepts [16]. Ainsi, environ de 95% du carburants consommé dans le monde sont produits à partir du pétrole, notons que le développement de ressources énergétiques alternatives revêt une importance stratégique [17]. D'ailleurs, la production et la consommation d'énergie durable et respectueuse de l'environnement sont de plus grands défis de ce siècle [18].

La synthèse Fischer-Tropsch est considérée comme l'un des procédés les plus attrayants pour la production de carburants ultra-propres à un coût économiquement viable [19, 20], elle a reçu une attention mondiale considérable, à la fois industrielle et académique, en raison d'une préoccupation croissante au sujet du problème de la pollution de l'environnement et de la mise en œuvre d'une législation environnementale plus stricte sur les combustibles liquides [21]. C'est dans ce contexte que la technologie de liquéfaction de gaz naturel (Gas To Liquid : GTL) à travers la synthèse Fischer-Tropsch est considérée comme solution d'avenir du secteur du raffinage [11] pour satisfaire la future demande énergétique [22].

L'opération Fischer-Tropsch (FT) est un exemple de l'application d'un procédé catalytique à grande échelle industrielle [23] à travers la conversion du gaz de synthèse en carburants de transport [24-28], par l'application de divers systèmes catalytiques et des types de réacteurs différents [29, 30]. Bien que les réacteurs multitubulaires à lit fixe sont les réacteurs les plus connus qui permettent d'atteindre une haute conversion de monoxyde de carbone et une haute sélectivité des produits liquides (carburants) [31]. Ces derniers, sont de haute performance [32, 33] en raison de l'absence de soufre, des composés aromatiques. Ils présentent aussi des indices de cétane élevé [24, 34-37].

Comme dans des nombreux processus, parmi les problèmes majeurs liés au procédé Fischer-Tropsch est la production de l'eau en grandes quantités, ce qui affecte d'une manière dramatique et considérable les performances des réacteurs de sorte que les pressions partielles élevées de l'eau peuvent inhiber la vitesse de la réaction et conduit à la désactivation du catalyseur par oxydation des sites actifs, et par conséquent, diminuer la durée de vie du catalyseur [38]. Encore, l'eau peut dominer la phase gazeuse à des niveaux de conversion plus élevés et donc peut diminuer la pression partielle des réactifs et le temps de séjour par le phénomène de dilution [39].

Afin de contrôler ce problème et de réduire la quantité de l'eau produite, l'intégration des membranes à des réacteurs de la synthèse Fischer-Tropsch (FTS) est proposé dans plusieurs travaux de littérature [40], parmi les quels, nous citons les travaux de Espinoza et *al.* (2000) [38]. Unruh (2004) et Rohde et *al.* (2005) ont pu mettre en évidence l'effet positif de l'évacuation de l'eau dans un réacteur membranaire à lit garni lors de l'hydrogénation de CO₂ aux produits de Fischer-Tropsch [41, 42]. Ces travaux sont adoptés dans ces dernières années dans plusieurs applications de réacteurs membranaires [43, 44]

tels que les réacteurs membranaires inorganiques [45], les réacteurs à membranes de zéolites [46] et les réacteurs membranaires catalytiques [47].

Partant de cette introduction, l'objectif ciblé par notre présente contribution est de présenter de manière illustrative une étude qualitative et quantitative des performances du procédé Fischer-Tropsch et de montrer le rôle de ce processus dans le secteur de l'énergie.

Pour clarifier les étapes les plus importantes de ce travail, notre thèse se subdivise en deux principales parties. La première partie est relative à une étude bibliographique constituant le premier chapitre, quant à la deuxième partie qui est constituée du deuxième et du troisième chapitre, nous avons présenté les travaux de modélisations et de simulations du procédé FT.

Le premier chapitre récapitule certains travaux de littérature relatif au procédé Fischer-Tropsch, les principaux réacteurs et les catalyseurs adoptés pour ce procédé depuis sa découverte jusqu'à nos jours, la mise en œuvre des réacteurs membranaires pour ce procédé, tout en montrant leur rôle principal dans le futur système énergétique, en décrivant ainsi l'intérêt des membranes hydrophiles et leur capacité de séparation de l'eau.

La deuxième partie de cette étude comporte elle-même deux chapitres essentiels; le deuxième chapitre et le troisième chapitre. Le deuxième chapitre est focalisé sur la simulation et la modélisation de la réaction de Fischer-Tropsch dans un réacteur tubulaire en mode à lit fixe conventionnel et membranaire. Afin de permettre une meilleure compréhension de conditions appropriées pour le fonctionnement de réacteur, nous aborderons donc le procédé avec une analyse paramétrique des conditions opératoires pouvant affecter le procédé. L'étude est établit pour deux types de catalyseur, le premier est à base de fer et l'autre est à base de cobalt.

Le troisième chapitre présente également une étude comparative des performances du procédé et de la distribution des produits hydrocarbonés issues de la réaction Fischer-Tropsch dans deux configurations de réacteurs membranaires en utilisant un catalyseur à base de fer. La mise au point de l'effet de certains conditions opératoires sur les performances des deux réacteurs et sur l'enlèvement continu de l'eau à travers la membrane est également examiné. La conversion des deux gaz de synthèse est aussi évaluée. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale, qui rassemblera les différents résultats obtenus.

Les objectifs de la thèse

L'objectif de cette étude repose sur plusieurs thématiques différentes pour contribuer à l'étude de la synthèse de Fischer-Tropsch par voie de simulation dans un réacteur à membrane hydrophile et permsélective à l'eau. Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude comparative entre deux types de réacteurs mettant en œuvre le procédé FT, un réacteur tubulaire à lit fixe (réacteur conventionnel) et un réacteur associé à une membrane permsélective à l'eau. La procédure est effectuée sur deux types de catalyseurs les plus utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch (le fer et le cobalt).

Afin de comprendre les différences des performances pouvant exister dans les deux réacteurs, l'effet de certaines conditions de fonctionnement telles que la composition de gaz de synthèse à l'entrée du réacteur, la pression, la température et d'autres paramètres sont examinés par un modèle mathématique. Le but de cette partie était d'un point de vue fondamental, d'améliorer la conversion des gaz de synthèse (CO , H_2) par la réduction de la conversion de la réaction de WGS et le dégagement de l'eau de la zone réactionnelle. L'élimination de l'eau formée dans le côté de réaction est évacuée à travers une membrane hydrophile de zéolite peut estimer l'impact de la membrane sur les capacités du processus mis en œuvre avec les deux catalyseurs. En deuxième étape, l'étude fait introduire une contribution à l'étude de la distribution des hydrocarbures formés. L'étude est menée en deux configurations de réacteurs membranaires et avec un catalyseur à base de fer.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Demirbas A., *Biofuels: securing the planet's future energy needs*, Heidelberg, Springer-Verlag London Limited, **2009**
- [2] Fan Y., Yi Q., Li F., Yi L., Li W., *Fuel. Process. Technol.*, **2015**, 135, 180-186
- [3] Hallac B. B., Keyvanloo K., Hedengren J. D., Hecker W. C., Argyle M. D., *Chem. Eng. J.*, **2015**, 263, 268-279
- [4] Meffre A., Iablokov V., Xiang Y., Barbosa R., Fazzini P. F., Kelsen V., Kruse N., Chaudret B., *Catal. Lett.*, **2015**, 145, 373-379
- [5] Fathi S., Sohrabi M., Falamaki C., *Fuel.*, **2014**, 116, 529-537
- [6] Fernandes F. A. N., *Chem. Eng. Technol.*, **2006**, 4 (29), 449-453
- [7] Rahimpour M. R., Elekaei H., *Fuel. Process. Technol.*, **2009**, 90, 747-761
- [8] Tabak J., *Energy and the Environment: Natural Gas and Hydrogen*, Facts On File, New York, **2009**
- [9] Wood D. A., Nwaoha C., Towler B. F., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2012**, 9, 196-208
- [10] Geitmann S., *énergies renouvelables et carburants alternatifs*, Hydrogeit Verlag., Kremen (Allemagne), **2007**
- [11] Fernandes D. R., Pereira V. B., Stelzer K. T., Gomes A. O., Neto F. R. A., Azevedo D. A., *Talanta.*, **2015**, 144, 627-635
- [12] Sari A., *Chem. Eng. J.*, **2014**, 244, 317-326
- [13] Li B., Li H., Weng W-Z., Zhang Q., Huang C-J., Wan H-L., *Fuel.*, **2013**, 103, 1032-1038
- [14] Lu X., Norbeck J. M., Park C. S., *Energy.*, **2012**, 48, 525-531
- [15] Rohde M. P., *In-situ H₂O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions*, kit scientific publishing, Allemande., **2011**
- [16] Cinti G., Baldinelli A., Michele A. D., Desideri U., *Appl. Energ.*, **2016**, 162, 308-320
- [17] Fu T., Huang C., Lv J., Li Z., *Fuel.*, **2014**, 121, 225-231
- [18] Liu Y., Luo J., Girleanu M., Ersen O., Pham-Huu C., Meny C., *J. Catal.*, **2014**, 318, 179-192
- [19] Fu T., Li Z., *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 135, 3-20
- [20] De Klerk A., Furimsky E., *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, **2010**
- [21] Moazami N., Mahmoudi H., Rahbar K., Panahifar P., Tsolakis A., Wyszynski M. L., *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 134, 374-384
- [22] Karimi Z., Rahmani M., Moqadam M., *Procedia. Eng.*, **2012**, 42, 25-33
- [23] Dry M. E., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1996**, 138, 319-344
- [24] Shin M-S., Park N., Park M-J., Cheon J-Y., Kang J. K., Jun K-W., Ha K-S., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 118, 235-243

- [25] Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S., *Catal. Today.*, **2014**, 232, 2-10
- [26] Zolfaghari Z., Tavasoli A., Tabyar S., Nakhaei Pour A., *J. Energy. Chem.*, **2014**, 23, 57-65
- [27] Raje A., Inga J. R., Davis B. H., *Fuel.*, **1997**, 76, 273-80
- [28] De la Osa A. R., De Lucas A., Romero A., Valverde J. L., Sánchez P., *Fuel.*, **2011**, 90, 1935-1945
- [29] Guettel R., Turek T., *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, 64, 955-964
- [30] Dry M. E., *Catal. Today.*, **2002**, 71, 227-241
- [31] Ermolaev V. S., Gryaznov K. O., Mitberg E. B., Mordkovich V. Z., Tretyakov V. F., *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 138, 1-8
- [32] Park J. C., Roh N. S., Chun D. H., Jung H., Yang J-II., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 119, 60-66
- [33] Krishna R., Sie S.T., *Fuel. Process. Technol.*, **2000**, 64, 73-105
- [34] Sajjad H., Masjuki H. H., Varman M., Kalam M. A., Arbab M. I., Imtenan S., Ashrafur Rahman S. M., *Renew. Sustain. Energy. Rev.*, **2014**, 30, 961-986
- [35] Grams J., Ura A., Kwapi ski W., *Fuel.*, **2014**, 122, 301-309
- [36] Li X., Huang Z., Wang J., Zhang W., *Sci. Total. Environ.*, **2007**, 382, 295-303
- [37] Shin D-Y., Ha K-S., Park M-J., Kwak G., Lee Y-J., Jun K-W., *Fuel.*, **2015**, 158, 826-834
- [38] Espinoza R., Du Toit E., Santamaria J., Menendez M., Coronas J., Irusta S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, 389-394
- [39] Rohde M. P., Schaub G., Khajavi S., Jansen J. C., Kapteijn F., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**, 115, 123-136
- [40] Bradford M. C. J., Te M., Pollack A., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 283, 39-46
- [41] Rohde M. P., Unruh D., Schaub G., *Catal. Today.*, **2005**, 106, 143-148
- [42] Unruh D., Rohde M., Schaub G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 153, 91-96
- [43] Sanchez Marcano J. G., Tsotsis T.T., *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**
- [44] Nunes S. P., Peinemann K.V., *Membrane materials and membrane preparation*, In: *Membrane technology in the chemical industry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**
- [45] Saracco G., Specchia V., *Inorganic-membrane reactors*, In: Cybulski A., Moulijn J. A. (eds.), *Structured catalysts and reactors*, Marcel Dekker, New York, **1998**
- [46] Coronas J., Santamaría J., *Top. Catal.*, **2004**, 29, 1-2, 29-44
- [47] Tsotsis T. T., Minet R. G., Champagnie A. M., Liu P. K. T., *Catalytic membrane reactors*. In: Becker E. R., Pereira C. J. (eds.) *Computer-aided design of catalysts*, Marcel Dekker, New York, **1993**

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I: Étude bibliographique

I. 1. HISTORIQUE

L'histoire du procédé Fischer-Tropsch est toujours influencée par les décisions politiques et économiques des pays producteurs du pétrole et des pays industrialisés. Jusqu'à présent, ce procédé est bénéfique seulement pour les pays ayant accès au charbon en quantité abondante et ayant des réserves limitées en pétrole [1]. Les premières expériences sur l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone ont été réalisées au début du 20^{ème} siècle. En 1902, Sabatier et Senderens ont pu synthétiser le méthane à partir d'un mélange de CO ou de CO₂ avec de l'hydrogène sur des catalyseurs à base de cobalt ou de nickel à des températures de 453-473K et sous la pression atmosphérique [2]. La naissance d'un procédé permettant la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures est imposée par l'environnement socio-économique lié à la première guerre mondiale, qui impose de trouver d'autres sources indépendantes des carburants de transport qui sont basés sur leur ressource abondante de charbon.

L'introduction du processus de Haber pour la synthèse d'ammoniac à haute pression, en 1908 a fourni un rôle capitale pour les processus qui se déroulent à haute pression, particulièrement, ceux impliquant l'hydrogène et par la suite, la conversion réussie de gaz de synthèse en méthanol. D'autre part, Farben a pu montrer que le charbon chauffé à hautes températures, et sous hautes pressions d'hydrogène peut mener à la production de certains produits liquides [3,4].

En 1923, Fischer et Tropsch découvrit le processus Synthol qui sert à la production d'hydrocarbures liquides à partir d'un mélange de gaz de synthèse (CO+ H₂) qui pourraient être produits par gazéification de charbon [2, 5-7]. Dans leurs premiers brevets, ils ont décrit la production d'hydrocarbures supérieurs en utilisant des catalyseurs à base de fer et de cobalt activés à la pression atmosphérique et à des températures inférieure à 300°C [8].

Après cette découverte, les avancées majeures de la Synthèse Fischer-Tropsch (SFT) en Allemagne sont consacrées à la compréhension scientifique de cette nouvelle technologie. Le premier succès, en 1925, était avec l'hydrogénation directe du charbon à haute pression [2, 5-7] et avec des conditions de température élevée pour produire des liquides qui pourraient être utilisés comme carburants de transport [3]. Parallèlement, le programme de synthèse de carburant a aussi évolué dans la Grande-Bretagne pendant la première guerre

mondiale à partir des études de laboratoire réalisées en 1920 sur la synthèse Fischer-Tropsch, et en 1923 sur la liquéfaction du charbon, et ce programme a atteint son sommet en 1935 [4]. D'autres programmes ont également implémentés pour la construction des unités de la synthèse Fischer-Tropsch dans les années 1940 à 1960, tous ces procédés sont basés sur l'emploi des catalyseurs à base de cobalt [8].

Après la seconde guerre mondiale, des avancées significatives dans la technologie de gazéification du charbon pour la production de gaz de synthèse suggèrent que le procédé Fischer-Tropsch (FT) sera un concurrent majeur sur la scène énergétique. L'Afrique du sud, est le principal développeur industriel [5-7] avec l'usine de Sasol. Cette usine a commencé la production de fluides de Fischer-Tropsch en 1955 à partir du charbon extrait localement dans Sasolburg [9]. Elle exploite une capacité de production totale combinée d'environ 4 millions de tonnes par an à partir de trois usines Sasol [5] où deux types de réacteurs sont employés : à lit fluidisé circulant (Synthol), et les réacteurs à lit fixe (ARGE) produisent principalement les gas-oils et les cires hydrocarbonées [7, 10]. Pendant la crise énergétique des années 1970, les procédés de liquéfaction directe et indirecte du charbon ont reçu beaucoup d'attention. Pendant cette période, le processus de liquéfaction directe du charbon a reçu plus d'attention aux États-Unis, avec l'exploit de quatre grandes installations de grande échelle. A cette époque, l'objectif majeur de production des carburants synthétiques était de fournir une source d'essence. Le processus de liquéfaction directe peut fournir d'essence à haut indice d'octane en raison de sa haute teneur en aromatiques [4]. Dans cette période, la technologie Fischer-Tropsch est devenu de plus en plus importante en Afrique du Sud en conséquence des prix élevés du pétrole et des sanctions internationales qui comprenaient un embargo de pétrole [1]. La situation de l'approvisionnement en pétrole brut a continué à se détériorer, et en 1979 il a été décidé de construire trois Sasol, identiques aux deux autres Sasol, entrant en service en 1982 [9,11]. La baisse des prix mondiaux du pétrole à partir du milieu des années 1980 a poussé Sasol à se déplacer dans la direction de la production de produits chimiques accrue du procédé Fischer-Tropsch car ils pourraient être vendus à des prix beaucoup plus élevés. L'expansion dans le processus Fischer-Tropsch basé sur la production de produits chimiques est considérée comme l'un des objectifs majeurs de Sasol [1].

Au cours des 20 dernières années, la technologie Fischer-Tropsch est devenue courante dans des nombreux pays. Certains nombre de sociétés poursuivant cette technologie soit par la recherche, soit par la mise au point des usines pilotes ou des usines planifiées à

grande échelle [1] comme l'usine Mobil MTG (1985) à la Nouvelle-Zélande [5], et celle de Nigeria et du Moyen-Orient (Ghawar, Arabie Saoudite) [1] qui sont fondées sur les réserves de gaz naturel. Récemment, on dispose d'une usine de coopération entre le Qatar Petroleum et Shell qui est la plus grande usine du monde, sa productivité atteint les 140 000 bbl/jour de carburants liquides en 2011 [9].

2. SOURCES DE GAZ DE SYNTHÈSE

Le gaz de synthèse (syngas) est un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène [12]. Il peut être considéré comme un intermédiaire entre l'énergie et certains produits chimiques, ou comme une commune plate-forme pour l'utilisation de matières premières [13]. Il peut être généré à partir de différentes matières premières comme indiqué par la Figure I-1, y compris le gaz de schiste, le naphta et les huiles résiduels [14], le gaz naturel [1, 14, 15], la biomasse [12, 16-19], les bitumes de schistes et les sables bitumineux [20], le coke de pétrole [14, 21] et d'autres matières carbonées, c'est la matière première pour le procédé Fischer-Tropsch [12]. Ce dernier processus est une partie intégrée du processus XTL (X= le charbon, le gaz naturel ou la biomasse) [22]. La technologie liée à la conversion du gaz de synthèse produit à partir de ces matières premières est appelé Gas-To-Liquid (GTL), Coal-To-Liquid (CTL) et Biomass-To-Liquid (BTL) [16].

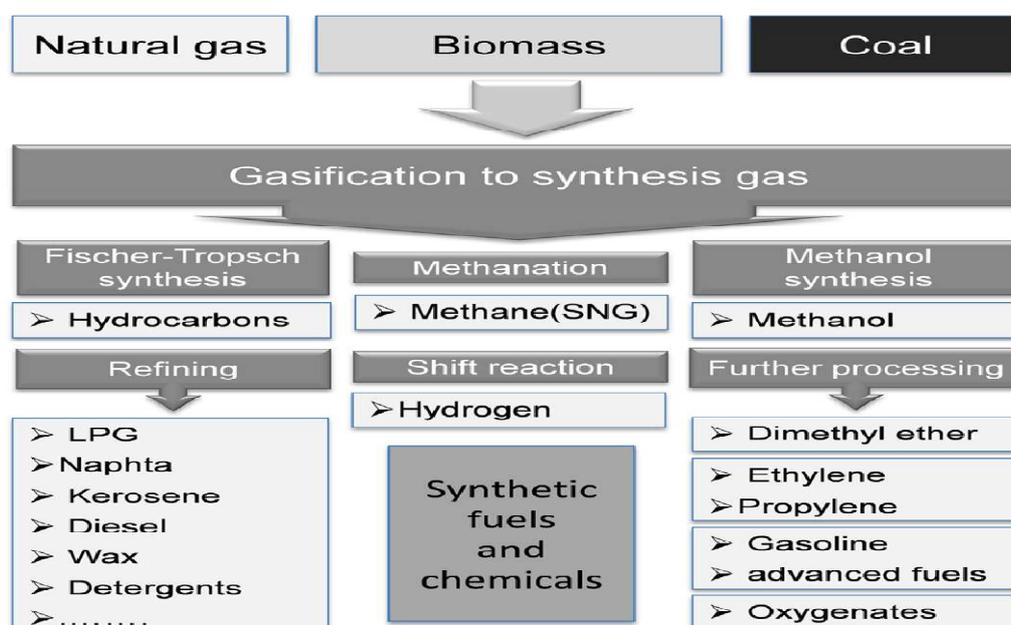


Figure I-1: Principaux voies d'obtention des carburants synthétiques et des produits chimiques [13]

I. 2. 1. Le gaz naturel (méthane)

Le gaz naturel est reconnu comme l'une des ressources énergétiques les plus polyvalentes [23, 24]. L'avantage de son utilisation, c'est qu'il est relativement abondant et peut être converti en distillats moyens de qualité excellente [25, 26]. L'utilisation efficace de cette ressource est associée avec le souhait de réduire les émissions et les gaz à effet de serre [26], contribuer à la réduction de la quantité de gaz brûlé [14], et il a donné beaucoup d'intérêt à l'utilisation de gaz naturel (GN) comme matière première pour l'obtention de carburants alternatifs [26]. Avec la croissance du marché mondial pour le gaz naturel, il est important d'identifier des méthodes efficaces pour l'utilisation de la ressource vitale dans le monde entier [23, 24]. D'un point de vue économique, les processus éventuels doivent être exploités à grande échelle [25]. Dans de nombreux cas, il ya un intérêt économique à expédier le gaz sous forme liquide qui occupe beaucoup moins de volume que sous forme gazeuse. La Figure I-2, montre un certain nombre de voies possibles pour le procédé de conversion du méthane [26]. À cet égard deux méthodes principales sont adoptées: la liquéfaction conduisant au gaz naturel liquéfié (LNG) et la conversion chimique pour convertir le gaz naturel en liquide (GTL) [23, 24]. Cette dernière, est la conversion indirecte de gaz naturel en hydrocarbures à travers la technologie Gas-To-Liquids (GTL) et la synthèse Fischer-Tropsch (FT), qu'elle est actuellement l'une des solutions les plus intéressantes et écologiquement efficaces au problème de trouver des substituts appropriés aux carburants liquides propres [27].

Compte tenu de sa disponibilité, le méthane est préférable au charbon pour la production de gaz de synthèse. Le reformage de méthane est plus efficace, avec une conversion en CO environ de 70% [1] et environ de 20% seulement du carbone est converti en CO₂ [28] avec des rapports de H₂/CO proche de 2.0 [29], qui sont très souhaitables pour la synthèse Fischer-Tropsch.

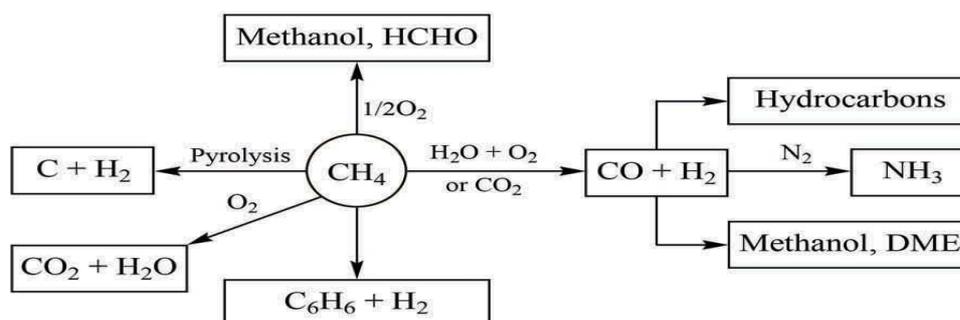


Figure I-2 : Les différents itinéraires de conversion du méthane [26]

I. 2. 2. Le charbon

Le charbon est la réserve d'énergie la plus abondante dans le monde [30, 31]. En outre, en raison de son faible prix, de nombreux pays l'utilisent encore dans de grands tonnages de façon traditionnelle. Toutefois, il ne devrait pas être ignoré que les émissions de SO_x/NO_x , et le CO_2 provenant de la combustion de charbon provoquent des problèmes environnementaux [30], et des problèmes de santé humaine, y compris l'empoisonnement à l'arsenic [31]. Le charbon peut être obtenu par l'exploitation minière de surface à faible coût [32], des ressources énergétiques de charbon sont développées et commercialisées par le biais de technologies d'utilisation alternatifs, tels que la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction [30]. La gazéification du charbon (Figure I-3) est nécessaire pour rendre la construction et l'exploitation de ces installations économiquement viable [32]. Historiquement cette méthode est utilisée principalement pour la production de gaz de synthèse en raison du faible coût et de facilité de transport de charbon [1], Cependant, ce procédé est inefficace, à cause des pertes de carbone (environ de 50%) dû à la formation de CO_2 [1, 28].

Le processus de liquéfaction peut être direct ou indirect. La liquéfaction indirecte du charbon (ICL) comporte principalement deux étapes importantes. Dans la première étape, le charbon est gazéifié et peut être converti en hydrogène et en monoxyde de carbone, également appelé gaz de synthèse. Dans la deuxième étape, le gaz de synthèse est converti en carburants liquides [30], tels que l'essence et le gazole par la technologie Coal-To-Liquids (CTL) [33, 34] et en produits oxygénés comme le méthanol, le diméthyléther (DME), et l'éthylène glycol (EG) [30]. En effet, la liquéfaction directe du charbon fonctionne à haute température (400 à 450°C) et à des hautes pressions d'hydrogène (100-200 MPa) en présence d'un catalyseur approprié [35].

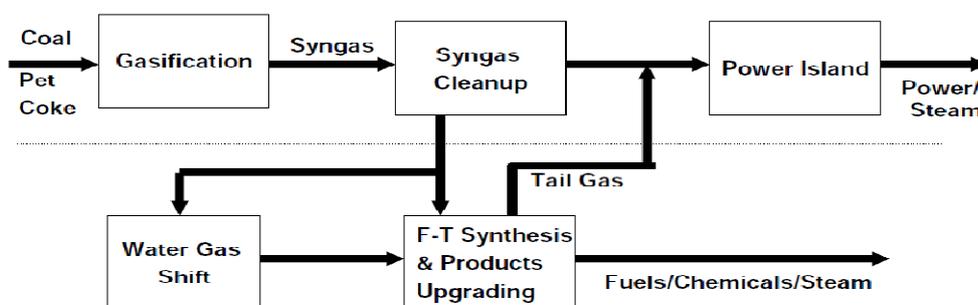


Figure I-3 : Production de carburants par gazéification du charbon, procédé CTL [4]

I. 2. 3. La biomasse

La production de gaz naturel synthétique (SNG) à partir de la biomasse est une filière importante du fait qu'elle peut réduire la dépendance de l'industrie au gaz naturel [36]. La biomasse est une source d'énergie renouvelable ainsi elle est capable de produire de carburants propres [37] et les divers types de combustibles [38], ainsi la réduction d'émissions de gaz à effet de serre [36, 37, 39]. Trois catégories distinctes de matières de base peuvent être considérées tels que les résidus agricoles, les herbes éternelles et les résidus des forêts [37].

La technologie BTL " Biomass-To-Liquids " se présente comme une excellente option pour obtenir des carburants de transport liquides ultra propres; ils ne contiennent pas de composés aromatiques, pas de soufre et pas de composés contenant de l'azote. Par conséquent, ils peuvent facilement satisfaire les réglementations environnementales [40-42]. Le processus BTL se compose de trois étapes principales (Figure I-4): la production de gaz de synthèse à partir de la biomasse (c'est à dire la gazéification), la synthèse Fischer-Tropsch, et la valorisation (upgrade) des produits. Par ailleurs, les principales espèces CO, CO₂, H₂, et le gaz de synthèse dérivé de la biomasse, contient fréquemment un certain nombre de contaminants gazeux, qui sont typiquement des impuretés organiques des goudrons et BTX (Benzène, Toluène et Xylènes) [43], des impuretés minérales contenant de l'azote sous forme de NH₃ et de HCN, des composés soufrés tels que l'H₂S, COS, des traces de métaux comme le mercure et le plomb et des métaux volatils, des composés halogénures (NaCl et KCl), et d'autres composés (par exemple, NaHCO₃, KHCO₃, HCl, HF, HBr) [43-45].

La gazéification de la biomasse a reçu une attention croissante, car elle offre un carburant directement utilisable dans le secteur du transport [46]. Des différentes méthodes de gazéification, y compris la méthode directe ou indirecte, atmosphérique et sous pression, et la gazéification à l'air soufflé et à l'oxygène soufflé, [47], cette dernière peut produire une large gamme de compositions de gaz de synthèse avec des rapports H₂/CO variant entre 0.5 et 2. Notons que le rapport molaire provenant de la gazéification à l'air soufflé varie dans la plage de 1.0 à 1.5 [44].

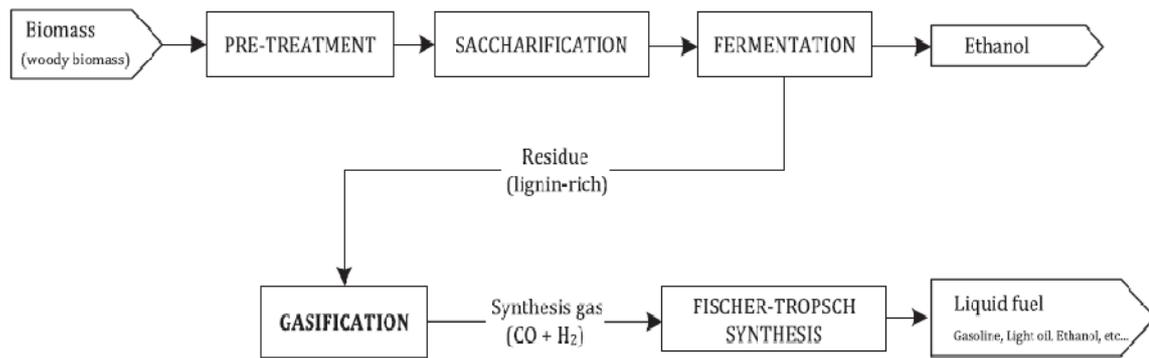


Figure I-4: Exemple de système intégré d'utilisation de la biomasse ligneuse [47]

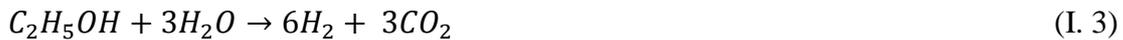
I. 3. METHODES DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE

Les technologies de production de gaz de synthèse trouvent une utilisation répandue à grande échelle dans la fabrication de l'hydrogène dans les raffineries, la production d'essence [14] et de carburants de transport écologiquement propres et de haute qualité [21], ainsi que dans la synthèse de produits chimiques tels que l'ammoniac, le méthanol, le formaldéhyde et l'acide acétique [14] par gazéification et des technologies de reformage [12, 48]. Le rapport H_2/CO de gaz de synthèse est largement déterminé par la technologie de gazéification ou de reformage utilisée. Il doit généralement être ajusté au taux d'utilisation de la technologie Fischer-Tropsch [49]. Le méthane par exemple peut être converti en hydrocarbures supérieurs par des procédés directs ou indirects. La méthode indirecte consiste à la production de gaz de synthèse essentiellement par le vaporeformage, par l'oxydation partielle [26, 50] ou par le reformage sec. Ces méthodes sont généralement suivies par une installation du procédé Fischer-Tropsch, qui peut convertir le gaz de synthèse en produit de valeur. [51-53]. Notons que la conversion directe de gaz naturel en hydrocarbures supérieurs est très avantageuse par rapport aux procédés indirects [26].

I. 3. 1. Le vaporeformage (Steam Reforming)

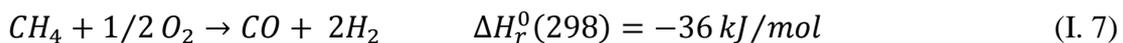
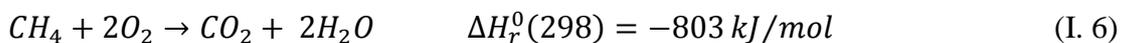
Le vaporeformage est un procédé largement employé pour la production du gaz de synthèse. C'est une réaction fortement endothermique [54], elle est utilisée pour plusieurs matières premières telles que les alcools légers comme le n-butanol [55], le méthanol (réactions (I. 1), (I. 2)) [56], et le bio-éthanol (réaction (I. 3)) [57], les hydrocarbures comme le dodécane et le toluène (réaction (I. 4)) [58]. Ainsi il est utilisé pour les hydrocarbures dérivés de la biomasse [59] et également pour le gaz naturel (méthane

(réaction (I. 5)) [60-63]. Généralement, le vaporeformage est mis en œuvre sur divers catalyseurs comme le Rh, le Ru, le Ni et le Co etc. [58].



I. 3. 2. L'oxydation partielle catalytique (CPO)

L'oxydation partielle est l'une des techniques les plus utilisées pour produire les gaz de synthèse (mélange de H₂ et CO) ou d'hydrogène [64]. Cette technologie permet de traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide [65], telles que le méthane, de sorte qu'une partie du méthane est oxydé à l'aide de l'oxygène de l'air, généralement et par l'intermédiaire d'une réaction relativement exothermique [66] selon le schéma réactionnel suivant [62, 63]:

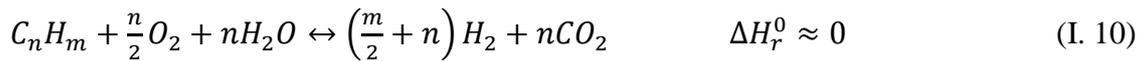


Cette technique peut également être utilisée d'autres produits comme les hydrocarbures afin de fournir de l'hydrogène aux piles à combustible (Fuel Cells) dans les applications stationnaires et mobiles [67] et les alcools, tel que l'éthanol [68] et le méthanol [69].



I. 3. 3. Le reformage autothermique (Autothermal reforming ATR)

Le reformage autothermique combine la réaction endothermique de vaporeformage et la réaction exothermique d'oxydation partielle pour obtenir une réaction (presque) thermodynamiquement neutre (athermique) [61, 70]:



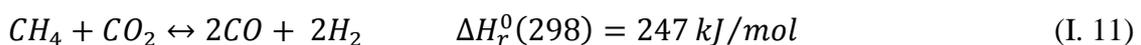
Le reformage autothermique (ATR) est la technologie rentable et la plus préférée pour la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse servant pour le procédé GTL [62, 71]. Elle est aussi applicable pour le glycérol [72] et pour les hydrocarbures comme l'iso-octane et le toluène [73].

I. 3. 4. L'oxydation partielle non catalytique (POX)

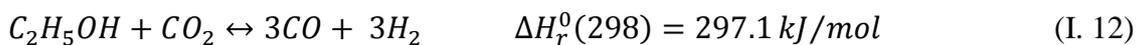
Le processus de NC-POX (Non-Catalytic Partial Oxidation) du gaz naturel utilise le gaz naturel, l'oxygène et la vapeur d'eau comme matières premières afin de produire du gaz de synthèse sans catalyseurs [74]. Elle est particulièrement adaptée à la synthèse Fischer-Tropsch (FT) et à la synthèse du méthanol, car elle produit directement du gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO situé sur une plage de 1.7-1.8 [75].

I. 3. 5. Le reformage sec (Dry Reforming DR)

Le reformage sec du méthane (DRM) est encore l'un des processus les plus attirants. En raison de la possibilité de transformer deux gaz à effet de serre (CO₂ et CH₄) en syngas qui peuvent être destinés pour la production des hydrocarbures liquides par la synthèse Fischer-Tropsch [62], il devient industriellement avantageux comparativement au vaporeformage ou à l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le rapport de H₂/CO est près de 1/1 [76].



L'utilisation d'éthanol issu de la biomasse à la place du méthane pour la réaction de reformage sec est une autre technique intéressante [77], qui consiste à la conversion du CO₂ et d'éthanol en gaz de synthèse ou en hydrogène, ce gaz peut encore être converti en produits chimiques de valeurs élevées tels que le méthanol, les carburants de synthèse et l'urée, etc. [78].



Les deux réactions de reformage sec de méthane et d'éthanol sont hautement endothermiques et doivent être effectuées à une température élevée pour atteindre des niveaux de conversions élevés [77]. Cette condition de fonctionnement a comme

conséquence la désactivation du catalyseur par le dépôt de coke [79], ce problème peut être résolu en développant des catalyseurs qui permet de réduire au minimum le taux de formation de coke, ou par ajout de la vapeur d'eau ou d'oxygène au flux gazeux d'alimentation [76].

Le gaz de cokerie (Coke Oven Gas : COG) qui est un sous-produit de la production de coke à partir de charbon dans l'industrie de l'acier, est considéré comme une solution plus durable pour la technologie de reformage sec, il permet la transformation de ce gaz hautement énergétique (COG) et la minimisation de la concentration de CO₂ en CO et H₂. La caractéristique la plus importante de ce procédé alternatif est la production de gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO près de 2 [80], ce qui est parfait pour la synthèse Fischer-Tropsch.

I. 4. LA TECHNOLOGIE GTL

Dans les dernières décennies, la conversion de gaz de synthèse (CO + H₂), grâce à la technologie Gas-To-Liquids (GTL), s'est avéré une excellente alternative à l'utilisation du gaz naturel pour obtenir des carburants de transport liquides [81]. Parmi les principales incitations pour cette conversion est la disponibilité du gaz naturel, la législation environnementale sévère pour minimiser la combustion des gaz associés, la demande croissante de carburants de transport de distillats moyens (de gasoil et kérosène) et l'amélioration de la rentabilité de la technologie GTL [82]. Ce fait associé à une demande mondiale croissante pour les carburants propres a introduit un regain d'intérêt pour l'étude de la synthèse Fischer-Tropsch [81, 83, 84]. GTL diesel est (Figure I-5) essentiellement exempt de soufre, a très grand nombre de cétane (plus de 70) et très faible teneur en aromatiques [14]. La synthèse Fischer-Tropsch est considéré comme le cœur des processus gaz-to-liquide (GTL) [23, 85]. Dans ces processus, en employant des procédés de vaporeformage, le gaz de synthèse est produit à partir de gaz naturel. En utilisant la technologie Fischer-Tropsch dont le gaz de synthèse est ensuite converti en un mélange d'hydrocarbures, essentiellement de paraffines à longue chaîne droite, et de l'eau comme sous-produit (by-product). Dans la phase finale de technologie GTL, les hydrocarbures subissent un traitement ultérieur pour obtenir des distillats propres tels que les produits finaux. Le procédé Fischer-Tropsch devrait utiliser le gaz de synthèse de manière aussi efficace que possible. Cela nécessite que les considérations de sélectivité doivent être

prises en compte en tant que paramètre clé dans l'optimisation de la section de Fischer-Tropsch des usines de conversion de gaz [23, 85-87].

Plusieurs technologies GTL font leurs preuves dans de grandes opérations à grande échelle, et également de nouvelles technologies à petite échelle sont sur leur chemin à terme. A ce moment, les projets existants sont : GTL Bintulu, Mossel Bay, OryxGTL, Mossel Bay GTL.F1, Nippon GTL et Pearl GTL. En outre, le nouveau projet d'Escravos au Nigeria est actuellement en construction. Par conséquent, les projets en exploitation et en construction devraient assurer une capacité globale près de 250 000 barils par jour en 2015 [88].

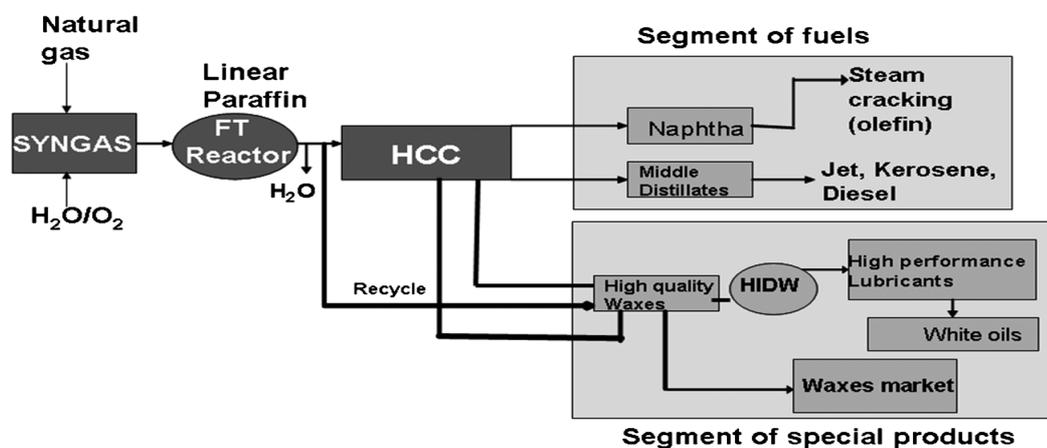
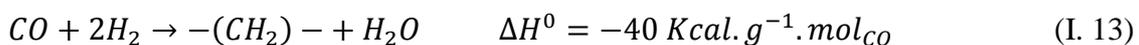


Figure I-5: Étapes principales d'un processus de GTL traditionnelle [14]

I. 5. PROCÉDE FISCHER-TROPSCH

I. 5. 1. Définitions

La synthèse Fischer-Tropsch (SFT) est un procédé de polymérisation catalytique de surface dans laquelle des monomères CH_x formé par hydrogénation de CO adsorbé [40, 89-91] afin de produire des hydrocarbures avec une large gamme de longueur de chaîne et de fonctionnalité [89, 92, 93]. Il permet l'utilisation des réserves abondantes de gaz naturel, de charbon et de la biomasse [94, 95]. Dans la pratique, ce processus est adopté pour la production de l'essence et des carburants diesel de haute qualité (Figure I-6) [96, 97]. La synthèse de Fischer-Tropsch est un système particulièrement complexe, d'où un certain nombre de réactions différentes sont combinés à un mécanisme unique [98], et la réaction principale est représentée par la réaction (I. 13) [40, 99, 100]:



Un certain nombre de produits désirés (les paraffines, les oléfines et les alcools) et des produits indésirables (les aldéhydes, les cétones, les acides, les esters, le carbone, etc.) sont obtenus au cours de la synthèse Fischer-Tropsch indiquant qu'elle est assez complexe [99,100].

