

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS, SETIF-1
UFAS(ALGERIE)

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

Option : Génie Chimique
Par
M^{me} Aziza YAHIA CHERIF

THEME

**Etude comparative entre les procédés de
vaporéformage et de l'oxydation du méthane pour la
production de l'hydrogène dans des conditions de
fonctionnement stationnaires**

Soutenu le : 07/01/2015 devant un Jury composé de

L. Bencheikh	Prof.	UFA Sétif 1.	Président
B. Djellouli	Prof.	UFA Sétif 1.	Rapporteur
L. Chibane	MCA.	UFA Sétif 1.	Examineur
B. Bouzerafa	MCA.	UFA Sétif 1.	Examineur
Y. Benguerba	MCB.	UFA Sétif 1.	Invité

2014 – 2015

الإهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى أحر الناس:

من أطلاقهم حرية و مجالسهم تنمية و مفارقتهم أليمة كالمسك

كلما مر عليهم الزمان ازدادوا قيمة

إلى : والدي، زوجي، إخوتي، أخواتي، أصدقائي:

إلى من علمني حرفاً.

يحيى الشريف

Remerciements

Après deux années de dur labeur, voici les résultats de mon travail compilés dans ce manuscrite. Je vais essayer de remercier comme il se doit les personnes que j'ai eu l'honneur et le bonheur de croiser durant les années de la thèse.

J'aimerais tout d'abord remercier mes responsables de thèse, le Professeur Brahim Djellouli rahimaho Allah (Directeur du LGPC) et Dr Lemnouer Chibane (maître de conférences) du laboratoire LGPC de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour avoir accepté de diriger ce travail. Je le remercie surtout pour m'avoir aidé et soutenu et encouragé durant les moments délicats que j'ai rencontrés durant la préparation de cette thèse. Je suis reconnaissante pour ses discussions fructueuses dont j'ai pu bénéficier ainsi que pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je voudrais remercier cordialement le professeur L. Bencheikh, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je souhaite également remercier vivement Dr L. Chibane, Dr B. Bouzerafa et Dr Y. Benguerba, pour avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à mes amis, pour leur amitié, leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Enfin, je ne saurai oublier mes parents, mon époux, mes frères et sœurs qui m'ont soutenu et supporté durant toutes ces années de thèse.

Résumé

Dans ce travail, une membrane dense à base de Palladium pour obtenir de l'hydrogène pur est couplée à un réacteur garni avec des particules de Ru/SiO₂ et Ni/Al₂O₃. Ces catalyseurs sont particulièrement adaptés pour effectuer les procédés de vaporéformage et l'oxydation du méthane à basse température respectivement. Le modèle proposé est pseudo-homogène, simule les deux procédés dans des conditions stationnaires. Les conditions opératoires sont choisies de telle façon à obtenir le meilleur taux de conversion du méthane et par conséquent un bon rendement en hydrogène. Le modèle mathématique obtenu permet de simuler à la fois la membrane et le réacteur à lit fixe considéré.

Les résultats, que nous avons trouvés montrent que les conditions optimales de fonctionnement correspondent à un taux maximal d'hydrogène récupéré. Dans ces conditions, la conversion de méthane augmente considérablement par l'enlèvement d'hydrogène récupéré. L'oxydation partielle dépend fortement du couple S/C et O/C. la comparaison entre les deux procédés montre qu'on peut produire une grande quantité d'hydrogène par le vaporéformage. Cependant, l'oxydation partielle est meilleure pour produire les gaz de synthèses pour application GTL.

Mots clés : Vaporéformage, oxydation partielle du méthane, production de l'hydrogène, réacteur membranaire, simulation.

Abstract

In this study, the reactions of steam reforming and of partial oxidation of methane were studied in a reactor incorporating a hydrogen permselective membrane. The reactors were packed with Ru/SiO₂ and with Ni/Al₂O₃ catalyst particles activated at low temperature for steam reforming and partial oxidation respectively. An isothermal one-dimensional steady-state fixed bed model was developed to simulate the effect of some operating parameters on the reactor performance.

The obtained results show that, the conversion of methane can be improved by removing the produced hydrogen from the reaction side to the permeate side for both processes. In the other hand, partial oxidation presents critical parameters, which are the (S/C) and (O/C) ratios, and the obtained performance depends strongly of the optimal values of (O/C) and (S/C). The comparisons between these processes show that the steam reforming is the best way for producing pure hydrogen with high quantity and quaitly, but the partial oxidation is the best for syngas produising for GTL technology.

Keywords : Methane steam reforming, partial oxidation of methane, Hydrogen production, Membrane reactor, simulation.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة نظرية لتفاعل غاز الميثان مع بخار الماء و تفاعل الأكسدة الجزئية للميثان في مفاعل غشائي ذو نفاذة عالية للهيدروجين. يملأ المفاعل بـ Ru/SiO₂ في حالة تفاعل غاز الميثان مع بخار الماء و Ni/Al₂O₃ في حالة تفاعل الأكسدة الجزئية للميثان، المفاعل يشتغل تحت ظروف ثابتة.

بغية تحديد الظروف المثلى التي تؤدي إلى تحسين إنتاج الهيدروجين، تم وضع نموذج رياضي لمحاكاة التشغيل. النتائج الرئيسية تظهر أن هذا النموذج يمكن أن يتنبأ بأداء المفاعل الغشائي. في حالة تفاعل غاز الميثان مع بخار الماء، وجد أنه في ظل ظروف تشغيل مثلى، يمكننا التوصل إلى تحويل كبير لغاز الميثان والحصول على كمية كبيرة من الهيدروجين النقي. دراسة طريقة الأكسدة الجزئية للميثان بين أن أداء هذا الأسلوب يعتمد بشدة على الزوج (بخار الماء/الميثان، الأكسجين/الميثان).

قارنا بين التفاعلين؛ وجدنا أنه من الأحسن اتباع طريقة تفاعل الميثان مع بخار الماء من أجل الحصول على كمية كبيرة من الهيدروجين. و تفاعل الأكسدة الجزئية للميثان لإنتاج (CO+H₂) من أجل GTL.