I. 5. 1. 1. Réactions désirables

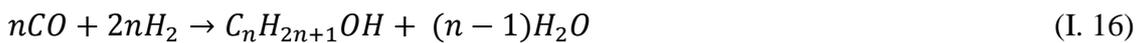
Les paraffines [99-102]



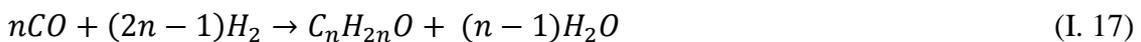
Les oléfines [99-102]



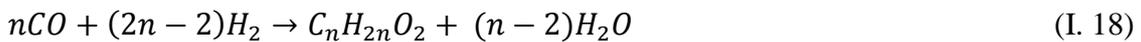
Les alcools [99, 100]



Les aldéhydes et cétones [32, 103]



Les acides carboxyliques et les esters [32]



I. 5. 1. 2. Réactions indésirables

Réaction de water-gas-shift (WGS) [40, 99-101]



Matériaux carbonés [99,100]



Réaction de Boudouard [99,100, 104]



Modifications de Catalyseur [104]**Oxydation/réduction de catalyseur****La formation de gros carbure [99-100]**

Le processus Fischer-Tropsch est préférentiellement réalisé à des températures de 473-573K et à des pressions comprises entre 1.1et 6.6 MPa pour avoir une grande sélectivité de produit liquide. Cependant, de nombreux facteurs sont impliqués dans ce processus, Ceux-ci comprennent le matériau catalytique et son support, le procédé de synthèse, le choix de réacteur, et les conditions du procédé (par exemple, la composition du gaz de synthèse, le temps de séjour de la charge dans le réacteur, la pression du réacteur et la température). Ces paramètres peuvent contrôler la conversion du gaz de synthèse, la sélectivité en hydrocarbures et la distribution des produits [99, 100].

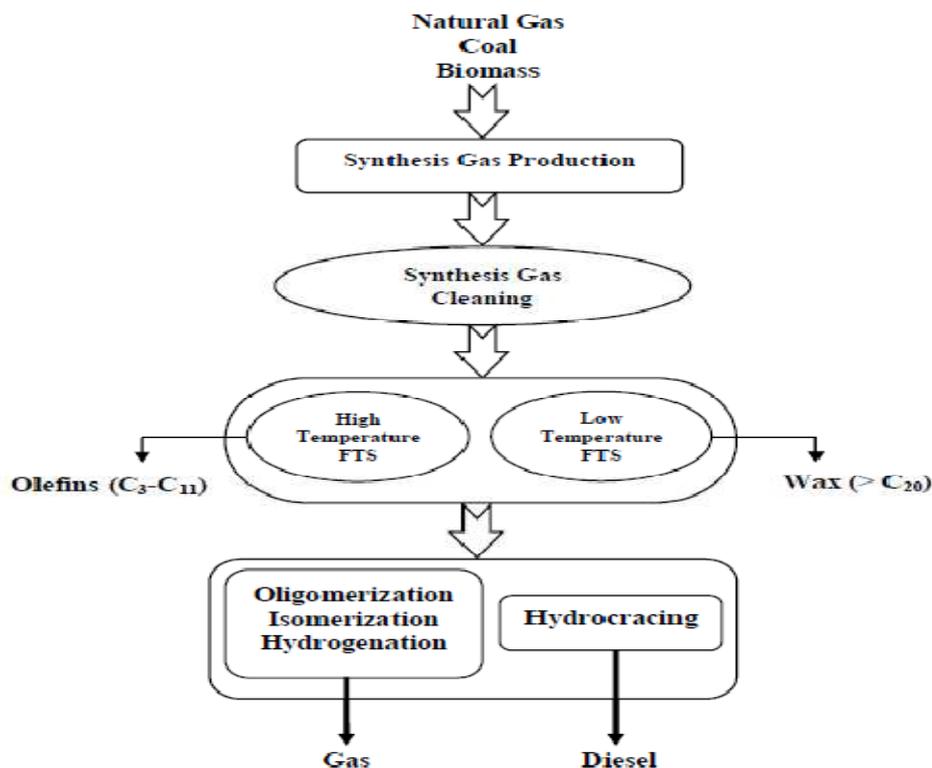


Figure I-6: Processus global pour la production de combustibles liquides par synthèse Fischer-Tropsch [96]

I. 5. 2. Cinétique de la réaction de Fischer-Tropsch

Le problème majeur pour la description cinétique de la réaction de Fischer-Tropsch est essentiellement réside dans la complexité du mécanisme réactionnel et le grand nombre d'espèces concernés.

G. Bub et M. Baerns (1980) [6] ont proposé une équation de type loi de puissance [6] pour estimer la vitesse de conversion ou de formation de CO, H₂, CO₂, H₂O et de quelques hydrocarbures (C₁-C₆) en se basant sur des données expérimentales obtenus sur un catalyseur de fer. En 1997, F.H. Ribeiro et *al.* [105, 106] ont aussi proposé une cinétique pour la conversion de monoxyde de carbone pour le même type de catalyseur. D'autres modèles cinétiques ont décrit par plusieurs études telles que de Van der Laan et *al.* [107], qui ont proposé une expression cinétique basée sur l'approche de Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW). L'équation d'Anderson est largement utilisée pour le dépouillement de données expérimentales obtenues dans des microréacteurs à l'échelle commerciale [15, 108]. Ledakowicz et *al.* (1985) [109] ont proposé un model cinétique générale qui a la même forme que l'équation d'Anderson. Les principales équations sont récapitulées dans le Tableau I-1 :

Tableau I-1: Quelques cinétiques obtenues sur des catalyseurs à base de fer

G. Bub et M. Baerns (1980) [6]	$r_1 = k_1(T^0) \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) P_{H_2}^{m1} P_{CO}^{n1}$ (I. 26)
F.H. Ribeiro et <i>al.</i> (1997) [105, 106]	$-r_{CO} = k P_{H_2}^a P_{CO}^b$ (I. 27)
Van der Laan et <i>al.</i> (1999) [107]	$r_{FT} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1+aP_{CO}+bP_{CO_2})^2}$ (I. 28)
Anderson [15, 108]	$r_{FT} = \frac{k P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO}+aP_{H_2O}}$ (I. 29)
Ledakowicz et <i>al.</i> (1985) [109]	$r_{FT} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO}+aP_{H_2O}+cP_{CO_2}}$ (I. 30)

Pour les catalyseurs à base de cobalt, la littérature propose également plusieurs expressions de vitesse comme indiquée dans le Tableau I-2 :

Tableau I-2: Quelques cinétiques obtenues sur des catalyseurs à base de cobalt

Yates et Satterfield [110]	$r_{FT} = \frac{P_{H_2} P_{CO}}{(1+aP_{CO})^2}$	(I. 31)
Brotz [108]	$r_{FT} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CO}}$	(I. 32)
Sarup et Wojchiechowski [108]	$r_{FT} = \frac{aP_{CO}P_{H_2}^{1/2}}{(1+bP_{CO}+eP_{H_2}^{1/2})^2}$	(I. 33)
Anderson [108]	$r_{FT} = \frac{aP_{CO}P_{H_2}^2}{l+bP_{CO}+P_{H_2}^2}$	(I. 34)
Yang et al [108]	$r_{FT} = aP_{H_2}P_{CO}^{1/2}$	(I. 35)
Pannell et al [108]	$r_{FT} = aP_{H_2}^{0.55}P_{CO}^{-0.33}$	(I. 36)
W. Ma et al (2014) [111]	$r_{FT} = \frac{0.0133P_{CO}^{-0.33}P_{H_2}^{0.88}}{l-0.24P_{H_2O}/P_{H_2}}$	(I. 37)

I. 5. 3. Mécanismes de la réaction de Fischer-Tropsch

A la lumière de la grande importance économique de la chimie de Fischer-Tropsch, la compréhension des mécanismes détaillés du processus est très souhaitable. Un tel arrangement pourrait permettre aux applications industrielles de la réaction pour la rendre plus efficace. Cependant, le mécanisme de la réaction de Fischer-Tropsch n'est pas encore pleinement compris [1]. Il a été reconnu longtemps comme une réaction de polymérisation avec les étapes suivantes:

1. Adsorption de réactif;
2. Initiation de la chaîne;
3. Croissance ou propagation de la chaîne;
4. Terminaison de la chaîne;
5. Désorption de produit;
6. Réadsorption et une réaction supplémentaire.

Des discussions détaillées sur le mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch peuvent être trouvées dans plusieurs travaux. Généralement des mécanismes sont proposés pour cette réaction (Figure I-7) pour la formation d'hydrocarbures supérieurs selon les étapes suivantes [112-114]:

- (1)- *L'adsorption directe dissociative de CO* ; y compris la dissociation de CO directe qui forme des monomères où les espèces de carbure de surface C*, forme intermédiaire pour tous les produits de la réaction.
- (2)- *Une dissociation de CO assisté d'hydrogène* ; où le CO forme l'intermédiaires HCO* et HCOH* et enfin la chaîne initiateur intermédiaire CH* [113].
- (3)- *La participation des espèces de surface CH** ; le processus de croissance de la chaîne a été clairement démontré par Brady et Pettit [115]. La formation de composés oxygénés peut procéder par une insertion de CO.

Les différences dans les descriptions mécanistiques sont principalement liées à la nature du monomère qui est formée sur la surface du catalyseur et la manière dont la croissance de la chaîne a eu lieu [114]. Alors que la plupart des propositions mécanistes encore rester dans les quatre classes originaux à savoir; le mécanisme du carbure de surface (the surface carbide), le mécanisme émol intermédiaire, le mécanisme d'insertion de CO et les mécanismes intermédiaires alkyl [5].

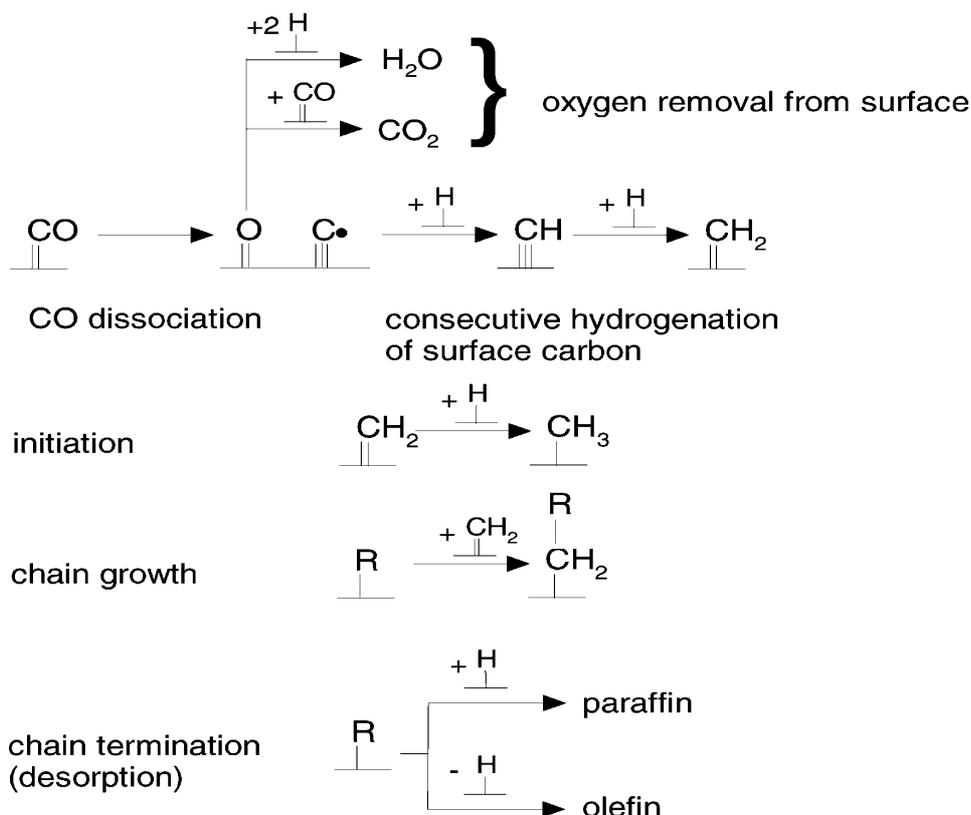


Figure I-7: La voie générale pour la formation des hydrocarbures supérieurs par la synthèse Fischer-Tropsch [112]

I. 5. 3. 1. Le mécanisme de carbure de surface

Ce mécanisme suppose que l'adsorption dissociative de CO et H₂ [116] forme un carbure de métal sur la surface de catalyseur [117]. Les atomes de carbone des carbures métalliques sont ensuite hydrogénés individuellement aux espèces adsorbées CH₂. Si la croissance de chaîne se fait par l'insertion de l'une des liaisons M-CH₂, la désorption donnerait un cycloalcène et l'hydrogénation donnerait un cycloalcane, ce qui explique les hydrocarbures aliphatiques cycliques dans le brut issu de la synthèse Fischer-Tropsch [114].

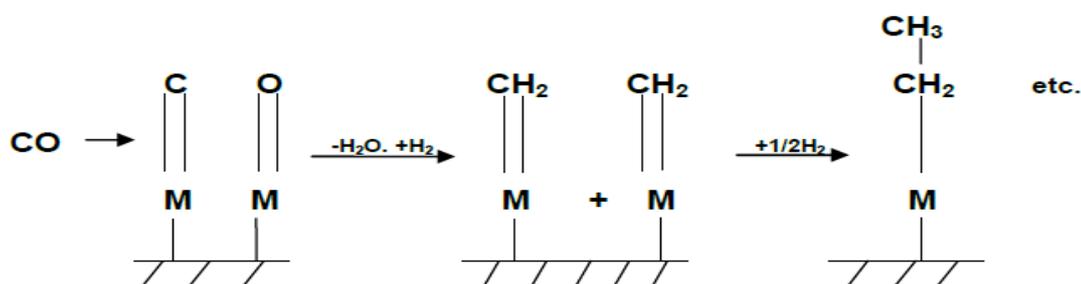


Figure I-8: Mécanisme de carbure de surface [117]

I. 5. 3. 2. Le mécanisme émol

Un second mécanisme propose que, la croissance de chaîne puisse être effectuée par l'adsorption non-dissociative de CO. Des atomes d'hydrogène de surface réagissent avec les groupes CO chimisorbés pour former des entités émoliques (HCOH). Ces groupes émoliques sont présumés combiner soit par une réaction de condensation de polymérisation en surface avec perte d'eau. Ou, par une option alternative pour ce mécanisme qui est l'hydrogénation individuelle des entités émoliques avec la formation de l'eau et des groupes CH₂ [116].

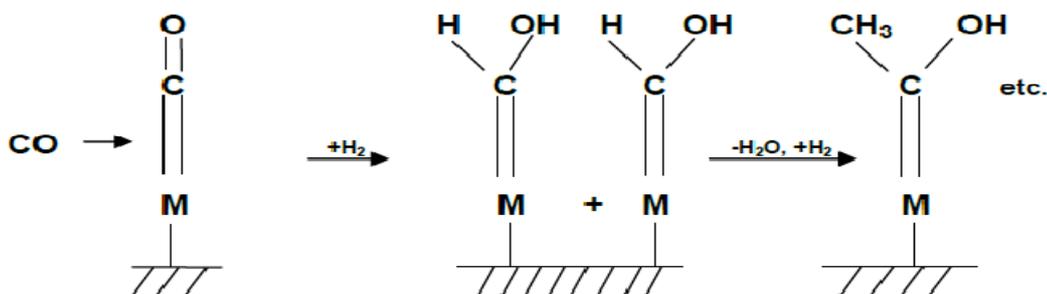


Figure I-9: Mécanisme émol [117]

I. 5. 3. 3. Le mécanisme d'insertion de CO

Le troisième mécanisme de la réaction implique la croissance de chaîne par insertion de molécules de CO dans les liaisons métal-carbone. Une molécule de CO est introduite premièrement dans la liaison métal-H (initiation) [117,118]. Ensuite, les espèces d'aldéhyde de surface formées sont hydrogénées en CH_3 par des atomes d'hydrogène (étape limitante). Ensuite, la molécule CO peut être insérée dans la liaison métal-carbone et l'espèce énol résultant peut être hydrogénée de nouveau. La croissance de la chaîne est assurée par la répétition de cette étape [116]. La terminaison de la chaîne pourrait se produire par l'intermédiaire de nombreux itinéraires qui incluent la désorption, l'hydrogénation et l'insertion de diverses espèces oxygénées [118].

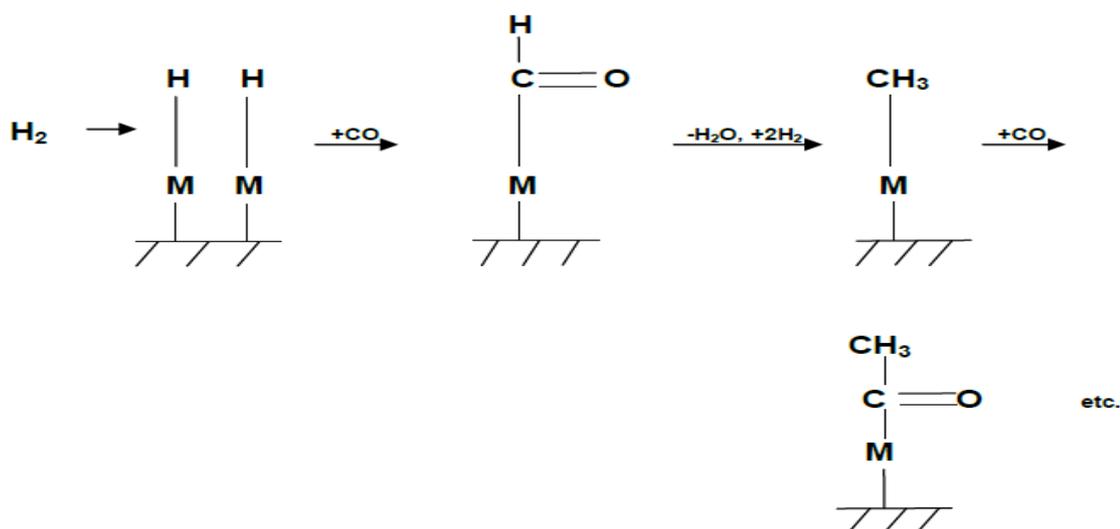


Figure I-10: Mécanisme d'insertion de CO [117]

I. 5. 3. 4. Le mécanisme vinylique

L'activation du CO et sa transformation en CH_x suit le même schéma que pour le mécanisme alkyl. La formation de la première liaison carbone-carbone passerait par un couplage entre un méthylène et un méthylidyne de surface. Ceci constituerait un groupement vinylique de surface considéré comme l'initiateur de croissance de chaîne. La propagation de chaîne se fait ensuite par insertion de méthylènes de surface sur ces groupements et isomérisation en alkényles. La désorption sous forme d'oléfine requiert la présence d'hydrogène. Cependant ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la production de n-paraffines sans considérer la réhydrogénations des 1-alcènes, seuls produits primaires de la réaction selon ce modèle [119,120].

I. 5. 4. Distribution idéale des produits (Equation d'Anderson-Schulz-Flory (ASF))

La synthèse Fischer-Tropsch est à la fois une réaction d'hydrogénation et de polymérisation du CO [8, 94, 121], où la chaîne hydrocarbonée est commencée par l'insertion d'intermédiaires de C₁ avec une probabilité de croissance de chaîne constante [12] et construit progressivement en taille moléculaire par l'addition répétée d'unités mono-carbone [122]. La terminaison peut procéder soit par l'hydrogénation de l'espèce de surface produisant un n-alcane ou par une abstraction réductrice à un 1-alcène [94, 121]. Les produits de la synthèse Fischer-Tropsch impliquent souvent une large distribution des hydrocarbures de C₁ à C₄₀ et des composés oxygénés en fonction des conditions de déroulement de réaction et des catalyseurs utilisés [12]. Il ya eu de nombreuses études dans qui ont porté sur des descriptions quantitatives de la distribution du produit de la synthèse Fischer-Tropsch [123, 124]. Etant donné que la distribution en nombre de carbone du produit suit approximativement une fonction appelée la relation statistique d'Anderson-Schulz-Flory (ASF) [8]. Cette approche est largement utilisée pour déterminer la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch [83]. Elle est définie par l'équation suivante (I. 38) [32, 51, 125, 126]:

$$x_n = (1 - \alpha_{ASF})\alpha_{ASF}^{n-1} \quad (\text{I. 38})$$

Avec x_n est la fraction molaire de chaque nombre de carbone n .

Et α_{ASF} est le coefficient d'Anderson-Schulz-Flory, qui est le facteur de probabilité de croissance de la chaîne, il est présenté comme étant [32, 116]:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (\text{I. 39})$$

Dont, R_p est le taux de croissance et R_t est le taux de terminaison de plusieurs gamme de chaînes hydrocarbonées. Une valeur plus élevée de α se traduira par plus d'hydrocarbures et donc une gamme de produits plus lourds (Figure I-11) [8].

Le bilan massique des espèces adsorbées dans le schéma de réaction simple à n atomes de carbone dans la molécule, conduit à l'équation suivante [1, 12, 22, 100, 122, 127]:

$$\ln(W_n/n) = n \ln \alpha + \ln [(1 - \alpha)^2] / \alpha \quad (\text{I. 40})$$

Dans laquelle W_n représente la fraction massique d'hydrocarbures du produit à n atomes de carbone, et défini selon l'équation (I. 41) [128, 129] :

$$W_n = \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \alpha^n n \quad (\text{I. 41})$$

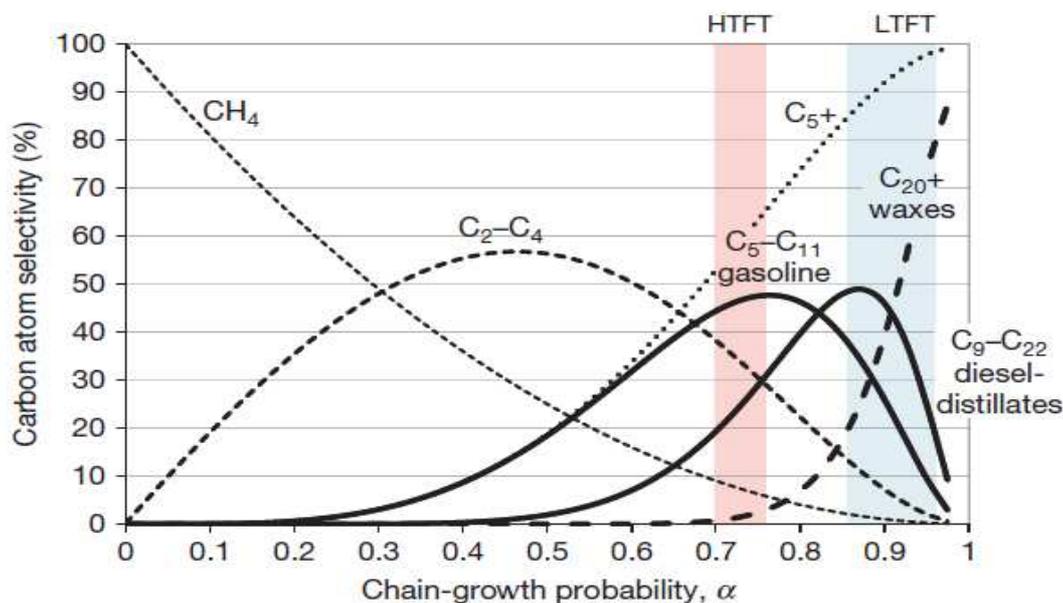


Figure I-11: Spectre d'hydrocarbures produit lors de la synthèse Fischer-Tropsch en fonction de probabilité de la croissance de chaîne [8]

I. 5. 4. 1. Déviations de la distribution

Des écarts de la distribution idéale d'ASF peuvent être observés [89, 113, 130]. Les déviations habituelles de la distribution des hydrocarbures linéaires sont des sélectivités relativement plus élevée en méthane, des sélectivités relativement basses pour l'éthane et une augmentation de la probabilité de croissance de chaîne avec l'augmentation de la taille moléculaire par rapport à la distribution idéale d'ASF [130]. Sur la base de l'analyse du produit, Friedel et Anderson [131, 132] dans les années 1950 ont constaté que lorsque le nombre de carbone de l'hydrocarbure est supérieur à environ 8, conduisant à une déviation d'ASF négative ou positive [132]. Cependant, à basse température de Fischer-Tropsch (LTFT), certains catalyseurs produisant une quantité considérable d'hydrocarbures plus lourds qui n'ont pas une valeur unique de probabilité de croissance (α), mais ils possèdent deux valeurs de α [32, 114]. La distribution unique classique de Flory de type α_1 a également dérivé de la modélisation en équilibre de la réaction chimique. Tandis que, la distribution du produit de type α_2 dans un réacteur de Fischer-Tropsch a été expliquée à l'aide des calculs d'équilibre liquide-vapeur [133]. La première valeur (α_1) décrit la distribution de nombre de carbone inférieur à C_8 , et la seconde valeur (α_2) décrit la

distribution de la fraction plus lourde à C₁₂. Entre les deux, il y a une région de croisement où se trouvent les différentes contributions k_i de chaque valeur de α [32, 114].

$$W_n = k_1(\alpha_1)^{(n-1)} + k_2(\alpha_2)^{(n-1)} \quad (\text{I. 42})$$

I. 5. 4. 2. Les paramètres opératoires affectant la distribution des produits

Quel que soit les conditions de fonctionnement, la synthèse Fischer-Tropsch produit toujours une large gamme d'oléfines, des paraffines et des produits oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones et les acides). Les variables qui influent sur la distribution des produits sont la température, la composition du gaz d'alimentation, la pression, le type de catalyseur et les promoteurs [28, 30]. Ils peuvent également être utilisés pour manipuler la sélectivité de produit au sein de chaque numéro de carbone. L'impact des principales variables se présente comme suit [114]:

a. La température

Lorsque la température augmente, la sélectivité se déplace vers les produits hydrocarbonés les plus légers [10]. Quel que soit le type de catalyseur ou la composition du gaz d'alimentation, il a toujours constaté qu'en tant que la température augmente la sélectivité de CH₄ (par exemple) augmente, à savoir, que la probabilité de croissance de chaîne diminue. Ceci est probablement dû à l'augmentation du taux d'hydrogénation des unités CH₂ individuel (à CH₄) réduisant ainsi la concentration des unités de surface CH₂. Donc la formation de CH₄ est beaucoup plus favorisée par rapport aux hydrocarbures supérieurs [118].

b. La composition du gaz

À partir des propositions mécanistiques qui indiquent que le CO chimisorbé conduit à la formation de blocs de construction CH₂, tandis que le H₂ est impliqué dans les réactions de terminaison de la chaîne, il semble raisonnable de s'attendre à la probabilité de croissance de chaîne d'être affecté par le rapport H₂/CO. Pour les basses températures (environ 220°C), la synthèse Fischer-Tropsch sur des catalyseurs de fer, le rapport H₂/CO fait en effet une bonne corrélation avec une sélectivité de produit qui n'est apparemment pas influencé par la pression totale ou par la pression partielle d'autres gaz en présence. Pour les catalyseurs à base de fer et à des températures plus élevées (environ 330°C), la situation est plus complexe [118].

c. La pression

La pression totale en combinaison avec la composition de gaz de synthèse, détermine la pression partielle des réactifs, H₂ et CO. Etant donné que la molécule CO est plus fortement adsorbée sur le catalyseur par rapport à H₂, la concentration de CO sur la surface du catalyseur augmente quand la pression est augmentée. Une concentration élevée de CO sur la surface du catalyseur favorise la croissance de la chaîne et fait augmenter la valeur (α) de probabilité de croissance de chaîne. Une concentration de CO élevée favorise aussi l'incorporation de CO et par conséquent la production de composés oxygénés. La pression a une autre conséquence importante qui est liée à la différence de la description cinétique de la synthèse Fisher-Tropsch à base de fer et de cobalt. À haute pression, la productivité des catalyseurs à base de fer est supérieure à celle des catalyseurs à base de cobalt [114].

d. Les catalyseurs et la structure des promoteurs

Le nickel métallique est un catalyseur d'hydrogénation très actif dans des conditions de la synthèse Fisher-Tropsch. Le cobalt, le ruthénium et le fer sont aussi des catalyseurs plus efficaces. Parmi les trois, le Ru est beaucoup trop cher, tandis que le fer est le moins cher car il est abondant [118]. Pour les catalyseurs à base de fer "la basicité" de la surface est d'une importance vitale. La probabilité de croissance de chaîne augmente avec la promotion alcaline dans l'ordre suivant : Li, Na, K et Rb. En raison du prix élevé de sels de potassium, les Rb sont utilisés dans la pratique. La basicité de ce type de catalyseur ne dépend pas seulement de la quantité ajoutée de K, mais aussi de l'anion utilisé ainsi que de la présence et de la quantité d'oxydes tels que SiO₂, Al₂O₃, etc. [28].

Le cobalt est plus hydrogénant que le Fer alcalinisé [118]. En général les catalyseurs à base de cobalt sont beaucoup moins influencés par la présence de promoteurs chimiques ou structurels. L'addition de faibles quantités de métaux nobles tels que Ru, Re ou Pt peut améliorer l'activité des catalyseurs à base de Co utilisés dans la synthèse Fisher-Tropsch [28].

e. La vitesse spatiale

Généralement l'augmentation de la vitesse spatiale réduit les réactions secondaires, et donc, les produits de la synthèse Fischer-Tropsch passent moins de temps en contact avec le catalyseur et la probabilité de réaction et la réadsorption devient courte. Cela réduit

l'hydrogénation d'alcènes et les composés oxygénés, ainsi que l'interconversion de composés oxygénés. L'augmentation de la vitesse spatiale affecte également la conversion, et par la diminution de la conversion, la pression partielle de CO à la sortie du réacteur est plus élevée, ce qui contribue en outre à réduire les réactions secondaires [114].

I. 6. LES CATALYSEURS DE LA SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH

Divers catalyseurs hétérogènes de métaux de transition [134] du groupe VIII [116, 135] tels que le fer, le cobalt, le nickel et le ruthénium peuvent être utilisés pour la réaction de Fischer-Tropsch [28, 48, 136-141]. Du point de vue comparaison, les diverses activités vis à vis la synthèse Fischer-Tropsch peuvent être classées par ordre croissant comme suit: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt. Il est à noter que le poids moléculaire moyenne en hydrocarbures diminue selon l'ordre suivant : Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd [142]. Cependant, seulement les catalyseurs à base de fer et de cobalt semblent être faisables économiquement à l'échelle industrielle [116, 143-146]. Ils sont très recommandés pour la production des hydrocarbures plus lourds [5]. Les autres métaux actifs, comme le Ni et le Ru, peuvent être utilisés seulement comme des promoteurs pour les catalyseurs à base de fer et de cobalt [147].

a. Le Cobalt (Co) : L'intérêt récent des catalyseurs de la synthèse Fischer-Tropsch pour la production de carburants diesel à partir de gaz naturel est concentré sur des catalyseurs de cobalt [137, 140, 148], en raison de leurs hautes activités, la faible activité pour la réaction de WGS, la basse température de fonctionnement [134, 139] et leurs hautes sélectivités pour les hydrocarbures à longue chaîne [21] (C_5^+) due à la conversion élevée de CO [99, 149]. Cependant, un inconvénient majeur du cobalt qui est le coût élevé [17, 150], malgré son abondance par rapport aux métaux nobles, comme le ruthénium par exemple [137].

b. Le Fer (Fe) : Le catalyseur de fer est le choix préféré de la synthèse Fischer-Tropsch pour la production des hydrocarbures liquides et d'autres produits chimiques [151, 152]. Ce catalyseur est caractérisé par une faible sélectivité au méthane [153], et une haute activité pour la réaction de WGS, ce qui contribue à combler le déficit de H_2 dans le gaz de synthèse [152]. Il est beaucoup moins coûteux que les catalyseurs à base de cobalt, qui peut être un facteur économique important pour le processus, parce que le catalyseur doit être remplacé en raison de phénomène de désactivation [54]. En outre, le fer a une forte tendance, que le cobalt ou le nickel à produire du carbone élémentaire qui désactive le

catalyseur. En fait, la formation de carbure de Co et de Ni est thermodynamiquement défavorisée aux conditions de la synthèse Fischer-Tropsch (433 à 573K) [5]. L'addition de certains métaux de transition pendant la synthèse Fischer-Tropsch peut améliorer l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs [153, 154].

c. Le Nickel (Ni): Le nickel est un catalyseur typique du procédé Fischer-Tropsch, capable de produire des hydrocarbures de plus haut poids moléculaire [145]. Il présente un comportement catalytique différent, étant donné que la masse moléculaire des hydrocarbures résultant de nickel est beaucoup plus faible que pour les catalyseurs de fer et de cobalt. Par conséquent, l'addition du nickel à ces catalyseurs conduit à une augmentation significative de la formation des oléfines légères [136, 155]. Le nickel est plus actif à la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 150-250°C [156]. A haute pression, il ya tendance à former du carbonyle de nickel et avec l'augmentation de la température, la sélectivité se transforme principalement au méthane [5, 28, 116, 145].

d. Le Ruthénium (Ru): Les catalyseurs supportés de ruthénium sont d'excellents catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch, avec leurs activités élevées. En effet, ces catalyseurs produisent les hydrocarbures C_5^+ avec une sélectivité dépassant les 90% à des températures aussi basses que 373K [5, 17, 157]. L'application de ces catalyseurs de ruthénium dans la synthèse Fischer-Tropsch est très limitée en raison de son prix élevé. Par conséquent, le plus souvent qu'une faible quantité de ruthénium est utilisé comme promoteur pour les catalyseurs de cobalt [17].

e. Les catalyseurs bimétalliques: Cette nouvelle classe de systèmes multimétalliques dans des conditions industrielles, présente une stabilité supérieure à celle des catalyseurs monométalliques [5]. Plusieurs combinaisons de catalyseurs de Fischer-Tropsch avec d'autres métaux ont été étudiés et surtout ceux à base de fer [158], dans lesquels il ya l'association de fer avec le manganèse, le cobalt, le cobalt-manganèse, et même l'utilisation de différentes zéolites tels que le mordénite, l'érieronite, la zéolite ZSM-11, ZSM-12 [159], HZSM-5 et le gallium-substitué de HZSM-5 [160]. Ainsi que des couples de Fe-Co, Co-Ni et Ni-Fe ont également examiné sur des supports de SiO_2 et présentent une activité d'hydrogénation de CO supérieure à celles obtenu avec des catalyseurs monométalliques correspondant. Les travaux de littérature suggèrent que les catalyseurs Fe-Co sont les

meilleurs producteurs d'alcènes tandis que les systèmes Co-Ni favorisent la formation d'hydrocarbures supérieurs [161].

I. 6. 1. Les promoteurs

La présence de promoteurs, en particulier, les métaux alcalins sur des surfaces de métaux de transition modifie l'énergie de liaison ainsi que la probabilité d'adhésion des molécules réactives [5]. Des promoteurs chimiques, tels que K, Cu, Mn, Zn [101, 162], Ca, Mg, Mo, Ta, V, Zr etc. peuvent être incorporés dans les catalyseurs à base de fer, afin d'améliorer leurs performance (la sélectivité, l'activité et la stabilité), et permettre à la fois l'hydrogénation du CO et l'activation de la réaction de WGS [154]. Le Cu et le K sont les plus largement étudiés [101]. La haute basicité de potassium affecte le phénomène d'adsorption des réactifs (CO et H₂) à la surface du catalyseur, ce qui peut améliorer l'activité du catalyseur de la synthèse Fischer-Tropsch, et conduit à augmenter la sélectivité en oléfines, de supprimer la formation de méthane, de déplacer la sélectivité en produits de haut poids moléculaire [163, 164] et de diminuer la vitesse de désactivation du catalyseur [153]. Le Cu est considéré comme un facteur de réduction permettant de baisser la température de réduction des oxydes de fer [153], qui à son tour fait réduire le frittage du fer métallique formé. Il est plus intéressant que de nombreux autres métaux de transition, car il ne forme pas un alliage avec le fer. Cela minimise la modification des propriétés catalytiques souhaitées de fer [146]. Bien que, l'addition de Cr à un précipité de catalyseur de fer, augmente la probabilité de croissance de chaîne et l'activité du catalyseur. Ainsi que les promoteurs de Mn montrent une activité très stable et une sélectivité élevée à la formation d'oléfines légères [154]. L'impact des métaux alcalins du groupe I sur l'activité des catalyseurs de fer est obtenu dans des conditions de synthèse de moyenne pression. Tout fois, le sodium peut réduire la sélectivité en méthane avec les catalyseurs de fer [165]. Il est aussi bien connu que l'addition de certains promoteurs au catalyseur de cobalt pourrait modifier la texture du support et accroître la dispersion de cobalt [166]. L'ajout de métaux nobles tels que Ru, Au, Pt et Re [28, 167-169] est un moyen efficace pour promouvoir la réduction de l'oxyde de cobalt et sa solution solide à des températures beaucoup plus basses par débordement d'hydrogène atomique. Cependant, le coût élevé des métaux nobles limite leurs utilisations dans les procédés industriels à grande échelle [169]. Parmi d'autres promoteurs pouvant augmenter l'activité et/ou la sélectivité en produits hydrocarbonés plus lourds, citons: Zr, V, Ti, Mg, Mn, Cr, Th, Ce, La, Ni, Fe, Mo, W, Pr, Nd, U [49, 108], Ro, Zn [170] et les éléments des groupes IA, IIA et IB, etc. [108].

I. 6. 2. Les supports

Le choix d'un support pour le catalyseur de Fischer-Tropsch est conditionné par plusieurs facteurs, dont la basicité, l'effet de dispersion, la modification électronique et l'interaction de métal fort du support [5]. Comme dans le cas de nombreux catalyseurs de Fischer-Tropsch, le métal actif peut également être supporté sur un matériau support. Typiquement, lorsque le métal est plus cher comme le Co, le Ni, le Ru et le Fe, en règle générale, un support d'oxyde de métal tel que: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 est utilisé [48, 95, 114, 146, 166]. Généralement les oxydes de silicium (SiO_2) sont largement étudiés. Les travaux de littérature montrent que ces catalyseurs sont les plus préférables pour la synthèse Fischer-Tropsch [151], ils permettent d'augmenter la surface ainsi que la résistance à l'attrition des catalyseurs [153]. L'alumine Al_2O_3 est souvent utilisé comme un support pour les catalyseurs de Fischer-Tropsch à base de cobalt en raison de ses propriétés mécaniques favorables, mais un catalyseur supporté d'alumine a toujours une réductibilité limitée à cause de la forte interaction entre le support et les oxydes de cobalt [137]. Ce support est rarement utilisé pour les catalyseurs à base de fer [151].

Les catalyseurs supportés de Titan TiO_2 , offrent relativement une haute activité d'hydrogénation en raison de la forte interaction métal-support, ainsi que peuvent affecter le phénomène de vieillissement des catalyseurs [5]. En outre, les zéolithes sont des supports intéressants. A cet effet, la plupart des études rapportées ont tenté d'améliorer les performances du catalyseur [140, 146]. Ishihara *et al.* [171] ont également étudié l'effet de plusieurs supports d'oxydes métalliques notamment MnO_2 , Cr_2O_3 , Nb_2O_5 et ZnO sur l'hydrogénation du CO. Ils ont également examiné des supports d'oxydes mixtes pour les catalyseurs bimétalliques de Fischer-Tropsch. Ils ont constaté que la meilleure sélectivité en essence est obtenue avec des catalyseurs supportés sur le MnO, et ZrO_2 . Les catalyseurs supportés sur le MnO présentent une inhibition de méthane par rapport aux supports de TiO_2 et Al_2O_3 et une plus grande production d'alcènes $\text{C}_2\text{-C}_4$ est possible [5].

Les oxydes de thorium, d'uranium, de chrome, de niobium et d'étain ont également excité la stabilité de catalyseurs de Fischer-Tropsch [5]. Ainsi que, l'oxyde de gallium, l'oxyde de cérium, les tamis moléculaires [108], le kieselguhr et le carbone sont indiqués comme des supports pour certains catalyseurs à base de cobalt [172].

Actuellement, il ya un grand intérêt pour les catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch supportés sur de nouveaux matériaux de carbone tels que le diamant, les nanofibres de

carbone (CNFs), les nanotubes de carbone multi-parois, et le carbone mésoporeux. Cette tendance est due aux propriétés mécaniques impressionnantes de ces matériaux carboniques, la haute accessibilité de la phase active et l'absence de microporosité [157, 173].

I. 6. 3. La désactivation des catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch

Les catalyseurs de Fischer-Tropsch, comme tous les autres catalyseurs, subissent au phénomène de désactivation au cours du temps dont le mécanisme dépend du type de catalyseur et son utilisation [114]. Parmi les inhibiteurs les plus importants, la vapeur d'eau qui est l'une des principaux produits de la réaction de Fischer-Tropsch, elle a un effet négatif sur la vitesse de la réaction dans laquelle elle diminue à mesure que la pression partielle de l'eau devient supérieure [116]. L'eau aussi peut affecter la conversion du gaz de synthèse, la sélectivité en hydrocarbures, la distribution des produits de synthèse Fischer-Tropsch et la durée de vie du catalyseur [99]. Du fait que la production et la consommation de l'eau est couplée directement à la production de dioxyde de carbone par la réaction de WGS, donc en présence de ces deux réactif (H_2O , CO_2), l'oxydation de la phase active du catalyseur devient un problème plus important [116], en raison de l'influence de l'eau sur le degré d'adsorption de gaz de synthèse. Le catalyseur à base de cobalt ne présente pas une activité significative vis à vis la réaction de WGS, et par l'augmentation de la conversion de CO et le temps de séjours, les pressions partielles de l'eau augmentent ainsi l'impact de l'eau sur la synthèse Fischer-Tropsch. Dans le cas des catalyseurs à base de fer, l'effet de l'eau est très évident et reste confiné à ré-oxyder le fer et de diminuer le taux de transformation de gaz de synthèse [99].

Le soufre est aussi considéré comme l'un des principaux poisons des catalyseurs de la synthèse Fischer-Tropsch, et par conséquence, les deux catalyseurs de cobalt et de fer sont empoisonnés en permanence par des composés de soufre [28, 174] présents dans le gaz d'alimentation obtenu à partir de la gazéification du charbon par exemple [175]. Cependant, dans des conditions de fonctionnement typiques de la synthèse Fischer-Tropsch, les cires de haut poids moléculaire et des composés carbonés insolubles sont formés, ces produits peuvent remplir partiellement les pores du catalyseur et donc peuvent retarder la vitesse de diffusion des réactifs [116], et les dépôts carbonés insolubles bloquent les sites actifs de surface conduisant à une faible activité du catalyseur [30], et une haute sélectivité du méthane [176]. D'ailleurs, la formation du méthane dégage une quantité de

chaleur lors de la réaction de synthèse Fischer-Tropsch, ce qui contribué à la désactivation du catalyseur par la formation d'un dépôt de carbone [177].

I. 7. LES MODES DE FONCTIONNEMENT DE LA SYNTHÈSE FT

Généralement, le processus Fischer-Tropsch est exploité dans la gamme de température de 150-300°C [177]. La température de fonctionnement utilisée pour la synthèse est classée en trois gammes principales: la haute température de Fischer-Tropsch (HTFT>300°C), la moyenne température de Fischer-Tropsch (MTFT=270°C), et la basse température de Fischer-Tropsch (LTFT<250°C) [176]. Actuellement, il existe deux modes de fonctionnement du procédé Fischer-Tropsch: Le processus de haute température (300-350°C) avec des catalyseurs à base de fer. Ce mode est utilisé pour la production d'essence et d'oléfines linéaire à faible masse moléculaire. Le processus de basse température (200 à 240°C) avec des catalyseurs de fer ou de cobalt est réservé pour la production de cires linéaires de haute masse moléculaire [14, 28, 30, 103] (Tableau I-3). Les hautes températures conduisent à des réactions plus rapides et à des taux de conversion plus élevés, mais aussi ont tendance à favoriser la production de méthane [178].