الكلمات-المفتاح : تفاعل الميثان وبخار الماء، الأكسدة الجزئية للميثان، إنتاج الهيدروجين، المفاعل الغشائي، محاكاة التشغيل.

Sommaire

Remerciements	I
Notations et Abréviations	II
Liste des Tableaux	V
Liste des Figures	V
Introduction Générale	1
Références bibliographiques	4

Partie I : Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Hydrogène vecteur d'énergie et besoins industriel

I. 1. Objectif	6
I. 2. Introduction	6
I. 3. Sources naturelles de l'hydrogène	7
I. 3. 1. Gaz naturel	7
I. 3. 2. Biogaz	8
I. 3. 3. L'eau	9
I. 4. Techniques de production au stade industriel	9
I. 4. 1. Production d'hydrogène à partir du méthane	10
I. 4. 1. 1. Vaporeformage de méthane (SMR)	11
I. 4. 1. 2. Oxydation partielle du méthane (POX)	12
I. 4. 1. 3. Reformage Autotherme de méthane (ATR)	12
I. 4. 1. 4. Reformage sec du méthane (DRM)	13
I. 5. Stockage et distribution de l'hydrogène	13
I. 6. Les applications de l'hydrogène	14
I. 6. 1. Industrie chimique	15
I. 6. 2. Procède Fischer-Tropsch et la synthèse du carburant liquide	15
I. 6. 3. Carburant dans piles à combustible	16
I. 7. Conclusion	17
Références bibliographiques	18

Chapitre II

Technologie des réacteurs membranaires

II. 1. Objectif	20
II. 2. Introduction	20
II. 3. Réacteurs à membranes inorganiques	21
II. 4. Avantages de la membrane composite à base de palladium	24
II. 5. Phénomènes transmembranaires à travers une membrane composite de palladium	24
II. 6. Matériaux catalytique	25
II. 7. Conclusion	26
Références bibliographiques	28

Partie II : Modélisation et simulation des procédés

Chapitre III

Procédé de vaporéformage du méthane

III. 1. Objectif	31
III. 2. Introduction	31
III. 3. Modèle du réacteur membranaire	34
III. 3. 1. Réacteur	34
III. 3. 2. Membrane	34
III. 4. Modèle mathématique	35
III. 4. 1. Schéma réactionnel et cinétique intrinsèque	36
III. 4. 2. Expressions des vitesses de réactions	36
III. 4. 3. Bilans de matière	38
III. 5. Résultats et discussions	40
III. 5. 1. Procédure de résolution	40
III. 5. 2. Etude des variables opératoires principales sur performances du réacteur	40
III. 5. 2. 1. Effet de température de la réaction	40
III. 5. 2. 2. Effet de pression totale dans la zone réactionnelle	42
III. 5. 2. 3. Effet de rapport molaire H_2O/CH_4 (S/C)	44
III. 5. 2. 4. Influence de la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG)	45
III. 5. 3. Développement du système sous l'effet des paramètres membranaires	47
III. 5. 3. 1. L'effet de l'épaisseur de la membrane	47
III. 5. 3. 2. L'effet de gaz vecteur ou rapport molaire (I)	48
III. 5. 3. 3. L'effet de force transmembranaire	50

III. 5. 4. Optimisation des paramètres opératoires et réacteur membranaire	51
III. 6. Conclusion	52
Références bibliographiques	53

Chapitre IV

Procédé de l'oxydation partielle du méthane

IV. 1. Objectif	57
IV. 2. Introduction	57
IV. 3. Description du réacteur membranaire	59
IV. 4. Modèle mathématique	59
IV. 4. 1. Schéma réactionnel et cinétique intrinsèque	60
IV. 4. 2. Expressions des vitesses de reactions	60
IV. 4. 3. Bilans de matière	62
IV. 5. Résultats et discussions	64
IV. 5. 1. Procédure de solution	64
IV. 5. 2. Développement du système sous l'effet des conditions opératoires	64
IV. 5. 2. 1. Effet de température de la réaction	64
IV. 5. 2. 2. Effet de pression totale dans la zone réactionnelle	66
IV. 5. 2. 3. Effet de composition de l'alimentation (S/C, O/C)	68
IV. 5. 3. Développement du système sous l'effet des paramètres membranaire	70
IV. 5. 3. 1. L'effet de l'épaisseur de la membrane	70
IV. 5. 3. 2. L'effet de rapport molaire (I)	72
IV. 5. 3. 3. L'effet force transmembranaire	73
IV. 6. Conclusion	74
Comparaison entre les deux procédés	75
Références bibliographies	77
Conclusion Générale	78
Annexe A	

Notations et Abréviations

C_0	Solubilité ou concentration standard de l'hydrogène dissous dans le Pd, mole/m ³
D_{int}	Diamètre intérieur du réacteur, m
d_p	Diamètre de pore de la membrane, m
$E_p, \Delta E_p$	Energie d'activation de perméation d'hydrogène, J/mol
F	Flux molaire, mole/s
$F_{H_2,p}$	Flux molaire de l'hydrogène traversant la membrane, mole/s
F_i	Flux de perméation du composé i à travers la membrane, mole/s
ΔH	Chaleur de réaction, J/mol
I	Rapport de gaz vecteur/méthane
J, J_i	Densité de flux de perméation de l'hydrogène ou d'espèce i, mole/s.m ²
k	Constante de vitesse
K	Constante d'équilibre
K_i	Constante d'adsorption
K_i^C	Constante de combustion
L, l	Longueur du réacteur, m
m	Rapport vapeur d'eau/méthane
M_i	Masse molaire du composé i, g/mole
P	Pression partielle, Pa
P_0	Pression standard dans le côté perméat, Pa
P_i	Pression partielle du composé i, Pa
$P_{r,i}$	Pression partielle du composé i dans la zone réactionnelle, Pa
$P_{p,i}$	Pression partielle du composé i dans la zone de perméation, Pa
Q	Coefficient de perméation du composé i, mole.m/m ² . s.Pa
Q_0	Facteur pré-exponentiel
r	Vitesse de réaction, kmol/kg.h
R	Constante des gaz parfaits = 8.314 J/mole.K
r_m	Rayon de la membrane, m
r_p	Rayon de particule solide, m
R_1	Diamètre intérieur du tube, m
R_2	Diamètre extérieur du tube, m
T	Température, K