Le principal avantage de l'emploi des hautes températures (HTFT) par rapport aux basses températures (LTFT) est l'absence de la phase liquide autour des catalyseurs dans le lit catalytique à des températures élevées [179]. La réaction de WGS atteint l'équilibre thermodynamique, ce qui permet la conversion de CO₂ en produits de Fischer-Tropsch. Ceci est accompli par la réaction inversé de WGS, qui se produise après la réaction de Fischer-Tropsch [180, 181].

Tableau I-3: Comparaison des spectres des produits obtenus à partir de différents procédés de Fischer-Tropsch [182]

<i>Composants</i>	<i>LTFT</i> <i>Catalyseurs de cobalt à</i> <i>220°C</i>	<i>HTFT</i> <i>Catalyseurs de fer à</i> <i>340°C</i>
Méthane	5	8
Ethylène	0	4
Ethane	1	3
Propylènes	2	11
Propane	1	2
Butylènes	2	9
Butane	1	1
C ₅ ⁺ Gazolines	19	36
Gasoil/Distillat	16	22
Pétrole lourd / Cires	46	5
Les produits oxygénés	1	5

I. 7. 1. Description du processus à haute température (HTFT)

Ce processus est réalisé dans des réacteurs à lit fluidisé circulant et dans les réacteurs à lit fluidisé fixe. Uniquement, les catalyseurs de cobalt seraient essentiellement produire du méthane à ces températures [8]. Les produits issus de cette gamme sont adaptés à la production d'essence. Ils sont caractérisés par une distribution du nombre de carbone qui est très léger et ils sont riches en oléfines et de composés oxygénés. Ils ne contiennent pas de soufre ou d'azote, mais ils ont une grande fraction de produit aqueuse associée qui contient des chaînes courte des composés oxygénés dissous [49], ces composés présentent une proportionnalité inverse avec l'augmentation du nombre de carbone. Leurs principales classes sont des alcools, des aldéhydes, des acides carboxyliques et des cétones. Les esters,

les furannes et les phénols sont également présents, mais en plus faibles concentrations [49].

I. 7. 2. Description du processus à basse température (LTFT)

Pour les basses températures de Fischer-Tropsch (LTFT), le réacteur slurry (SBR) est généralement le plus préférable pour plusieurs raisons. L'une de ces raisons est que le lit catalytique utilisé par ce type de réacteur est beaucoup plus faible par rapport aux autres types [183]. Environ de 50% de la masse d'hydrocarbures produits par LTFT est dans la gamme de C₂₂ et les cires de fraction plus lourds. Les produits devient plus paraffinique avec un nombre croissant de carbone et contient très peu de composés aromatiques et des cyclo-paraffines [49]. Ils ne contiennent pas de soufre ou d'azote et ils ont une fraction de produit aqueuse associée qui contient des composés oxygénés dissous de courte chaîne. Ces composés oxygénés sont principalement des alcools et des acides carboxyliques. De même comme dans le cas des produits de HTFT, les métaux peuvent être présents en raison de la corrosion, l'usure et la dissolution de catalyseur [49].

I. 8. LES REACTEURS DU PROCEDE DE FISCHER-TROPSCH

Généralement, il existe plusieurs types de réacteurs [184] (Figure I-12) qui peuvent être employées industriellement pour la synthèse Fischer-Tropsch, y compris, les réacteurs tubulaires ou multitubulaires à lit fixe connues sous le nom de réacteur Arge [185], les réacteurs à lit fluidisé circulant appelés réacteurs Synthol [81], les réacteurs à lit fluidisé [5] et les réacteurs slurry [83]. Récemment, il est apparu des nouvelles générations et configurations de réacteurs, dans lesquels les réacteurs monolithiques, les réacteurs à plaques parallèles, les microréacteurs et les réacteurs membranaires. Ces réacteurs montrent un potentiel énorme et des capacités pour la production des carburants synthétiques à grande échelle. Dans ce qui suit, nous présentons une brève description relative à chaque type de réacteur.

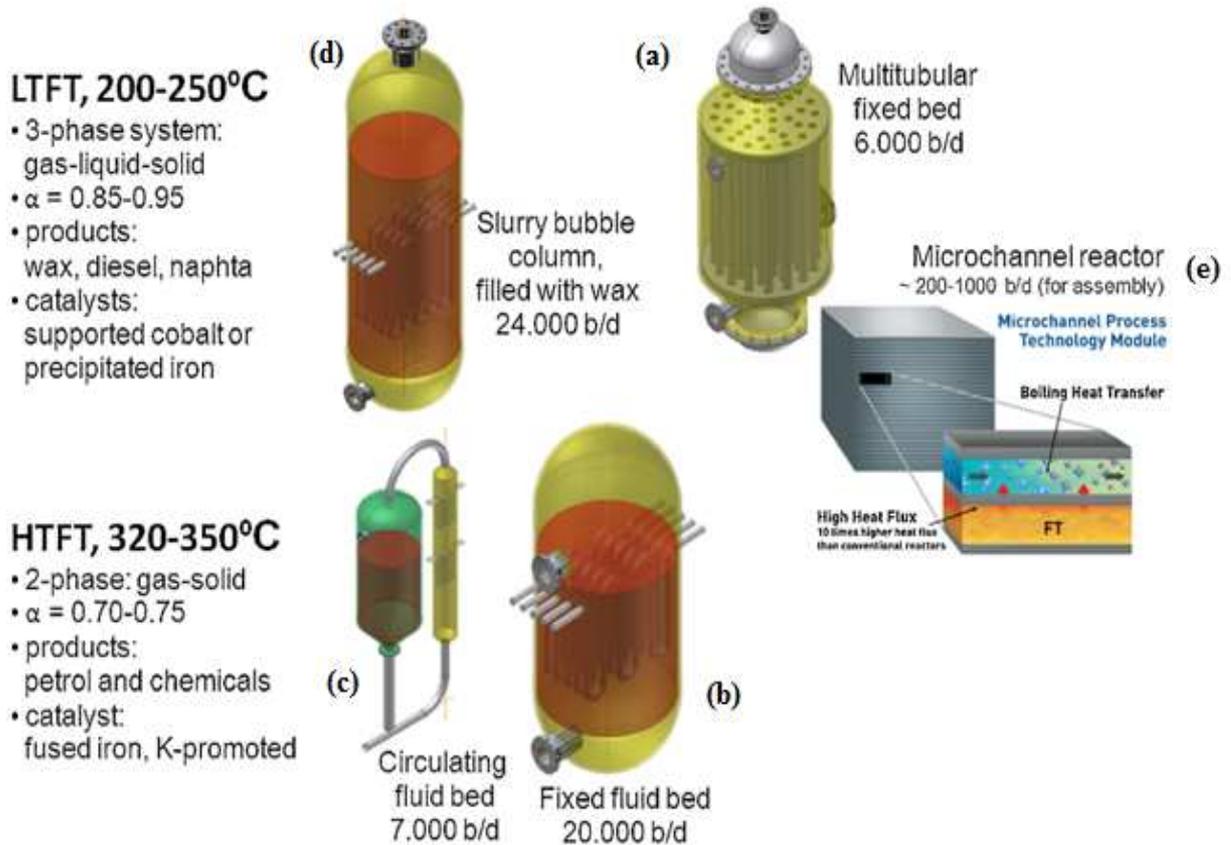


Figure I-12: Types de réacteurs industriels de Fischer-Tropsch [184]

I. 8. 1. Réacteurs à lit fixe (Fixed-Bed Reactors : FBR)

Le système Arge à lit fixe (Figure I-12(a)) se compose de tubes en parallèle, chacun d'entre eux possède une enveloppe de 3m de diamètre et une hauteur de 12m. A l'intérieur de chaque enveloppe, il s'installe environs 2050 tubes verticaux, de 5cm de diamètre [108]. Le catalyseur est emballé dans des tubes qui sont entourés par un circuit d'eau de refroidissement. Cette configuration assure que la chaleur de réaction est rapidement transférée du catalyseur à l'eau bouillante et donc un bon contrôle de la température est maintenu [11]. L'enthalpie de réaction vaporise une bonne quantité d'eau, qu'elle est utilisé sous forme de vapeur d'eau. La température du milieu de refroidissement est constante dans tout le réacteur, indépendamment de la quantité de chaleur récupérée localement. Ce type de réacteurs à lit fixe est adapté pour la synthèse Fischer-Tropsch à basse température (200-240°C) [145] et à la synthèse atmosphérique [52] et produisent normalement des mélanges complexes constitués d'hydrocarbures allant du méthane à la cire [186].

Ces réacteurs présentent plusieurs modes de fonctionnement tels que les réacteurs adiabatiques à lit fixe où l'empilement de catalyseur est contenu dans un seul tube constitué par l'enveloppe externe du réacteur, avec un grand recyclage de gaz chaud qui peut être refroidi extérieurement [52]. Parmi les principaux avantages des réacteurs à lit fixe, citons la simplicité de construction et d'exploitation, les grains de catalyseur ne subissent aucune attrition pendant le fonctionnement en raison du lit catalytique fixe [187], le comportement à écoulement piston, et la grande dispersion de catalyseur par volume de colonne. Ces avantages offrent un potentiel de productivité fort. D'autre part, les inconvénients les plus importants sont le comportement couplé de l'écoulement de fluide et les caractéristiques de garnissage avec la chute de pression [188] (y compris les limites de taille des particules de catalyseur) [189], le transport de chaleur interne [190] et l'équipement complexe dans le cas d'un recyclage de gaz [191].

I. 8. 2. Réacteurs à lit fluidisé fixe (Fixed Fluidized-Bed Reactor: FXFBR)

Le réacteur à lit fluidisé fixe (Figure I-12(b)) est appelé aussi le réacteur Synthol (Synthol Fixed Fluidized-Bed S-FFB). Il est constitué d'un récipient avec un distributeur de gaz, d'un lit fluidisé contenant le catalyseur, un serpentin de refroidissement dans le lit et un système pour séparer le catalyseur du courant de produit gazeux (cyclone), avec une plaque suffisamment libre situé au-dessus du lit fluidisé pour dégager plus du catalyseur [192]. Il possède un lit catalytique fixe et une génération à vapeur pour la récupération de chaleur dans un échangeur de chaleur interne immergé dans le lit catalytique [5]. Pour la synthèse Fischer-Tropsch, ce type de réacteur doit être un système à deux phases solide et gaz [3], mais en particulier, le réacteur à lit fluidisé peut être utilisé efficacement pour diverses réactions à plusieurs phases, car il se caractérise par une chaleur plus élevée [162] à HTFT, typiquement supérieur à 320°C et une pression de 25atm [176]. Le réacteur à lit fluidisé fixe est également plus simple à construire et fonctionne avec une chute de pression plus faible. Par conséquent, le coût de l'installation et la compression du gaz sont réduits. Ce type de réacteur trouve son propre application commerciale [5]. Il apparaît comme un excellent processus en vue de la conversion élevée de gaz de synthèse et la bonne sélectivité des produits obtenus [162].

I. 8. 3. Réacteurs à lit fluidisé circulant (Circulating fluidized bed reactor: CFBR)

Le réacteur à lit fluidisé circulant de Synthol (Figure I-12(c)) se compose d'une section de réacteur, une trémie et une section de colonne montante [192]. Les particules de catalyseurs (entre 40 et 150 μm de taille) sont entraînées par une vitesse située entre 1-2 m/s à travers la colonne montante. Le catalyseur séparé de l'effluent par les cyclones est renvoyée à l'entrée du réacteur. Deux zones de refroidissement dans la colonne montante servant pour éliminer la chaleur de réaction [52]. Ce type de réacteurs est utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch à haute température ($\sim 340^\circ\text{C}$), pour produire les hydrocarbures oléfiniques de basse poids moléculaire sur des catalyseurs de fer [145]. Il offre des caractéristiques efficaces de transfert de chaleur et de débits de gaz plus élevés par rapport aux réacteurs à lit fixe. En outre, étant donné que la chute de pression dans un système à lit fluidisé est nettement plus faible que dans le mode à lit fixe [5]. Les réacteurs à lit fluidisé circulants montrent une complexité physique de construction, cette complexité conduit à des coûts d'investissement élevés. La circulation des tonnages importants de catalyseur conduit à une ré-compression considérable de gaz de recyclage [192].

I. 8. 4. Réacteurs Slurry (colonnes à bulle: SBC)

Le réacteur slurry (Figure I-12(d)) est une autre version du réacteur à lit fluidisé. Les petites particules de catalyseur sont mises en suspension dans un liquide à travers lequel le gaz d'alimentation est mis pour créer un barbotage. Ce type de réacteur est utilisé pour la production de cires de haut poids moléculaire qui sont à l'état liquides dans les conditions de synthèse. La chute de pression à travers le slurry est nettement plus faible, ce qui se traduit par une diminution des coûts de compression [118]. Ce type de réacteur est développé pour surmonter certains défauts du procédé en phase gazeuse [193]. En outre, les industries chimiques exigent l'exploitation des réacteurs slurry à des vitesses superficielles de gaz élevées sous des pressions ainsi élevées et dans des vaisseaux de grand diamètre [194]. Ces types de réacteurs possèdent certains avantages tels que: l'opération est presque isotherme, l'emploi des petites taille des particules solides se traduit par une bonne productivité, une bonne interface de contact, une faible chute de pression, un faible coût de construction et d'opération [83, 195], un meilleur contrôle de la température en raison de son grand volume de liquide et le rendement plus élevé par volume du réacteur [196]. Toutefois, les réacteurs slurry présentent certains inconvénients tels que les difficultés dans la séparation du produit du catalyseur en raison de l'attrition du

catalyseur, l'abrasion de l'équipement causé par le déplacement des particules dures, la faible productivité spécifique de l'unité entière de réacteur lié à son volume, bien que, la vitesse de réaction liée à la masse de catalyseur de petites particules de catalyseur qui est assez élevée et la complexité de l'organisation du processus continu en tenant compte des étapes de séparation et de régénération du catalyseur [191].

I. 8. 5. Les microréacteurs

Les microréacteurs connus sous plusieurs nomenclatures tels que, les réacteurs microcanaux, les réacteurs micro-scales et les réacteurs milli-structuré. Aujourd'hui, le domaine de micro a un grand intérêt. Dont, les constructeurs envisagent une variété de réacteurs microcanaux avec l'intention de remplacer les grands réacteurs avec des réacteurs beaucoup plus petits qui fournissent un meilleur contrôle des conditions de fonctionnement [197].

Un microréacteur ou un réacteur microcanaux (Figure I-12(e)) est un dispositif de grand nombre de petits canaux parallèles [198] dans lequel des réactions chimiques ont lieu dans un espace confiné où au moins une des dimensions latérales est inférieure à 1 mm [199] où le terme milli-structuré se réfère à des structures plus grandes de 1000 μm [200]. Dans le réacteur micro-structuré, le catalyseur peut être chargé par le revêtement des parois du réacteur ou en plaçant la poudre de petit catalyseur dans le lit micro-fixe. Les catalyseurs classiques éprouvés de Fischer-Tropsch ne peuvent pas être utilisés directement dans les micro-réacteurs revêtus. La résistance mécanique et chimique des couches de catalyseur à une large gamme de températures et en présence de réactifs et de produits de réaction pourrait être un défi en raison de la différence de coefficients de dilatation thermique et de la stabilité du catalyseur [27].

Les microréacteurs offrent de nombreux avantages potentiels par rapport aux réacteurs classiques, y compris des améliorations significatives de l'efficacité énergétique, le rendement de la vitesse de réaction, la sécurité, la fiabilité, l'évolutivité, la demande de la production sur place, ainsi que d'un degré beaucoup plus fine du contrôle de processus. En outre, la technologie de micro-canaux permet des vitesses de réaction rapide en minimisant les limitations de transport de chaleur et de masse, en particulier dans une réaction fortement exothermique ou endothermique [199]. Cependant, les contraintes de fabrication et la procédure pour remplir les petits tubes de catalyseur est prohibitif en termes de taille du réacteur [184].

I. 8. 6. Réacteurs en boucle de Monolithe

Les monolithes sont des structures en céramique avec de petits canaux parallèles (0.5-2mm de diamètre interne) séparés par des parois minces (60-300 μ m), constitué d'un matériau constituant le support de catalyseur de surface spécifique élevée tel que l'alumine ou la silice [94, 201]. Les réacteurs monolithiques sont appliqués dans des études de laboratoire et dans la pratique industrielle pour la mise en œuvre des réactions telles que les réactions d'hydrogénations, d'hydrodésulfuration, d'oxydations, et dans la synthèse de Fischer-Tropsch [202]. Ils offrent plusieurs avantages potentiels par rapport aux lits slurry et d'autres lits. Ils sont caractérisés par une faible chute de pression et un taux de transfert de matière élevée, pourvu que les phases gazeuses et liquides soient uniformément répartis sur les différents canaux du monolithe [203].

I. 8. 7. Réacteurs à plaques parallèles

Les réacteurs à plaques parallèles sont généralement de deux variétés. D'une part, le lit catalytique est situé entre les plaques qui sont refroidis par la vapeur ou par l'eau qui sont passés à travers les tubes situés à l'intérieur du lit de catalyseur. D'autre part, le réacteur peut être considéré comme un tube à ailettes, dans lequel les très grandes ailettes sont traversées par un grand nombre de tubes parallèles remplis de catalyseur (Figure I-13) [197].

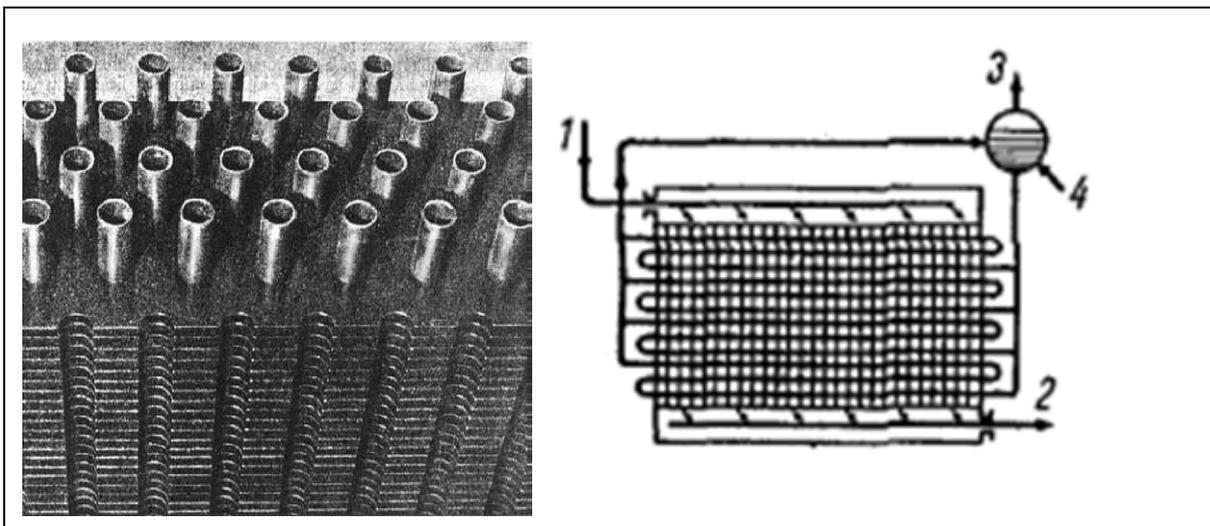


Figure I-13: Exemple de réacteur à plaque parallèle avec des tubes de refroidissement

[197]

I. 8. 8. Les réacteurs membranaires

Un réacteur à membrane (Figure I-14) est un dispositif qui combine un procédé de séparation par membrane avec une étape de réaction chimique en une seule unité, il existe différentes possibilités pour une telle combinaison, le concept le plus utilisé est l'élimination sélective de produits de la zone de réaction, que l'on applique généralement à des réactions équilibrées et thermodynamiquement limitées pour augmenter le rendement au-delà de la valeur d'équilibre correspondante, ou pour empêcher la formation de certains produits indésirables par des réactions secondaires [204, 205]. Les réacteurs membranaires (MRs) peuvent être appliqués dans des nombreuses classes communes des réactions catalytiques, y compris la déshydrogénation, l'hydrogénation et les réactions d'oxydation partielle et totale. Pour les réactions d'hydrogénation comportant des hydrocarbures liquides, le rôle de la membrane est de séparer le liquide du réactif gazeux (par exemple, hydrogène atomique) [23]. Les avantages généraux des réacteurs membranaires par rapport aux systèmes de séparation de réaction séquentielle sont: (1) l'augmentation de la vitesse de réaction, (2) la réduction de formation des sous-produits, (3) les exigences énergétiques plus faibles, (4) la possibilité de l'intégration de la chaleur [23] et (5) l'amélioration des performances en termes de conversion de la réaction et de sélectivité des produits [205, 206]. Ainsi, si la membrane est très sélective à un produit spécifique, il est alors possible d'obtenir un composé très pur dans le même appareillage utilisé pour le produire [207].

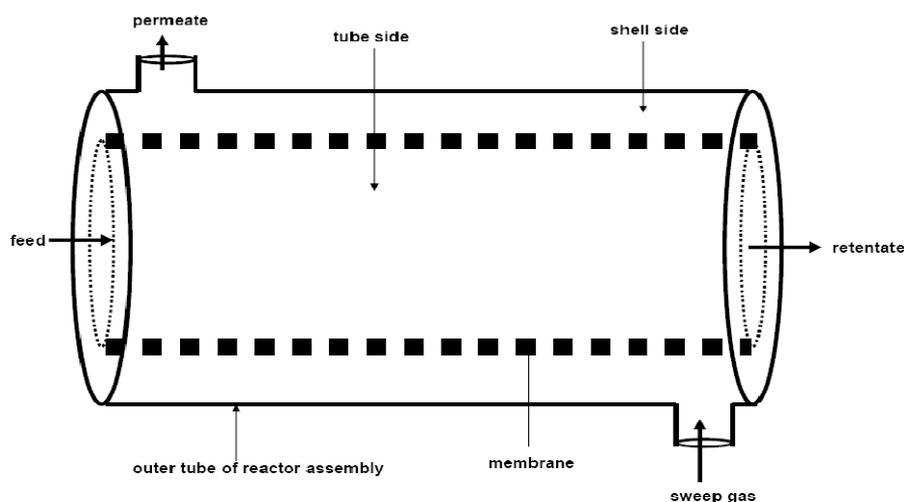


Figure I-14: Concept d'un réacteur à membrane pour une réaction couplée à l'intensification du processus de séparation et ses composants [208]

I. 8. 8. 1. Les différents types des réacteurs membranaires

Le concept global de réacteurs membranaires est introduit dans les années 1950. Il ya eu un intérêt croissant vers la recherche et l'application de la technologie des réacteurs à membranes [209]. Ces derniers peuvent être classés selon plusieurs critères tels que la configuration, la fonction de base, la nature de la matière membranaire ou par l'emplacement du catalyseur. De ce fait, il existe dans la littérature toute une multitude de configurations différentes pouvant combiner le phénomène de séparation et l'acte catalytique en une seule unité [210]. Généralement, le classement des réacteurs membranaires selon la fonction de la membrane et le type de réacteur peut également être subdivisé comme indiqué ci-dessous par la Figure I-15 [205, 211].

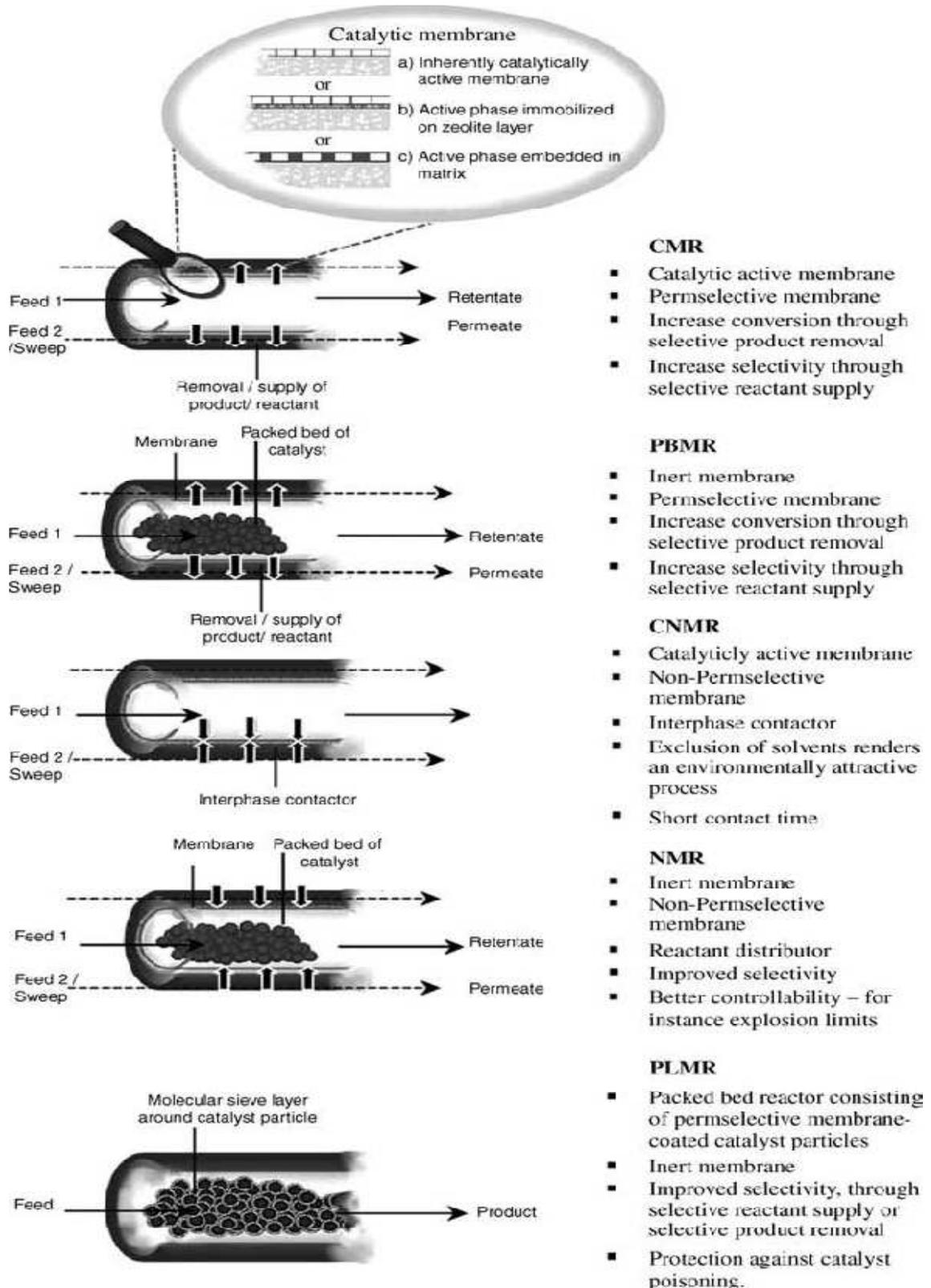


Figure I-15: Classification de MRs basée sur la fonction et la position de la membrane

[205]

I. 8. 8. 2. Les membranes de séparation et les membranes hydrophiles

Les membranes des réacteurs membranaires peuvent être poreux (symétrique ou asymétrique) ou non poreux (aussi appelés dense). Ils peuvent être organiques (principalement polymère) ou inorganique (ex. carbone, céramique, membranes de zéolite ou métallique). Les membranes peuvent être sélectives et peuvent avoir des propriétés électriques de conduction (membranes échangeuses d'ion, membranes bipolaires, membranes conductrices mixtes et des membranes conductrices de protons, etc.). Enfin, ils peuvent être organisés dans des films plats, tubes, des fibres creuses ou enroulé en spirale [212, 213]. Au cours des dernières décennies, les technologies de séparation par membrane ont acquis un intérêt croissant en raison de la haute efficacité, la durabilité et la faible consommation d'énergie [214]. Actuellement, les membranes microporeuses inorganiques ont reçu une attention considérable car ils montrent un grand potentiel dans plusieurs applications importantes, telles que la séparation de l'hydrogène, la récupération de CO₂ du gaz naturel et la réduction des émissions des gaz à effet de serre des gaz de combustion. Ils peuvent également être incorporés dans des réacteurs chimiques, afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers le côté du produit [215].

Parmi tous les types de membranes organiques et inorganiques, les membranes zéolithiques sont les candidats les plus importantes car ils ont le potentiel d'atteindre à la fois un flux élevé et une bonne sélectivité [214, 216]. Ainsi le caractère hydrophile des zéolithes est d'un intérêt majeur pour l'élimination de l'eau [217]. Les zéolithe et les membranes à base de silicate sont aujourd'hui les membranes les plus appropriés pour séparer l'eau de mélanges d'hydrocarbures même si la sélectivité de la membrane n'est pas parfaite et un pourcentage d'hydrocarbures de faible poids moléculaire, (jusqu'à C₅) peut passer à travers la membrane, et doit être récupéré à partir du gaz de balayage (habituellement de l'azote) dans les conditions employées de la réaction de Fischer-Tropsch [218]. En outre, la sélectivité et le taux de perméation sont déterminées par l'affinité du pénétrant sur le matériau de membrane (perméation contrôlée par adsorption) et la mobilité des espèces adsorbées dans le réseau de pores (perméation contrôlée par diffusion) [217].

I. 8. 8. 2. 1. Les membranes de zéolithe

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeuse ayant une taille de pores uniforme [205]. Les aluminosilicates cristallins sont constitués de motifs tétraédriques de Si et d'Al ($TO_{4/2}$, où T=Si ou Al) liés par pontage des atomes d'oxygène donnant naissance à des ce qu'on appelle les unités de construction secondaires (SBUs) [208], ces pores sont fabriqués à partir des anneaux dans un cadre et sont désignés par le nombre d'atomes d'oxygène dans le cycle [217]. Les zéolithes sont utilisées comme membranes en déposant des couches polycristallines sur des supports poreux [219]. Les membranes de zéolithe sont utilisées à grande échelle pour la déshydratation par pervaporation organique, la déshydratation organique et l'élimination des matières organiques de l'eau [219]. Ils sont également appliqués dans des réacteurs à plusieurs systèmes réactionnels comme l'indique le Tableau I-4 [220].

Par ailleurs, l'un des principaux inconvénients liés à ces membranes est représenté par leurs flux de gaz relativement faibles par rapport à d'autres membranes inorganiques, En outre, l'autre problème important que présente les zéolithes, c'est l'effet thermique. La couche de zéolithe peut présenter une dilatation thermique négatif [205], ainsi que, les membranes de zéolithe peuvent contenir certains pores interstitiels non zéolithiques, par conséquent, les performances de séparation des membranes de zéolithe dépend beaucoup de la qualité de la membrane, à cause des défauts existants dans les cristaux qui peuvent réduire considérablement la sélectivité [221].

Tableau I-4: Exemples d'applications des membranes de zéolithe dans les réacteurs membranaires [220]

Type de réaction	Type de membrane de zéolithe	Espèce préférentiellement traversant la membrane
Amélioration de conversion - Enlèvement du produit		
Déshydrogénation de <i>i</i> -butane	MFI	H ₂
Déshydrogénation d'éthylbenzène	MFI-Fe MFI	H ₂
Production de syngas	Na-A, Silicalite-1	H ₂
Ethérification	Na-A, T, H-ZSM-5	H ₂ O
Fischer-Tropsch (FT)	MOR/ZSM-5	H ₂ O
	4A	H ₂ O
	Na-ZSM-5	H ₂ O et/ou CH ₃ OH
Synthèse d'ammoniac	ZSM-5	NH ₃
Isomérisation du Xylene	MFI	<i>p</i> -Xylene
Métathèse de C ₃ H ₆	Silicalite-1	Trans-2-butène
Fermentation	Silicalite-1	Ethanol
Amélioration de conversion - Amélioration de contact de réactif/catalyseur		
L'oxydation de CO	Pt -Y	Réactifs et produits
L'oxydation de VOCs	Pt-ZSM-5	Réactifs et produits
Amélioration de Selectivités - Control du temps de séjour		
Oligomérisation de <i>i</i> -Butène	Beta	<i>i</i> -Butane
La conversion du méthanol en Oléfines (MTO)	ZSM-5	Méthanol
	ZSM-5 +CCS'	
Fischer-Tropsch	ZSM-5	Chaîne courte HC
Oxydation Photocatalytique de trichloréthylène	Ti-silicalite (TS -1)	Polluants
Epoxydation de 1-Pentène	Ti-silicalite (TS -1)	1,2 Epoxyptane
Amélioration de Sélectivités - Control de la circulation de réactif		
Hydrogénation compétitif de 1-heptène et de 3,3-diméthyl-1-butène	Silicalite sur des pastilles de catalyseur	Réactifs (heptène)
Isomérisation des paraffines	Silicalite-1	Réactifs non transformés

I. 8. 8. 2. 2. Transfert de matière dans les membranes hydrophiles

Le transport de masse à travers une couche sélective d'une membrane poreuse peut être régi par plusieurs mécanismes de transport différents (Figure I-16). Le nombre de Knudsen "Kn" permet de distinguer entre les différents transports, il concerne le parcours libre moyen " Λ " de molécule de gaz au diamètre de pore " d_{pr} " [217].

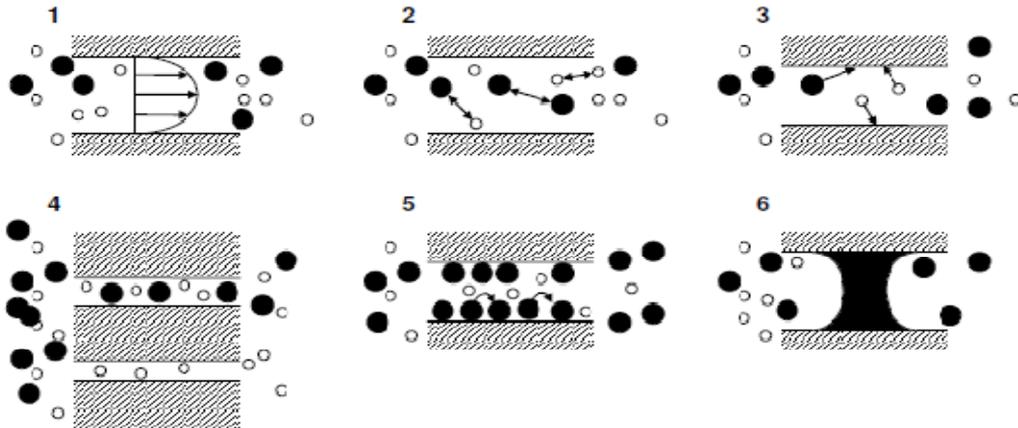


Figure I-16: Les mécanismes de transport à travers les membranes poreuses

1: écoulement visqueux, 2: diffusion moléculaire, 3: diffusion de Knudsen, 4: diffusion configurationnelle, tamis moléculaire, 5: diffusion de surface, 6: condensation capillaire [217]

1. L'écoulement visqueux ($Kn \ll 1$: $\Lambda \ll d_{pr}$)

En présence d'un gradient de pression totale à travers la membrane, un flux laminaire par convection non sélectif est établi si les diamètres de pores sont importants et plus grande que le libre parcours moyen des molécules de gaz. Le flux molaire du composant "i" peut être décrit par une loi de type Hagen-Poiseuille [211]:

$$J_i^V = -\frac{1}{RT} \frac{\beta_0}{\eta} P_i \nabla P \quad (\text{I. 43})$$

Avec β_0 est une constante de perméabilité, elle est seulement fonction de la matière poreuse.

$$\beta_0 = \frac{\varepsilon d_p^2}{\tau 32} \quad (\text{I. 44})$$

La perméance Q^V est défini comme étant :

$$Q^V = \frac{1}{\Delta s} \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{d_{pr}^2}{32} \frac{P}{RT} \quad (\text{I. 45})$$

2. Diffusion moléculaire ($Kn < 1$: $\Lambda < d_{pr}$)

En présence d'un gradient de concentration à travers la membrane, la diffusion moléculaire aura lieu si les diamètres des pores sont plus grands que le libre parcours moyen des molécules de gaz, la première loi de Fick décrit le flux molaire du composant "i" comme suit [217]:

$$J_i^D = -\frac{1}{RT} \frac{\varepsilon}{\tau} \delta \nabla P_i \quad (\text{I. 46})$$

$$Q_i^D = \frac{1}{\Delta s} \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{\delta}{RT} \quad (\text{I. 47})$$

Avec Q_i^D est la perméance de la diffusion moléculaire et δ est le coefficient de diffusion binaire.

3. Diffusion de Knudsen ($Kn > 1$: $\Lambda > d_{pr}$)

La diffusion de Knudsen se produit lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz est plus grand que le diamètre des pores. Ce mécanisme devient important dans les petites dimensions de pores et à basses pressions et à des températures élevées. Le flux molaire du composant " i " peut être décrit par la première loi de Fick [217]:

$$J_i^K = -\frac{D_i^K}{RT} \frac{\varepsilon}{\tau} \delta \nabla P_i \quad (\text{I. 48})$$

Avec

$$D_i^K = -\frac{1}{3} d_{pr} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (\text{I. 49})$$

$$Q_i^K = \frac{1}{\Delta s} \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{2}{3} d_{pr} \sqrt{\frac{2}{\pi M_i RT}} \quad (\text{I. 50})$$

4. Diffusion configurationnelle

Dans les matériaux microporeux, les diamètres cinétiques des molécules sont de l'ordre de pores ou des dimensions de canaux. La diffusion configurationnelle ou translationnelle

devient le mécanisme dominant [222], les molécules les plus grosses peuvent avoir des difficultés à entrer dans les petits pores directement à partir de la phase gazeuse par rapport à des molécules plus petites. Les plus grosses molécules s'absorbent d'abord à la surface extérieure et passer par l'intermédiaire de la diffusion de la surface à l'entrée des pores. L'adsorption compétitive à la surface externe ou le blocage des entrées des pores par des espèces non-pénétrant peut gravement altérer le flux et la permselectivité [211].

Si les pores sont suffisamment petits pour empêcher les grosses molécules de pénétrer la membrane par exclusion de taille, on parle de tamisage moléculaire. Ce mécanisme très sélectif joue un rôle important dans les membranes zéolithiques que les ouvertures des canaux sont dans la plage de diamètres cinétiques des molécules. Par exemple. Le gaz permanents et la vapeur d'eau pourraient passer à travers tous les zéolithes, mais les membranes de zéolithe 4A conserveraient les hydrocarbures supérieurs que le propane [217].

5. Diffusion de surface

Des hautes permselectivités peuvent être obtenues par diffusion de surface, lorsque l'une des espèces imprégnant physisorbées préférentiellement sur les parois des pores. Bien que les coefficients de diffusion de surface sont inférieurs à celles des coefficients de diffusion moléculaire. Le flux de surface pour un seul gaz peut être décrit par la loi de Fick suivant [211]:

$$J_i^s = -\frac{\varepsilon}{\tau} D_s \nabla C_s \quad (\text{I. 51})$$

Où C_s est la concentration de surface (mol/m^2).

6. Condensation capillaire

Les vapeurs peuvent se condenser dans les pores des membranes mésoporeuses ou dans les micros défauts intercrystalline de membranes de zéolite [223]. Le condensât remplit les pores et bloque le transport de petites molécules. Les contributions de flux de la diffusion de Knudsen et de la diffusion moléculaire sont couplées en série, tandis que les contributions de l'écoulement visqueux et de la diffusion de surface sont en parallèle [217]:

$$J_i^K = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\varepsilon}{\tau} D_i^K + \frac{\beta_0}{\eta} P \right) \nabla P \quad (\text{I. 52})$$

I. 9. CONCLUSION

Dans ces dernières années, le procédé Fischer-Tropsch reçoit une grande importance dans le domaine des énergies alternatives, cette technologie est considérée comme une méthode intéressante pour la fabrication de combustibles synthétiques propres servants pour l'industrie et le transport. Ceci fait motiver les chercheurs à essayer d'améliorer ou d'intensifier et de donner naissance à de grande variété de procédés et technologies similaires.