Notations et Abréviations

W	Masse du catalyseur, g
X_{CO_2}	Conversion du dioxyde de carbone
X_{CH_4}	Conversion du méthane
Y_{H_2}	Hydrogène récupéré
z	Position axiale le long du réacteur, m

Lettres grecques

δ	Epaisseur de la membrane, m
ε	Porosité de la membrane
η	Facteur d'efficacité
ρ	Densité du catalyseur, kg/m ³
Ω	Section droite du réacteur, m ²

Acronyms

ATR	Autothermal Reforming
CMR	Catalytic Membrane Reactor
CPO	Catalytic Partial oxidation
DRM	Dry Reforming of Methane
F-T	Fischer-Tropsch
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
GTL	Gas To Liquid
H/C	Hydrogen to Carbon
AIE	Agence Internationale de l'Energie
MSR	Methane Steam Reforming
O/C	Oxygen to methane ratio
PAC	Pile a Combustible
PBMR	Packed Bed Membrane Reactor
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
POX	Partial oxidation of Methane
S/C	Steam to methane ratio
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
WGS	Water Gas Shift
W/F	Water to Fuel ratio

Notations et Abréviations

Indices / Subscripts

0	Entrée du réacteur
i	Espèce réactionnelle i
j	Réaction j
p	Zone de perméation
r	Zone de réaction
s	Solide

Liste des Tableaux et Figures

Liste des Tableaux

Tableau II. 1 : Terminologie des diamètres de pores selon IUPAC	23
Tableau III. 1 : Propriétés de la Membrane	35
Tableau III. 2 : Constantes et paramètres de vaporeformage du méthane sur Ru/SiO ₂	37
Tableau IV. 1 : Constantes et paramètres de l'oxydation partielle du méthane sur Ni/Al ₂ O ₃	61
Tableau IV. 2 : Les conditions opératoires initiales de mélange réactionnel	63
Tableau IV. 3 : Les performances de réacteur dans les procédés de Vaporéformage et l'Oxydation partiel du méthane	75

Liste des Figures

Figure I. 1 : Principales origines de la production d'hydrogène	6
Figure I. 2 : L'ensemble de la filière hydrogène	10
Figure I. 3 : Bloc reformeur dans le procédé de vaporéformage	11
Figure I. 4 : Reformeur membranaire du procédé de vaporéformage	12
Figure I. 5 : Schéma de principe du procédé Gas To Liquide (GTL)	15
Figure I. 6 : Schéma de principe du fonctionnement une cellule SOFC	16
Figure II.1 : les rôles principaux d'une membrane	20
Figure II. 2 : Schéma d'un réacteur à membrane catalytique	21
Figure II. 3 : Concept d'une membrane à structure composite	22
Figure II. 4 : Configurations de réacteur membranaire	23
Figure II. 5 : Schéma illustrant le mécanisme de transport de l'hydrogène dans le Pd	25
Figure III. 1 : Schéma de réacteur membranaire à lit fixe	34
Figure III. 2 : Bilan de matière dans la zone réactionnelle	38
Figure III. 3 : Bilan de matière dans la zone de perméation	39
Figure III. 4 : Effet de température sur la conversion de méthane, la sélectivité de CO ₂ et la quantité de l'hydrogène récupéré à (S/C=1.75), Pp=1bar, Pr=3bar, I=3	41
Figure III. 5 : Effet de température initiale sur le rapport H ₂ /CO à (S/C=1.75), Pp=1bar, I=3	42
Figure III. 6 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur les conversions de CH ₄ à	

Liste des Tableaux et Figures

(S/C=1.75), P _p = 1bar, I=3	43
Figure III. 7 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur la sélectivité de CO₂ à	
(S/C=1.75), P _p = 1bar, I=3	43
Figure III. 8 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur l'Hydrogène récupère à	
S/C=1.75, P _p =1bar, I=3	43
Figure III. 9 : Effet de rapport molaire S/C sur les conversions de CH₄ à P_p =P_r 1bar,	
VSHG= 6000h ⁻¹ , I=3	44
Figure III. 10 : Effet de rapport molaire sur l'hydrogène récupéré à VSHG =6000h⁻¹,	
P _r =P _p =1bar, I=3	45
Figure III. 11 : Effet de VSHG sur la conversion de CH₄ à (S/C=2), P_r=3bar, P_p=1bar,	
I=3	46
Figure III. 12 : Effet de VSHG sur l'hydrogène à (S/C=2), P_r= 3bar, P_p=1bar, I=3	46
Figure III. 13 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur la conversion du méthane,	
sélectivité en CO ₂ , et l'hydrogène récupéré à P _p =P _r =1bar, S/C=1.75	47
Figure III. 14 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur le rapport H₂/CO, et	
l'hydrogène récupéré à P _p =P _r =1bar, S/C=1.75, VSHG=6000h ⁻¹ , T=550°C	48
Figure III. 15 : Effet de rapport (I) sur la conversion de méthane, et l'hydrogène	
récupéré à P _p =1bar, P _r =3bar, S/C=1.75, VSHG=6000h ⁻¹	49
Figure III. 16 : Effet de rapport (I) sur le rapport H₂/CO à P_p=1bar, P_r=3bar, S/C=1.75,	
VSHG=6000h ⁻¹	50
Figure III. 17 : Effet de ΔP^{0.5} sur la conversion, sélectivité, la quantité de l'hydrogène et	
le rapport H ₂ /CO à P _p =1bar, P _r =3bar, S/C=1.75, VSHG=6000h ⁻¹ ,	
T= 600°C	51
Figure IV. 1 : l'équilibre thermodynamique sous 1-20bars, rapport CH₄/O₂ =2 :1 de l'air	
comme oxydant	58
Figure IV. 2 : Schéma du réacteur membranaire à lit fixe	59
Figure IV. 3 : Effet de température sur la conversion de méthane et d'oxygène à	
(S/C=1,O/C=0.5),P _p =P _r =0.101MPa,I=3	65
Figure IV. 4 : Effet de température sur l'Hydrogène récupéré, sélectivité de CO₂	
et CO à (S/C=1,O/C=0.5),P _p =P _r =0.101MPa,I=3	65
Figure IV. 5 : Effet de température sur rapport CO/H₂ à (S/C=1,O/C=0.5),	

Liste des Tableaux et Figures

$P_p=P_r=0.101\text{MPa}, I=3$	66
Figure IV. 6 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur les conversions de CH_4 et O_2 à ($S/C=1, O/C=0.5$), $P_p=0.101\text{MPa}, I=3$	66
Figure IV. 7 : Effet de pression dans la zone réactionnelle (P_r) sur la sélectivité de CO_2 et CO à ($S/C=1, O/C=0.5$), $P_p=0.101\text{MPa}, I=3$	67
Figure IV. 8 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur l'Hydrogène récupère et le rapport CO/H_2 à ($S/C=1, O/C=0.5$), $P_p=0.101\text{MPa}, I=3$	67
Figure IV. 9 : Effet de rapport molaire O/C sur la conversion de CH_4, O_2 et la sélectivité de CO_2 à $T=550^\circ\text{C}$, $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$	68
Figure IV.10 : Effet de rapport molaire O/C sur la quantité d'hydrogène récupéré et le rapport CO/H_2 à $T=550^\circ\text{C}$, $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$	69
Figure IV.11 : Effet de rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ sur a) : la conversion de CH_4, b) : O_2, et d) : sélectivités de CO, et c) : CO_2, à $T=550^\circ\text{C}$, $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$	69
Figure IV.12 : Effet de rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ sur la quantité d'hydrogène récupéré à $T=550^\circ\text{C}$, $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$	70
Figure IV.13 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur la conversion et sélectivité à $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$, $O/C=0.5$, $S/C=1$	71
Figure IV.14 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur l'hydrogène récupéré et rapport CO/H_2 à $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$, $O/C=0.5$, $S/C=1$	72
Figure IV.15 : Effet de rapport molaire (I) sur la conversion de méthane et sélectivité de CO_2 à $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$, $O/C=0.5$, $S/C=1$	72
Figure IV.16 : Effet de rapport molaire (I) sur l'hydrogène récupéré et rapport CO/H_2 à $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$, $O/C=0.5$, $S/C=1$	73
Figure IV.17 : Effet de flux transmembranaire sur la conversion de méthane l'hydrogène récupéré et rapport CO/H_2 à $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$, $O/C=0.5$, $S/C=1$	73



INTRODUCTION GÉNÉRALE



La disponibilité et le coût de l'énergie et des matières premières ont toujours déterminé les choix technologiques et par là même le développement et la croissance de l'industrie chimique. Toutefois, c'est la crise du pétrole qui a révélé au public cette relation et son importance pour l'économie mondiale. Le charbon, le gaz naturel, le pétrole formés grâce à l'énergie solaire pendant des millions d'années, assurent aujourd'hui non seulement les besoins en énergies, mais aussi dans une large mesure l'approvisionnement de l'industrie chimique en matières premières [1].

Un intérêt croissant est porté à la conversion du gaz naturel en carburants liquides par le procédé GTL (Gas To Liquid). Ce procédé permettrait en effet de valoriser les richesses en gaz naturel sous-exploitées et d'obtenir des carburants moins polluants que les carburants standards. Un important effort de recherche est réalisé particulièrement sur la première étape du procédé, qui consiste au reformage du gaz naturel en gaz de synthèse (syngas), afin de diminuer les coûts de production [2].

Actuellement, les combustibles provenant du pétrole et du charbon conduisent à la pollution environnementale et aux émissions de gaz à effet de serre. Environ 98% des émissions de carbone résultent de la combustion de combustibles fossiles.

La réduction de l'utilisation des combustibles fossiles permettrait de diminuer considérablement la quantité de dioxyde de carbone et d'autres produits polluants. Ceci peut être réalisé soit en utilisant moins d'énergie soit en remplaçant les combustibles fossiles par des combustibles renouvelables. Par conséquent, les efforts actuels se concentrent sur l'avancement des technologies qui émettent moins de carbone ou par fois néant, à savoir l'hydrogène, le solaire, l'éolienne et le géothermique [3,4].

La prise de conscience par nos sociétés modernes de l'impact des émissions de CO₂ sur le réchauffement de la planète et la pénurie annoncée en énergie fossile nous a conduit à rechercher des énergies alternatives et moins polluantes [5,6].

Presque 96% de la demande mondiale de l'hydrogène est fourni par des ressources non renouvelables, la moitié de cette quantité vient de gaz naturel [7,8], l'hydrogène est considéré aujourd'hui comme un vecteur énergétique potentiellement attractif pour l'application transport et comme une option technologique offrant de nouvelles perspectives de valorisation des énergies intermittentes (solaire, éolien, etc.). Couplé à une pile à combustible, sa combustion électrochimique est réalisée avec un excellent rendement tout en ne produisant que de la vapeur d'eau. Cependant, de nombreux verrous technologiques restent à lever. Quel que soit le mode de production de l'hydrogène (par thermolyse, par électrolyse,...), quelle que soit l'utilisation du

gaz (pile à combustible, moteur thermique,...), quelle que soit l'ampleur du développement économique (de la simple utilisation ponctuelle au développement d'une hypothétique civilisation de l'hydrogène), il faudra résoudre les problèmes posés par la production, la purification, le stockage et le transport de ce gaz, et bien évidemment relever des défis technologiques sur la pile à combustible (PAC) [9].

Compte tenu de l'importance de l'hydrogène dans l'industrie chimique surtout dans la synthèse de l'ammoniac [10], de méthanol, un réducteur pour les oxydes métalliques, carburant pour les piles à combustibles (PEM, SOFC), le processus de Fischer-Tropsch, et la synthèse oxo [11].