Dans cette première partie, nous avons présenté une étude bibliographique approfondie relative au procédé Fischer-Tropsch. Nous avons abordé en premier lieu une petite approche historique, ensuite nous avons présenté les diverses sources de gaz de synthèse, leurs méthodes de production, les principaux réactions regroupés sous le volet de synthèse Fischer-Tropsch, et enfin les différents catalyseurs et les réacteurs utilisés. Ces derniers sont fondamentalement divisés en plusieurs types selon leurs géométries et les conditions de fonctionnement. Nous nous intéressons en particulier aux réacteurs membranaires et leurs applications pour l'amélioration des performances de la réaction de Fischer-Tropsch, et ça ce qu'on développera dans la deuxième partie du présent travail.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Overett M. J., Hill R. O., Moss J. R., *Coordin. Chem. Rev.*, **2000**, 206-207, 581-605
- [2] Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland P., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1692-1744
- [3] Davis B. H., *Catal. Today.*, **2002**, 71, 249-300
- [4] Davis B. H., Occelli M. L.; *Fischer-Tropsch synthesis, catalysts and catalysis, 1st edition*, Elsevier B.V, Amsterdam, **2007**
- [5] Adesina A. A., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1996**, 138, 345-367
- [6] Bub G., Baerns M., *Chem. Eng. Sci.*, **1980**, 35, 348-355
- [7] Bukur D. B., Patel S. A., Lang X., *Appl. Catal.*, **1990**, 61, 329-349
- [8] De Loosdrecht J. V., Botes F. G., Ciobica I. M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Westrate C. J., Niemantsverdriet J. W., *Comprehensive inorganic chemistry II, Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry, 2nd edition*, In J. Reedijk & K Poepelmeier, Elsevier, Amsterdam, **2013**
- [9] Bell David A., Brian T. F., Maohong F., *Substitute natural gas and Fischer-Tropsch synthesis, Coal gasification and its applications*, Elsevier Inc, Burlington, **2010**
- [10] Dry M. E., *J. Mol. Catal.*, **1982**, 17, 133-144
- [11] Dry M. E., *Endeavour.*, **1984**, 8, 1, 2-4
- [12] Huang X., Roberts C. B., *Fuel. Process. Technol.*, **2003**, 83, 81-99
- [13] Dahmen N., Arnold U., Djordjevic N., Henrich T., Kolb T., Leibold H., Sauer J., *J. Supercrit. Fluid.*, **2015**, 96, 124-132
- [14] Sousa-Aguiar E. F., Noronha F. B., Jr A. F., *Catal. Sci. Technol.*, **2011**, 1, 698-713
- [15] Raje A. P., Davis B. H., *Catal. Today*, **1997**, 36, 335-345
- [16] Cheng-hua Z., Yong Y., Zhi-chao T., Hong-wei X., Yong-wang L., *J. Fuel. Chem. Technol.*, **2006**, 34(6), 695-699
- [17] Sari A., Zamani Y., Taheri S. A., *Fuel. Process. Technol.*, **2009**, 90, 1305-1313
- [18] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A. U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E., *J. Catal.*, **2010**, 272, 287-297
- [19] Li H., Fu G., Xu X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 16686-16694
- [20] Liu X., Hamasaki A., Honma T., Tokunaga M., *Catal. Today.*, **2011**, 175, 494-503
- [21] Witoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J., *Fuel. Process. Technol.*, **2011**, 92, 1498-1505
- [22] Olewski T., Todic B., Nowicki L., Nikacevic N., Bukur D. B., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2015**, 95, 1-11
- [23] Bayat M., Rahimpour M. R., Moghtaderi B., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2011**, 3, 555-570
- [24] Bayat M., Hamidi M., Dehghani Z., Rahimpour M. R., Shariati A., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2013**, 14, 225-237
- [25] De Swart J. W. A., Krishna R., *Chem. Eng. Process.*, **2002**, 41, 35-47

- [26] Majih S., Mohanty P., Wang H., Pant K. K., *J. Energy. Chem.*, **2013**, 22, 543-554
- [27] Chambrey S., Fongarland P., Karaca H., Piché S., Griboval-Constant A., Schweich D., Luck F., Savin S., Khodakov A. Y., *Catal. Today.*, **2011**, 171, 201-206
- [28] Dry M. E., *Catal. Today.*, **2002**, 71, 227-241
- [29] Enger B. C., Fossan Å-L., Borg Ø., Rytter E., Holmen A., *J. Catal.*, **2011**, 284, 9-22
- [30] Jin E., Zhang Y., He L., Harris H. G., Teng B., Fan M., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2014**, 476, 158-174
- [31] Tirado-Acevedo O., Chinn M. S., Grunden A. M., *Adv. Appl. Microbiol.*, **2010**, 70, 57-92
- [32] De Klerk A., Furimsky E., *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, Royal Society of Chemistry; Thomas Graham House, (Milton Road) Cambridge, **2010**
- [33] Mantripragada H. C., Rubin E. S., *Energy. Procedia.*, **2011**, 4, 2700-2707
- [34] Mantripragada H. C., Rubin E. S., *Int. J. Greenhouse Gas. Control.*, **2013**, 16, 50-60
- [35] Roussi L., Stihle J., Geantet C., Uzio D., Tayakout-Fayolle M., *Fuel.*, **2013**, 109, 167-177
- [36] Huang Y., Chen H., Su J., Xiao T., *Appl. Petrochem. Res.*, **2014**, 4, 181-188
- [37] Baliban R. C., Elia J. A., Floudas C. A., *Energy. Environ. Sci.*, **2013**, 6, 267-287
- [38] Kim K., Kim Y., Yang C., Moon J., Kim B., Lee J., Lee U., Lee S., Kim J., Eom W., Lee S., Kang M., Lee Y., *Bioresource. Technol.*, **2013**, 127, 391-399
- [39] Zonetti P. C., Gaspar A. B., Mendes F. M. T., Sobrinho E. V., Sousa-Aguiar E. F., Appel L. G., *Fuel. Process. Technol.*, **2010**, 91, 469-475
- [40] Rafiq M. H., Jakobsen H. A., Schmid R., Hustad J. E., *Fuel. Process. Technol.*, **2011**, 92, 893-907
- [41] Takahara I., Murata K., Sato K., Miura Y., Inaba M., Liu Y., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2013**, 450, 80-87
- [42] Haarlemmer G., Boissonnet G., Imbach J., Setier P-A., Peduzzi E., *Energy. Environ. Sci.*, **2012**, 5, 8445-8456
- [43] Borg Ø., Hammer N., Enger B. C., Myrstad R., Lindvåg O. A., Eri S., Skagseth T. H., Rytter E., *J. Catal.*, **2011**, 279, 163-173
- [44] Ma W., Jacobs G., Kang J., Sparks D. E., Gnanamani M. K., Pendyala V. R. R., Shafer W.D., Keogh R. A., Graham U. M., Thomas G. A., Davis B. H., *Catal. Today.*, **2013**, 215, 73-79
- [45] Tristantini D., Lögdberg S., Gevert B., Borg Ø., Holmen A., *Fuel. Process. Technol.*, **2007**, 88, 643-649
- [46] Hamelinck C. N., Faaij A. P. C., Uil H. D., Boerrigter H., *Energy.*, **2004**, 29, 1743-1771
- [47] Koido K., Hanaoka T., Sakanishi K., *Bioresource. Technol.*, **2013**, 131, 341-348

- [48] Liu Y., Hanaoka T., Miyazawa T., Murata K., Okabe K., Sakanishi K., *Fuel Process. Technol.*, **2009**, 90, 901-908
- [49] De Klerk A., *Energy. Environ. Sci.*, **2011**, 4, 1177-1205
- [50] Blanks R. F., *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47, 5, 959-966
- [51] Maretto C., Krishna R., *Catal. Today.*, **1999**, 52, 279-289
- [52] Sie S. T., Krishna R., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, 186, 55-70
- [53] Mazzone L. C. A., Fernandes F. A. N., *Latin. Am. Appl. Res.*, **2006**, 36, 141-148
- [54] Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2011**, 3, 423-459
- [55] Harju H., Lehtonen J., Lefferts L., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2016**, 182, 33-46
- [56] Maiti S., Llorca J., Dominguez M., Colussi S., Trovarelli A., Priolkar K. R., Aquilanti G., Gayen A., *J. Power Sources.*, **2016**, 304, 319-331
- [57] Carvalho F. L. S., Asencios Y. J. O., Bellido J. D. A., Assaf E. M., *Fuel Process. Technol.*, **2016**, 142, 182-191
- [58] Iida H., Onuki N., Numa T., Igarashi A., *Fuel Process. Technol.*, **2016**, 142, 397-402
- [59] Dagle V. L., Dagle R., Kovarik L., Genc A., Wang Y-G., Bowden M., Wan H., Flake M., Glezakou V-A., King D. L., Rousseau R., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2016**, 184, 142-152
- [60] Angeli S. D., Turchetti L., Monteleone G., Lemonidou A. A., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2016**, 181, 34-46
- [61] Wood D. A., Nwaoha C., Towler B. F., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2012**, 9, 196-208
- [62] Horn R., Schlögl R., *Catal. Lett.*, **2015**, 145, 23-39
- [63] Ale Ebrahim H., Jamshidi E., *Energ. Convers. Manage.*, **2004**, 45, 345-363
- [64] Hoang D. L., Chan S. H., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2006**, 31, 1-12
- [65] Ballerini D., *les biocarburants, état des lieux Perspectives et enjeux de développement* Editions OPHRYS, edition technip, Paris, **2006**
- [66] Rand D. A. J., Dell R. M., *Hydrogen from fossil fuels and biomass, Hydrogen energy challenges and prospects*, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, **2008**
- [67] Newson E., Truong T. B., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2003**, 28, 1379-1386
- [68] Zhu X., Hoang T., Lobban L. L., Mallinson R. G., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2014**, 9, 9047-9056
- [69] Chen W-H., Shen C-T., Lin B-J., Liu S-C., *Energy.*, **2015**, 88, 399-407
- [70] Baruah R., Dixit M., Basarkar P., Parikh D., Bhargav A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2015**, 51, 1345-1353
- [71] Ruiz J. A. C., Passos F. B., Bueno J. M. C., Souza-Aguiar E. F., Mattos L. V., Noronha F. B., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, 334, 259-267
- [72] Liu Y., Lawal A., *Chem. Eng. Process.*, **2015**, 95, 276-283

- [73] Kim D. H., Ryu J. W., Choi E. H., Gong G. T., Lee H., Lee B. G., Moon D. J., *Catal. Today.*, **2008**, 136, 266-272
- [74] Xu Y., Dai Z., Li C., Li X., Zhou Z., Yu G., Wang F., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2014**, 39, 9149-9157
- [75] Li C., Burke N., Gerdes K., Patel J., *Fuel.*, **2013**, 109, 409-416
- [76] Özkara-Aydın İ., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2010**, 35, 12821-12828
- [77] Drif A., Bion N., Brahmi R., Ojala S., Pirault-Roy L., Turpeinen E., Seelam P. K., Keiski R. L., Epron F., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2015**, 504, 576-584
- [78] Ortiz A. L., Samano R. B. P., Zaragoza M. J. M., Collins-Martínez V., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2015**, 40, 17172-17179
- [79] Li B., Xu X., Zhang S., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2013**, 38, 890-900
- [80] Zhu Q., Cheng H., Zou X., Lu X., Xua Q., Zhou Z., *Chin. J. Catal.*, **2015**, 36, 915-924
- [81] Ahón V. R., Jr E. F. C., Monteagudo J. E. P., Fontes C. E., Jr E. C. B., Lage P. L.C., *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, 60, 677-694
- [82] Forghani A. A., Elekaei H., Rahimpour M. R., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2009**, 34, 3965-3976
- [83] Haghtalab A., Nabipoor M., Farzad S., *Fuel. Process. Technol.*, **2012**, 104, 73-79
- [84] Sajjad H., Masjuki H. H., Varman M., Kalam M. A., Arbab M. I., Imtenan S., Ashrafur Rahman S. M., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 30, 961-986
- [85] Tavasoli A., Khodadadi A., Mortazavi Y., Sadaghiani K., Ahangari M. G., *Fuel. Process. Technol.*, **2006**, 87, 641-647
- [86] Collins J. P., Font Freide J. J. H. M., Nay B., *J. Nat Gas. Chem.*, **2006**, 15, 1-10
- [87] Shahhosseini S., Alinia S., Irani M., *World. Acad. Sci. Eng. Technol.*, **2009**, 3, 12-24
- [88] Park J. C., Roh N. S., Chun D. H., Jung H., Yang J-II., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 119, 60-66
- [89] Iglesia E., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1997**, 161, 59-78
- [90] Yokota K., Hanakata Y., Fujimoto K., *Chem. Eng. Sci.*, **1990**, 45, 8, 2743-2750
- [91] Fan L., Fujimoto K., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, 186, 343-354
- [92] Venezia A. M., Parola V. L., Liotta L. F., Pantaleo G., Lualdi M., Boutonnet M., Järås S., *Catal. Today.*, **2012**, 197, 18-23
- [93] Díaz J. A., De la Osa A. R., Sánchez P., Romero A., Valverde J. L., *Catal. Commun.*, **2014**, 44, 57-61
- [94] Bakhtiari M., Khorasheh F., Zamanian A., Nakhaeipour A., Irani M., *Pet. Coel.*, **2008**, 50, 3, 56-61
- [95] Diehl F., Khodakov A.Y., *Oil. Gas Sci. Technol- Rev IFP.*, **2008**, 64, 1, 11-24
- [96] Bayat M., Rahimpour M. R., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2012**, 9, 73-85
- [97] Fernandes F. A. N., Teles U. M., *Fuel. Process. Technol.*, **2007**, 88, 207-214

- [98] Pirola C., Bianchi C. L., Di Michele A., Vitali S., Ragaini V., *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 823-827
- [99] Dalai A. K., Davis B. H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, 348, 1-15
- [100] Rae V. U. S., Stiegel G. J., Cinquegrane G. J., Srivastava R. D., *Fuel. Process. Technol.*, **1992**, 30, 83-107
- [101] Özkara-Aydıno lu , Ataç Ö., Gül Ö. F., Kınayyi it , al S., Baranak M., Boz I., *Chem. Eng. J.*, **2012**, 181-182, 581-589
- [102] Sineva L. V., Mordkovich V. Z., Khatkova E. Y., *Mendeleev. Commun*, **2013**, 23, 44-45
- [103] Sauciuc A., Abosteif Z., Weber G., Potetz A., Rauch R., Hofbauer H., Schaub G., Dumitrescu L., *Biomass. Conv. Bioref.*, **2012**, 2, 253-263
- [104] Der Laan G. P. V., *Kinetics, Selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis*, Thèse de doctorat, Université de Groningen, **1999**
- [105] Ribeiro F. H., Von Wittenau A. E. S., Bartholemew C. H., Somorjai G. A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1997**, 39, 49-76
- [106] Der Laan G. P. V., Beenackers A. A. C. M., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2000**, 193, 39-53
- [107] Der Laan G. P. V., Beenackers A. A. C. M., Krishna R., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 5013-5019
- [108] Jager B., Espinoza R., *Catal. Today.*, **1995**, 23, 17-28
- [109] Zimmerman W. H., Bukur D. B., *Can. J. Chem. Eng.*, **1990**, 68, 2, 292-301
- [110] Yates I. C., Satterfield C. N., *Energy. Fuels.*, **1991**, 5, 168-173
- [111] Ma W., Jacobs G., Sparks D. E., Spicer R. L., Davis B. H., Klettlinger J. L. S., Yen C. H., *Catal. Today.*, **2014**, 228, 158-166
- [112] Ndlovu S. B., Phala N. S., Hearshaw-Timme M., Beagly P., Moss J. R., Claeys M., Steen E. V., *Catal. Today.*, **2002**, 71, 343-349
- [113] Sarkari M., Fazlollahi F., Ajamein H., Atashi H., Hecker W. C., Baxter L. L., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 127, 163-170
- [114] De Klerk A., *Fischer-Tropsch synthesis, Fischer-Tropsch Refining*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Allemagne, **2011**
- [115] Brady R., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6181-6182
- [116] De Smit E., Weckhuysen B. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2758-2781
- [117] Huff Jr G. A., Satterfield C. N., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1904**, 23, 696-705
- [118] Dry M. E., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1996**, 138, 319-344
- [119] Maitlis P. M., Quyoun R., Long H. C., Turner M. L., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, 186, 363-374
- [120] Guillou L., *Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi*, Thèse de doctorat, L'Ecole Centrale de Lille et l'Université de Technologie de Compiègne, **2005**

- [121] Šimá ek P., Kubi ka D., Posp šil M., Rubáš V., Hora L., Šebor G., *Fuel.*, **2013**, 105, 432-439
- [122] Snel R., Zwart J., *Appl. Catal.*, **1986**, 22, 337-343
- [123] Masuku C. M., Ma W., Hildebrandt D., Glasser D., Davis B. H., *Fluid. Phase Equilib.*, **2012**, 314, 38-45
- [124] Qian W., Zhang H., Ying W., Fang D., *Chem. Eng. J.*, **2013**, 228, 526-534
- [125] Gabriel K. J., Noureldin M., El-Halwagi M. M., Linke P., Jiménez-Gutiérrez A., Mart nez D. Y., *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2014**, 5, 49-54
- [126] Trippe F., Fröhling M., Schultmann F., Stahl R., Henrich E., Dalai A., *Fuel. Process. Technol.*, **2013**, 106, 577-586
- [127] Puskas I., Hurlbut R. S., *Catal. Today.*, **2003**, 84, 99-109
- [128] König D. H., Baucks N., Dietrich R-U., Wörner A., *Energy.*, **2015**, 91, 833-841
- [129] James O. O., Chowdhury B., Mesubic M. A., Maity S., *RSC. Advances.*, **2012**, 2, 7347-7366
- [130] Nakhaei Pour A., Zare M., Zamani Y., *J. Nat Gas. Chem.*, **2010**, 19, 31-34
- [131] Friedel R. A., Anderson R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3, 1212-1215
- [132] Shi B., Davis B. H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, 277, 61-69
- [133] Masuku C. M., Lu X., Hildebrandt D., Glasser D., *Fuel. Process. Technol.*, **2015**, 130, 54-61
- [134] Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2014**, 475, 1-9
- [135] Arsalanfar M., Mirzaei A. A., Atashi H., Bozorgzadeh H. R., Vahid S., Zare A., *Fuel. Process. Technol.*, **2012**, 96, 150-159
- [136] Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S., *Catal. Today.*, **2014**, 232, 2-10
- [137] Zhang Y., Xiong H., Liew K., Li J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 237, 172-181
- [138] Sethuraman R., Bakhshi N. N., Katikaneni S. P., Idem R. O., *Fuel. Process. Technol.*, **2001**, 73, 197-222
- [139] Wang S., Yin Q., Guo J., Ru B., Zhu L., *Fuel.*, **2013**, 108, 597-603
- [140] Bessell S., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1993**, 96, 253-268
- [141] Chen S., Li J., Zhang Y., Zhao Y., Hong J., *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 1063-1068
- [142] Vannice M. A., *J. Catal.*, **1975**, 31, 449-461
- [143] Nakhaei Pour A., Zare M., Kamali Shahri S. M., Zamani Y., Alaei M. R., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2009**, 1, 183-189
- [144] Tavasoli A., Nakhaei Pour A., Ahangari M. G., *J. Nat Gas. Chem.*, **2010**, 19, 653-659
- [145] Schulz H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, 186, 3-12
- [146] Kang S-H., Bae J. W., Woo K-J., Sai Prasad P. S., Jun K-W., *Fuel. Process. Technol.*, **2010**, 91, 399-403

- [147] Li T., Wang H., Yang Y., Xiang H., Li Y., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 118, 117-124
- [148] Rohr F., Lindvåg O. A., Holmen A., Blekkan E. A., *Catal. Today.*, **2000**, 58, 247-254
- [149] Dalai A. K., Das T. K., Chaudhari K. V., Jacobs G., Davis B. H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 289, 135-142
- [150] De Loosdrecht J. V., Balzhinimaev B., Dalmon J-A., Niemantsverdriet J. W., Tsybulya S. V., Saib A. M., Van Berge P. J., Visagie J. L., *Catal. Today.*, **2007**, 123, 293-302
- [151] Hai-jun W., Bao-shan W., Ting-zhen L., Zhi-chao T., Xia A., Hong-wei X., Yong-wang L., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2007**, 35, 5, 589-594
- [152] Hou W., Wu B., Yang Y., Hao Q., Tian L., Xiang H., Li Y., *Fuel. Process. Technol.*, **2008**, 89, 284-291
- [153] Kang S-H., Wook Bae J., Sai Prasad P. S., Jun K-W., *Catal. Lett.*, **2008**, 125, 264-270
- [154] Lohitharn N., Goodwin Jr J. G., *J. Catal.*, **2008**, 257, 142-151
- [155] Vahid S., Mirzaei A. A., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20, 2166-2173
- [156] Lapidus A. L., *Fundamentals of the Fischer-Tropsch synthesis, Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities*, Springer, Hollande, **2005**
- [157] Huo-qiang T., Jin-lin L., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2011**, 39, 8, 615-620
- [158] Shamsi A., Rao V. U. S., Gormley R. J., Obermeyer R. T., Schehl R. R., Stencil J. M., *Appl. Catal.*, **1986**, 27, 1,55-68
- [159] Hammer H., Joisten M., Lungen S., Winkler D., *Int. J. Energy. Res.*, **1994**, 18, 2, 223-231
- [160] Botes F. G., Böhringer W., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, 267, 217-225
- [161] Ishihara T., Eguchi K., Arai H., *Appl. Catal.*, **1987**, 30, 225-238
- [162] Kang S-H., Wook Bae J., Cheon J-Y., Lee Y-J., Ha K-S., Jun K-W., Lee D-H., Kim B-W., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2011**, 103, 169-180
- [163] Nakhaei Pour A., Housaindokht M. R., Tayyari S. F., Zarkesh J., Alaei M. R., *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2010**, 2, 61-68
- [164] Luo M., Davis B. H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, 246, 171-181
- [165] An X., Wu B-S., Wan H-J., Li T-Z., Tao Z-C., Xiang H-W., Li Y-W., *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 1957-1962
- [166] Mirzaei A. A., Vahid S., Torshizi H. O., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2013**, 15, 106-117
- [167] Wang T., Ding Y., L Y., Zhu H., Lin L., *J. Nat Gas. Chem.*, **2008**, 17, 153-158
- [168] Xiong H., Zhang Y., Liew K., Li J., *Fuel. Process. Technol.*, **2009**, 90, 237-246
- [169] Yu L., Liu X., Fang Y., Wang C., Sun Y., *Fuel.*, **2013**, 112, 483-488

- [170] Davis B. H., Occelli M. L., *Synthesis of high surface area Cobalt-Alumina catalysts by modification with organic compounds, Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis*, Taylor and Francis Group, LLC, New York, **2010**
- [171] Ishihara T., Iwakuni H., Eguchi K., Arai H., *Appl. Catal.*, **1991**, 75, 1, 225-235
- [172] Khodakov A. Y., Bechara R., Griboval-Constant A., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, 254, 273-288
- [173] Xiong H., Moyo M., Motchelaho M. A., Tetana Z. N., Dube S. M. A., Jewell L. L., Coville N. J., *J. Catal.*, **2014**, 311, 80-87
- [174] Liu Z-T., Zhou J-L., Zhang B-J., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 94, 255-261
- [175] Madon R. J., Taylor W. F., *J. Catal.*, **1981**, 69, 32-43
- [176] Maitlis P. M., De Klerk A., *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks, 12th edition*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim (Allemagne), **2013**
- [177] Park N., Kim J-R., Yoo Y., Lee J., Park M-J., *Fuel.*, **2014**, 122, 229-235
- [178] Adib H., Haghbakhsh R., Saidi M., Takassi M. A., Sharifi F., Koolivand M., Rahimpour M. R., Keshtkari S., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2013**, 10, 14-24
- [179] Rahimpour M. R., Bahmanpour A. M., *Appl. Energ.*, **2011**, 88, 2027-2036
- [180] Rahimpour M. R., Elekaei H., *Fuel. Process. Technol.*, **2009**, 90, 747-761
- [181] Zhang Y., Jacobs G., Sparks D. E., Dry M. E., Davis B. H., *Catal. Today.*, **2002**, 71, 411-418
- [182] Dinjus E., Arnold U., Dahmen N., Höfer R., Wach W., *green fuels-sustainable solutions for transportation in: Sustainable solutions for modern economies*, R. Höfer (ed), The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, **2009**
- [183] Asaro M., Smith R. M., *Gas to Liquid Technologies, Fossil Energy: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer Science +Business Media, New York, **2013**
- [184] Botes F. G., Niemantsverdriet J. W., De Loosdrecht J. V., *Catal. Today*, **2013**, 215, 112-120
- [185] Rafiee A., Hillestad M., *Comput. Chem. Eng.*, **2012**, 39, 75-83
- [186] Wang Y-N., Xu Y-Y., Li Y-W., Zhao Y-L., Zhang B-J., *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 58, 867-875
- [187] Hallac B. B., Keyvanloo K., Hedengren J. D., Hecker W. C., Argyle M. D., *Chem. Eng. J.*, **2015**, 263, 268-279
- [188] Dai X. P., Liu P. Z., Shi Y., Xu J., Wei W. S., *Chem. Eng. Sci.*, **2014**, 105, 1-11
- [189] Rahimpour M. R., Elekaei H., *Chem. Eng. J.*, **2009**, 152, 543-555
- [190] Vervloet D., Kapteijn F., Nijenhuis J., van Ommen J. R., *Chem. Eng. J.*, **2013**, 233, 265-273
- [191] Datsevich L. B., Muhkortov D. A., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, 261, 143-161
- [192] Jager B., Dry M. E., Shingles T., Steynberg A. P., *Catal. Lett.*, **1990**, 7, 293-302

- [193] Irankhah A., Haghtalab A., Farahani E. V., Sadaghianizadeh K., *J. Nat Gas. Chem.*, **2007**, 16, 115-120
- [194] Ghasemi S., Sohrabi M., Rahmani M., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2009**, 87, 1582-1588
- [195] Rados N., Al-Dahhan M. H., Dudukovic M. P., *Catal. Today.*, **2003**, 79-80, 211-218
- [196] Wei-xin Q., Hong-fang M., Tao L., Wei-yong Y., Ding-ye F., *J. Coal Sci. Eng.*, **2012**, 18, 1, 88-95
- [197] Davis B. H., *Top. Catal.*, **2005**, 32, 3-4
- [198] Shin M-S., Park N., Park M-J., Cheon J-Y., Kang J. K., Jun K-W., Ha K-S., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 118, 235-243
- [199] Almeida L. C., Sanz O., D'olhaberriague J., Yunes S., Montes M., *Fuel.*, **2013**, 110, 171-177
- [200] Knochen J., Guttel R., Knobloch C., Turek T., *Chem. Eng. Process.*, **2010**, 49, 958-964.
- [201] De Deugd R. M., Kapteijn F., Moulijn J. A., *Catal. Today.*, **2003**, 79-80, 495-501
- [202] Mesheryakov V. D., Kirillov V. A., Kuzin N. A., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 1565-1570
- [203] Baten J. M. V., Krishna R., *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59, 2535-2545
- [204] Dittmeyer R., Höllein V., Daub K., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2001**, 173, 135-184
- [205] Basile A., Gallucci F., *Membranes for Membrane Reactors; Preparation, Optimization and Selection, 1st edition*, John Wiley & sons, India, **2011**
- [206] Rohde M. P., Unruh D., Schaub G., *Catal. Today.*, **2005**, 106, 143-148
- [207] De Falco M., Marrelli L., Iaquaniello G., *Membrane Reactors for Hydrogen Production Processes*, Springer-Verlag London Limited, Londres, **2011**
- [208] Daramola M. O., Aransiola E. F., Ojumu T. V., *Materials*, **2012**, 5, 2101-2136
- [209] Iulianelli A., Ribeirinha P., Mendes A., Basile A., *Renew. Sust. Energ Rev.*, **2014**, 29, 355-368
- [210] Marcano J. G. S., Tsotsis T. T., *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**
- [211] Sanchez J., Tsotsis T. T., *Current Developments and Future Research in Catalytic Membrane Reactors in: Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Burggraaf, A., Cot, L., Elsevier Science B.V, Amsterdam, **1996**
- [212] Fraissard J., *Fluid Transport in Nanoporous Materials, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, held in La Colle-sur-Loup, France*, **2003**
- [213] Tennison S., *Memb. Tech.*, **2000**, 2000 (128), 4-9
- [214] Korelskiy D., Ye P., Fouladvand S., Karimi S., Sjöberg E., Hedlund J., *J. Mater. Chem A*, **2015**, 3, 12500-12506
- [215] Li H., Haas-Santo K., Schygulla U., Dittmeyer R., *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 127, 401-417
- [216] Maghsoudi H., Soltanieh M., *J. Membrane. Sci.*, **2014**, 470, 159-165

- [217] Rohde M. P., *In-situ H₂O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions*, kit scientific publishing, Allemande, **2011**
- [218] Fernandes F. A. N., *J. Nat Gas. Chem.*, **2007**, 16, 107-114
- [219] Bowen T. C., Wyss J. C., Noble R. D., Falconer J. L., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2004**, 71, 199-210
- [220] Catlow R., Bell R., Cora F., Slater B., *molecular modeling in zeolite science in Introduction to Zeolite Molecular Sieves, 3rd Edition*, Elsevier B.V, Amsterdam, **2007**
- [221] Zhu W., Gora L., Van den Berg A.W.C., Kapteijn F., Jansen J. C., Moulijn J. A., *J. Membrane. Sci.*, **2005**, 253, 1-2, 57-66
- [222] Van de Graaf J. M., Kapteijn F., Moulijn J. A., *Zeolitic membranes In: Structured catalysts and reactors*, Cybulski A., Moulijn J. A., Marcel Dekker, New York, **1998**
- [223] Coronas J., Santamaría J., *Sep. Purifi. Methods*, **1999**, 28(2), 127-177

Chapitre II

Étude des performances du procédé FT dans un réacteur conventionnel et membranaire

Chapitre II: Étude des Performances du procédé FT dans un réacteur conventionnel et membranaire

II. 1. INTRODUCTION

L'épuisement des réserves mondiales en termes d'énergie fossile, la demande croissante pour les combustibles liquides [1] et la nécessité de la réduction des émissions de gaz à effet de serre font les principaux objectifs pour la recherche des sources d'énergie renouvelables alternatives [2-4]. La synthèse Fischer-Tropsch (FTS), dans lequel le gaz de synthèse (mélange de CO + H₂) dérivé de la biomasse, du charbon et du gaz naturel [5] est convertis en une large gamme de produits consistant à un mélange multicomposants complexes des hydrocarbures linéaire et ramifiés, des composés oxygénés [6], de l'eau et du dioxyde de carbone [7]. Ces produits pétroliers résultants de la synthèse Fischer-Tropsch ont des caractéristiques souhaitables par rapport aux produits traditionnels issus du pétrole brut y compris la haute qualité, la faible teneur en soufre et en aromatique, un indice de cétane élevé, et la combustion exceptionnellement propre dans les moteurs à allumage par compression [8].

Généralement, la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures peut être réalisée sur des catalyseurs tels que le cobalt, le ruthénium, le fer, le nickel, le rhodium et le platine [9, 10]. En raison de leurs faibles coûts [11], leurs bonnes activités et stabilités pour la réaction du WGS [12], les catalyseurs à base de cobalt et de fer sont les plus couramment utilisés [11, 13-15].

Les produits issus de la synthèse Fischer-Tropsch proviennent de la façon dont l'oxygène de CO est supprimé. Avec des catalyseurs de cobalt, la quasi-totalité de l'oxygène transformé à partir de la dissociation de CO (généralement autour de 99%) est jeté sous forme d'eau. Une partie importante de l'oxygène est également rejetée sous forme de CO₂ avec des catalyseurs de fer [16], celle-ci est souvent visualisée comme une réaction consécutive séparée qui est la réaction de water-gas-shift WGS [17]. Cette réaction présente un problème majeur pour la conversion du monoxyde de carbone et en particulier dans les réacteurs classiques. Considérant que, l'eau formée en tant que sous-produit de la réaction de Fischer-Tropsch s'accumule dans la phase gazeuse et fait diminuer les pressions partielles des réactifs [18], et par conséquent ces pressions partielles élevées conduisent à la réoxydation et à la réduction de la durée de vie du catalyseur [18].

Le concept de l'élimination *in situ* de l'eau peut être réalisé par l'intégration d'une membrane hautement perméselective à l'eau dans le compartiment de la zone de réaction [19]. Aujourd'hui, des réacteurs à membrane sont appliqués pour effectuer principalement les réactions thermodynamiquement limitées, telles que la réaction de WGS [20]. En fait, la capacité de séparation d'une membrane est utilisée pour améliorer les performances d'un procédé catalytique. Ainsi, un réacteur membranaire permet une amélioration des performances en termes de réaction, c'est-à-dire la conversion des réactifs et la sélectivité des produits.

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord les aspects généraux de la technologie Fischer-Tropsch dans lesquelles, la description du réacteur membranaire étudié et les principaux conditions de travail, en plus l'aspect chimique du processus incorporant les réactions de Fischer-Tropsch (FT) et Water-Gas-Shift (WGS), et leurs cinétiques obtenues sur des catalyseurs de fer et de cobalt. En se basant sur la conversion de la réaction de WGS comme critère principale pour quantifier l'impact de l'élimination de l'eau sur les performances de la synthèse Fischer-Tropsch. Pour cet objectif, un modèle mathématique incorporant les équations différentielles obtenues à partir des bilans massiques dans la zone de réaction et perméation, de chaleur, ainsi que l'équation de perte de charge. L'analyse paramétrique de plusieurs conditions opératoires incluant l'effet de la composition de gaz d'alimentation, la vitesse, les pressions de fonctionnement, la température de la réaction, les dimensions du réacteur, les pressions de l'eau dans la zone de perméation et le rapport de gaz vecteur sont étudiées. Enfin la présentation des différentes résultats obtenues dans le réacteur membranaire comparées à celle obtenues dans le réacteur conventionnel.

II. 2. MODELE MATHEMATIQUE

II. 2. 1. Description du réacteur membranaire

Le réacteur que nous avons étudié est un réacteur commercial de type ARGE qui a été adopté à Sasol en 1955 [21] ce réacteur consiste en un tube intégrant une membrane hydrophile de type zéolite (ZSM-5). Cette membrane est caractérisée par une forte perméselectivité pour l'eau. Il est à noter que les membranes zéolithiques sont en fait l'une des membranes les plus appropriés pour la séparation de l'eau à partir des mélanges d'hydrocarbures [22]. En outre, en raison de leur caractère hydrophile élevé, les membranes de zéolite ZSM-5 ayant une bonne perméabilité (entre 10^{-6} et 10^{-7} mol/ m² s

Pa) [23] et sont bien connus par une grande capacité de séparation sélective de l'eau [20, 24]. Ces membranes possèdent également un potentiel important pour la protection du catalyseur, en particulier dans le cas du catalyseur à base de cobalt et d'augmenter la conversion de gaz de synthèse dans le cas des catalyseurs à base de fer [23, 25]. D'autre part, l'incorporation d'une membrane pour éliminer l'eau produit par la réaction de FT, peut déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction de WGS afin d'améliorer la conversion du dioxyde de carbone en hydrocarbures [23]. Le réacteur utilisé dans la présente étude (Figure II-1) est constitué principalement de deux régions, la première constitue la zone de réaction qu'elle est emballé dans un premier lieu avec un catalyseur bimétallique de Fe-HZSM5 (partie métallique: $100\text{Fe}/5.4\text{Cu}/7\text{K}_2\text{O}/21\text{SiO}_2$, partie acide: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$) [26], et en deuxième lieu par un catalyseur de cobalt $\text{Co}/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ [27]. La seconde région est la zone de perméation.

Le processus étudié implique dans un premier temps la production d'hydrocarbures et de l'eau, dans une deuxième étape, l'eau produite est retirée et éliminées de la zone de réaction vers la zone de perméation à travers la membrane. La mise en œuvre de la membrane permet l'élimination d'une quantité de l'eau produite lors de la réaction hors de la zone de réaction vers la zone de perméation et évacuée à l'aide d'un gaz vecteur (fluide de balayage).

Les dimensions du réacteur et les conditions de fonctionnement sont indiquées dans le Tableau II-1. Les propriétés des catalyseurs, de la membrane et du gaz utilisés dans la simulation sont résumés dans le Tableau II-2.

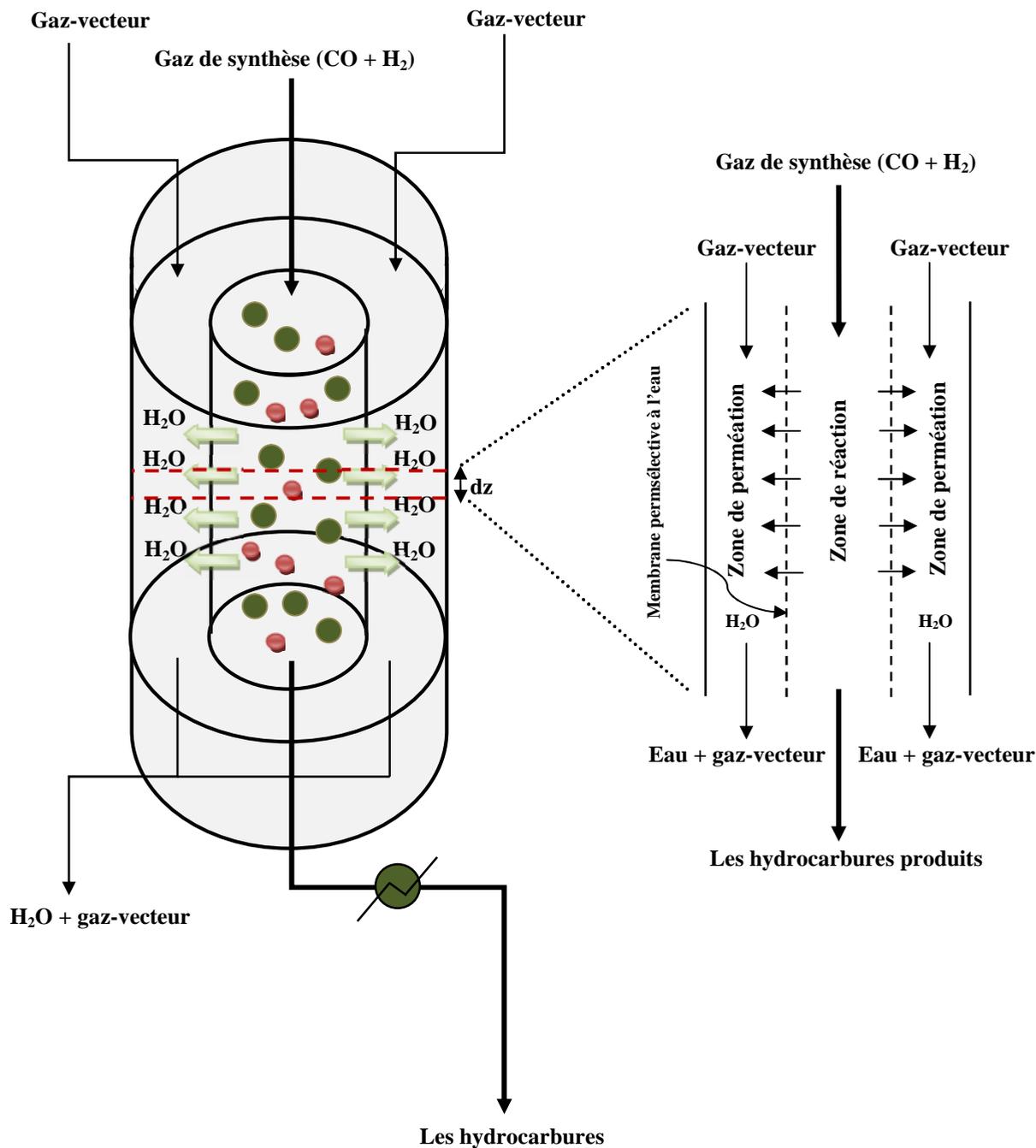


Figure II-1: Diagramme schématique du réacteur membranaire à lit fixe

Tableau II-1: Paramètres de réacteur et les conditions opératoires de simulation

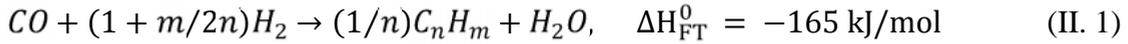
Longueur de réacteur (m) [21]	12
Diamètre de réacteur (m) [21]	0.05
Longueur de lit catalytique (m)	7
Porosité [28]	0.6
Vitesse de gaz (m/s)	1-4
Pression totale initiale (MPa) [28]	1-4
Température initiale ($^{\circ}C$) [28]	270
Flux molaire totale initiale (mol/s)	0.43-1.73

Tableau II-2: Propriétés des catalyseurs, de gaz et de membrane

<i>Catalyseur de fer</i>	
Densité (kg/m^3) [26]	1290
Diamètre des particules (m) [26]	2.5×10^{-3}
<i>Catalyseur de cobalt</i>	
Densité (kg/m^3) [29]	2030
Diamètre des particules (m) [29]	5×10^{-4}
<i>Propriétés de gaz</i>	
Viscosité ($Pa \cdot s$)	1.8×10^{-5}
Densité de gaz (kg/m^3)	13.2
<i>Propriétés de la membrane</i>	
Épaisseur de la membrane (μm) [24]	10
Perméabilité ($mol \cdot s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$) [23]	$10^{-7} - 10^{-6}$
Diamètre de la membrane (m)	0.01
Pression de la zone de perméation (Pa)	1.013×10^5

II. 2. 2. Cinétique de la réaction de Fischer-Tropsch

Le processus étudié implique deux réactions principales [30, 31] qui sont présentées par les équations (II. 1) et (II. 2) comme suit. La première est celle de la réaction de Fischer-Tropsch (FT):



où n, est la longueur moyenne de la chaîne de carbone et m est le nombre moyen d'atomes d'hydrogène par molécule d'hydrocarbure.

La deuxième réaction est la réaction exothermique dite water-gas-shift (WGS) connue par l'équation suivante:



La mise en œuvre de la synthèse de Fischer-Tropsch dans le réacteur tubulaire est un processus complexe qui implique un certain nombre de paramètres. Compte tenu de la complexité de ce processus, plusieurs cinétiques ont été proposées dans la littérature, selon la nature des catalyseurs. Dans le présent travail, l'expression cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur de fer est utilisé [28, 32, 33]:

$$R_{FTS} = \frac{K_{FTS} P_{CO} P_{H_2}}{(P_{CO} + \alpha P_{H_2O})} \quad (\text{II. 3})$$

Pour le catalyseur à base de cobalt, l'expression de la vitesse de la réaction de Fischer-Tropsch est donnée par [27, 29]:

$$R_{FTS} = \frac{a P_{CO} P_{H_2}}{(1+b P_{CO})^2} \quad (\text{II. 4})$$

a et b sont des fonctions de la température et peuvent être évaluées par les équations suivantes, respectivement [29]:

$$a = 8.8533 \times 10^{-6} \exp \left(4494.41 \left(\frac{1}{493.15} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II. 5})$$

$$b = 2.226 \times 10^{-5} \exp \left(-8236 \left(\frac{1}{493.15} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (\text{II. 6})$$

Le modèle cinétique de la réaction de water-gas-shift est représenté de la manière suivante [28]:

$$R_{WGS} = K_{WGS} \frac{\left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_1} \right)}{(P_{CO} + K_2 P_{H_2O})^2} \quad (\text{II. 7})$$

Les paramètres cinétiques de la réaction de FT sur le catalyseur de cobalt et de la réaction de WGS sur le catalyseur de fer et de cobalt sont présentés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3: Paramètres cinétiques sur le catalyseur de fer [28, 33]

$K_{FTS} (mol\ kg^{-1}\ s^{-1}\ MPa^{-1})$	0.1106
α	3.016
$K_{WGS} (mol\ kg^{-1}\ s^{-1})$	0.0292
K_1	85.81
K_2	3.07

Les hypothèses suivantes sont considérées lors de développement du modèle mathématique:

- Le réacteur fonctionne en mode à lit fixe et le régime stationnaire est établi,
- La loi des gaz parfait est applicable pour le mélange gazeux,
- Le gaz de synthèse introduit dans le réacteur est en régime à écoulement piston [28],
- Les produits hydrocarbonés dans la phase gazeuse et liquide à la sortie du réacteur sont supposés en équilibre [28],
- Nous supposons que les produits obtenus sont considérés comme des hydrocarbures constituant le pétrole synthétique. En général, la quantité et la qualité des produits formés (distribution des produits) sont fortement dépendantes de divers paramètres de fonctionnement [28],
- Les résistances aux transferts de chaleur et de masse entre le catalyseur et la phase gazeuse sont supposées négligeables [28],
- Les particules de catalyseur et les réactifs sont supposés à la même température,
- La chute de pression dans le réacteur est prise en compte,
- La membrane utilisée est hydrophile et elle est hautement permselectif pour l'eau,

- A l'exception pour l'eau, les flux de perméation des autres composés sont négligeables et ne sont pas prises en compte.