Le méthane est l'élément majeur de gaz naturel et le composé le plus stable qu'est difficile à activer [12,13]. De multiples voies de production d'hydrogène en grande quantité ont été développées, parmi celles-ci, on trouve le procédé de vaporeformage catalytique qui consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures (généralement le méthane) en hydrogène par réaction avec la vapeur d'eau, alors le vaporeformage est une méthode oxydative pour produire l'hydrogène [14].

Ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à grande échelle [15]. De même, la réaction de l'oxydation partielle du méthane avec l'oxygène présente des avantages pour la production des gaz de synthèse. Cette réaction est caractérisée par une exothermicité, et présente un rapport molaire $H_2/CO = 2$, ce rapport présente une stœchiométrie parfaite pour le procédé Fischer-Tropsch [16-18].

Dans ce contexte, les réacteurs membranaires permettent simultanément la réaction et la séparation en même étape, par conséquent, l'amélioration de conversion dans le cas des réactions thermodynamiquement limités par le enlèvement d'une ou plus des espèces qu'ils sont produit [19]. Ils permettraient d'améliorer le rendement du procédé et de diminuer les coûts d'investissement et de production par rapport aux technologies conventuelles [20]. Ils permettent de réaliser la séparation de l'hydrogène de mélange réactionnel et la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse en une seule étape.

Les réacteurs membranaires consistent en une membrane dense d'un matériau composite de palladium, soumise à un gradient de pression partielle d'hydrogène entre ses deux faces. L'hydrogène diffuse d'une face à l'autre de la membrane sous l'effet de la différence de pression partielle.

Pour atteindre nos objectifs, une étude approfondie est menée sur la production de l'hydrogène pur à partir du gaz naturel par quelques procédés thermochimiques dans un réacteur membranaire à base de Pd et dans des conditions modérées de températures et de pressions.

Notons que les applications utilisant la technologie des piles à combustibles exigent un degré de pureté élevé de l'hydrogène.

La première partie concerne l'étude bibliographique comporte deux chapitres importants :

Le premier chapitre de ce manuscrit met en évidence les différents procédés de production de l'hydrogène en montrant l'importance industrielle de ce vecteur énergétique.

Le second chapitre présente les intérêts économiques et technologiques de l'utilisation des réacteurs membranaires pour la production d'hydrogène ultra pur.

La deuxième partie concerne la modélisation et la simulation. A ce propos, le troisième chapitre présente une étude numérique du procédé de vaporéformage du méthane dans un réacteur membranaire à base de Palladium, opérant dans des conditions modérées de température et de pression. Le quatrième chapitre expose une étude du procédé de l'oxydation partielle du méthane pour la production de l'hydrogène pur, tout en étudiant les performances de cette réaction dans les conditions de l'état stationnaire. Enfin, une conclusion générale rapporte les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] W. Arpe, « Chimie Organique Industrielle », *De Boeck Université s.a. chap. 1-2, pp.1-25*, (2000).
- [2] A. Julian, « Elaboration par Coulage en Bande et Cofrittage de Réacteurs Catalytiques Membranaires Multicouches-Performances », *thèse doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de surface, Université de Limoges, chap. 1, pp.1*, (2008).
- [3] S. Li, Y. Lu, L. Guo, X. Zhang, « Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water with Bimetallic Ni-M/ γ -Al₂O₃ Catalysts (M=Cu, Co and Sn) », *Int.J. Hydrogen Energy* **36** 14391-14400 (2011).
- [4] H. Zhang, G. Lin, J. Chen, « Evaluation and Calculation on the Efficiency of a Water Electrolysis System for Hydrogen Production », *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 10851- 10858 (2010).
- [5] J-A. Turner, « Sustainable Hydrogen Production », *Science* **305** 972-974, (2004).
- [6] Gopalakrishnan Kumar, Chiu-Yue Lin, « Bioconversion of De-Oiled Jatropha Waste (DJW) to Hydrogen and Methane Gas by Anaerobic Fermentation: Influence of Substrate Concentration, Temperature and pH», *International Journal of Hydrogen Energy* **38** 63 -72, (2013).
- [7] F. Basile, G. Fornasari, JR. Rostrup-Nielsen, A. Vaccari, « Advances in Natural Gas Conversion ». *Catalysis Today* **64** 1-2, (2001).
- [8] F. Wang, B. Qi, G. Wang, L. Li, « Methane Steam Reforming : Kinetics and Modeling over Coating Catalyst in Micro-Channel Reactor », *International Journal of Hydrogen Energy* **38** 5693-5704, (2013).
- [9] <http://energie.cnrs.fr>.
- [10] X. Zhai, S. Ding, Y. Cheng, Y. Jin, Y. Cheng, « CFD Simulation with Detailed Chemistry of Steam Reforming of Methane for Hydrogen Production in an Integrated Micro-Reactor », *international journal of hydrogen energy* **35** 5383-5392, (2010).
- [11] A. M. Dehkordi, C. Savari, M. Ghasemi, « Steam Reforming of Methane in a Tapered Membrane -Assisted Fluidized - Bed Reactor : Modeling and Simulation », *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 490 -504, (2011).
- [12] M. A. Soria, C. Mateos-Pedrero, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez Ramos, « Thermodynamic and Experimental Study of Combined Dry and Steam Reforming of Methane on Ru/ ZrO₂-La₂O₃ Catalyst at Low Temperature », *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 15212-15220, (2011).

- [13] K. Alex Francis, R. Sreenivasan, Vasudevan Raghavan, « Investigation of Structures and Reaction Zones of Methane-Hydrogen Laminar Jet Diffusion Flames », *international journal of hydrogen energy* **36** 11183-11194, (2011).
- [14] G. Pantoleontos, E.S. Kikkinides, M.C. Georgiadis, « A Heterogeneous Dynamic Model for the Simulation and Optimisation of the Steam Methane Reforming Reactor », *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 16346-16358, (2012).
- [15] H-W Kim, K-M Kanga, H-Y Kwak, J. H. Kim, « Preparation of supported Ni catalysts on various metal oxides with core/shell structures and their tests for the steam reforming of methane », *Chemical Engineering Journal* **168** 775–783, (2011).
- [16] H. Lu, J. Tong, Y. Cong, W. Yang, « Partial oxidation of methane in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membrane reactor at high pressures », *Catal. Today*, **104** 154- 159 (2005).
- [17] H. Dong, Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, S. Sheng, W. Yang, « Investigation on POM Reaction in a New Perovskite Membrane Reactor », *Catal. Today*, **67** 3-13 (2001).
- [18] J. Smit, M. Van Sint Annaland and J. A. M. Kuipers, « Development of a Novel Reactor Concept for the Partial Oxidation of Methane to Syngas », *Chemical Engineering Research and Design*, **82**(A2) : 245–251, (2004).
- [19] A.K. Prabhu, A. Liu, L.G. Lovell, S.T. Oyama, « Modeling Of The Methane Reforming Reaction In Hydrogen Selective Membrane Reactors », *Journal of Membrane Science* **177** 83–95, (2000).
- [20] S.N. Paglieri, J.D. Way, « Innovations in Palladium Membrane Research », *Sep. Purif. Rev.* **31** 1–169, (2002).



PARTIE I



SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I



HYDROGÈNE VECTEUR D'ÉNERGIE ET BESOINS INDUSTRIEL

I. 1. Objectif

Le présent chapitre vise à présenter l'état des lieux des connaissances et des pratiques industrielles dans le domaine de la production de l'hydrogène.

Dans le cadre de la mission d'appui sur les techniques thermochimiques utilisant le méthane (gaz naturel) comme une matière première. Les diverses applications de l'hydrogène dans les différents domaines industriels, en montrant également les techniques et les possibilités de stockage de l'hydrogène afin de l'utiliser comme un vecteur énergétique.

I. 2. Introduction

L'hydrogène a de nombreux caractères pour devenir un vecteur énergétique majeur. Il est très abondant, non polluant, non toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau, il est le combustible idéal pour les piles à combustible qui représentent à ce jour le moyen le plus efficace du point de vue du rendement énergétique pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [1, 2].

L'hydrogène possède un haut pouvoir énergétique gravimétrique. On peut, en effet, obtenir une énergie de 120 MJ par kg d'hydrogène brûlé, 2,2 fois plus que celle du gaz naturel par exemple, et son contenu énergétique en kWh/kg est de 5 fois plus important que celui du charbon.

Bien qu'étant l'un des éléments les plus abondants de la planète, l'hydrogène est presque systématiquement lié à d'autres atomes dans la nature, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. Sa production nécessite donc une source d'hydrogène (gaz naturel, biogaz, eau...) et une source d'énergie [3]. La figure I. 1 représente les principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde. 96% de l'hydrogène est produit à partir d'énergie fossile, en particulier à partir du gaz naturel. Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau (vaporemformage) constitue le procédé le plus économique à l'heure actuelle.

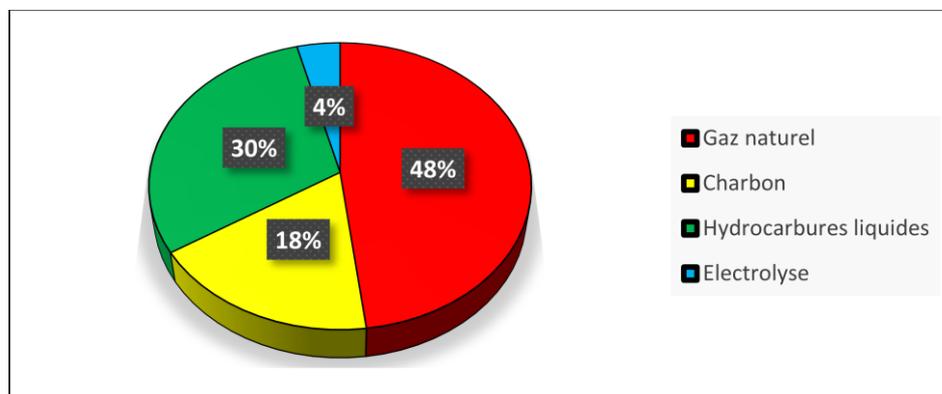


Figure I. 1 : Principales origines de la production d'hydrogène [3]

L'hydrogène peut également être produit à partir du charbon ou d'hydrocarbures plus lourds mais les procédés utilisés (oxydation partielle, reformage à sec...) sont plus coûteux en termes d'investissement. La production par électrolyse de l'eau reste néanmoins la plus coûteuse et n'est utilisée que marginalement.

Au niveau des enjeux environnementaux, l'hydrogène peut jouer un rôle prépondérant dans la protection de l'environnement. En particulier, dans le domaine des transports (pas d'émissions de gaz à effet de serre ni de polluants) [4]. Donc plusieurs avantages seront reliés à l'utilisation de l'hydrogène comme carburant dans les véhicules. Parmi ces avantages est que les émissions de gaz causées par l'utilisation de carburants fossiles pourraient être réduites. L'effet de serre et les autres problèmes causés par la combustion de pétrole produisant du dioxyde de carbone deviendront donc négligeables. Il y aurait donc la possibilité de fabriquer nos propres carburants, soit à partir de l'eau, du vent ou du soleil. Cette énergie pourrait ensuite être stockée à l'instar de l'électricité qui est produite à partir des mêmes moyens, mais qui ne peut être emmagasinée [5].

I. 3. Sources naturelles de l'hydrogène

L'hydrogène peut être produit à partir de nombreuses sources. Il exige donc de dépenser de l'énergie pour cela, avant de pouvoir l'utiliser pour la production d'énergie. On parle donc de vecteur énergétique et non pas de source d'énergie. Ces sources sont :

I. 3. 1. Gaz naturel

Le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant.

D'autre part, la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1 %/ans d'ici 2030 [6]. Il est intéressant de noter que c'est le secteur de l'électricité qui tire la demande, il est en effet possible de convertir l'énergie thermique provenant de la combustion du gaz naturel en énergie électrique. Le gaz est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ.m^{-3}), il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone (CO_2) ou des

métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation [6]. Le méthane est difficilement converti de manière directe. Rappelons que l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser ($104 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 298K) [3,7]. Pour cela, les industries s'intéressent de plus en plus à la transformation indirecte du méthane en hydrogène par le procédé catalytique du vaporeformage.