Tenant compte des hypothèses simplificatrices précédentes, le bilan massique relatif à chaque composé dans la zone de réaction est donné par l'expression suivante:

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho A \sum v_{ij} R_i \quad (\text{II. 8})$$

Selon la stœchiométrie de la réaction, les vitesses relatives de chaque espèce sont les suivants:

$$R_{CO} = -R_{FTS} - R_{WGS} \quad (\text{II. 9})$$

$$R_{H_2} = -2R_{FTS} + R_{WGS} \quad (\text{II. 10})$$

$$R_{CO_2} = R_{WGS} \quad (\text{II. 11})$$

$$R_{H_2O} = +R_{FTS} - R_{WGS} \quad (\text{II. 12})$$

$$R_{HC} = R_{FTS} \quad (\text{II. 13})$$

Donc, les bilans massiques partielles pour le CO, H₂, CO₂ et les produits hydrocarbonés HC sont, respectivement:

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \rho A (-R_{FTS} - R_{WGS}) \quad (\text{II. 14})$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \rho A (-2R_{FTS} + R_{WGS}) \quad (\text{II. 15})$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho A R_{WGS} \quad (\text{II. 16})$$

$$\frac{dF_{HC}}{dz} = \rho A R_{FTS} \quad (\text{II. 17})$$

Pour exprimer l'équilibre molaire de l'eau dans la zone de réaction du réacteur membranaire, la quantité d'eau ayant traversé la membrane ($F_{H_2O}^p$) doit être soustraite. Il devrait noter que, lorsque le procédé est effectué dans un réacteur conventionnel, l'eau perméée est égale à zéro ($F_{H_2O}^p = 0$).

Alors, pour le réacteur à membrane, le bilan molaire de l'eau peut être écrit comme suit:

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \rho A (R_{FTS} - R_{WGS}) - \frac{dF_{H_2O}^p}{dz} \quad (\text{II. 18})$$

En utilisant la définition suivante de conversion X_{FTS} et X_{WGS} , nous pouvons écrire pour le monoxyde de carbone et l'hydrogène:

$$X_{CO}^i = \frac{F_{CO}^0 - F_{CO}^i}{F_{CO}^0} \quad i = FTS \text{ et } WGS \quad (\text{II. 19})$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = -F_{CO}^0 \frac{dX_{FTS}}{dz} - F_{CO}^0 \frac{dX_{WGS}}{dz} \quad (\text{II. 20})$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = -2F_{CO}^0 \frac{dX_{FTS}}{dz} + F_{CO}^0 \frac{dX_{WGS}}{dz} \quad (\text{II. 21})$$

Après des arrangements mathématiques, les deux expressions suivantes sont obtenues:

$$\frac{dX_{FTS}}{dz} = \frac{\rho A}{F_{CO}^0} R_{FTS} \quad (\text{II. 22})$$

$$\frac{dX_{WGS}}{dz} = \frac{\rho A}{F_{CO}^0} R_{WGS} \quad (\text{II. 23})$$

Par l'introduction de la longueur adimensionnelle (l) à l'équation (II. 22) et (II. 23), on obtient:

$$\frac{dX_{FTS}}{dl} = \frac{\rho A L}{F_{CO}^0} R_{FTS} \quad (\text{II. 24})$$

$$\frac{dX_{WGS}}{dl} = \frac{\rho A L}{F_{CO}^0} R_{WGS} \quad (\text{II. 25})$$

Les pressions partielles sont données par:

$$P_i = \frac{F_i}{F_T} P_T \quad (\text{II. 26})$$

Le flux molaire total dans le réacteur peut être évalué par l'expression suivante:

$$F_T = F_T^0 - F_{CO}^0 (X_{FTS} + Y_{H_2O}) \quad (\text{II. 27})$$

Le débit molaire total à l'entrée du réacteur est calculé en utilisant la loi des gaz parfaits:

$$P_T Q = F_T^0 R T \quad (\text{II. 28})$$

Le débit volumétrique est donnée par:

$$Q = v A \quad (\text{II. 29})$$

Donc, le flux molaire initial total peut être exprimé comme suit:

$$F_T^0 = \frac{P_T v A}{R T} \quad (\text{II. 30})$$

D'autre part, le débit molaire total à l'entrée du réacteur est donné par:

$$F_T^0 = F_{CO}^0 + F_{H_2}^0 \quad (\text{II. 31})$$

On note par (M) le rapport de flux molaire d'alimentation entre l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Ce rapport est défini comme suit:

$$M = \frac{F_{H_2}^0}{F_{CO}^0} \quad (\text{II. 32})$$

Donc, le flux molaire d'entrée de monoxyde de carbone peut être évalué en fonction de l'équation suivante:

$$F_{CO}^0 = \frac{F_T^0}{1+M} \quad (\text{II. 33})$$

Par conséquent, le flux molaire d'entrée d'hydrogène est évalué comme suit:

$$F_{H_2}^0 = F_T^0 - F_{CO}^0 \quad (\text{II. 34})$$

L'expression (II. 27) peut être réécrite comme suit:

$$F_T = F_T^0 - \frac{F_T^0}{1+M} (X_{FTS} + Y_{H_2O}) \quad (\text{II. 35})$$

Alors, les pressions partielles utilisés pour évaluer les vitesses R_{FTS} et R_{WGS} sont estimées par l'expression suivante:

$$P_i = \frac{F_i}{F_T^0 \left(\frac{M}{1+M} \right) (X_{FTS} - Y_{H_2O})} P_T \quad (\text{II. 36})$$

Le bilan massique dans le côté de perméation concerne seulement l'eau. Donc, l'eau éliminée par la membrane ZSM-5 est donnée par l'équation [24, 34]:

$$\frac{dF_{H_2O}^p}{dz} = A_m J_{H_2O} \quad (\text{II. 37})$$

$F_{H_2O}^p$ est le flux molaire de l'eau dans le côté perméation.

Avec J_{H_2O} est le flux de perméation de l'eau, donnée par l'expression suivante:

$$J_{H_2O} = \beta (P_{H_2O}^r - P_{H_2O}^p) \quad (\text{II. 38})$$

β est la perméabilité de la membrane.

Le taux d'élimination de l'eau à travers la membrane hydrophile est défini par l'équation suivante:

$$Y_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^p}{F_{CO}^0} \quad (\text{II. 39})$$

Ainsi,

$$dF_{H_2O}^p = F_{CO}^0 dY_{H_2O} \quad (\text{II. 40})$$

En substituant l'équation (II. 38) et l'équation (II. 40) dans l'équation (II. 37), on obtient:

$$\frac{dY_{H_2O}}{dz} = \frac{A_m}{F_{CO}^0} \beta (P_{H_2O}^r - P_{H_2O}^p) \quad (\text{II. 41})$$

Par l'introduction de la longueur adimensionnelle (l), l'équation (II. 41) peut être exprimée comme suit:

$$\frac{dY_{H_2O}}{dl} = \frac{A_m L}{F_{CO}^0} \beta (P_{H_2O}^r - P_{H_2O}^p) \quad (\text{II. 42})$$

$$P_{H_2O}^p = \frac{Y_{H_2O} P_p}{Y_{H_2O} + I} \quad (\text{II. 43})$$

Ici, I donnée par l'équation (II. 44) représente le rapport de fluide de balayage (sweep-gaz) définie comme étant le rapport entre le fluide de balayage et le débit de monoxyde de carbone à l'entrée du réacteur.

$$I = \frac{F_I^0}{F_{CO}^0} \quad (\text{II. 44})$$

La chute de pression dans le réacteur est prise en compte et est évaluée par l'équation de Ergun [35, 36]:

$$\frac{dP_T}{dl} = - \frac{v}{d_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left(\frac{150 (1-\varepsilon) \mu}{d_p} + 1.75 \rho_g v \right) \quad (\text{II. 45})$$

La chaleur formée pendant la réaction est un paramètre important à contrôler, afin d'éviter la formation de points chauds sur la surface du catalyseur, parce qu'ils sont nuisibles pour la sélectivité des produits de réaction. En effet, les réactions produisant des hydrocarbures à partir d'un mélange H_2/CO sont extrêmement exothermiques et peut générer une chaleur intense dans le lit catalytique qui doit être éliminé rapidement pour éviter un changement significatif des produits de réaction à des composés indésirables (CO_2 , CH_4 , etc ...). Cela libère la chaleur extrêmement important qui rend les réacteurs industriels complexe en mode

à lit fixe ou dans des réacteurs multitubulaires. Le refroidissement externe est nécessaire pour permettre une élimination plus efficace de la chaleur produite. Le bilan thermique dans la zone de réaction est donné par l'expression suivante [26]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{L}{F_T^0 C_{pg}} (\pi D U_{sh} (T_{sh} - T)) + \frac{\rho A L}{F_T^0 C_{pg}} \sum R_i \Delta H_j \quad (\text{II. 46})$$

Les paramètres spécifiques de l'équation (II. 46) qui sont utilisés dans la simulation sont présentés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Paramètres thermodynamiques

$T_{sh} (K)$ [26]	569
$U_{sh} (W m^{-2} K^{-1})$ [37]	400-900
$C_{pg} (J mol^{-1} K^{-1})$	35.28
$\Delta H_{reaction 1} (J mol^{-1})$	-199517.3
$\Delta H_{reaction 2} (J mol^{-1})$	-38870.35

II. 3. Procédures de simulation

Notre contribution vise à améliorer les performances du processus FT en termes de réactivité par l'intégration au processus classique une membrane permselective à l'eau. À cet effet, un modèle mathématique est développé pour simuler l'effet de certains paramètres de fonctionnement sur les performances du processus en utilisant le fer et le cobalt comme des catalyseurs. Les cinq équations différentielles ordinaires (ODE) qui constituent le modèle obtenu sont résolues numériquement par la méthode de Runge-Kutta implanté sur Matlab avec les conditions suivantes: $X_{FTS} = 0, X_{WGS} = 0, X_G = 0$ et $Y_{H_2O} = 0$. Le détail de l'algorithme de résolution est le suivant :

Algorithme de résolution

Cas d'un système de cinq équations différentielles:

$$\frac{dy_1}{dx} = f(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, x) \quad (\text{II. 47})$$

$$\frac{dy_2}{dx} = g(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, x) \quad (\text{II. 48})$$

$$\frac{dy_3}{dx} = h(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, x) \quad (\text{II. 49})$$

$$\frac{dy_4}{dx} = i(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, x) \quad (\text{II. 50})$$

$$\frac{dy_5}{dx} = j(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, x) \quad (\text{II. 51})$$

L'algorithme s'écrit comme suit :

$$K_1 = \Delta x \cdot f(y_{n1}, y_{n2}, y_{n3}, y_{n4}, y_{n5}, x_n) \quad (\text{II. 52})$$

$$L_1 = \Delta x \cdot g(y_{n1}, y_{n2}, y_{n3}, y_{n4}, y_{n5}, x_n) \quad (\text{II. 53})$$

$$N_1 = \Delta x \cdot h(y_{n1}, y_{n2}, y_{n3}, y_{n4}, y_{n5}, x_n) \quad (\text{II. 54})$$

$$M_1 = \Delta x \cdot i(y_{n1}, y_{n2}, y_{n3}, y_{n4}, y_{n5}, x_n) \quad (\text{II. 55})$$

$$O_1 = \Delta x \cdot j(y_{n1}, y_{n2}, y_{n3}, y_{n4}, y_{n5}, x_n) \quad (\text{II. 56})$$

$$K_2 = \Delta x \cdot f\left(y_{n1} + \frac{K_1}{2}, y_{n2} + \frac{L_1}{2}, y_{n3} + \frac{N_1}{2}, y_{n4} + \frac{M_1}{2}, y_{n5} + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 57})$$

$$L_2 = \Delta x \cdot g\left(y_{n1} + \frac{K_1}{2}, y_{n2} + \frac{L_1}{2}, y_{n3} + \frac{N_1}{2}, y_{n4} + \frac{M_1}{2}, y_{n5} + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 58})$$

$$N_2 = \Delta x \cdot h\left(y_{n1} + \frac{K_1}{2}, y_{n2} + \frac{L_1}{2}, y_{n3} + \frac{N_1}{2}, y_{n4} + \frac{M_1}{2}, y_{n5} + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 59})$$

$$M_2 = \Delta x \cdot i\left(y_{n1} + \frac{K_1}{2}, y_{n2} + \frac{L_1}{2}, y_{n3} + \frac{N_1}{2}, y_{n4} + \frac{M_1}{2}, y_{n5} + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 60})$$

$$O_2 = \Delta x \cdot j\left(y_{n1} + \frac{K_1}{2}, y_{n2} + \frac{L_1}{2}, y_{n3} + \frac{N_1}{2}, y_{n4} + \frac{M_1}{2}, y_{n5} + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 61})$$

$$K_3 = \Delta x \cdot f\left(y_{n1} + \frac{K_2}{2}, y_{n2} + \frac{L_2}{2}, y_{n3} + \frac{N_2}{2}, y_{n4} + \frac{M_2}{2}, y_{n5} + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 62})$$

$$L_3 = \Delta x \cdot g\left(y_{n1} + \frac{K_2}{2}, y_{n2} + \frac{L_2}{2}, y_{n3} + \frac{N_2}{2}, y_{n4} + \frac{M_2}{2}, y_{n5} + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 63})$$

$$N_3 = \Delta x \cdot h\left(y_{n1} + \frac{K_2}{2}, y_{n2} + \frac{L_2}{2}, y_{n3} + \frac{N_2}{2}, y_{n4} + \frac{M_2}{2}, y_{n5} + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 64})$$

$$M_3 = \Delta x \cdot i\left(y_{n1} + \frac{K_2}{2}, y_{n2} + \frac{L_2}{2}, y_{n3} + \frac{N_2}{2}, y_{n4} + \frac{M_2}{2}, y_{n5} + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 65})$$

$$O_3 = \Delta x \cdot j\left(y_{n1} + \frac{K_2}{2}, y_{n2} + \frac{L_2}{2}, y_{n3} + \frac{N_2}{2}, y_{n4} + \frac{M_2}{2}, y_{n5} + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 66})$$

$$K_4 = \Delta x \cdot f\left(y_{n1} + \frac{K_3}{2}, y_{n2} + \frac{L_3}{2}, y_{n3} + \frac{N_3}{2}, y_{n4} + \frac{M_3}{2}, y_{n5} + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 67})$$

$$L_4 = \Delta x \cdot g\left(y_{n1} + \frac{K_3}{2}, y_{n2} + \frac{L_3}{2}, y_{n3} + \frac{N_3}{2}, y_{n4} + \frac{M_3}{2}, y_{n5} + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 68})$$

$$N_4 = \Delta x \cdot h\left(y_{n1} + \frac{K_3}{2}, y_{n2} + \frac{L_3}{2}, y_{n3} + \frac{N_3}{2}, y_{n4} + \frac{M_3}{2}, y_{n5} + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 69})$$

$$M_4 = \Delta x \cdot i\left(y_{n1} + \frac{K_3}{2}, y_{n2} + \frac{L_3}{2}, y_{n3} + \frac{N_3}{2}, y_{n4} + \frac{M_3}{2}, y_{n5} + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 70})$$

$$O_4 = \Delta x \cdot j\left(y_{n1} + \frac{K_3}{2}, y_{n2} + \frac{L_3}{2}, y_{n3} + \frac{N_3}{2}, y_{n4} + \frac{M_3}{2}, y_{n5} + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 71})$$

$$K_5 = \Delta x \cdot f(y_{n1} + K_4, y_{n2} + L_4, y_{n3} + N_4, y_{n4} + M_4, y_{n5} + O_5, \Delta x) \quad (\text{II. 72})$$

$$L_5 = \Delta x \cdot g(y_{n1} + K_4, y_{n2} + L_4, y_{n3} + N_4, y_{n4} + M_4, y_{n5} + O_5, \Delta x) \quad (\text{II. 73})$$

$$N_5 = \Delta x. h(y_{n1} + K_4, y_{n2} + L_4, y_{n3} + N_4, y_{n4} + M_4, y_{n5} + O_5, \Delta x) \quad (\text{II. 74})$$

$$M_5 = \Delta x. i(y_{n1} + K_4, y_{n2} + L_4, y_{n3} + N_4, y_{n4} + M_4, y_{n5} + O_5, \Delta x) \quad (\text{II. 75})$$

$$O_5 = \Delta x. j(y_{n1} + K_4, y_{n2} + L_4, y_{n3} + N_4, y_{n4} + M_4, y_{n5} + O_5, \Delta x) \quad (\text{II. 76})$$

$$y_{n+1,1} = y_{n,1} + \left(\frac{1}{6}\right) (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + 2K_4 + K_5) \quad (\text{II. 77})$$

$$y_{n+1,2} = y_{n,2} + \left(\frac{1}{6}\right) (L_1 + 2L_2 + 2L_3 + 2L_4 + L_5) \quad (\text{II. 78})$$

$$y_{n+1,3} = y_{n,3} + \left(\frac{1}{6}\right) (N_1 + 2N_2 + 2N_3 + 2N_4 + N_5) \quad (\text{II. 79})$$

$$y_{n+1,4} = y_{n,4} + \left(\frac{1}{6}\right) (M_1 + 2M_2 + 2M_3 + 2M_4 + M_5) \quad (\text{II. 80})$$

$$y_{n+1,5} = y_{n,5} + \left(\frac{1}{6}\right) (O_1 + 2O_2 + 2O_3 + 2O_4 + O_5) \quad (\text{II. 81})$$

On peut remarquer clairement que les cinq équations du problème sont jointes l'une à l'autre et sont estimées par les approximations suivantes :

$$X_{1,n+1} = x_{1,n} + \left(\frac{1}{6}\right) (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (\text{II. 82})$$

$$X_{2,n+1} = x_{2,n} + \left(\frac{1}{6}\right) (L_1 + 2L_2 + 2L_3 + L_4) \quad (\text{II. 83})$$

$$P_{T,n+1} = P_{T,n} + \left(\frac{1}{6}\right) (N_1 + 2N_2 + 2N_3 + N_4) \quad (\text{II. 84})$$

$$y_{H_2O,n+1} = y_{H_2O,n} + \left(\frac{1}{6}\right) (M_1 + 2M_2 + 2M_3 + M_4) \quad (\text{II. 85})$$

$$T_{n+1} = T_n + \left(\frac{1}{6}\right) (O_1 + 2O_2 + 2O_3 + 2O_4 + O_5) \quad (\text{II. 86})$$

Avec :

$$K_1 = \Delta x. f(X_1, X_2, P_T, y, T, x_n) \quad (\text{II. 87})$$

$$L_1 = \Delta x. g(X_1, X_2, P_T, y, T, x_n) \quad (\text{II. 88})$$

$$N_1 = \Delta x. h(X_1, X_2, P_T, y, T, x_n) \quad (\text{II. 89})$$

$$M_1 = \Delta x. i(X_1, X_2, P_T, y, T, x_n) \quad (\text{II. 90})$$

$$O_1 = \Delta x. j(X_1, X_2, P_T, y, T, x_n) \quad (\text{II. 91})$$

$$K_2 = \Delta x. f\left(X_1 + \frac{K_1}{2}, X_2 + \frac{L_1}{2}, P_T + \frac{N_1}{2}, y + \frac{M_1}{2}, T + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 92})$$

$$L_2 = \Delta x. g\left(X_1 + \frac{K_1}{2}, X_2 + \frac{L_1}{2}, P_T + \frac{N_1}{2}, y + \frac{M_1}{2}, T + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 93})$$

$$N_2 = \Delta x. h\left(X_1 + \frac{K_1}{2}, X_2 + \frac{L_1}{2}, P_T + \frac{N_1}{2}, y + \frac{M_1}{2}, T + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 94})$$

$$M_2 = \Delta x. i\left(X_1 + \frac{K_1}{2}, X_2 + \frac{L_1}{2}, P_T + \frac{N_1}{2}, y + \frac{M_1}{2}, T + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 95})$$

$$O_2 = \Delta x. j\left(X_1 + \frac{K_1}{2}, X_2 + \frac{L_1}{2}, P_T + \frac{N_1}{2}, y + \frac{M_1}{2}, T + \frac{O_1}{2}, \frac{\Delta x}{2}\right) \quad (\text{II. 96})$$

$$K_3 = \Delta x \cdot f \left(X_1 + \frac{K_2}{2}, X_2 + \frac{L_2}{2}, P_T + \frac{N_2}{2}, y + \frac{M_2}{2}, T + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 97})$$

$$L_3 = \Delta x \cdot g \left(X_1 + \frac{K_2}{2}, X_2 + \frac{L_2}{2}, P_T + \frac{N_2}{2}, y + \frac{M_2}{2}, T + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 98})$$

$$N_3 = \Delta x \cdot h \left(X_1 + \frac{K_2}{2}, X_2 + \frac{L_2}{2}, P_T + \frac{N_2}{2}, y + \frac{M_2}{2}, T + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 99})$$

$$M_3 = \Delta x \cdot i \left(X_1 + \frac{K_2}{2}, X_2 + \frac{L_2}{2}, P_T + \frac{N_2}{2}, y + \frac{M_2}{2}, T + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 100})$$

$$O_3 = \Delta x \cdot j \left(X_1 + \frac{K_2}{2}, X_2 + \frac{L_2}{2}, P_T + \frac{N_2}{2}, y + \frac{M_2}{2}, T + \frac{O_2}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 101})$$

$$K_4 = \Delta x \cdot f \left(X_1 + \frac{K_3}{2}, X_2 + \frac{L_3}{2}, P_T + \frac{N_3}{2}, y + \frac{M_3}{2}, T + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 102})$$

$$L_4 = \Delta x \cdot g \left(X_1 + \frac{K_3}{2}, X_2 + \frac{L_3}{2}, P_T + \frac{N_3}{2}, y + \frac{M_3}{2}, T + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 103})$$

$$N_4 = \Delta x \cdot h \left(X_1 + \frac{K_3}{2}, X_2 + \frac{L_3}{2}, P_T + \frac{N_3}{2}, y + \frac{M_3}{2}, T + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 104})$$

$$M_4 = \Delta x \cdot i \left(X_1 + \frac{K_3}{2}, X_2 + \frac{L_3}{2}, P_T + \frac{N_3}{2}, y + \frac{M_3}{2}, T + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 105})$$

$$O_4 = \Delta x \cdot j \left(X_1 + \frac{K_3}{2}, X_2 + \frac{L_3}{2}, P_T + \frac{N_3}{2}, y + \frac{M_3}{2}, T + \frac{O_3}{2}, \frac{\Delta x}{2} \right) \quad (\text{II. 106})$$

$$K_5 = \Delta x \cdot f(X_1 + K_4, X_2 + L_4, P_T + N_4, y + M_4, T + O_4, \Delta x) \quad (\text{II. 107})$$

$$L_5 = \Delta x \cdot g(X_1 + K_4, X_2 + L_4, P_T + N_4, y + M_4, T + O_4, \Delta x) \quad (\text{II. 108})$$

$$N_5 = \Delta x \cdot h(X_1 + K_4, X_2 + L_4, P_T + N_4, y + M_4, T + O_4, \Delta x) \quad (\text{II. 109})$$

$$M_5 = \Delta x \cdot i(X_1 + K_4, X_2 + L_4, P_T + N_4, y + M_4, T + O_4, \Delta x) \quad (\text{II. 110})$$

$$O_5 = \Delta x \cdot j(X_1 + K_4, X_2 + L_4, P_T + N_4, y + M_4, T + O_4, \Delta x) \quad (\text{II. 111})$$

Où $K_{i=(1,5)}$, $L_{i=(1,5)}$, $N_{i=(1,5)}$, $M_{i=(1,5)}$, $O_{i=(1,5)}$ sont les valeurs approximatives de la conversion des deux réactions (Fischer-Tropsch et Water-Gas-Shift), les pertes de charge, la quantité d'eau traversée la membrane et la variation de la température. Et qui permettent de calculer les nouvelles valeurs.

Où f , g , h , i et j sont respectivement les fonctions qui permettent de calculer les conversions de monoxyde carbone, les pertes de charge, la quantité d'eau et la variation de la température selon les équations de bilan mentionnées précédemment.

Les performances du processus sont essentiellement quantifiées par les mesures suivantes: la conversion de monoxyde de carbone calculé dans la première réaction (X_{FTS}), dans la deuxième réaction (X_{WGS}), la conversion globale ($X_G = X_{FTS} + X_{WGS}$) et la quantité de l'eau éliminée de la zone de réaction (Y_{H_2O}). Une étude comparative entre le réacteur conventionnel et le réacteur membranaire est également effectué.

II. 4. RESULTATS ET DISCUSSION

II. 4. 1. Effet du rapport molaire d'entrée H_2/CO

Le rapport molaire d'entrée (H_2/CO) est un paramètre clé dans le processus FT, parce qu'il oriente la conversion de gaz de synthèse pour obtenir la distribution du produit désirée. Par conséquent, l'effet de ce paramètre sur les performances du processus est examiné sur une gamme de 0.5 à 2 [28]. Il est à noter que cette gamme peut être utilisé dans le cas de la technologie (GTL) pour les deux types de catalyseurs utilisés (fer et cobalt) [38, 39]. Sous cette condition et pour les catalyseurs de fer et de cobalt, les principaux résultats montrant les performances obtenues en termes de conversion de la réaction de Fischer-Tropsch FT, la conversion de la réaction de water-gas-shift WGS, la conversion globale et la quantité de l'eau enlevée sont présentés dans les Figures II-2 et II-3. Généralement, on constate que la conversion de la réaction de FT augmente significativement avec l'augmentation du rapport molaire H_2/CO . Les conversions obtenues à la sortie du réacteur conventionnel sont respectivement 74% et 94% pour le catalyseur de fer et de cobalt. Dans le cas du réacteur membranaire, les conversions obtenues sont respectivement 96% et 94% pour le fer et pour le cobalt.

On constate que dans le cas du catalyseur à base de fer, le niveau de conversion du monoxyde de carbone obtenu dans la première réaction (FT) à la sortie du réacteur membranaire est plus supérieur à celle trouvée dans le cas du réacteur conventionnel. D'autre part, il n'y a aucune amélioration avec le catalyseur à base de cobalt. Donc, généralement, on constate une amélioration dans les performances en termes de la conversion du gaz de synthèse. En présence de la membrane, une meilleure performance peut être obtenue. Ceci est le résultat de l'intégration d'une membrane permselective à l'eau. L'élimination de l'eau produite par la première réaction peut limiter ou bloquer la réaction de WGS. Donc, ces résultats peuvent être expliqués par le fait que la conversion obtenue dans la réaction de WGS diminue fortement et par conséquent, la majorité du gaz de synthèse est convertie en hydrocarbures par l'intermédiaire de la première réaction, et par conséquent la conversion globale est améliorée. En outre, nous avons observé que, pour une valeur de rapport molaire de deux, la conversion de WGS diminue de 9% à 3% pour le catalyseur de fer. Pour le catalyseur de cobalt, la conversion de la réaction de WGS n'est pas affectée. Ceci peut être expliqué par la présence d'un excès d'hydrogène à l'entrée du réacteur. Ce qui favorise la réaction de FT ($H_2/CO > 1$). A des faibles rapports ($H_2/CO < 1$), la conversion de

monoxyde de carbone est importante en raison de la vitesse élevée de la réaction de WGS [31]. Cependant, l'équilibre de la réaction de WGS peut être déplacé par l'élimination sélective de l'eau à partir de la zone de réaction. Cela signifie que la conversion indésirable du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone peut être supprimée, et la réaction inverse de WGS est accélérée. Nous avons trouvé qu'une conversion presque complète du monoxyde de carbone peut être obtenue avec l'emploi des deux catalyseurs lorsque le procédé est effectué dans un réacteur à membrane, mais cette conversion est très faible dans le cas du réacteur conventionnel. Donc, il est évident que l'intégration de la membrane au réacteur fait augmenter la production d'hydrocarbures, ce qui peut-être expliqué par le rôle de la membrane hydrophile utilisée pour l'élimination de l'eau de la zone réactionnelle. La quantité de l'eau évacuée est de 26% pour le catalyseur de fer et de 21% lorsque le procédé est effectué sur le catalyseur de cobalt.

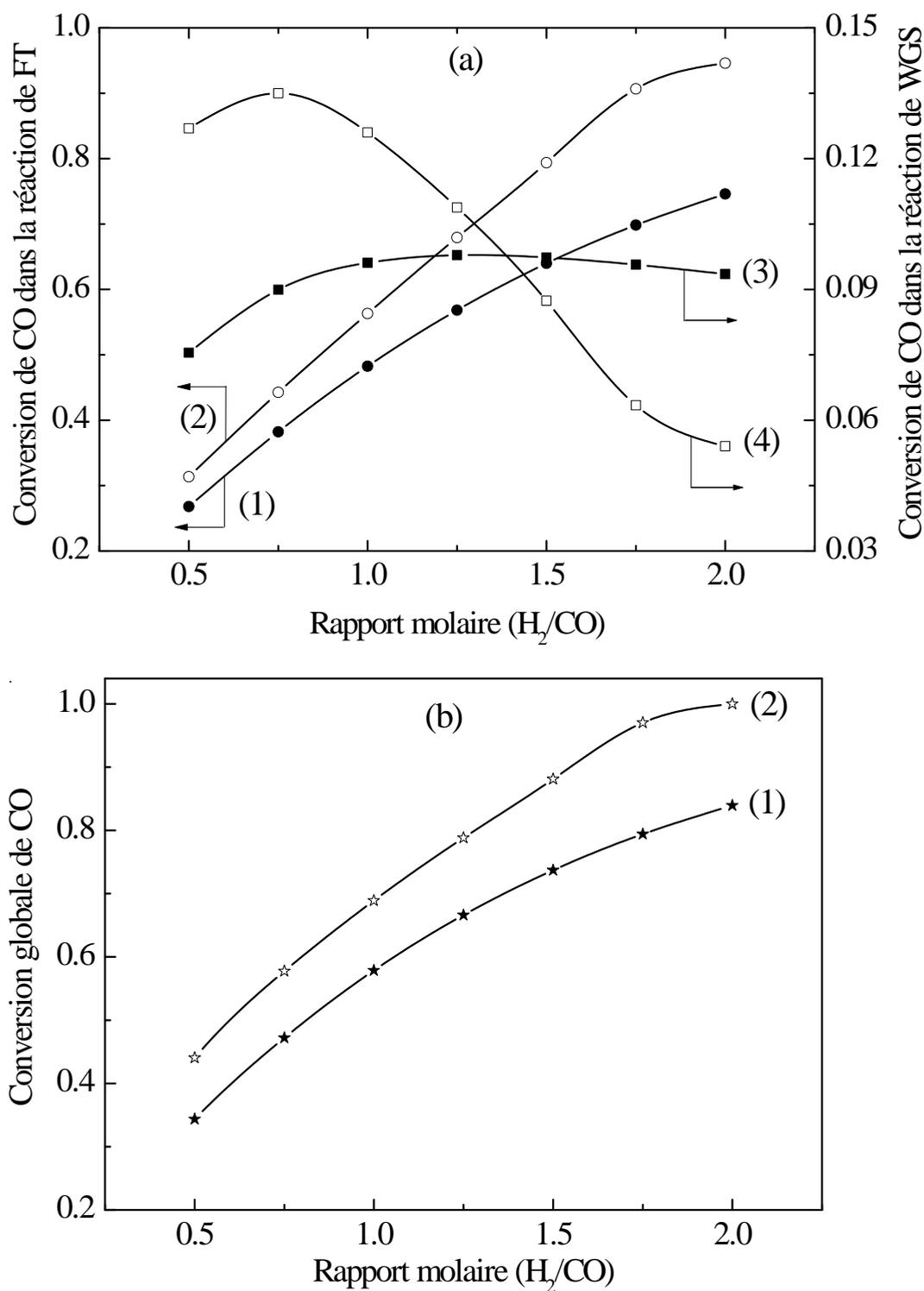


Figure II-2: Effet du rapport (H_2/CO) sur les performances du réacteur conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 2a (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 2b: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $P=1$ MPa, $v=1$ m/s $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1$ MPa)

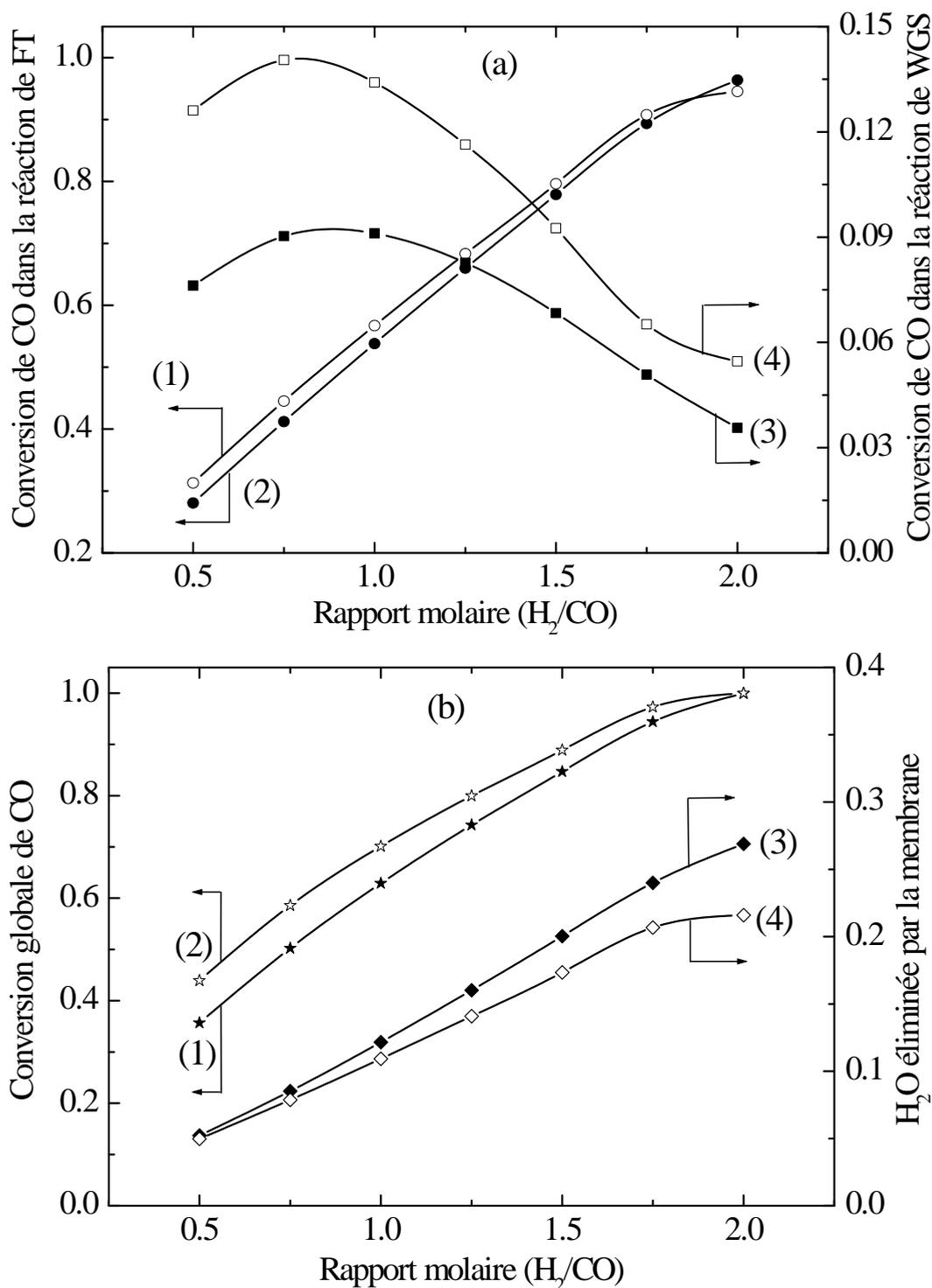


Figure II-3: Effet du rapport (H_2/CO) sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 3a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 3b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $P=1$ MPa, $v=1$ m/s $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p=0.1$ MPa)

II. 4. 2. Effet de la pression initiale totale

La pression a un rôle fondamental sur les performances de processus *via* la cinétique des réactions et leurs thermodynamiques, sur la stabilité du catalyseur ainsi que sur la distribution des produits. Les Figures II-4 et II-5 montrent l'effet de la pression initiale totale sur les performances du procédé pour différentes valeurs comprise entre 1 et 4MPa. Il est évident que la pression totale d'entrée affecte directement la composition du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur, la cinétique et la thermodynamique de réaction. On peut noter que, lorsque le processus est effectué sur un catalyseur à base de fer, et lorsque la pression varie de 1 à 4MPa, la conversion du monoxyde de carbone dans la première réaction est légèrement améliorée à partir de 74% jusqu'à 75% et de 96% jusqu'à 98% dans le réacteur conventionnel et le membranaire, respectivement. Pour le catalyseur à base de cobalt, la conversion du monoxyde de carbone obtenue par la première réaction dans le réacteur conventionnel est diminuée de 94% à 73%. Lorsque le procédé est effectué dans le réacteur membranaire, on constate le même comportement observé dans le réacteur conventionnel. Cependant, la conversion du monoxyde de carbone mesurée dans la réaction de WGS sur un catalyseur de fer présente une diminution à partir de 9% à 2% dans le réacteur conventionnel et de 3% à 1% dans le cas du réacteur à membrane, et par conséquent, la conversion globale également diminue. Ceci est peut être expliqué par le fait que les pressions élevées sont favorables pour la réaction de FT, et défavorables pour la réaction WGS.

La conversion globale n'est pas largement améliorée dans le réacteur membranaire fonctionnant avec un catalyseur de fer; ce résultat pourrait être expliqué par la faible quantité d'eau éliminée à travers la membrane. Lorsque le processus est mis en œuvre avec un catalyseur de cobalt, on constate qu'il n'y a pas d'effet significatif de la pression totale sur les conversions de FT et WGS. Une augmentation des pressions totales réduit la conversion du monoxyde de carbone dans la réaction de FT, et la conversion en WGS reste presque constante. Ceci peut être justifié par le fait que la vitesse de la réaction de FT est directement proportionnelle à la pression totale, tandis que la vitesse de la réaction de WGS n'est pas directement affecté par la pression totale; ici il est simplement lié à la pression partielle de l'eau. Il est connu que la pression partielle de l'eau inhibe la réaction de FT [28] et une augmentation de cette pression provoque une diminution de la conversion. Ceci est le résultat de la diminution de la quantité d'eau éliminée par la membrane. Les meilleures performances sont obtenues avec des faibles pressions totales d'entrée, en particulier lorsque le réacteur fonctionne sous une pression de 1MPa.

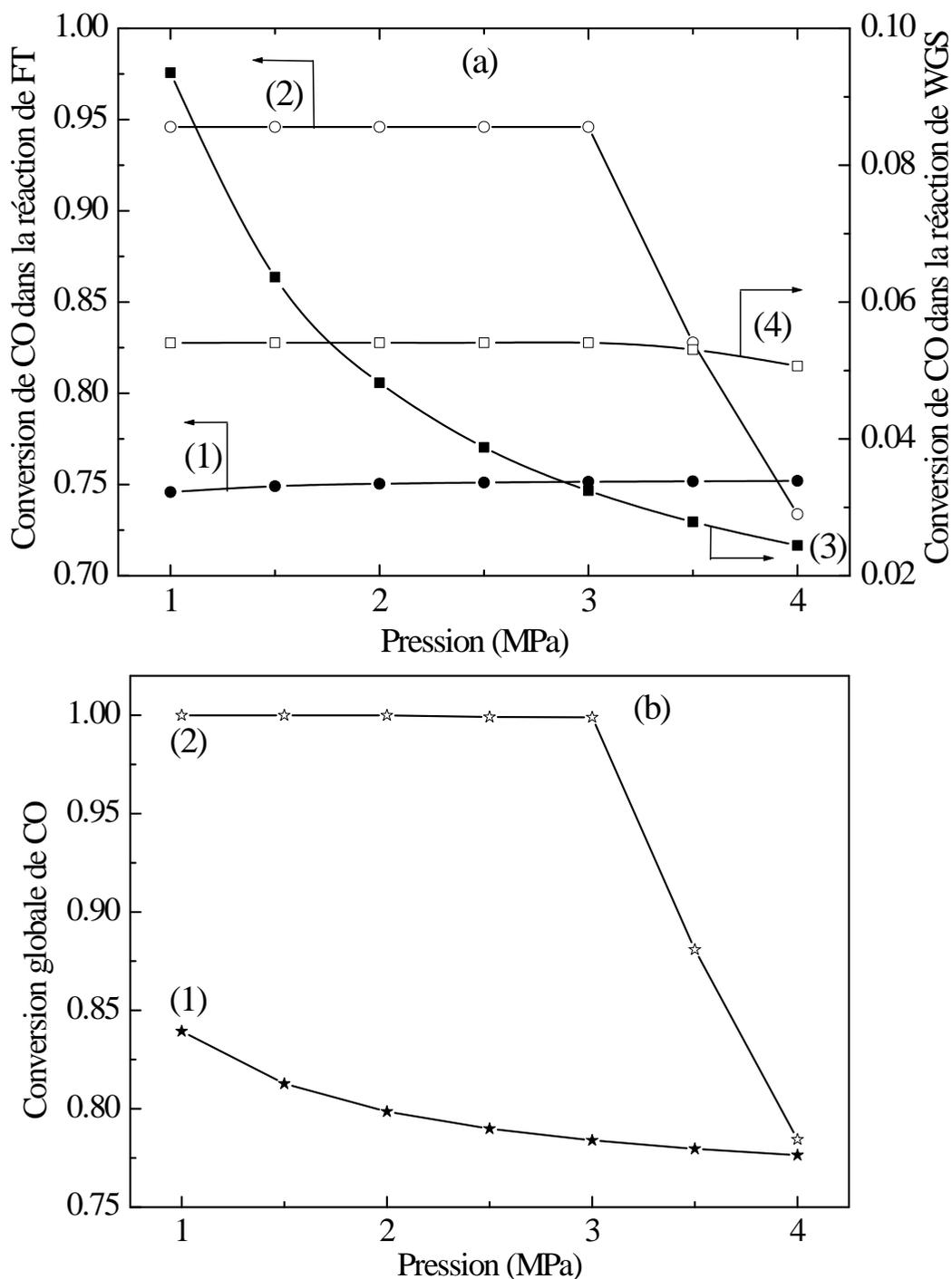


Figure II-4: Effet de la pression initiale totale sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 4a (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 4b: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $v=1m/s$ $T=270^\circ C$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p=0.1MPa$)

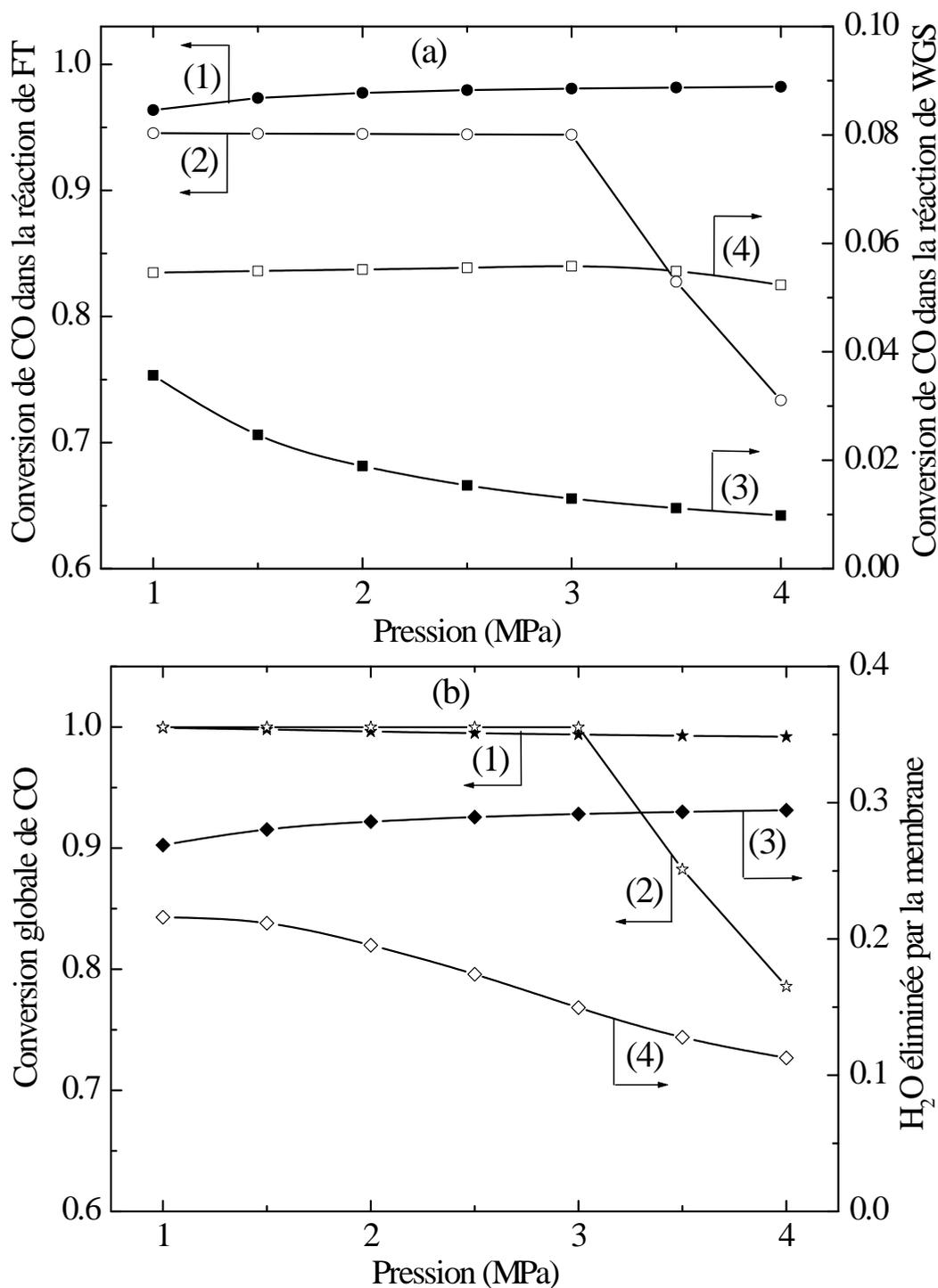


Figure II-5: Effet de la pression initiale totale sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 5a (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 5b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $v=1\text{m/s}$ $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p=0.1\text{MPa}$)

II. 4. 3. Effet de la vitesse du gaz

La vitesse du gaz est un autre paramètre qui nous permet de contrôler les performances du réacteur. Ces performances sont présentées sur les Figures II-6 et II-7 pour les deux catalyseurs et les deux réacteurs classique et membranaire. Les résultats de simulation obtenus montrent que l'augmentation de vitesse de gaz de 1 à 4 m/s provoque une diminution significative de la conversion de la réaction de FT de 74% à 31% et de 94% à 20% dans le réacteur conventionnel pour les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, alors que dans le réacteur membranaire, le taux de conversion passe de 96% à 46% dans le cas du catalyseur à base de fer, et également une diminution de la conversion de 94% à 20% est observée avec le catalyseur de cobalt. Il est à noter que cette diminution est moins importante pour la réaction de WGS dans le cas du réacteur conventionnel, mais dans le cas de réacteur membranaire, une petite augmentation de la conversion est constatée, mais généralement ce comportement n'a pas d'effet positif sur la conversion globale pour tous les cas étudiés.