I. 3. 2. Biogaz

Le biogaz est un gaz combustible, mélange de gaz carbonique et de méthane, qui provient de la dégradation des matières organiques mortes, végétales ou animales, dans un milieu en raréfaction d'air dit "fermentation anaérobie". Cette fermentation est le résultat de l'activité microbienne naturelle ou contrôlée [3]. C'est également un gaz riche en méthane, mais qui comporte des éléments difficiles à traiter, notamment les organes halogénés (chlore et fluor) provenant de la décomposition des plastiques et de la présence de déchets toxiques (bidons de lessive, piles...) [8].

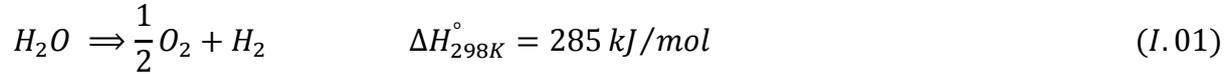
Le biogaz est produit à partir de la fermentation. Il existe donc plusieurs sources possibles d'émission suivant leurs caractéristiques [9] :

- Les boues des stations d'épuration,
- Le biogaz provenant des matières organiques contenues dans les eaux,
- Les biogaz industriels ou agricoles (des industries agro-alimentaires),
- Les biogaz des unités spécifiques de méthanisation liée au compostage,
- Le biogaz de décharge, Cette technique de traitement des déchets présente la caractéristique très particulière de produire de l'énergie au lieu d'en consommer. Le méthane produit est évidemment le même que celui du gaz naturel et il possède donc la même valeur technique et commerciale [10, 11].

De façon générale, le biogaz peut être utilisé en substitut du gaz naturel dans toutes les applications où celui-ci est utilisé comme carburant [3].

I. 3. 3. L'eau

L'eau est l'une des ressources d'hydrogène les plus abondantes sur terre. En effet, la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau consiste à décomposer la molécule H_2O en H_2 et O_2 selon la réaction (I.01) :



Cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique élevé, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,481 V à 298K. Les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1,7 à 2,1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70% à 85%. La consommation électrique des électrolyseurs industriels est généralement de 4 à 6 kWh/Nm³, et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités [12].

I. 4. Techniques de production au stade industriel

La demande mondiale en énergie primaire était plus 11 milliards de tonnes équivalant pétrole en 2007. Selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande d'énergie devrait augmenter de 55%. Ce qui signifie que la production actuelle ne recouvrirait que 1.5% de la demande.

Les besoins associés à la production de l'hydrogène sont très importants. Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité de l'hydrogène exigée et la pureté souhaitée. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies :

- Les technologies thermochimiques ;
- Les technologies nucléaires ;
- Les technologies électrolytiques ;
- Les technologies photolytiques.

Toutes les ressources d'énergies, renouvelables et non renouvelables, sont envisagées pour permettre la production d'hydrogène, qui doit à terme permettre la satisfaction de la demande en énergie sans peser sur la future environnemental de notre planète. Ceci traduit bien l'importance des progrès technologiques qui doivent être réalisés quant à la mise en place d'une filière de production et de distribution de l'hydrogène (figure I. 2) [13,14].

Dans ce travail, on se limite de décrire uniquement les méthodes de production de l'hydrogène à partir de méthane.