D'autre part, les résultats obtenus dans le cas du catalyseur de cobalt sont proches de ceux obtenus dans le cas du catalyseur à base de fer. Les résultats montrent que des basses conversions des deux réactions peuvent être achevées. Le réacteur membranaire n'améliore pas les performances du processus dans les conditions étudiées. Ceci est peut être expliqué par le fait que l'eau permée à travers la membrane n'est pas éliminée. En plus, la diminution de la conversion est probablement due à la courte durée de contact, ce qui augmente la chute de pression dans le réacteur. Donc, l'augmentation de la vitesse du gaz est défavorable pour les deux réactions de WGS et de FT. C'est-à-dire, dans le cas du réacteur membranaire, la vitesse de gaz élevée ne fournit pas du temps suffisant pour que l'eau diffuse à travers la membrane dans la zone de perméation, qui est ensuite évacué. Donc, cette eau va réagir selon la réaction de WGS en consommant le monoxyde de carbone, qui est, normalement, transformé selon la réaction de FT. Donc on peut souligner que les meilleures performances sont obtenues avec les petites vitesses de gaz.

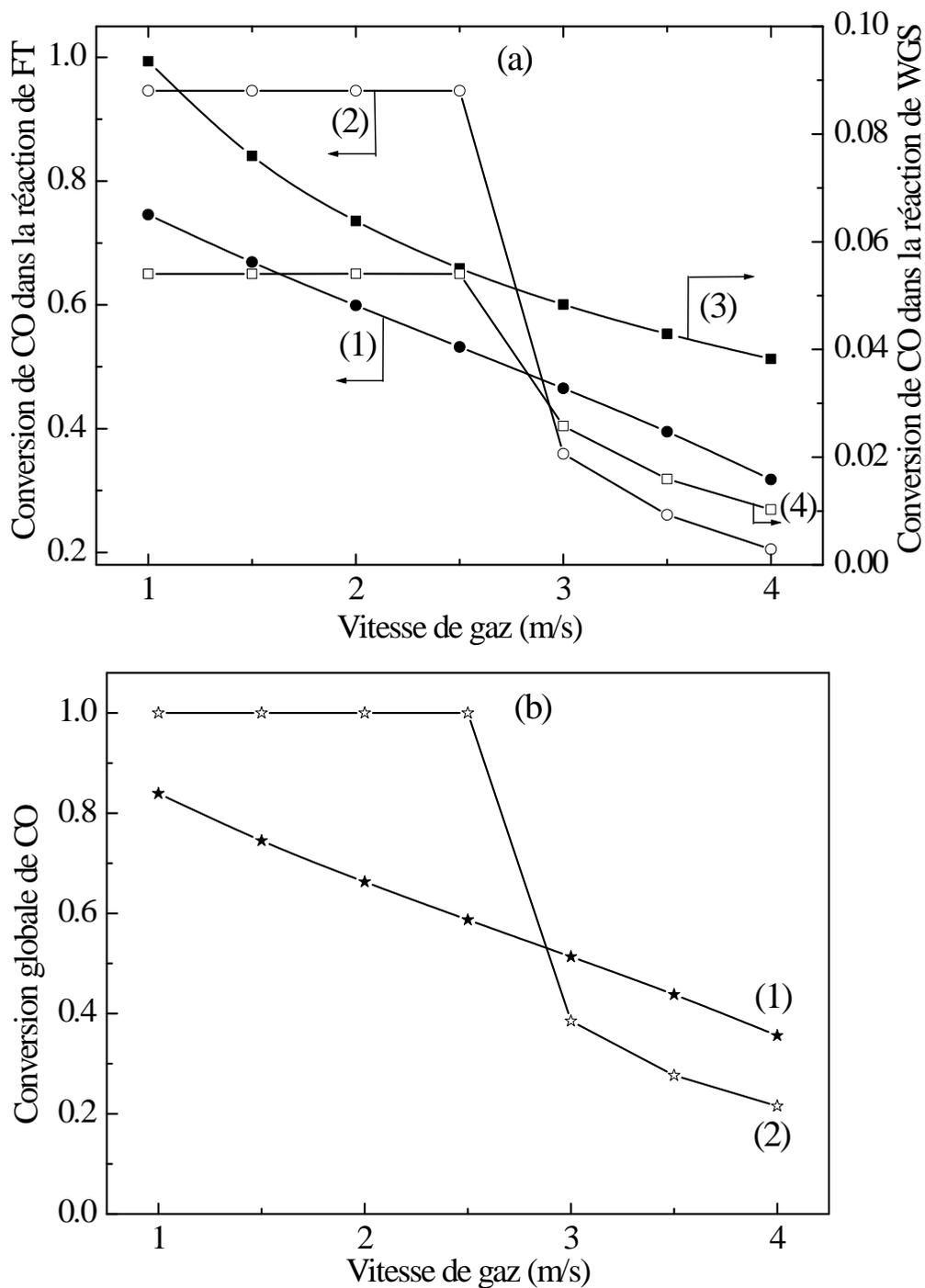


Figure II-6: Effet de la vitesse de gaz sur les performances du réacteur conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 6a (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 6b: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $T=270^\circ C$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)

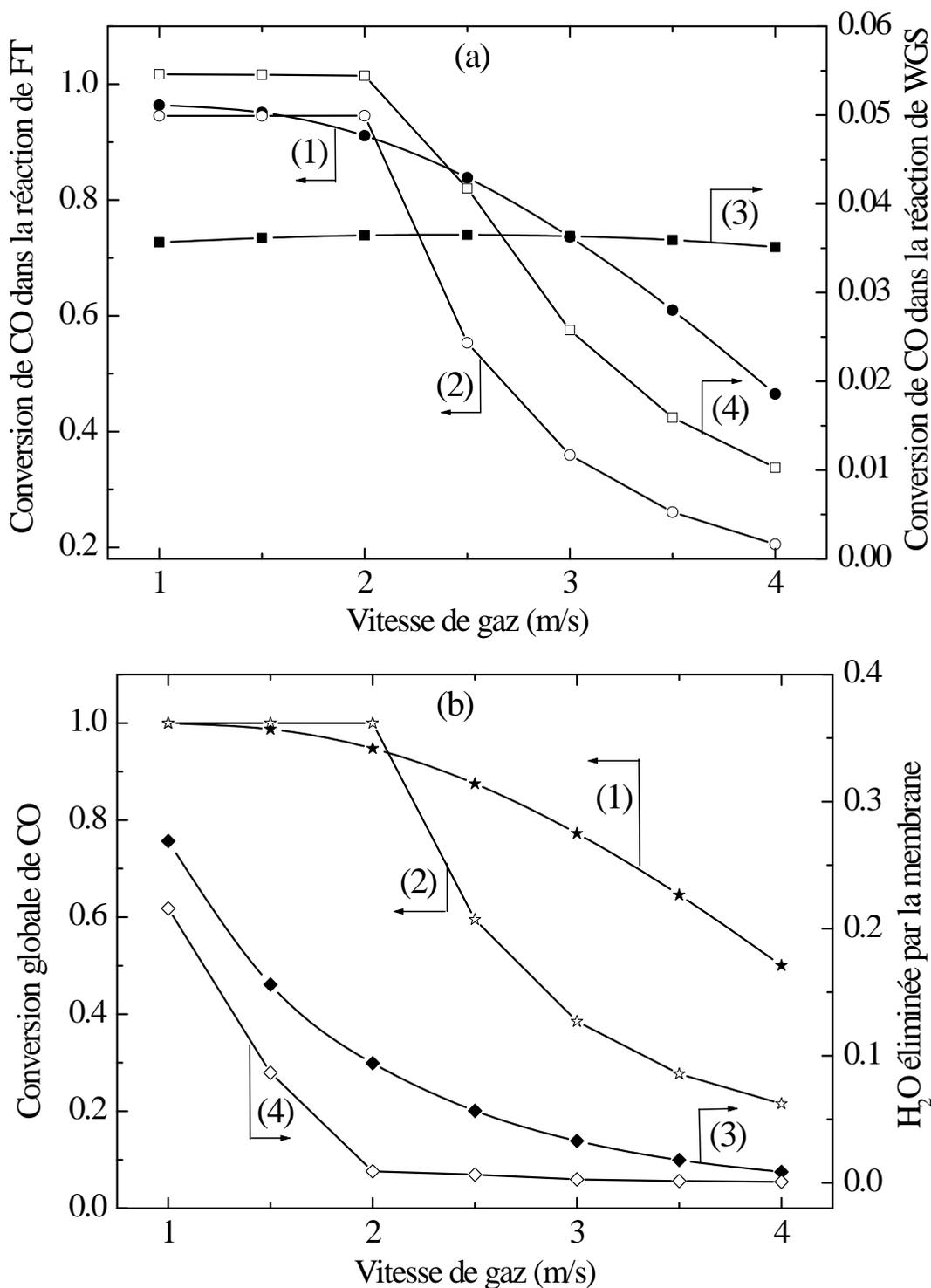


Figure II-7: Effet de la vitesse de gaz sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 7a (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 7b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $T=270^\circ C$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)

II. 4. 4. Effet de la température de réaction

L'effet de la température sur les performances du réacteur est examiné pour des valeurs allant de 270 à 310°C (Figures II-8 et II-9). Cette gamme de température est généralement utilisée pour les deux catalyseurs. Sous ces températures, les produits synthétisés sont plus légers et contiennent en plus un grand nombre de molécules liées par rapport à ceux obtenus à basse température. L'indice de cétane est de 55, et la quantité des produits, en particulier des alcènes en C₃-C₅, est relativement important [40]. Les résultats obtenus dans le réacteur conventionnel avec un catalyseur de fer montrent que les taux de conversion des réactions de FT et WGS augmentent légèrement avec l'accroissement de température. Les quantités obtenues pour la réaction de FT montrent que la conversion est changée légèrement de 74% à 75%, tandis que la conversion de réaction de WGS est d'environ 5% pour les températures impliquées. Dans le cas du catalyseur de cobalt, il semble que la température n'a pas d'effet sur les performances du procédé, et les conversions obtenues pour les réactions de FT et de WGS sont de 94% et 5%, respectivement. Par conséquent, la conversion globale du monoxyde de carbone correspondante également augmente légèrement. On peut noter que pour le catalyseur de fer, la conversion globale passe de 83% jusqu'à 85% et une conversion presque complète est obtenue avec l'emploi d'un catalyseur de cobalt.

Dans le cas du réacteur membranaire garni par le catalyseur de fer, on peut constater qu'il y a un gain important dans la conversion, et atteint d'environ 96%. Il est à noter que les performances du procédé sont stimulées du niveau de rendement obtenu en réacteur conventionnel jusqu'aux performances obtenues dans les réacteurs membranaires. La conversion de la réaction de FT augmente à partir de 75% jusqu'à 96%, et la conversion de WGS est réduit de façon spectaculaire de 9% à 3%; ceci est le résultat de l'élimination de l'eau. En outre, pour l'évacuation de l'eau, nous avons constaté que l'augmentation de la température permet d'améliorer la quantité d'eau éliminée, ce qui bloque la deuxième réaction (WGS) et favorise la première (FT). Ainsi, une conversion presque complète du monoxyde de carbone est obtenue.

Lorsque le procédé est effectué avec un catalyseur de cobalt et dans les conditions étudiées, une conversion presque complète est également obtenue. Malgré la grande quantité de l'eau éliminée, le niveau de conversion n'est pas amélioré. Dans ce cas, le rendement obtenu est peut être dû à l'effet dominant des autres paramètres de fonctionnement.

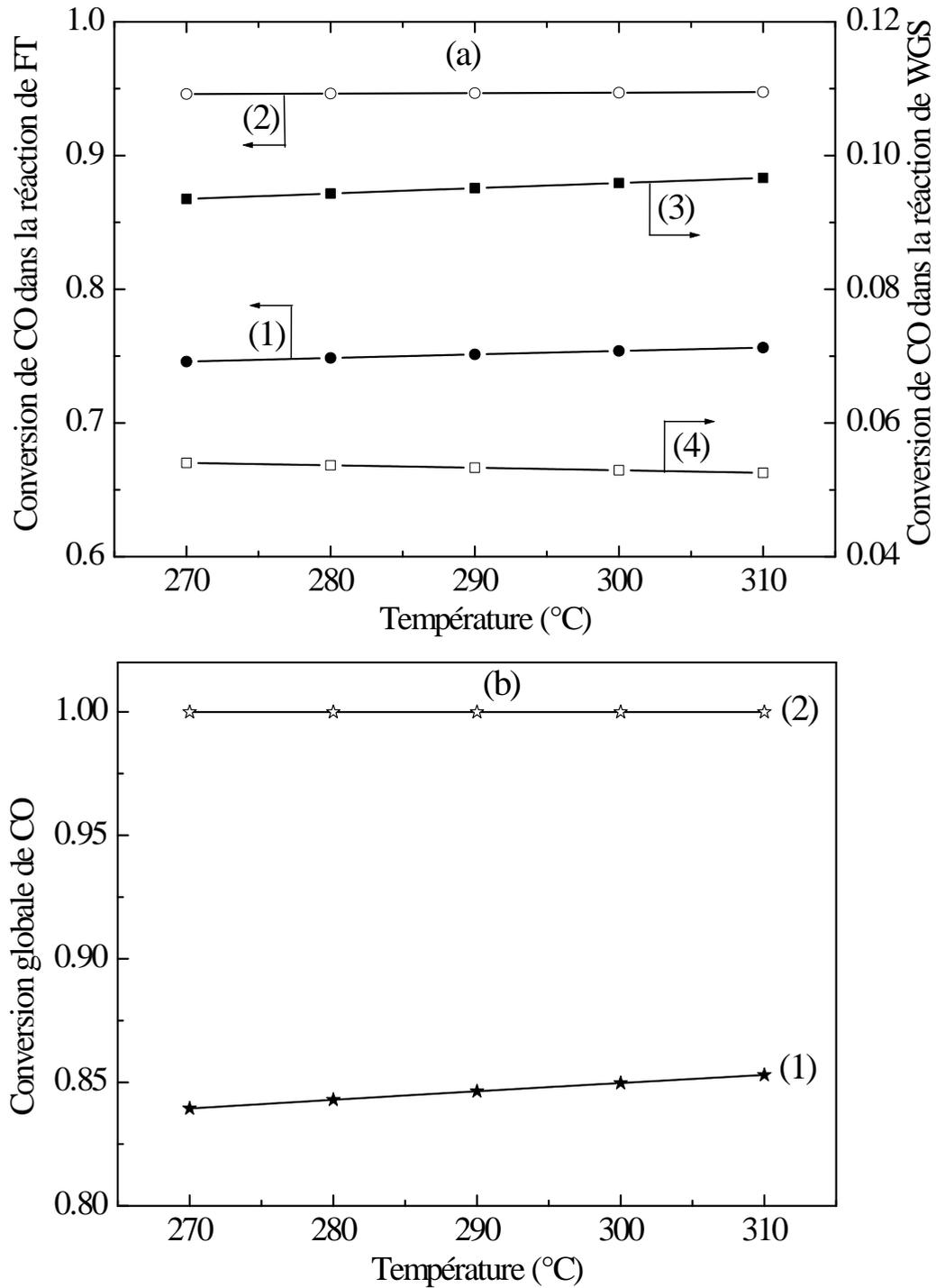


Figure II-8: Effet de la température de réaction sur les performances du réacteur conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 8a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 8b: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v = 1m/s$, $L/D=80$, $I=1$, $Pp= 0.1MPa$)

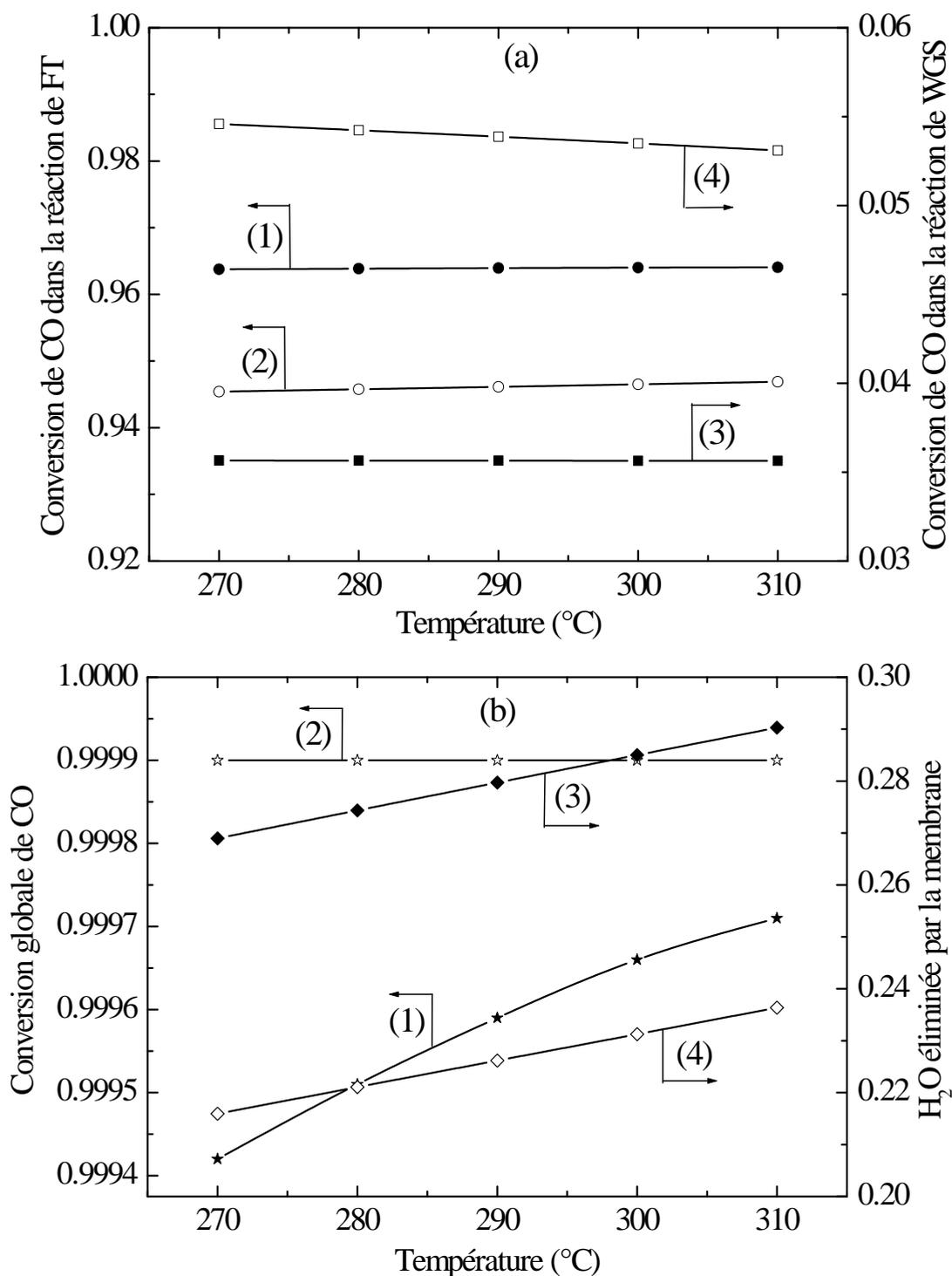


Figure II-9: Effet de la température de réaction sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 9a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 9b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)

II. 4. 5. Effet des dimensions du réacteur

L'effet des dimensions du réacteur est examiné par le rapport adimensionnel (L/D), qui est défini comme étant le rapport entre la longueur du réacteur et son diamètre. L'évolution des conversions des réactions de FT et de WGS sur les catalyseurs utilisés est représentée dans les Figures II-10 et II-11. Les résultats obtenus avec le catalyseur de fer montrent que toute augmentation du rapport (L/D) conduit à une augmentation importante de la conversion.

La conversion de la réaction de FT varie de 75% jusqu'à 84% dans le réacteur conventionnel. Ce comportement est aussi très clair dans le cas du réacteur membranaire, et la conversion de la réaction de FT atteint environ de 96%. Tandis que, le taux de conversion mesuré dans la réaction de WGS dans le réacteur membranaire est constant et environ de 3%. Il y a donc, une réduction de la conversion du monoxyde de carbone prédite dans la réaction de WGS par rapport à la valeur obtenue dans le réacteur conventionnel, qui est de 12%. Ceci est le rôle important de la membrane hydrophile qui enlève l'eau du côté de réaction vers le côté de perméation; la réaction du WGS n'est pas favorable. La quantité de l'eau éliminée augmente de 0.29 jusqu'à 0.60, et par conséquent, la conversion globale est améliorée jusqu'à 99%. En outre, ce comportement peut être expliqué par le fait que, lorsque la longueur du tube est grande, le temps de contact devient important et, par conséquent, une conversion presque complète est possible.

Lorsque le procédé est effectué sur un catalyseur de cobalt, nous avons trouvé que des niveaux plus élevés de conversion du monoxyde de carbone sont obtenues, soit dans le réacteur conventionnel ou dans le réacteur membranaire; la conversion de la réaction de FT est de 94%, pendant que la conversion de la réaction de WGS est de l'ordre de 5%, et la conversion globale est de 99%. Il est à noter que la quantité de l'eau éliminée à travers la membrane augmente avec le rapport (L/D) pour les deux catalyseurs, mais elle est un peu moins importante par rapport à celle obtenue dans le cas du catalyseur à base de fer. Les meilleures performances sont obtenues avec les petites valeurs de rapport (L/D). Donc un réacteur tubulaire possède un petit diamètre, et une grande longueur ($L/D > 25$) donne de meilleures performances en termes de conversion.

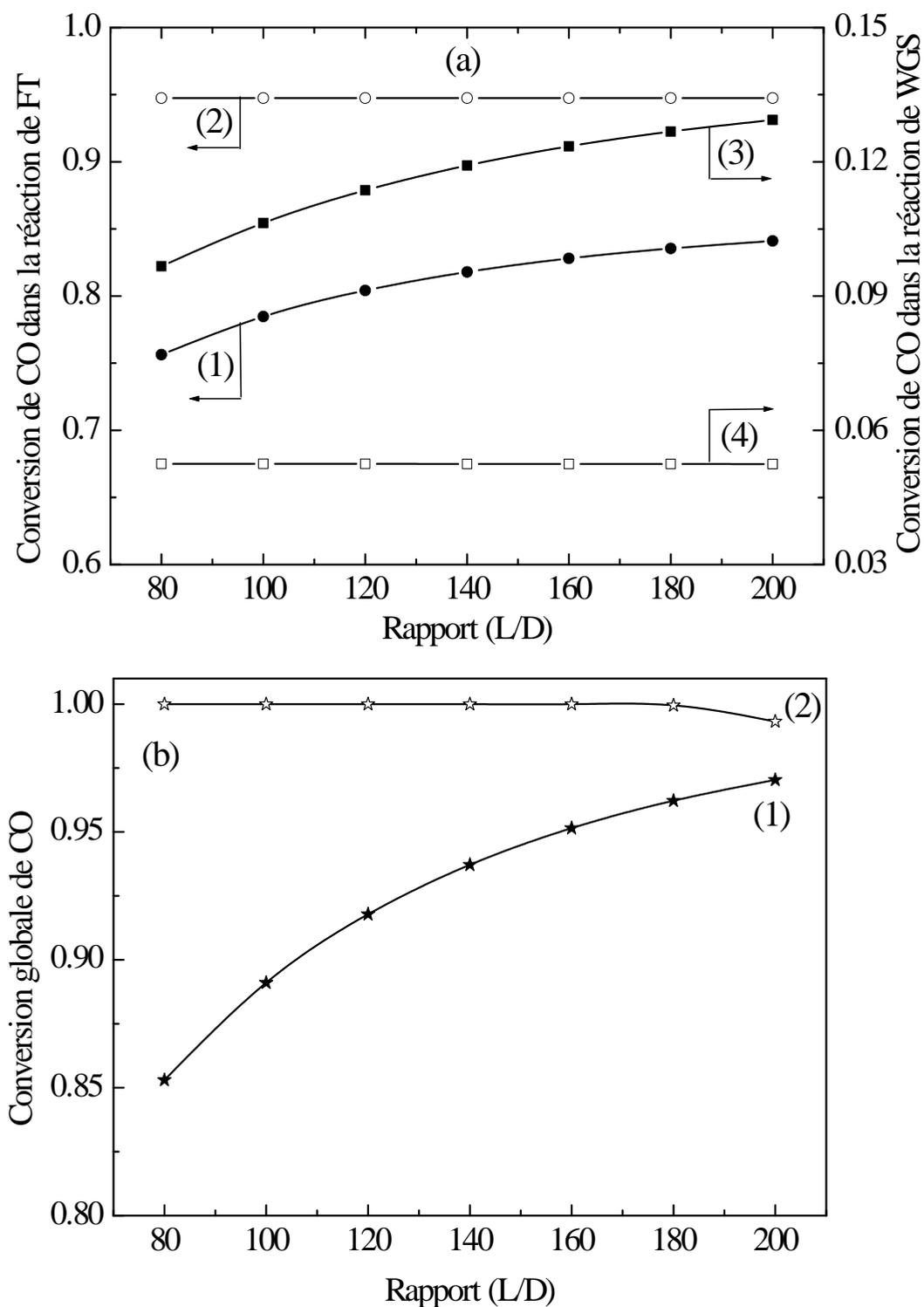


Figure II-10: Effet des dimensions du réacteur sur les performances du réacteur conventionnel avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 10a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 10b: (1) et (2): conversion globale. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $T=310^\circ C$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)

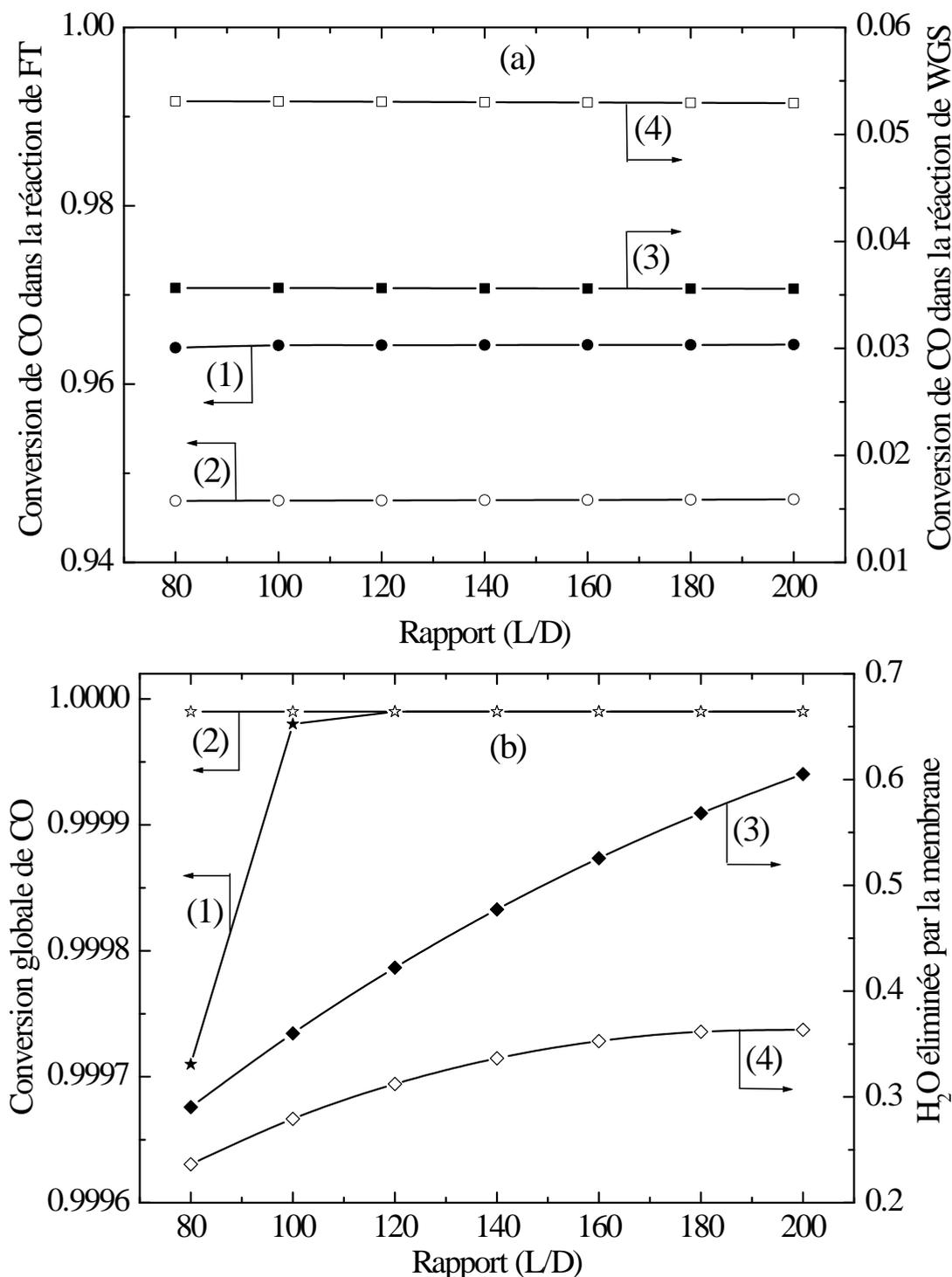


Figure II-11: Effet des dimensions du réacteur sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 11a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 11b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $T=310^\circ C$, $I=1$, $P_p= 0.1MPa$)

II. 4. 6. Effet du rapport de fluide de balayage (sweeping fluid)

Généralement, les perméats doivent être balayés en utilisant un gaz de balayage à basse pression pour assurer une force motrice suffisante transmembranaire. L'effet de ce gaz de balayage est étudié à travers le rapport de fluide de balayage qui est défini comme étant le rapport molaire d'alimentation du fluide de balayage à celle du flux molaire d'entrée de monoxyde de carbone. Dans la présente étude, ce paramètre adimensionnel est varié de 1 à 6. Les principaux résultats obtenus montrent qu'il y a un impact majeur de ce rapport sur les performances du réacteur, y compris la quantité d'eau récupérée dans le côté de perméation. Les résultats obtenus (Figure II-12) montrent que lorsque le processus est réalisé sur les deux catalyseurs, toute augmentation de rapport de fluide de balayage entraîne une augmentation de la conversion de la réaction de FT et une diminution de la conversion de la réaction de WGS. Une conversion globale presque complète peut être obtenue avec les deux catalyseurs.

La quantité d'eau éliminée augmente avec l'augmentation du rapport de fluide de balayage, à partir de 30% jusqu'à 39% pour le catalyseur à base de cobalt, et de 60% jusqu'à 63% avec le catalyseur de fer. Habituellement, l'effet principal de ce rapport se manifeste principalement sur l'évacuation de l'eau de la zone de perméation pour empêcher la progression de la réaction de WGS, qui peut être accélérée par le retour de l'eau. Par conséquent, l'élimination de l'eau du côté de la réaction peut assurer la stabilité et l'activité des catalyseurs.

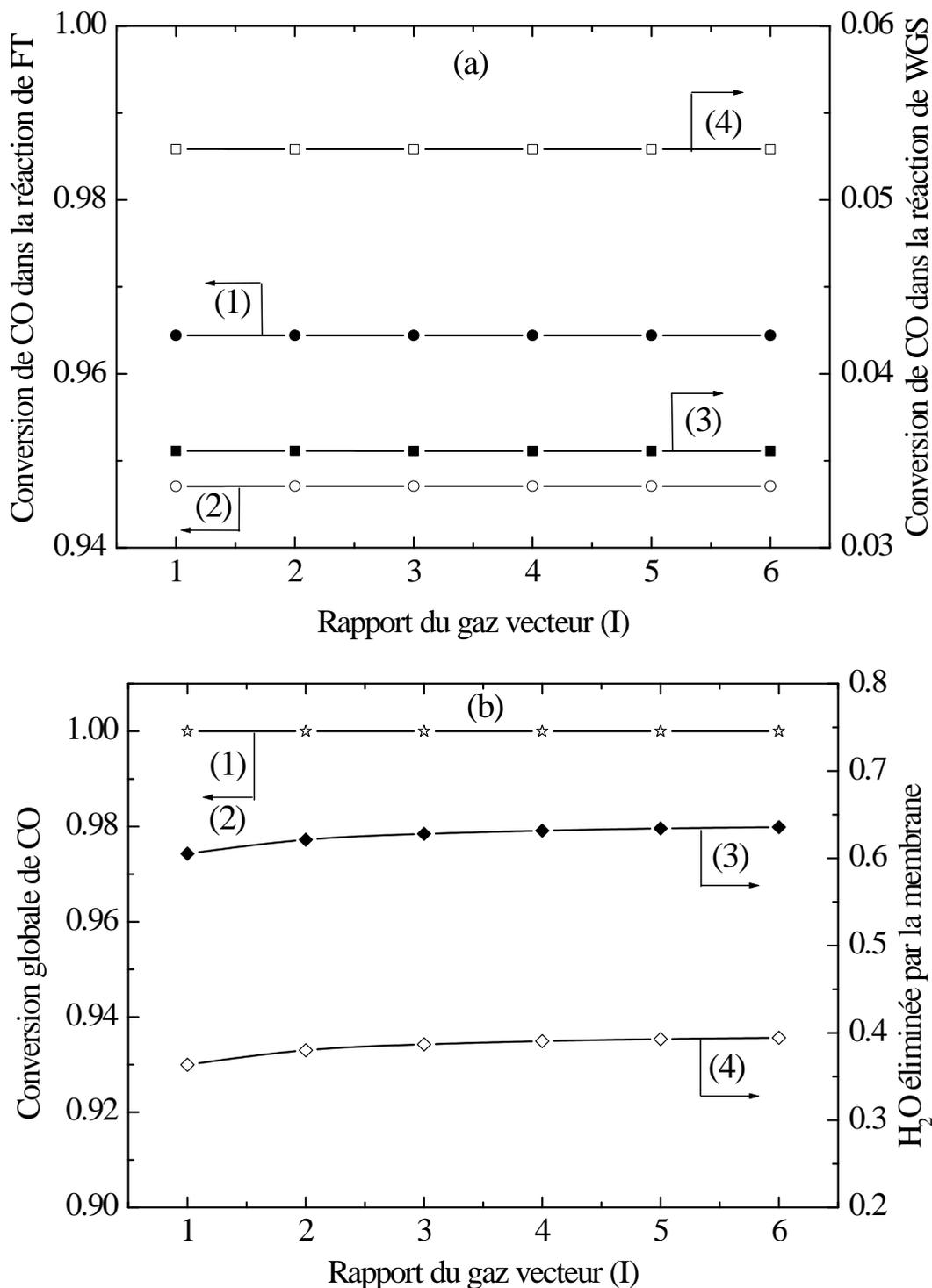


Figure II-12: Effet du rapport de fluide de balayage sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 12a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 12b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v=1m/s$, $T=310^\circ C$, $L/D=200$, $P_p= 0.1MPa$)

II. 4. 7. Effet de la pression partielle de l'eau dans la zone de perméation

Il est à noter que la pression de perméation affecte seulement les performances du réacteur membranaire, ce qui peut affecter la pression partielle de l'eau dans la zone de perméation. Il est connu que la pression partielle élevée de l'eau dans la zone de réaction peut conduire à une désactivation accélérée du catalyseur soit à base de fer ou de cobalt [23]. Par conséquent, nous avons varié la pression de l'eau dans la zone de perméation par des valeurs décroissantes de la pression atmosphérique jusqu'à 0.1atm (proche à la pression sous vide). Les principaux résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-13. Ces résultats montrent que pour une valeur de la pression de la zone de perméation inférieure à 1atm, les conversions de la réaction de FT présentent une petite amélioration et atteignent une valeur de 96.4% et de 94.7% pour les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement. Cependant, du fait que les quantités d'eau évacuées à travers la membrane sont très petites (changent de 0.63 à 0.64 pour le catalyseur de fer, et de 0.39 à 0.40 pour le catalyseur de cobalt), une petite amélioration de la conversion globale de CO est observée. Une conversion totale quasi-complète (100%) est obtenue pour les deux catalyseurs.

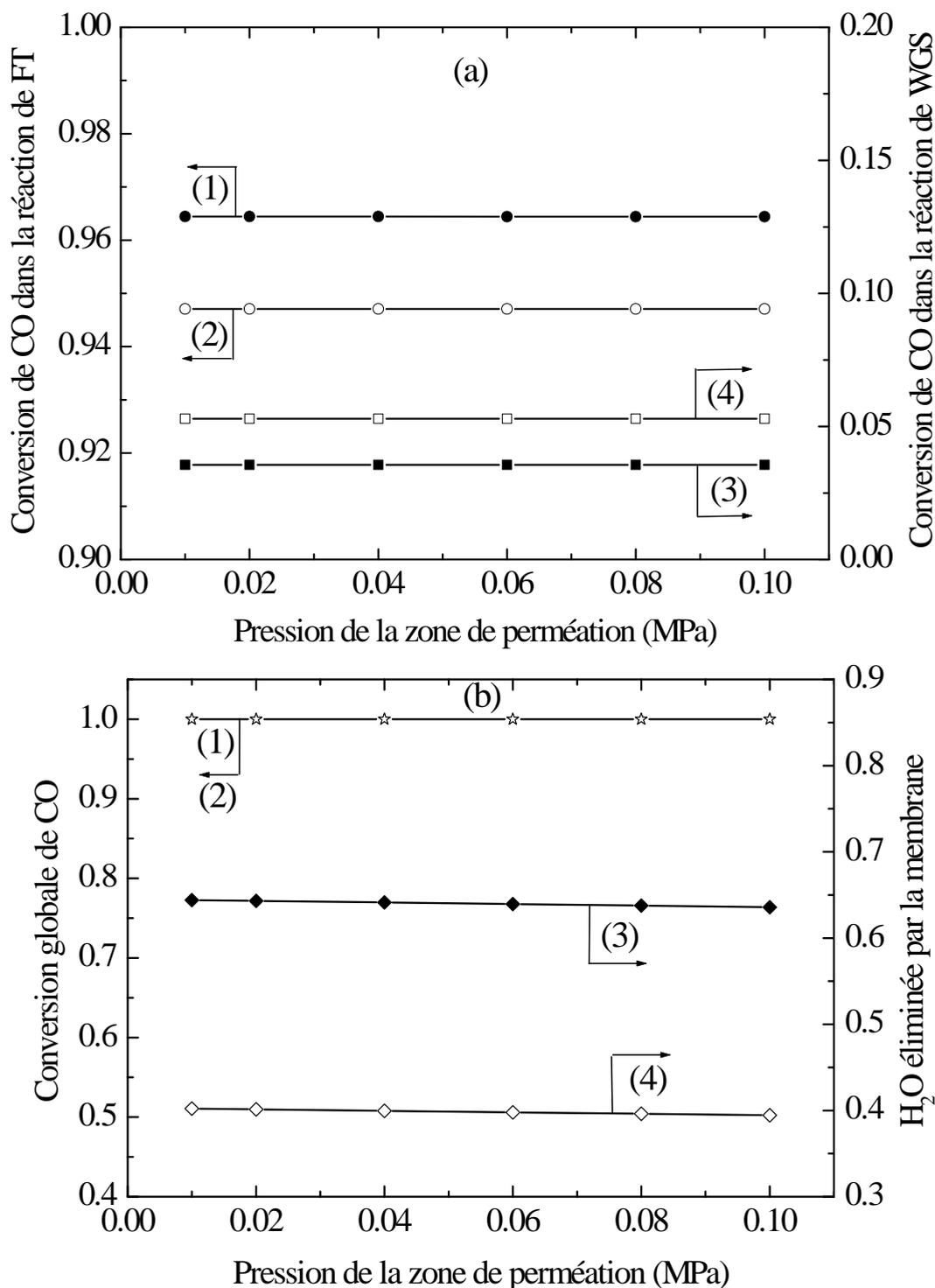


Figure II-13: Effet la pression de perméation sur les performances du réacteur membranaire avec les catalyseurs de fer et de cobalt, respectivement, 13a: (1) et (2): conversion de CO dans la réaction de FT, (3) et (4): conversion de CO dans la réaction de WGS, 13b: (1) et (2): conversion globale, (3) et (4): l'eau évacuée. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1MPa$, $v =1m/s$, $T=310^\circ C$, $L/D=200$, $I=6$)

II. 5. CONCLUSION

L'étude de simulation est menée pour prédire l'effet de certaines conditions de fonctionnement sur les performances de la synthèse Fischer-Tropsch mis en œuvre sur les catalyseurs à base de fer et de cobalt. A cet effet, un modèle mathématique est développé pour décrire le comportement des réacteurs étudiés. Les principaux résultats obtenus par l'analyse paramétrique montrent que la composition du gaz de synthèse à l'entrée du réacteur a un effet significatif sur le taux de conversion et une valeur de deux du rapport molaire (H_2/CO) est nécessaire pour atteindre une conversion élevée de gaz de synthèse. De plus, la conversion de gaz de synthèse peut être améliorée avec des petites valeurs de vitesse de gaz. Une conversion significative peut être atteinte à des températures élevées et basses pressions. Le rapport (L/D) nous a permis de décrire l'effet des dimensions du réacteur; on constate que l'utilisation d'un tube ayant un rapport élevé favorise la conversion du gaz de synthèse.

Le réacteur membranaire fournit de bonnes performances par rapport au réacteur à lit fixe conventionnel pour les deux catalyseurs. Ceci est le résultat de l'élimination de l'eau à partir du mélange réactionnel à travers une membrane perméable à l'eau. Cette membrane empêche le déroulement et l'avancement de la réaction de WGS en favorisant la réaction de FT. Le niveau de la conversion de la réaction de WGS pourrait être réduit d'une façon significative lorsque la réaction est effectuée dans un réacteur membranaire. Dans les conditions d'étude, la zone de perméation joue le rôle d'une pompe à eau, et une conversion globale quasi-complète de monoxyde de carbone pourrait être réalisée avec les deux catalyseurs. Enfin, les résultats obtenus sont très importantes pour fournir une base théorique pour le travail expérimental visant à trouver des conditions optimales pour le réacteur membranaire fonctionnant dans les mêmes conditions.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Knochen J., Guttel R., Knobloch C., Turek T., *Chem. Eng. Process.*, **2010**, 49, 958-964
- [2] Moka S. S., Pande M., Rani M., Gakhar R., Sharma M., Rani J., Bhaskarwar A. N., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, 32, 697-712
- [3] Fu T., Huang C., Lv J., Li Z., *Fuel.*, **2014**, 121, 225-231
- [4] Tristantini D., Lögdberg S., Gevert B., Borg Ø., Holmen A., *Fuel. Process. Technol.*, **2007**, 88, 643-649
- [5] Grams J., Ura A., Kwapi ski W., *Fuel.*, **2014**, 122, 301-309
- [6] Wang Y-N., Ma W-P., Lu Y-J., Yang J., Xu Y-Y., Xiang H-W., Li Y-W., Zhao Y-L., Zhang B-J., *Fuel.*, **2003**, 82, 195-213
- [7] De Klerk A., Furimsky E., *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, Royal Society of Chemistry; Thomas Graham House, Cambridge, **2010**
- [8] Huang X., Roberts C. B., *Fuel. Process. Technol.*, **2003**, 83, 81-99
- [9] Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S., *Catal. Today.*, **2014**, 232, 2-10
- [10] Ding M., Yang Y., Li Y., Wang T., Ma L., Wu C., *Catalyst. Appl. Energ.*, **2013**, 112, 1241-1246
- [11] Qian W., Zhang H., Ying W., Fang D., *Chem. Eng. J.*, **2013**, 228, 526-534
- [12] Shin M. S., Park N., Park M-J., Cheon J-Y., Kang J. K., Jun K-W., Ha K-S., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 118, 235-243
- [13] Adib H., Haghbakhsh R., Sáidi M., Takassi M. A., Sharifi F., Koolivand M., Rahimpour M. R., Keshtkari S., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2013**, 10, 14-24
- [14] Schulz H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, 186, 3-12
- [15] Zolfaghari Z., Tavasoli A., Tabyar S., Nakhaei Pour A., *J. Energy. Chem.*, **2014**, 23, 57-65
- [16] De Loosdrecht J. V., Botes F. G., Ciobica I. M., Ferreira A., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Westrate C. J., Niemantsverdriet J. W., *Comprehensive inorganic chemistry II, Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry, 2nd edition*, In J. Reedijk & K Poepelmeier, Elsevier, Amsterdam, **2013**
- [17] Aranifard S., Ammal S. C., Heyden A., *J. Catal.*, **2014**, 309, 314-324
- [18] Rohde M. P., Unruh D., Schaub G., *Catal. Today.*, **2005**, 106, 143-148
- [19] Espinoza R. L., Du Toit E., Santamaria J., Menendez M., Coronas J., Irusta S., *Stud. Surf Sci. Catal.*, **2000**, 130, 389-394
- [20] Basile A., Gallucci F., *Membranes for Membrane Reactors; Preparation, Optimization and Selection, 1st edition*, John Wiley & sons, India, **2011**
- [21] Fogler H. S., *Elements of chemical reaction engineering, 3^{ème} édition*, Prentice-Hall of India, New Delhi, **2004**
- [22] Fernandes F. A. N., *J. Nat Gas. Chem.*, **2007**, 16, 107-114

- [23] Rohde M. P., Schaub G., Khajavi S., Jansen J. C., Kapteijn F., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**, 115, 123-136
- [24] Rohde M. P., *In-situ H₂O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions*, kit scientific publishing, Allemande, **2011**
- [25] Iliuta I., Larachi F., Fongarland P., *Ind. Eng. Chem Res.*, **2010**, 49, 6870-6877
- [26] Rahimpour M. R., Jokar S. M., Jamshidnejad Z., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2012**, 90, 383-396
- [27] Maretto C., Krishna R., *Catal. Today*, **1999**, 52, 279-289
- [28] Mazzone L. C. A., Fernandes F. A. N., *Latin. Am. Appl. Res.*, **2006**, 36, 141-148
- [29] Gholami F., Torabi Angaji M., Gholami Z., *Int Schol. Sci. Res & Innovation.*, **2009**, 3, 168-171
- [30] Wenjie S., Jinglai Z., Bijiang Z., *J. Nat Gas. Chem.*, **1996**, 5, 59-68
- [31] Van der Laan G. P., Beenackers A. A. C. M., Krishna R., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 5013-5019
- [32] Jager B., Espinoza R., *Catal. Today.*, **1995**, 23, 17-28
- [33] Raje A. P., Davis B. H., *Catal. Today.*, **1997**, 36, 335-345
- [34] Bayat M., Rahimpour M. R., Moghtaderi B., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2011**, 3, 555-570
- [35] Fernandes F. A. N., Teles U. M., *Fuel. Process. Technol.*, **2007**, 88, 207-214
- [36] Bayat M., Rahimpour M. R., *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2012**, 9, 73-85
- [37] Vervloet D., Kapteijn F., Nijenhuis J., Van Ommen J. R., *Catal. Today.*, **2013**, 216, 111-116
- [38] De Smit E., Weckhuysen B. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2758-2781
- [39] Enger B. C., Fossan A. L., Borg Ø., Rytter E., Holmen A., *J. Catal.*, **2011**, 284, 9-22
- [40] Dry M. E., *The Sasol Fischer-Tropsch process, Applied Industrial Catalysis*, Bruce. E. Leach, Academic Press, Inc, New York, **1983**

Chapitre III

Étude de la distribution des produits dans deux configurations de réacteurs membranaires sur un catalyseur de fer

Chapitre III: Étude de la distribution des produits dans deux configurations de réacteurs membranaires sur un catalyseur de fer

III. 1. INTRODUCTION

La synthèse Fischer-Tropsch (FTS), est l'une des voies principales permettant la conversion du gaz de synthèse en vecteurs énergétiques liquides [1]. elle reçoit une grande attention du fait qu'elle est un moyen de conversion de gaz naturel, de charbon ou de la biomasse pour produire un mélange d'alcane, des alcènes, des alcools et autres composés oxygénés avec un large éventail de nombre de carbone allant de 1 jusqu'à plus de 50 [2]. Généralement la réaction de Fischer-Tropsch est une réaction de polymérisation en surface, dans laquelle des hydrocarbures de haut poids moléculaires sont synthétisés par l'hydrogénation catalytique de CO en utilisant un catalyseur à base de fer ou à base de cobalt [3]. Le processus est très complexe, néanmoins le modèle accepté rapporte que les réactifs (CO et H₂) s'adsorbent et se dissocient à la surface du catalyseur et d'ailleurs réagissent pour former un initiateur de chaîne (CH₃), un groupe méthylène (CH₂) monomère et de l'eau. Ensuite, les hydrocarbures sont formés par insertion de CH₂ en liaisons métal-alkyle, l'hydrogénation subséquente ou par l'hydrogénation en -oléfines ou paraffines, respectivement [4].

La composition particulière du produit dépend des catalyseurs spécifiques et des conditions opératoires mises en œuvre. Les catalyseurs à base de fer demeurent le choix le plus préféré industriellement en raison de leurs faibles coûts [5] par rapport aux catalyseurs à base de cobalt [6] et leurs pouvoir de produire une grande quantité d'oléfines, de paraffines et des produits oxygénés [7], ceci peut être un facteur économique important pour le processus de Fischer-Tropsch spécialement, parce que le catalyseur doit être remplacé en raison de la désactivation [6]. Des études sur des catalyseurs à base de fer portant sur les cinétiques de consommation de gaz de synthèse montrent en général que le taux de conversion diminue à mesure que la concentration en eau augmente [8]. Ce dernier est formé en grande quantité comme résultat de la conversion ultérieure de gaz de synthèse en tant que la pression est augmentée, ce qui peut conduire à la restructuration de la surface catalytique, en particulier, à un changement dans le nombre de centres actifs [9], et à la réoxydation des particules métalliques de catalyseurs [10]. Dont il forme des carbures de fer. L'oxydation du carbure de fer donne la magnétite [9], qui catalyse la réaction de WGS

[11,12], et par conséquent, inhibe la vitesse de réaction [13]. A cet égard, l'application des membranes hydrophiles pour minimiser au maximum la quantité de l'eau formée dans le milieu réactionnel a été proposée dans plusieurs réactions d'hydrogénation [13-15]. Ces membranes hydrophiles permselectives à l'eau montrent leurs efficacités sur les performances des réacteurs et des réactions, où elles peuvent augmenter la conversion des réactifs, le rendement en produit et la durée de vie du catalyseur.

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude de la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur membranaire à lit fixe avec deux configurations différentes, sur un catalyseur à base de fer en tenant compte de la zone de la distribution du lit catalytique et de la zone de perméation. Dans ce qui suit, nous allons continuer à approfondir notre travail en s'intéressant à déterminer l'impact de l'élimination de l'eau par une membrane hydrophile à partir du mélange réactionnel sur les performances de processus et surtout sur la distribution des produits sous une gamme de conditions opératoires.

III. 2. MODELE MATHEMATIQUE

III. 2. 1. Description du réacteur membranaire

Dans cette section, la synthèse Fischer-Tropsch est mis en œuvre dans un réacteur membranaire à lit fixe garni avec un catalyseur à base de fer (partie métallique: 100Fe/5.4Cu/7K₂O/21SiO₂, partie acide: SiO₂/Al₂O₃=28) [16]. Le dispositif étudié (Figure III-1) est constitué essentiellement de deux tubes concentriques, dans lesquelles, ils pourraient être comme étant la zone de réaction ou comme zone de perméation. En fonction de cette localisation, on peut distinguer deux configurations différentes. Dans la première configuration (RM1: Figure III-1 (a)), le catalyseur est emballé dans le tube intérieur, qui est constitué d'un seul côté de réaction, et l'eau produite est récupérée dans le tube extérieur qui se compose de deux parties servant comme zones de perméation. La deuxième configuration (RM2: Figure III-1 (b)) consiste à distribuer le même catalyseur dans le tube extérieur par l'intermédiaire de deux zones de réaction, et l'eau éliminée est récupérée dans le tube intérieur dans un seul côté de perméation. Le gaz de synthèse est injecté à travers la zone de réaction se trouvant dans le réacteur à lit fixe en régime à écoulement piston [6]. La membrane permet l'élimination de la quantité d'eau produite lors de la réaction vers la zone de perméation et ainsi évacuée à l'aide d'un gaz inerte ou par un fluide de balayage (sweep-fluid).

Les dimensions du réacteur et les conditions de fonctionnement utilisées dans la simulation sont résumés dans le Tableau III-1.

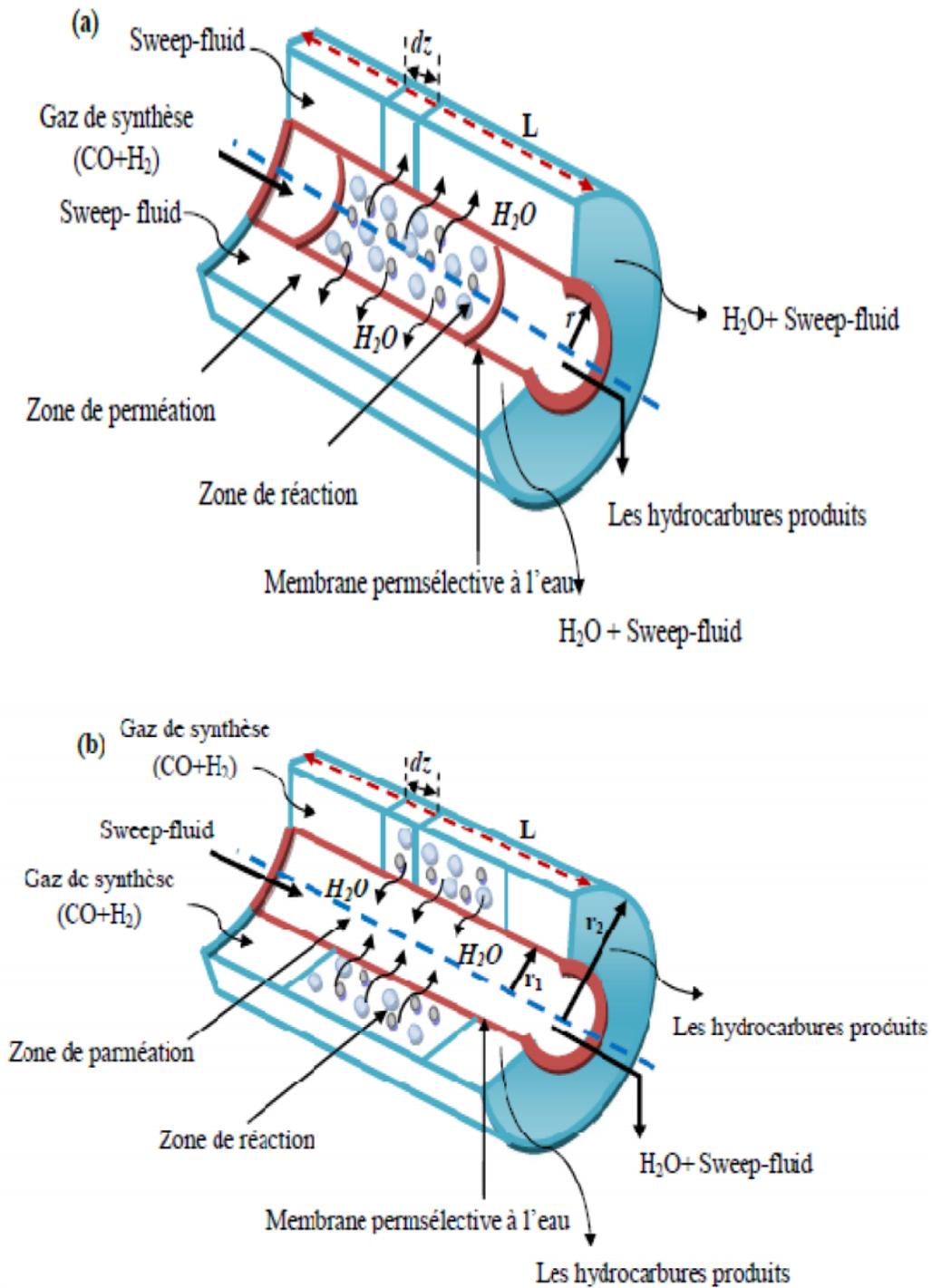


Figure III-1: Diagrammes schématiques des réacteurs membranaires à lit fixe étudiés; (a): RM1, (b): RM2

Tableau III-1: Dimensions de réacteur et conditions opératoires de simulation

Longueur de réacteur (m) [17]	12
Diamètre de réacteur (m) [17]	0.05
Longueur de lit catalytique (m)	7
Porosité [6]	0.6
Vitesse de gaz (m/s)	1-4
Pression totale initiale (MPa) [6]	1-4
Température initiale ($^{\circ}C$) [6]	270
Flux molaire totale initiale (mol/s)	0.43-1.73
Densité (kg/m^3) [18]	1290
Diamètre des particules (m) [18]	2.5×10^{-3}
Viscosité de gaz ($Pa \cdot s$)	1.8×10^{-5}
Densité de gaz (kg/m^3)	13.2
Épaisseur de la membrane (μm) [23]	10
Perméabilité ($mol \cdot s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$) [19]	10^{-7} - 10^{-6}
Diamètre de membrane (m)	0.01
Pression de la zone de perméation (Pa)	1.013×10^5
T_{sh} (K) [6]	569
U_{sh} ($W m^{-2} K^{-1}$) [20]	400-900

Lors du développement du modèle mathématique, l'ensemble des hypothèses suivantes sont prises en considération :

- Le réacteur fonctionne en mode à lit fixe et le régime stationnaire est établi,
- La loi des gaz parfait est applicable pour le mélange gazeux,
- Le gaz de synthèse est introduit dans le réacteur en régime à écoulement piston [6],

- Les produits hydrocarbonés gazeux et liquides à la sortie du réacteur sont supposés en équilibre [6],
- Nous supposons que les produits obtenus sont considérés comme des hydrocarbures constituent le pétrole synthétique. En général, la quantité et la qualité des produits formés (distribution de produits) sont fortement dépendent de divers paramètres de fonctionnement,
- Les résistances de transfert de chaleur et de masse entre le catalyseur et la phase gazeuse sont supposées négligeables [6],
- Les particules de catalyseur et les réactifs sont supposés à la même température,
- La chute de pression dans le réacteur est prise en compte,
- La membrane utilisée est hydrophile et elle est hautement perméable pour l'eau,
- A l'exception pour l'eau, les flux de perméation des autres composés à travers la membrane sont négligeables et ne sont pas pris en compte.

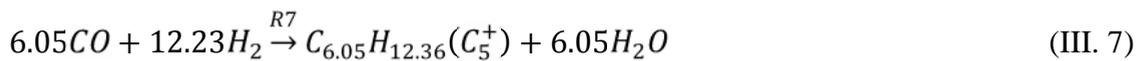
III. 2. 2. Schéma réactionnel

La synthèse d'hydrocarbures à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène (gaz de synthèse) est la seconde étape de la majorité des procédés de production de ces composés chimiques utiles. Cette méthode est particulièrement attractive en raison du fait que presque tous les combustibles fossiles (charbon, tourbe, biomasse, gaz naturel, etc.), que l'on soumet à la conversion par oxydation en gaz de synthèse dans une première étape, on peut les utiliser pour sa mise en œuvre.

Il convient de souligner que la synthèse Fischer-Tropsch est réservée seulement à la préparation d'un mélange d'hydrocarbures liquides ou solides [9]. En général, l'étude du mécanisme de la synthèse Fischer-Tropsch comprend l'examen des caractéristiques particulières de la formation de produits d'hydrocarbures c'est-à-dire l'étude des phénomènes liés à la formation et à la polymérisation des radicaux de surface contenant du carbone. Cependant, dans les conditions de la synthèse Fischer-Tropsch, un grand nombre de différentes transformations se produisent, et d'autres composés (H_2 , CO_2 , des alcools, carbone de surface, etc.), qui peuvent avoir un effet à la fois sur la composition des produits finaux de la synthèse, sur l'activité et sur la stabilité du catalyseur utilisé, et également sur les hydrocarbures formés [9].

La mise en œuvre du procédé de Fischer-Tropsch dans des réacteurs à lit fixe produit généralement un mélange complexe contenant des hydrocarbures ayant un nombre de carbone allant de 1 à plusieurs centaines [21].

Le schéma réactionnel que nous avons étudié dans cette partie de travail est donné par l'ensemble des réactions suivantes [14, 16] :



Les hydrocarbures formés selon les sept premières réactions sont généralement des alcanes (le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propane, le butane normal, l'isobutane et des coupes de C_5^+).

III. 2. 3. Cinétique et bilans

Les expressions de vitesse des réactions (III.1) à (III.7) sont données pour un catalyseur de fer par la relation suivante [22] :

$$R_j = 0.278K_j \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) P_{CO}^m P_{H_2}^n, \quad j = 1 - 7 \quad (\text{III. 9})$$

La réaction de WGS ($j = 8$) est réversible dont l'expression de vitesse est différente par rapport aux autres réactions [21]:

$$R_{WGS} = \frac{15.7 \exp(-45080/RT) (P_{CO}P_{H_2O}/P_{H_2}^{0.5} - P_{CO_2}P_{H_2}^{0.5}/K_{WGS})}{1 + 1.13 \times 10^{-3} (P_{CO}P_{H_2O}/P_{H_2}^{0.5})} \quad (III. 10)$$

La constante d'équilibre de la réaction de WGS, K_{WGS} peut être calculée par l'expression suivante [21]:

$$K_{WGS} = \frac{5078.0045}{T} - 5.8972089 + 13.958689 \times 10^{-4}T - 27.592844 \times 10^{-8}T^2 \quad (III. 11)$$

Les valeurs des paramètres utilisés dans le modèle mathématique et les conditions explorées sont présentées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Les paramètres du modèle cinétique sur un catalyseur à base de fer [14,16, 21]

Réaction j	m	n	k_j ($mol\ kg^{-1}\ s^{-1}\ MPa^{-1}$)	E_j ($J.\ mol^{-1}$)
1	-1.0889	1.5662	142583.8	83423.9
2	0.7622	0.0728	51.556	65018
3	-0.5645	1.3155	24.717	49782
4	0.4051	0.6635	0.4632	34885.5
5	0.4728	1.1389	0.00474	27728.9
6	0.8204	0.5026	0.00832	25730.1
7	0.5850	0.5982	0.02316	23564.3

Selon la stœchiométrie des réactions, les vitesses de formation et de disparition relatives à chaque espèce sont les suivantes:

$$R_{CO} = -R_1 - 2R_2 - 2R_3 - 3R_4 - 4R_5 - 4R_6 - 6.05R_7 - R_8 \quad (III. 12)$$

$$R_{H_2} = -3R_1 - 4R_2 - 5R_3 - 7R_4 - 9R_5 - 9R_6 - 12.23R_7 + R_8 \quad (III. 13)$$

$$R_{H_2O} = R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 3R_4 + 4R_5 + 4R_6 + 6.05R_7 - R_8 \quad (III. 14)$$

$$R_{CH_4} = R_1 \quad (III. 15)$$

$$R_{C_2H_4} = R_2 \quad (\text{III. 16})$$

$$R_{C_2H_6} = R_3 \quad (\text{III. 17})$$

$$R_{C_3H_8} = R_4 \quad (\text{III. 18})$$

$$R_{n-C_4H_{10}} = R_5 \quad (\text{III. 19})$$

$$R_{i-C_4H_{10}} = R_6 \quad (\text{III. 20})$$

$$R_{C_5^+} = R_7 \quad (\text{III. 21})$$

$$R_{CO_2} = R_8 \quad (\text{III. 22})$$

Pour évaluer les performances du processus, les mesures suivantes sont utilisées:

➤ Conversion du monoxyde de carbone:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^0 - F_{CO}}{F_{CO}^0} \quad (\text{III. 23})$$

➤ Conversion d'hydrogène :

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}^0 - F_{H_2}}{F_{H_2}^0} \quad (\text{III. 24})$$

➤ L'eau évacuée du côté de la réaction:

$$Y_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^p}{F_{CO}^0} \quad (\text{III. 25})$$

➤ Productivités ou sélectivités de produits:

$$S_i = \frac{F_i}{F_{CO}^0}, \quad i = H_2O, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_5^+, CO_2 \quad (\text{III. 26})$$

Les pressions partielles utilisées pour évaluer les vitesses de réaction sont donnés par:

$$P_i = \frac{F_i}{F_T} P_T \quad (\text{III. 27})$$

Le flux molaire total dans le réacteur peut être évalué par l'expression suivante:

$$F_T = \sum F_i, \quad i = CO, H_2, H_2O, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_5^+, CO_2 \quad (III. 28)$$

Le flux molaire total à l'entrée du réacteur est calculé en utilisant la loi des gaz parfaits:

$$P_T Q = F_T^0 R T \quad (III. 29)$$

Le débit volumique est donné par:

$$Q = v A \quad (III. 30)$$

Donc, le flux molaire initial total, peut être exprimé comme suit:

$$F_T^0 = \frac{P_T v A}{R T} \quad (III. 31)$$

D'autre part, le flux molaire totale à l'entrée du réacteur est donné par:

$$F_T^0 = F_{CO}^0 + F_{H_2}^0 \quad (III. 32)$$

L'expression (III. 28) peut être réécrite comme suit:

$$F_T = F_{CO}^0 (1 + M(1 - X_{H_2}) - X_{CO} + \sum S_i - Y_{H_2O}) \quad (III. 33)$$

$$M = \frac{F_{H_2}^0}{F_{CO}^0} \quad (III. 34)$$

Alors, les pressions partielles qui ont été utilisés pour évaluer les vitesses R_i sont estimées par l'expression suivante:

$$P_i = \frac{F_i}{F_{CO}^0 (1 + M(1 - X_{H_2}) - X_{CO} + \sum S_i - Y_{H_2O})} P_T \quad (III. 35)$$

$$i = CO, H_2, H_2O, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_5^+, CO_2$$

III. 2. 3. 1. Bilan molaire dans la zone de perméation

Le bilan molaire dans la zone de perméation ne concerne que l'eau. L'eau éliminée par la membrane ZSM-5 est donnée par l'équation suivante [14, 23]:

$$\frac{dF_{H_2O}^p}{dz} = A_m J_{H_2O} \quad (III. 36)$$

$F_{H_2O}^p$ est le flux molaire de l'eau dans la zone de perméation.

Avec J_{H_2O} flux de perméation de l'eau, donnée par l'expression suivante:

$$J_{H_2O} = \beta (P_{H_2O}^r - P_{H_2O}^p) \quad (\text{III. 37})$$

β est la perméabilité de la membrane

L'eau éliminée à travers la membrane hydrophile est définie selon l'équation suivante:

$$Y_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^p}{F_{CO}^0} \quad (\text{III. 38})$$

Ainsi,

$$dF_{H_2O}^p = F_{CO}^0 dY_{H_2O} \quad (\text{III. 39})$$

Par substitution de l'équation (III. 37) et de l'équation (III. 39) dans l'équation (III. 36), on obtient:

$$\frac{dY_{H_2O}}{dz} = \frac{A_m}{F_{CO}^0} \beta (P_{H_2O}^r - P_{H_2O}^p) \quad (\text{III. 40})$$

La surface de la membrane qui permet d'enlever l'eau du côté de la réaction vers le côté de perméation est:

$$A_m = 2\pi r L \quad (\text{III. 41})$$

III. 2. 3. 2. Bilan molaire dans la zone de réaction

Le bilan molaire dans la zone de réaction concerne chaque réactif ou produit i présent dans le milieu réactionnel.

Pour $i = CO, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_5^+, CO_2$ le flux molaire de chaque espèce i est écrit selon l'équation (III. 42):

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho A \sum_{j=1}^8 v_{ij} R_i \quad (\text{III. 42})$$

Pour $i = H_2O$, le flux molaire est donné par l'équation (III.43):

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \rho A \sum_{j=1}^8 v_{ij} R_i - \frac{dF_{H_2O}^p}{dz} \quad (\text{III. 43})$$

Après quelques arrangements mathématiques et par l'introduction d'une longueur adimensionnelle (l) à l'équation (III. 42) et (III. 43), on obtient pour chaque composant:

a) Pour le RM1

$$\frac{dX_{CO}}{dl} = \frac{\rho \pi r^2 L}{F_{CO}^0} (R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 3R_4 + 4R_5 + 4R_6 + 6.05R_7 + R_8) \quad (\text{III. 44})$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dl} = \frac{\rho A \pi r^2 L}{F_{CO}^0} (3R_1 + 4R_2 + 5R_3 + 7R_4 + 9R_5 + 9R_6 + 12.23R_7 - R_8) \quad (\text{III. 45})$$

$$\frac{dS_i}{dl} = \frac{\rho \pi r^2 L}{F_{CO}^0} R_i, i = CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_5^+, CO_2 \quad (\text{III. 46})$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dl} = \frac{\rho \pi r^2 L}{F_{CO}^0} (R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 3R_4 + 4R_5 + 4R_6 + 6.05R_7 - R_8) - \frac{dY_{H_2O}}{dl} \quad (\text{III. 47})$$

b) Pour le RM2

$$\frac{dX_{CO}}{dl} = \frac{\rho \pi (r_2^2 - r_1^2) L}{F_{CO}^0} (R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 3R_4 + 4R_5 + 4R_6 + 6.05R_7 + R_8) \quad (\text{III. 48})$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dl} = \frac{\rho \pi (r_2^2 - r_1^2) L}{F_{CO}^0} (3R_1 + 4R_2 + 5R_3 + 7R_4 + 9R_5 + 9R_6 + 12.23R_7 - R_8) \quad (\text{III. 49})$$

$$\frac{dS_i}{dl} = \frac{\rho \pi (r_2^2 - r_1^2) L}{F_{CO}^0} R_i, i = CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_5^+, CO_2 \quad (\text{III. 50})$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dl} = \frac{\rho \pi (r_2^2 - r_1^2) L}{F_{CO}^0} (R_1 + 2R_2 + 2R_3 + 3R_4 + 4R_5 + 4R_6 + 6.05R_7 - R_8) - \frac{dY_{H_2O}}{dl} \quad (\text{III. 51})$$

III. 2. 3. 3. Bilan thermique

En tenant compte du caractère exothermique de la réaction de Fischer-Tropsch, la conception d'un réacteur pour obtenir un bon rendement en distillats moyens est principalement guidée par contrôle de la température [24]. Le bilan thermique dans la zone de réaction est donné par l'expression suivante [18]:

$$\frac{dT}{dl} = \frac{L}{F_T^0 C_{pg}} (\pi D U_{sh} (T_{sh} - T)) + \frac{\rho A L}{F_T^0 C_{pg}} \sum R_i \Delta H_j \quad (\text{III. 52})$$

$$\text{Pour le model de RM1: } A = \pi r^2 \quad (\text{III. 53})$$

$$\text{Pour le model de RM2: } A = \pi (r_2^2 - r_1^2) \quad (\text{III. 54})$$

Les paramètres spécifiques de l'équation (III. 52) qui sont utilisés dans la simulation sont présentés dans le Tableau III-1.

III. 2. 3. 4. Perte de pression

Dans le cas des réacteurs à lit garni, les limitations de transfert de masse internes peuvent être diminuées en utilisant des petites particules de catalyseur ou de pastilles d'une couche catalytique mince. Cependant, la perte de charge peut devenir prohibitive si des particules trop petites sont sélectionnées. De plus, l'application des réacteurs à lit garni classiques est limitée par la dissipation de la chaleur, nécessitant l'utilisation de lits de catalyseurs dilués [24]. La chute de pression le long du réacteur est prise en compte et est évaluée par l'équation d'Ergun suivante [25, 26]:

$$\frac{dP_T}{dl} = -\frac{v}{d_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left(\frac{150(1-\varepsilon)\mu}{d_p} + 1.75 \rho_g v \right) \quad (\text{III. 55})$$

III. 3. Procédures de simulation

Le présent volet concerne une analyse par modélisation et simulation du potentiel et des limites de l'élimination de l'eau sur la conversion du gaz de synthèse et sur les sélectivités des hydrocarbures, sous plusieurs conditions de la synthèse Fischer-Tropsch mise en œuvre dans deux configurations différentes de réacteurs membranaire. Les équations différentielles ordinaires obtenues décrivant le comportement de la zone de réaction et la zone de perméation sont résolues numériquement en utilisant l'algorithme de Runge-Kutta (chapitre 2) avec les conditions initiales suivantes : $X_{CO} = 0$, $X_{H_2} = 0$, $S_i = 0$ et $Y_{H_2O} = 0$.

Les performances du processus sont essentiellement quantifiées par les mesures suivantes: la conversion du monoxyde de carbone (X_{CO}), l'eau éliminée à partir de la zone de réaction (Y_{H_2O}), et la sélectivité en produits hydrocarbonés (S_i). L'indicateur principal de l'amélioration des performances du réacteur, utilisé dans cette étude est l'impact de l'élimination de l'eau sur ces mesures. Une étude comparative entre les deux configurations de réacteurs membranaires couvrant la conversion du gaz de synthèse et les sélectivités des produits est aussi faite y compris l'analyse paramétrique.

III. 4. RESULTATS ET DISCUSSION

III. 4. 1. Effet du rapport molaire d'entrée H_2/CO

L'effet du rapport molaire (H_2/CO) sur la conversion du monoxyde de carbone, sur l'élimination de l'eau et sur la sélectivité des produits hydrocarbonés est examiné sur une gamme de 0.5 à 2. La Figure III-2 montre que, lorsque le procédé est mis en œuvre dans la première configuration de réacteur (RM1), l'augmentation de gaz de synthèse (H_2/CO) jusqu'à une valeur de deux, provoque une augmentation significative de 20% à 60% de la conversion du monoxyde de carbone, tandis que dans la seconde configuration (RM2), la conversion de monoxyde de carbone augmente de 14% à 31%.

La conversion de l'hydrogène et la distribution des hydrocarbures obtenus à différents rapports molaires (H_2/CO) sont résumés dans le Tableau III-3. On constate que la conversion de l'hydrogène est en général très sensible aux rapports molaires (H_2/CO) et elle augmente de 48% à 65% dans le cas de RM1 et diminue légèrement de 22% à 20% dans le cas de la RM2 avec l'augmentation du rapport H_2/CO . En outre, l'augmentation du rapport molaire H_2/CO provoque une augmentation significative de la fraction de méthane jusqu'à 22% dans le RM1 mais dans le cas de RM2, une petite fraction de l'ordre de 4.8% est observée. Il est à noter que les sélectivités des produits sont fortement affectées par les conditions du procédé, un accroissement parallèle pour les produits C_2H_6 , C_3H_8 , $n-C_4H_{10}$, $i-C_4H_{10}$ et C_5^+ est également observé et atteint les valeurs de 5.9%, 2.4%, 0.28%, 0.36% et 1.48% respectivement pour chaque produit dans la configuration RM1, tandis que dans le RM2, nous avons obtenus des quantités de 2.4%, 1.27%, 0.18%, 0.30% et 0.97% pour chaque hydrocarbure, respectivement. Ces petites quantités d'hydrocarbures obtenues peuvent être justifiées par la concurrence entre la réaction de Fischer-Tropsch avec la réaction de WGS pour le CO disponible dans le milieu réactionnel; la conversion du monoxyde de carbone en hydrocarbures est réduite et seulement une quantité de CO qui est transformé en paraffine et en oléfines. Le restant est converti en dioxyde de carbone indésirable [27], une diminution de la sélectivité de C_2H_4 à des hauts rapports H_2/CO est observée dans le RM2 mais il est légèrement plus élevé que celle obtenue dans le RM1.

En ce qui concerne l'élimination de l'eau dans les deux réacteurs, on remarque que la quantité d'eau éliminée par la membrane hydrophile est de 21% dans le RM1 et seulement de 2.7% dans le RM2, tandis que l'eau produite dans la zone de réaction est d'environ 25%.

Ce résultat peut être justifié par le fait que l'équilibre de la réaction de WGS peut être déplacé par l'élimination sélectif de l'eau en faveur de monoxyde de carbone. Cela signifie que dans le cas de gaz de synthèse riche en hydrogène, la conversion indésirable du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone peut être supprimée. Par conséquent, la diffusion de l'hydrogène dans la zone de réaction favorise la réaction de WGS dans le sens de consommation de dioxyde de carbone. Cependant, la quantité de dioxyde de carbone formée (Tableau III-3) dans le RM1 est augmentée légèrement de 6% à 7% avec l'augmentation du rapport H_2/CO . Ce résultat est dû à l'élimination de l'eau par la membrane qui favorise la réaction inverse de WGS. Bien que, dans le cas de RM2, la quantité de dioxyde de carbone produite est de 10.6% à un rapport molaire de deux. En conséquence, des hautes concentrations d'hydrogène peuvent déplacer l'équilibre de WGS vers les réactifs (CO et H_2O), mais même si ce changement ne suffit pas pour améliorer la conversion de FT par l'abaissement de la concentration de dioxyde de carbone [27]. Donc, il est clair que le RM1 présente une meilleure conversion de gaz de synthèse et de la formation des produits hydrocarbonés, en particulier le méthane.

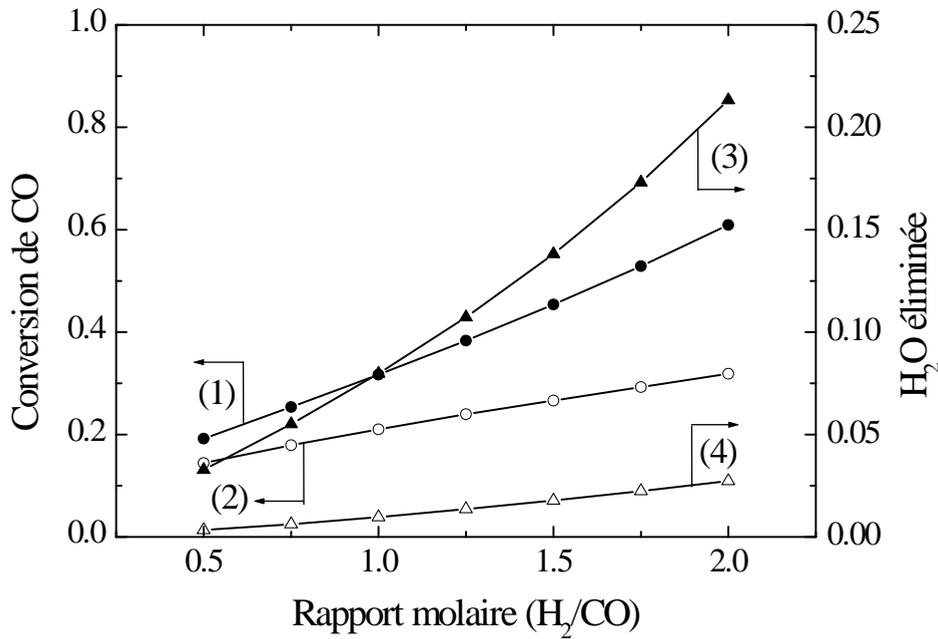


Figure III-2: Effet du rapport molaire H₂/CO sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans RM1 et RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: P=1 MPa, v =1m/s T=270°C, L/D=80, I=1, Pp= 0.1MPa)

Tableau III-3: Effet du rapport molaire H₂/CO sur les performances des réacteurs RM1 et RM2

H ₂ /CO	0.5		0.75		1		1.25		1.5		1.75		2	
Réacteurs	RM1	RM2												
X _{H₂} (%)	48.30	22.21	49.76	20.65	52.00	20.11	54.75	20.06	57.92	20.06	61.51	20.23	65.58	20.51
S _{CH₄} (%)	01.63	00.52	03.40	00.97	05.70	01.55	08.80	02.25	12.52	02.01	17.00	03.87	22.39	04.84
S _{C₂H₄} (%)	00.21	00.07	0.225	0.069	0.229	0.067	0.023	0.065	0.229	0.063	0.022	0.061	0.221	0.060
S _{C₂H₆} (%)	00.76	00.40	01.37	00.67	02.09	00.98	02.91	01.32	03.82	01.67	04.82	02.05	05.92	02.45
S _{C₃H₈} (%)	01.09	00.66	01.42	00.88	01.69	00.93	01.93	01.04	02.13	01.13	02.29	01.21	02.42	01.27
S _{n.C₄H₁₀} (%)	00.09	00.06	00.13	00.09	00.17	00.11	00.21	00.13	00.23	00.15	00.26	00.16	00.28	00.18
S _{i.C₄H₁₀} (%)	00.25	00.17	00.29	00.19	00.32	00.20	00.34	00.21	00.35	00.22	00.36	00.22	00.36	00.30
S _{C₅⁺} (%)	00.80	00.57	00.99	00.68	01.15	00.77	01.27	00.84	01.36	00.89	01.43	00.94	01.48	00.97
S _{CO₂} (%)	06.06	06.50	06.73	07.71	07.20	08.59	07.53	09.31	07.70	09.83	07.68	10.25	07.43	10.60
S _{H₂O} (%)	03.79	00.99	06.40	01.84	09.31	02.84	12.54	03.98	16.15	05.19	20.19	06.51	24.75	07.93

III. 4. 2. Effet de la pression initiale totale

L'effet de la pression totale initiale sur les performances des réacteurs est examiné pour une gamme comprise entre 1 et 4MPa et les principaux résultats sont représentés sur la Figure III-3 et le Tableau III-4. La Figure III-3 montre que la conversion du CO obtenu dans les deux configurations de réacteur diminuer avec l'augmentation de la pression totale initiale. Cette diminution dramatique passe d'une valeur de 60% jusqu'à 43% pour la première configuration du réacteur et de 31% jusqu'à 24% pour le dernier réacteur. La conversion de l'hydrogène est également diminuée de la même manière. Ceci peut être conduit à une diminution de la quantité d'eau et du dioxyde de carbone produit dans la zone de réaction pour les deux réacteurs. Par conséquent, l'eau éliminée par la membrane dans les deux réacteurs diminue lorsque la pression augmente, et la valeur mesurée dans le RM1 est de 0.21 à 0.18, et elle change de 0.027 à 0.022 dans le cas de RM2.

Les sélectivités des produits hydrocarbonés, comme indiqué dans le Tableau III-4 sont également affectées par l'effet négatif de la pression. Il est connu que, pour des catalyseurs à base de fer, la pression a un faible effet sur la sélectivité des produits [28]. Sous les conditions de fonctionnement utilisées, on constate que lorsque la pression augmente, la plupart des sélectivités de produits tels que: CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_8 sont réduits dans les deux configurations de réacteurs, bien que la diminution obtenue dans le RM2 est inférieure à celle obtenue dans le RM1. En outre, on constate que la sélectivité en méthane est diminuée de 0.22 à 0.08 dans le RM1 et de 0.048 à 0.013 dans le RM2, ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la pression totale initiale peut entraîner généralement une condensation des hydrocarbures qui sont normalement à l'état gazeux à la pression atmosphérique. Des pressions plus élevées et des hautes conversions de monoxyde de carbone peuvent probablement conduire à une saturation des pores du catalyseur par des produits de réaction liquides. Cependant, les sélectivités de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et C_5^+ sont améliorées avec la croissance de la pression. Il est à noter qu'en raison de la conversion du monoxyde de carbone élevée, une faible sélectivité du méthane, du dioxyde de carbone et une sélectivité plus élevée par rapport aux oléfines légères $\text{C}_2\text{-C}_4$ sont observés [29].

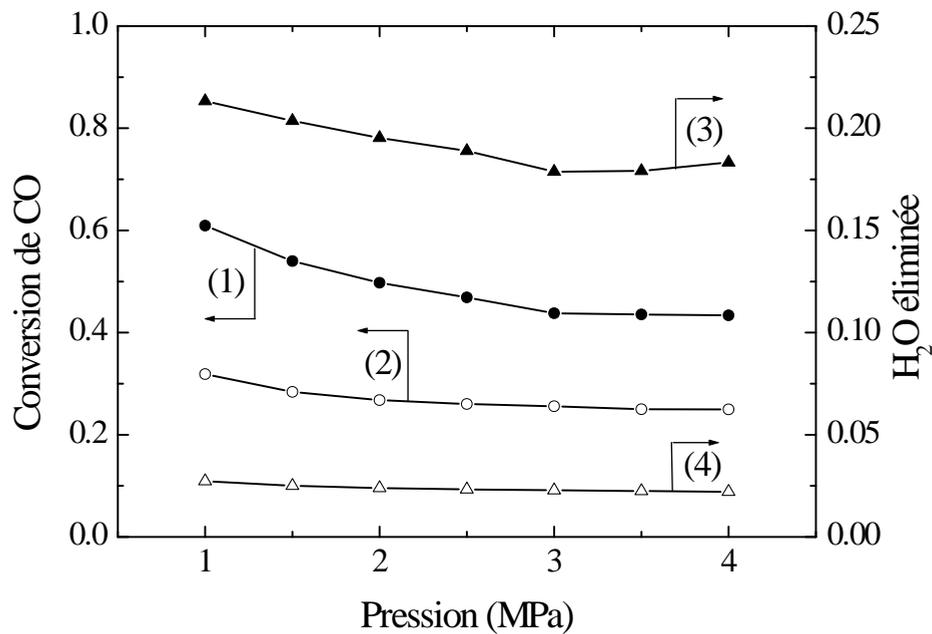


Figure III-3: Effet de la pression initiale totale sur les performances des réacteurs.
(1) et (2): conversion de CO dans RM1 et RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $v=1\text{m/s}$ $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p=0.1\text{MPa}$)

Tableau III-4: Effet de la pression initiale totale sur les performances des réacteurs RM1 et RM2

Pression (MPa)	1		1.5		2		2.5		3		3.5		4	
	RM1	RM2	RM1	RM2										
X_{H_2} (%)	65.58	20.51	58.79	17.65	54.29	16.28	51.14	15.56	47.43	15.12	47.37	14.60	47.31	14.48
S_{CH_4} (%)	22.39	04.84	16.94	03.22	13.62	02.46	11.39	02.04	09.29	01.76	08.65	01.65	08.25	01.38
$S_{C_2H_4}$ (%)	00.22	00.06	0.20	0.049	0.18	0.042	00.16	0.038	0.15	0.086	00.14	0.0306	0.14	0.081
$S_{C_2H_6}$ (%)	05.92	02.45	05.25	01.96	4.75	01.68	04.36	01.52	03.92	01.40	03.84	01.32	03.72	01.22
$S_{C_3H_8}$ (%)	02.42	01.27	02.52	01.22	02.55	01.18	02.55	01.16	02.50	01.14	02.43	01.12	02.57	00.35
$S_{n-C_4H_{10}}$ (%)	00.28	00.18	00.37	00.22	00.45	00.25	00.52	00.28	00.57	00.31	00.64	00.32	00.68	00.60
$S_{i-C_4H_{10}}$ (%)	00.36	00.22	00.42	00.24	00.47	00.26	00.50	00.27	00.52	00.28	00.54	00.29	00.58	00.30
$S_{C_5^+}$ (%)	01.48	00.97	01.64	01.01	01.74	01.03	01.81	01.05	01.84	01.06	01.85	01.07	01.95	01.08
S_{CO_2} (%)	07.43	10.60	05.39	09.49	04.33	08.98	03.69	08.76	03.24	08.65	02.92	08.56	02.72	08.49
S_{H_2O} (%)	24.75	07.93	22.86	06.90	21.55	06.40	20.61	06.15	19.40	05.99	19.29	05.86	19.58	05.76

III. 4. 3. Effet de la vitesse du gaz

L'effet de la vitesse du gaz sur la conversion du gaz de synthèse, sur l'élimination de l'eau et sur les sélectivités d'hydrocarbures lors de la synthèse Fischer-Tropsch est montré sur la Figure III-4 et le Tableau III-5. On constate qu'il y a une réduction dans la conversion du monoxyde de carbone, le degré de l'élimination de l'eau et la sélectivité des hydrocarbures avec l'augmentation de la vitesse de gaz de 1 à 4 m/s dans les deux réacteurs. On observe que l'augmentation de la vitesse du gaz entraîne une diminution spectaculaire de la conversion de monoxyde de carbone de 60% à 10% dans la configuration de RM1 alors qu'elle est diminuée de 31% à 9% lorsque le processus est réalisé dans le RM2.

Un abaissement de la conversion de l'hydrogène (Tableau III-5) est également observé, ce qui conduit à une diminution de la formation des différents hydrocarbures (CH_4 , C_2H_4 , C_5^+ , ...). Ceci peut être expliqué par le temps de contact très court, ce qui augmente la chute de pression dans les réacteurs, ainsi il est évident que la vitesse de gaz élevée diminue la quantité d'eau éliminée à travers la membrane hydrophile dans les deux réacteurs. On peut donc conclure que les vitesses de gaz plus faibles sont recommandées pour obtenir des meilleures performances, soit en termes de conversion ou de sélectivités des produits hydrocarbonés.

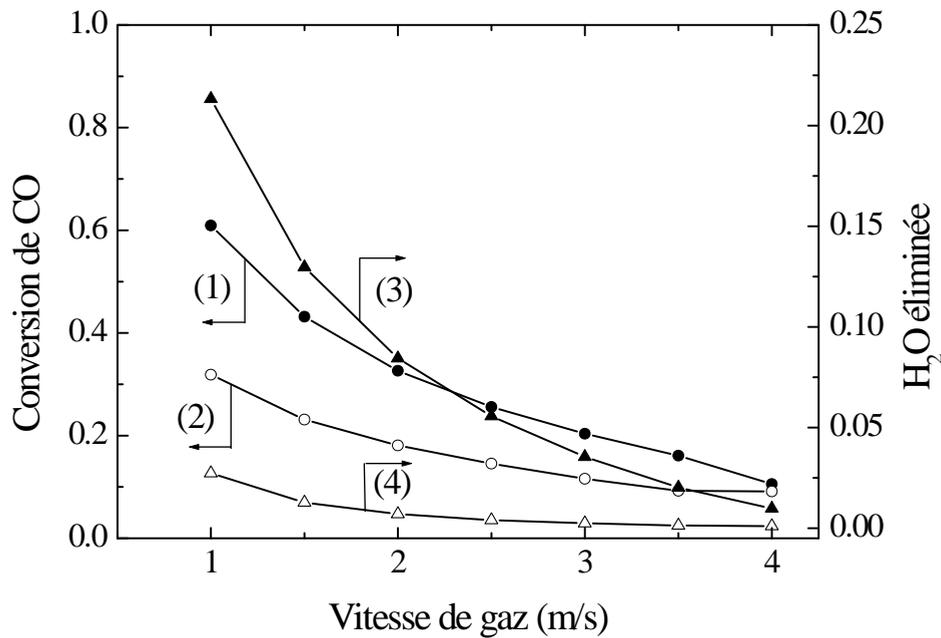


Figure III-4: Effet de la vitesse du gaz sur les performances des réacteurs.

(1) et (2): conversion de CO dans RM1 et RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $T=270^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$)

Tableau III-5: Effet de la vitesse de gaz sur les performances des réacteurs RM1 et RM2

Vitesse de gaz (m/s)	1		1.5		2		2.5		3		3.5		4	
	RM1	RM2												
X_{H_2} (%)	65.58	20.51	43.68	13.90	31.21	10.51	20.11	08.31	17.25	06.57	12.63	05.24	09.65	02.84
S_{CH_4} (%)	22.39	04.84	15.34	03.56	11.34	02.91	08.76	02.48	06.90	02.10	05.39	01.81	03.24	01.44
$S_{C_2H_4}$ (%)	00.22	00.06	00.14	0.044	00.10	0.035	0.078	0.029	0.058	0.023	0.043	0.019	0.028	0.0034
$S_{C_2H_6}$ (%)	05.92	02.45	04.03	01.70	02.94	01.31	02.21	01.05	01.68	00.84	01.25	00.67	00.96	00.33
$S_{C_3H_8}$ (%)	02.42	01.27	01.62	00.88	01.16	00.65	00.85	00.50	00.62	00.39	00.45	00.29	00.10	00.15
$S_{n,C_4H_{10}}$ (%)	00.28	00.18	00.19	00.12	00.13	0.087	0.094	0.063	0.066	0.046	0.045	0.033	0.012	0.018
$S_{i,C_4H_{10}}$ (%)	00.36	00.22	00.24	00.15	00.14	00.11	00.12	0.084	0.088	0.062	0.062	0.046	0.040	0.032
$S_{C_5^+}$ (%)	01.48	00.97	00.99	00.66	00.70	00.48	00.51	00.36	00.37	00.27	00.26	00.20	00.22	00.14
S_{CO_2} (%)	07.43	10.60	06.83	08.31	06.21	06.75	05.68	05.56	05.21	04.50	04.73	03.63	01.19	03.16
S_{H_2O} (%)	24.75	07.93	16.50	05.21	11.75	03.86	08.64	03.00	06.39	02.34	04.62	01.84	01.96	00.81

III. 4. 4. Effet de la température de réaction

Une autre variable importante qui peut affecter les performances de processus Fischer-Tropsch est la température. Les principaux résultats obtenus lorsqu'on fait varier la température de 260°C jusqu'à 320°C, montrent une amélioration des performances des deux réacteurs. Le RM1 présente les meilleures performances par rapport au RM2. La conversion du monoxyde de carbone (Figure III-5) est progressivement améliorée avec l'augmentation de la température de réaction et elle est stimulée à partir de 59% à 65% et de 30% à 39% lorsque la réaction est effectuée dans le RM1 et dans le RM2, respectivement.

Parmi les sélectivités des différents produits qui sont résumées dans le Tableau III-6, La sélectivité de CH₄ augmente de 21% à 24% dans le RM1 et de 4.3% à 7.8% dans le RM2. De même, la conversion de l'hydrogène et les sélectivités de C₂-C₄ et C₅⁺ sont également améliorés lorsque la température augmente. A partir de ces résultats, on peut conclure que, une température plus élevée favorise la conversion du monoxyde de carbone et les sélectivités des hydrocarbures [30]. La sélectivité du dioxyde de carbone obtenu dans les deux réacteurs est presque constante (7.3% à 7.6% dans le RM1 et 10.22% à 12.46% dans le RM2) lorsque la température augmente. Ainsi que, la fraction de l'eau produite comme indiqué dans le Tableau III-6 est également augmentée avec l'augmentation des températures et atteint un niveau de 26.9% pour la configuration de RM1 et 10.59% dans le cas de RM2. Cependant, la membrane peut éliminer une quantité considérable d'eau produite lors de la réaction de FT, en particulier dans le RM1 où environ de 23.7% de l'eau évacuée est obtenue à des températures élevées.

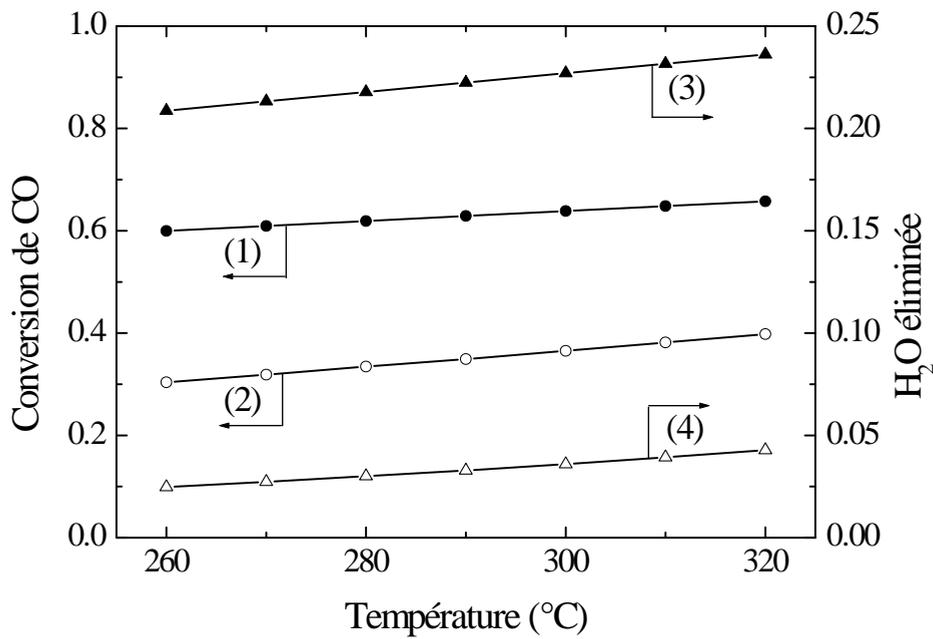


Figure III-5: Effet de la température sur les performances des réacteurs.

(1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v =1\text{m/s}$, $L/D=80$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$)

Tableau III-6: Effet de la température de réaction sur les performances des réacteurs RM1 et RM2

Température (°C)	260		270		280		290		300		310		320	
	RM1	RM2												
X_{H_2} (%)	64.36	19.26	65.58	20.51	66.78	21.85	68.00	23.15	69.21	24.61	70.41	26.11	71.61	27.67
S_{CH_4} (%)	21.96	04.38	22.39	04.84	22.81	05.35	23.25	05.87	23.69	06.48	24.14	07.14	24.60	07.85
$S_{C_2H_4}$ (%)	00.21	0.056	0.221	00.06	0.226	0.064	0.023	0.069	0.235	0.073	0.024	0.078	0.245	0.086
$S_{C_2H_6}$ (%)	05.82	02.31	05.92	02.45	06.02	02.59	06.12	02.73	06.22	02.87	06.31	03.02	06.40	03.16
$S_{C_3H_8}$ (%)	02.38	01.22	02.42	01.27	02.46	01.33	02.50	01.37	02.54	01.42	02.58	01.46	02.61	01.50
$S_{n.C_4H_{10}}$ (%)	00.27	00.17	0.282	0.181	0.286	0.186	0.029	0.191	0.293	0.196	0.296	0.020	0.030	0.205
$S_{i.C_4H_{10}}$ (%)	00.35	00.22	0.363	00.22	0.369	00.23	0.375	00.24	0.038	0.245	0.385	00.25	0.039	0.255
$S_{C_5^+}$ (%)	01.46	00.95	01.48	00.97	01.50	01.00	01.52	01.03	01.55	01.05	01.57	01.07	01.59	01.09
S_{CO_2} (%)	07.39	10.22	07.43	10.60	07.46	11.00	07.50	11.35	07.53	11.73	07.57	12.10	07.61	12.46
S_{H_2O} (%)	24.30	07.45	24.75	07.93	25.19	08.43	25.63	08.92	26.06	09.46	26.50	10.02	26.92	10.59

III. 4. 5. Effet des dimensions du réacteur

L'effet des dimensions du réacteur sur la conversion du gaz de synthèse et sur la sélectivité est aussi examiné par le rapport adimensionnel (L/D). Une attention est confiée à la compréhension de son impact spécifique sur la conversion de monoxyde de carbone, sur la distribution des produits et sur l'efficacité de la membrane. Une comparaison des profils de conversion de monoxyde de carbone obtenus dans les deux réacteurs sont présentés sur la Figure III-6, qui montre que lorsque le rapport (L/D) augmente de 60 à 180 avec un pas de 20, la conversion de monoxyde de carbone sensiblement augmenté jusqu'à 95% dans le cas de RM1 et jusqu'à 68% dans le RM2. Aussi bien qu'une grande partie de la conversion de l'hydrogène est également enregistré et elle est d'environ de 99% dans le premier réacteur RM1 et de 50.8% dans le deuxième réacteur RM2 (Tableau III-7). Ce comportement peut être expliqué par le fait que, plus que la longueur du tube est grande, le temps de contact est grand et par conséquent, une conversion presque complète est possible.

En terme des sélectivités des produits hydrocarbonés, les résultats obtenus montrent également que l'augmentation du rapport (L/D) conduisant à une augmentation de la sélectivité pour la production d'hydrocarbures, en particulier pour le CH_4 qui atteint 34.9% et 13.8% dans le RM1 et le RM2 respectivement, tandis que la sélectivité obtenu de C_2H_6 est de 8.8% dans le RM1 et de 6% dans le RM2. De même, les sélectivités pour C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ et C_5^+ sont plus élevés dans le RM1 à celles obtenues dans le RM2.

On note qu'une augmentation significative de la formation de dioxyde de carbone est observée à des valeurs élevées de (L/D) (14% dans le RM1 et 19% dans le RM2). Ainsi que, la fraction de l'eau produite augmente avec l'augmentation de (L/D), et a atteint 34.7% et 21% dans les deux réacteurs RM1 et RM2, respectivement. Cependant, la grande partie de cette quantité d'eau est retirée à travers la membrane hydrophile, en particulier dans la première configuration de réacteur membranaire comme représenté sur la Figure III-6 où 32% de la quantité d'eau formée est éliminée, tandis qu'en cas de la RM2, seulement 8.2% est supprimé.

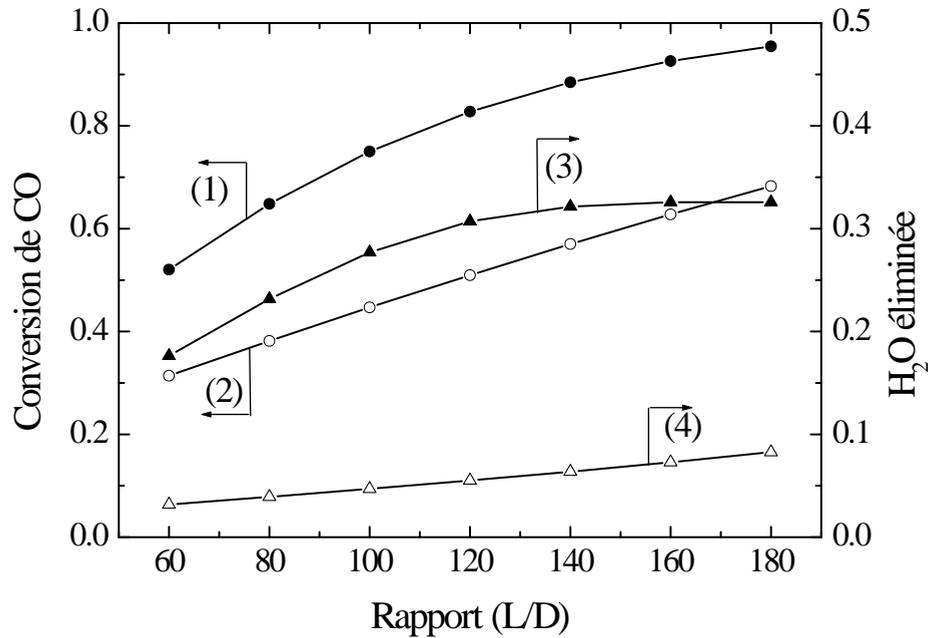


Figure III-6: Effet des dimensions du réacteur sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $T=310^\circ\text{C}$, $I=1$, $P_p= 0.1\text{MPa}$)

Tableau III-7: Effet des dimensions du réacteur sur les performances des réacteurs RM1 et RM2

Rapport (L/D)	60		80		100		120		140		160		180	
Réacteurs	RM1	RM2	RM1	RM2	RM1	RM2	RM1	RM2	RM1	RM2	RM1	RM2	RM1	RM2
X_{H_2} (%)	55.27	21.35	70.41	26.11	82.44	30.91	90.61	35.77	95.22	40.71	97.52	45.74	98.67	50.89
S_{CH_4} (%)	18.94	06.05	24.14	07.14	28.30	08.30	31.21	09.54	33.03	10.87	34.16	12.30	34.90	13.85
$S_{C_2H_4}$ (%)	00.18	00.067	00.24	00.078	00.28	00.089	00.33	00.10	00.36	00.11	00.39	0.119	00.40	00.12
$S_{C_2H_6}$ (%)	5.005	02.44	06.31	03.02	07.34	03.60	08.04	01.19	08.46	04.80	08.71	05.41	08.85	06.02
$S_{C_3H_8}$ (%)	02.05	01.18	02.58	01.46	03.00	01.72	03.31	01.97	03.51	02.21	03.62	02.43	03.68	02.63
$S_{n-C_4H_{10}}$ (%)	00.24	00.16	00.29	00.20	00.33	00.23	00.35	00.26	00.36	00.29	00.37	00.32	00.37	00.34
$S_{i-C_4H_{10}}$ (%)	00.30	00.20	00.38	00.25	00.44	00.29	00.48	00.33	00.51	00.37	00.52	00.40	00.53	00.43
$S_{C_5^+}$ (%)	01.25	00.86	01.57	01.07	01.82	01.27	02.04	01.46	02.11	01.63	02.17	01.78	02.20	01.92
S_{CO_2} (%)	06.75	10.09	07.57	12.10	08.27	13.95	09.32	15.63	10.88	17.11	12.60	18.38	14.06	19.43
S_{H_2O} (%)	20.91	08.05	26.50	10.02	30.76	12.06	33.40	14.18	34.54	16.40	34.81	18.71	34.76	21.14

III. 4. 6. Effet du rapport de fluide de balayage

Pour éviter l'effet indésirable de la réaction de WGS, l'élimination d'une quantité de l'eau produite lors de la réaction vers la zone de perméation, en utilisant un gaz de balayage à basse pression est indispensable. Pour assurer une force motrice transmembranaire suffisante qui renforce et améliore la perméabilité de l'eau tout en favorisant la zone de retentât par l' H_2 , le CO, le CO_2 et par la totalité des hydrocarbures formés [15]. De ce fait, nous avons entrepris d'étudier l'effet du rapport de flux de ce gaz de balayage par rapport à celle de gaz de synthèse pour des valeurs adimensionnels allant de 1 à 6.

Les principaux résultats obtenus sont représentés sur la Figure III-7 et le Tableau III-8. Pour la première configuration de réacteur membranaire RM1, on constate qu'il ya une faible diminution dans la conversion de CO de 60% jusqu'à 55%, ceci est du probablement à l'augmentation de la quantité d'eau formée, en raison de déroulement de la réaction de WGS dans le sens inverse (reverse water gas shift) ce qui pourrait être produire de l'eau et réduire le CO_2 formé par la réaction de FT. Par ailleurs, la conversion d'hydrogène et les sélectivités de C_2H_4 , C_3H_8 , n- C_4H_{10} , i- C_4H_{10} ainsi que la quantité d'eau permée montrent une faible amélioration avec l'augmentation du rapport (I).

Pour la deuxième configuration de réacteur membranaire RM2, on observe que le rapport (I) n'a pas d'effet remarquable sur les performances des réacteurs, alors qu'on obtient des quantités presque constantes soit de conversion des gaz de synthèse, ou de sélectivités des hydrocarbures, sauf que le C_2H_4 , C_3H_8 ainsi que la quantité d'eau permée qui augmente très légèrement de 2.7% à 2.9%.

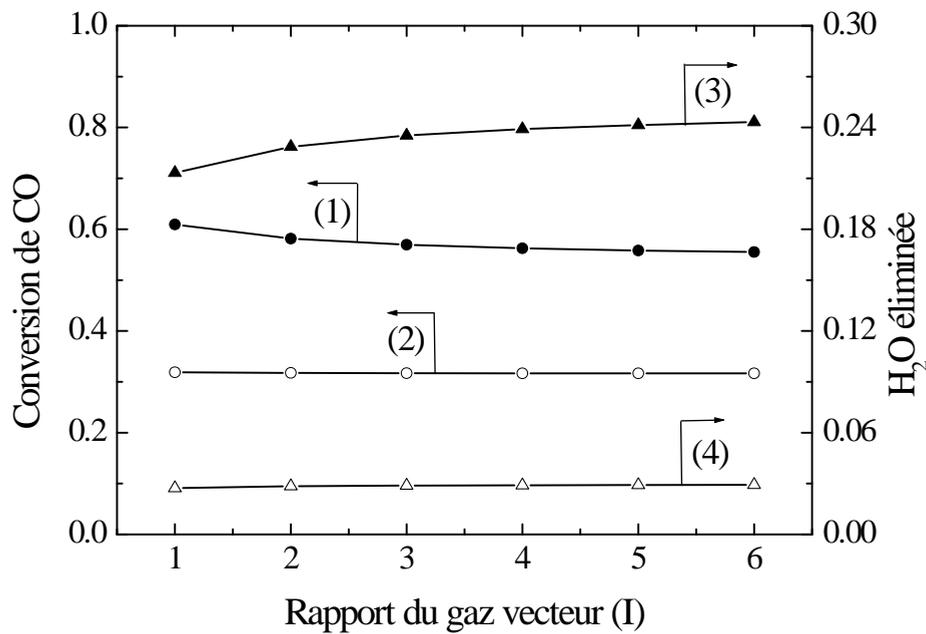


Figure III-7: Effet du rapport de fluide de balayage sur les performances des réacteurs. (1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4): l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires: $H_2/CO=2$, $P= 1\text{MPa}$, $v=1\text{m/s}$, $T=310^\circ\text{C}$, $L/D=80$, $P_p= 0.1\text{MPa}$)

Tableau III-8: Effet du rapport de fluide de balayage sur les performances des réacteurs RM1 et RM2

Rapport (I)	1		2		3		4		5		6	
Réacteurs	RM1	RM2										
X_{H_2} (%)	65.58	20.51	65.91	20.59	66.09	20.62	66.20	20.63	66.28	20.64	66.33	20.65
S_{CH_4} (%)	22.39	4.843	21.71	4.844	21.44	4.844	21.29	4.845	21.20	4.845	21.13	4.845
$S_{C_2H_4}$ (%)	0.221	00.06	0.228	00.06	0.231	00.06	0.232	00.06	0.233	00.06	0.234	00.06
$S_{C_2H_6}$ (%)	05.92	02.45	05.83	02.45	05.79	02.45	05.77	02.45	05.76	02.45	05.75	02.45
$S_{C_3H_8}$ (%)	02.42	1.279	02.46	1.278	02.47	1.278	02.48	1.278	2.493	1.278	2.497	1.278
$S_{n-C_4H_{10}}$ (%)	0.282	00.18	0.287	00.18	0.289	00.18	00.29	00.18	00.29	00.18	0.291	00.18
$S_{i-C_4H_{10}}$ (%)	00.36	00.22	0.374	00.22	0.378	00.22	0.381	00.22	0.382	00.22	0.383	00.22
$S_{C_5^+}$ (%)	01.48	00.97	01.51	00.98	01.52	00.98	1.534	00.98	1.539	00.98	01.54	00.98
S_{CO_2} (%)	07.43	10.60	05.12	10.47	04.09	10.42	03.51	10.40	03.13	10.38	02.86	10.37
S_{H_2O} (%)	24.75	07.93	25.05	07.96	25.22	07.97	25.32	07.98	25.40	7.983	25.45	7.986

III. 4. 7. Effet de la pression de perméation sur les performances des réacteurs

Pendant la réaction de Fischer-Tropsch, l'eau peut dominer la phase gazeuse à des niveaux de conversion plus élevés et donc, va diminuer la pression partielle des réactifs et le temps de séjour par dilution. En cas des catalyseurs à base de fer, l'eau inhibe aussi la vitesse de la réaction de FT et/ou la réaction de WGS [19]. Pour mieux comprendre son effet sur les performances des deux réacteurs étudiés, nous avons varié la pression dans la zone de perméation de 1atm jusqu'à 0.1atm. La Figure III-8 et le Tableau III-9 montrent les principaux résultats obtenus.

Dans la première configuration de réacteur RM1, la conversion de CO est diminuée légèrement de 56% à 54% avec la diminution de la pression de l'eau, mais la conversion de l'hydrogène et certains hydrocarbures formés tels que le C₂H₄, C₃H₈, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀ et C₅⁺ présentent une faible amélioration, cette petite augmentation conduit à une diminution de la quantité de CO₂ formée de 4% à 1.5%. L'eau retirée à travers la membrane est encore accroit légèrement de 23.5 à 25%.

Dans la deuxième configuration de réacteur membranaire RM2, on peut constater que la conversion de CO et de H₂ ainsi les sélectivités des produits ne sont pas affectées par la variation de la pression de l'eau, bien que les quantités d'eau formée et évacuée à travers la membrane montrent une très faible augmentation de 2.8% à 2.9%.

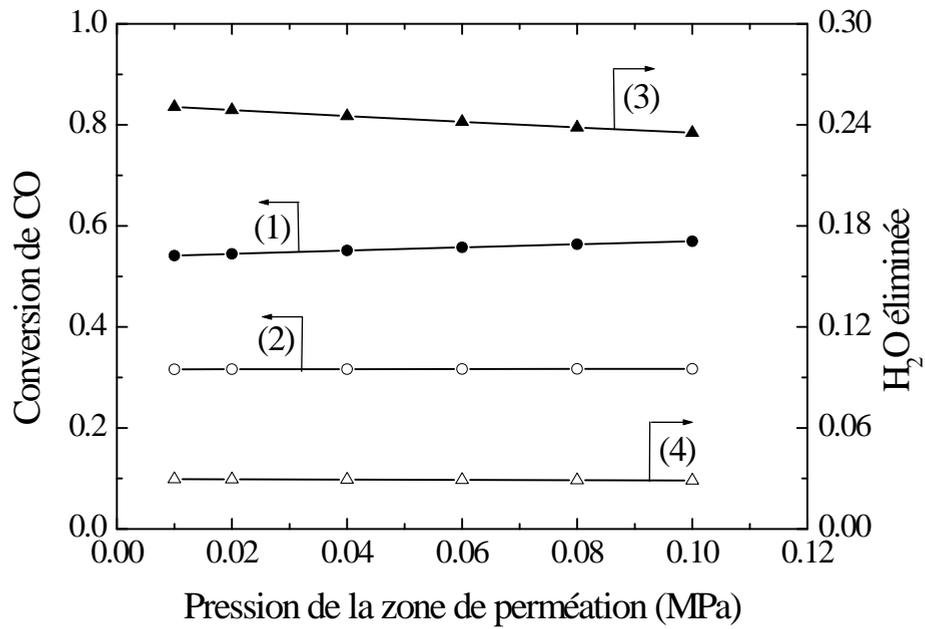


Figure III-8: Effet de la pression de perméation sur les performances des réacteurs.

(1) et (2): conversion de CO dans le RM1 et le RM2, respectivement; (3) et (4):

l'eau éliminée dans RM1 et RM2, respectivement. (Conditions opératoires:

$$H_2/CO=2, P= 1MPa, v =1m/s, T=310^{\circ}C, L/D=80, I= 1)$$

Tableau III-9: Effet de la pression de perméation sur les performances des réacteurs

RM1 et RM2

Pression (MPa)	Pp	0.1	0.08	0.06	0.04	0.02	0.01
Réacteurs		RM1	RM2	RM1	RM2	RM1	RM2
X _{H₂} (%)		66.09	20.62	66.19	20.63	66.29	20.64
S _{CH₄} (%)		21.44	4.844	21.32	4.845	21.19	4.845
S _{C₂H₄} (%)		0.231	0.006	0.232	0.006	0.233	0.006
S _{C₂H₆} (%)		05.79	02.45	05.78	02.45	05.76	02.45
S _{C₃H₈} (%)		02.47	01.28	02.48	01.28	02.49	01.28
S _{n-C₄H₁₀} (%)		00.28	00.18	00.29	00.18	00.29	00.18
S _{i-C₄H₁₀} (%)		00.37	00.22	00.38	00.22	0.382	00.22
S _{C₅⁺} (%)		01.52	00.98	1.533	00.98	1.539	00.98
S _{CO₂} (%)		04.09	10.42	03.60	10.40	03.08	10.38
S _{H₂O} (%)		25.22	07.97	25.31	07.97	25.41	07.98

III. 5. CONCLUSION

La conversion des gaz de synthèse, l'élimination de l'eau à travers une membrane hydrophile de zéolithe et la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch sont étudiées sur un catalyseur à base de fer sous l'effet de plusieurs conditions de fonctionnement dans deux configurations de réacteurs membranaires à lit fixe.

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que la sélectivité des produits dépend fortement de la composition du gaz de synthèse. En outre, des hautes conversions de ce dernier pourraient être obtenues avec l'emploi des rapports molaires (H_2/CO) élevés. Tandis que, les hautes vitesses montrent une tendance inverse. Les faibles pressions et la haute température de réaction sont privilégiées pour atteindre le maximum des conversions de CO et de H_2 , des faibles sélectivités pour le CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_8 , et une haute sélectivité pour le $n-C_4H_{10}$, $i-C_4H_{10}$ et C_5^+ . Le rapport adimensionnel (L/D) est également affecte les écarts des distributions de produits et les performances des deux réacteurs. Néanmoins, on constate que la diffusion de l'eau à travers la membrane hydrophile conduit à une meilleure performance du réacteur par élimination de l'eau de la zone de réaction vers la zone de perméation. En outre, le réacteur conçu sous la configuration RM1 représente des performances supérieures à celle du réacteur RM2, que ce soit en termes de conversion, d'élimination de l'eau ou de sélectivité. Enfin, la configuration RM1 est recommandée pour la réalisation du procédé de FT avec moins de risque de désactivation du catalyseur.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nakhaei Pour A., Housaindokht M. R., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, 20, 591-596
- [2] Qian W., Zhang H., Ying W., Fang D., *J. Nat. Gas. Chem.*, **2011**, 20, 389-396
- [3] Yan F., Qian W., Sun Q., Zhang H., Ying W., Fang D., *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **2014**, 113, 471-485
- [4] Masuku C. M., Hildebrandt D., Glasser D., *Chem. Eng. Sci.*, **2011**, 66, 6254-6263
- [5] Shin M. S., Park N., Park M. J., Cheon J. Y., Kang J. K., Jun K. W., Ha K. S., *Fuel. Process. Technol.*, **2014**, 118, 235-243
- [6] Mazzone L. C. A., Fernandes F. A. N., *Latin. Am. Appl. Res.*, **2006**, 36, 141-148
- [7] Kang S. H., Koo H. M., Kim A. R., Lee D. H., Ryu J. H., Yoo Y. D., Bae J. W., *Fuel. Process. Technol.*, **2013**, 109, 141-149
- [8] Krylova A. Y., A Review, *Solid Fuel Chemistry*, **2014**, 48(1), 22-35
- [9] Claeys M., Steen E. V., *Catal. Today.*, **2002**, 71, 419-427
- [10] Dalai A. K., Das T. K., Chaudhari K. V., Jacobs G., Davis B. H., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 289, 135-142
- [11] Khodakov A. Y., Chu W., Fongarland P., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1692-1744
- [12] Fu T., Jiang Y., Lv J., Li Z., *Fuel. Process. Technol.*, **2013**, 110, 141-149
- [13] Espinoza R. L., Du Toit E., Santamaria J., Menendez M., Coronas J., Irusta S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, 389-395
- [14] Bayat M., Rahimpour M. R., Moghtaderi B., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2011**, 3, 555-570
- [15] Iliuta I., Larachi F., Fongarland P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 6870-6877
- [16] Marvast A., Sohrabi M., Zarrinpashneh S., Baghmisheh G., *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, 78-86
- [17] Fogler H. S., *Elements of chemical reaction engineering*, 3^{ème} édition, Prentice-Hall of India, New Delhi, **2004**
- [18] Rahimpour M. R., Jokar S. M., Jamshidnejad Z., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2012**, 90, 383-396
- [19] Rohde M. P., Schaub G., Khajavi S., Jansen J. C., Kapteijn F., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2008**, 115, 123-136
- [20] Vervloet D., Kapteijn F., Nijenhuis J., Van Ommen J. R., *Catal. Today.*, **2013**, 216, 111-116
- [21] Wang Y. N., Xu Y. Y., Xiang H. W., Li Y. W., Zhang B. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 4324-4335
- [22] Rahmati M., Mehdi M., Soleiman M. B., *Can J. Chem. Eng.*, **2001**, 79, 5, 800-804
- [23] Rohde M. P., *In-situ H₂O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions*, kit scientific publishing, Allemandne, **2011**
- [24] Almeida L. C., Sanz O., D'olhaberriague J., Yunes S., Montes M., *Fuel.*, **2013**, 110, 171-177

- [25] Fernandes F. A. N., Teles U. M., *Fuel. Process. Technol.*, **2007**, 88, 207-214
- [26] Bayat M., Rahimpour M. R., *J. Nat Gas. Sci. Eng.*, **2012**, 9, 73-85
- [27] Fernandes F. A. N., *J. Natural Gas. Chem.*, **2007**, 16, 107-114
- [28] Jager B., Espinoza R. L., *Catal. Today*, **1995**, 23, 17-28
- [29] Feyzi M., Jafari F., *Fuel. Chem. Technol.*, **2012**, 40, 5, 550-557
- [30] Jung H., Yang J. I., Hoon Yang J., Lee H. T., Hyun Chun D., Kim H. J., *Fuel. Process. Technol.*, **2010**, 91, 1839-1844

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

En raison de fortes demandes énergétiques dans plusieurs secteurs économiques et industrielles, l'utilisation des ressources naturelles renouvelables, de faibles coûts, et de faible impact sur l'environnement sont recommandées par plusieurs travaux, et l'emploi des énergies conventionnelles doit se conformer aux exigences demandées et parfois imposées par la politique environnementale. Le processus Fischer-Tropsch est considéré comme l'une des technologies ré-émergentes les plus importantes qui assurent les besoins nécessaires de combustibles synthétiques propres.

Notre présent travail traite le processus Fischer-Tropsch, en visant les trois principaux objectifs suivants: en premier temps, la mise en œuvre du procédé Fischer-Tropsch dans un réacteur tubulaire à lit fixe sur deux catalyseurs distincts. Une étude comparative de différentes performances obtenues est aussi faite. En deuxième lieu, l'étude du procédé dans le même réacteur à lit fixe, intégrant une membrane hydrophile est réalisée, toute en analysant les performances comparées entre différents types de réacteurs. L'effet de quelques conditions opératoires sur les performances des réacteurs étudiés est également examiné par un modèle mathématique. Le troisième objectif, regroupe les essais d'intensification et d'amélioration des performances pouvant aboutir par l'intégration d'une membrane hydrophile au procédé Fischer-Tropsch.

Pour comprendre la pertinence de ces trois tâches de notre contribution, la première étape de ce travail consiste à réaliser et mettre en œuvre la réaction de Fischer-Tropsch dans un réacteur tubulaire à lit fixe ayant des dimensions d'un réacteur industriel avec circulation en continu des gaz de synthèse. Puis, l'incorporation d'une membrane de zéolithe au sein de ce réacteur est conçu, afin d'éliminer la majorité de l'eau existant dans la zone de réaction vers l'extérieur de réacteur à l'aide d'un gaz de balayage inerte. Avant d'étudier la possibilité d'éliminer l'eau présente en milieu réactionnel, par la membrane de zéolithe, nous avons déterminé tout d'abord les performances du premier réacteur conventionnel, sur deux catalyseurs commerciaux où l'un est à base de fer et l'autre est à base de cobalt. Nous avons utilisé ces catalyseurs pour obtenir des éléments de comparaison afin d'évaluer ultérieurement les performances du réacteur membranaire étudié. L'influence de plusieurs paramètres et conditions de fonctionnement est aussi réalisé dans le cas des deux réacteurs. La deuxième partie de recherche est consacré à l'étude de la distribution des produits hydrocarbonés obtenus lors de la réaction de Fischer-Tropsch ainsi que, à l'étude de

l'impact de l'enlèvement de l'eau sur l'efficacité de la membrane et du réacteur. L'étude des performances du processus mis en œuvre dans deux configurations différentes de réacteurs membranaires, garnis par un catalyseur à base de fer est réalisée par voie numérique à travers un modèle mathématique. Pour obtenir de bonnes conditions de fonctionnement des deux réacteurs, une analyse de sensibilité paramétrique est faite, examinons les différents paramètres affectant les performances du processus.

Les principaux résultats obtenus à travers la première étude sont très intéressantes à divers titres. Dans lesquelles, le réacteur membranaire présente des hautes performances par rapport au réacteur conventionnel en termes de conversion de CO, obtenues dans la réaction de FT, dans la réaction de WGS, ou en termes de la conversion globale. D'une façon générale, le fonctionnement du processus sous l'effet de certains paramètres opératoires, peut assurer des conversions croissantes de CO. Les résultats obtenus pour les deux catalyseurs, montrent des comportements similaires, sauf pour la quantité de l'eau évacuée par la membrane. Elle est plus importante dans le cas où en utilisant un catalyseur de fer. En raison de leur activité et efficacité, ce catalyseur est utilisé dans la deuxième partie du travail, où nous avons étudié la distribution des produits issus de la synthèse FT.

Les principaux résultats obtenus dans cette deuxième partie sont très distinct de la première à la deuxième configuration de réacteurs membranaires étudiés. Dans laquelle, la première configuration montre des meilleures performances par rapport à la deuxième configuration. Une analyse paramétrique basée sur la variation de quelques conditions de fonctionnement nous a permis d'observer que, des hautes conversions de gaz de synthèse et des hautes sélectivités des produits hydrocarbonés pourraient être obtenues à des rapports molaires H_2/CO élevés. Ainsi, l'augmentation de la température de réaction et la longueur de réacteur le plus que possible (tubulaire) permet d'atteindre de bonnes performances. Cependant, Il apparait que l'augmentation de la pression et la vitesse du gaz implique en générale une diminution remarquable de la conversion ou de la sélectivité des hydrocarbures. Par ailleurs, la capacité de la membrane pour l'évacuation de l'eau à partir du mélange réactionnel vers la zone de perméation est assuré par l'emploi des grandes flux de gaz vecteur ainsi que par les faibles pressions partielles d'eau.

Il est clair que la recherche sur ce thème est loin d'être terminée, ce n'est qu'une ébauche lorsqu'on voit en bibliographie les diverses études et recherches concernant le procédé Fischer-Tropsch. Nous projetons donc de continuer dans le domaine de l'amélioration afin

de lui donner des propriétés plus performantes de telle sorte qu'il pourra déclasser un jour la source des combustibles actuels.