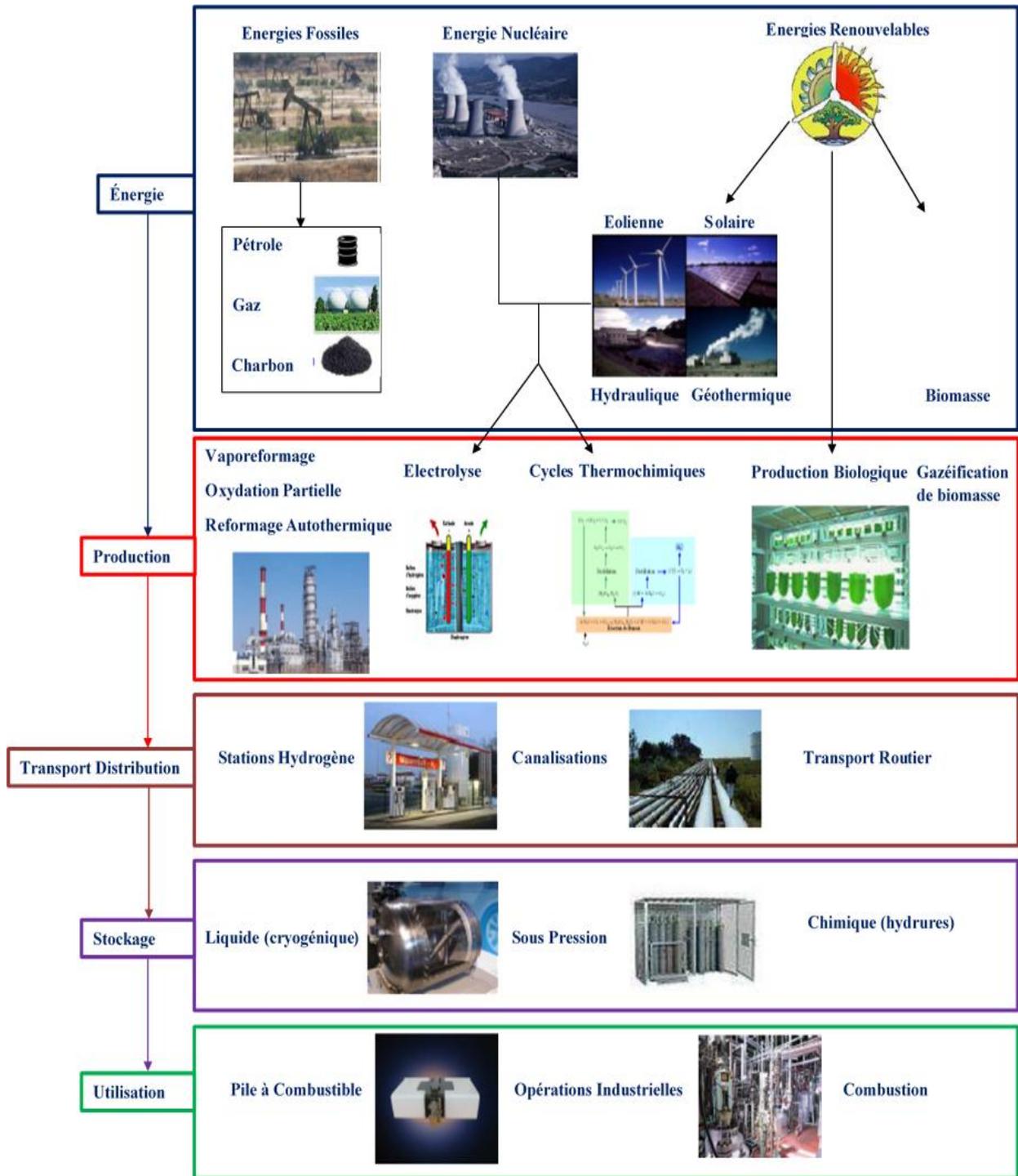


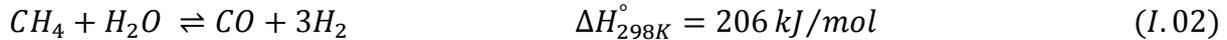
Figure I. 2 : L'ensemble de la filière hydrogène [14]

I. 4. 1. Production d'hydrogène à partir du méthane

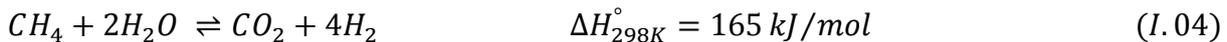
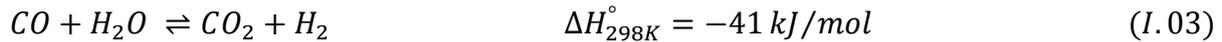
Le gaz d'hydrogène (H_2), peut être obtenu à partir du méthane par différents procédés. L'oxydation partielle non catalytique et le vaporeformage sont les plus couramment utilisés sur le plan industriel. Par ailleurs, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique sont envisageables [3].

I. 4. 1. 1. Vaporeformage de méthane (MSR)

Le reformage à la vapeur, ou vaporéformage, est le procédé le plus ancien et le plus utilisé pour la production d'hydrogène dans l'industrie. Son principe consiste à faire réagir un mélange de vapeur d'eau et de gaz naturel, considéré ici comme du méthane. Sa principale réaction est :



D'autres réactions ont également lieu, dans une moindre mesure :



Cette réaction se fait sous haute pression (30 bar) et à haute température (700 – 1000°C), elle est fortement endothermique et nécessite une grande quantité d'énergie. De plus, elle nécessite d'être catalysée par des particules métalliques, en général Ni, Pt, Rh ou Ru [15]. Le syngaz présente un ratio H_2/CO de 3, ce qui est intéressant pour la production d'hydrogène mais un inconvénient pour la production de paraffine par le procédé Fischer – Tropsch [15].

Si la vapeur d'eau est introduite en excès, la réaction de Water Gas Shift (I.02) a lieu et augmente le rapport H_2/CO à 5 [16].

Outre le réacteur à proprement parler, c'est à dire la chambre de réaction, un vapo-reformeur contient aussi un générateur de vapeur, ou bouilleur, un brûleur et un échangeur de préchauffage. Cet ensemble, nommé "bloc reformeur" est détaillé sur figure I. 3.

Le paramètre qui quantifie la performance du réacteur d'un point de vue matière est le taux de conversion de CH_4 , défini comme le rapport de débit de méthane ayant réagi avec la vapeur (I.01) sur le débit de méthane entrant [17].

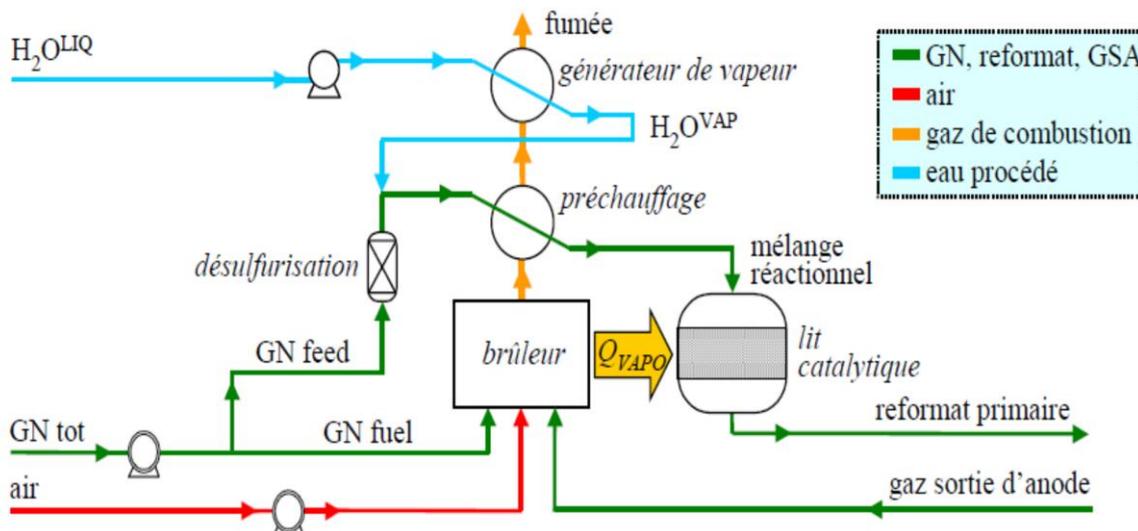


Figure I. 3 : Bloc reformeur dans le procédé de vaporeformage [17]

La production d'hydrogène par le vaporéformage de méthane est réalisée dans un réacteur membranaire à base de palladium [18]. Les membranes de Pd sont capables de séparer l'hydrogène à partir d'un mélange de gaz avec une grande sélectivité.

Le principe de vaporéformage du méthane dans un reformeur membranaire permselective à l'hydrogène est donné par la figure I. 4.

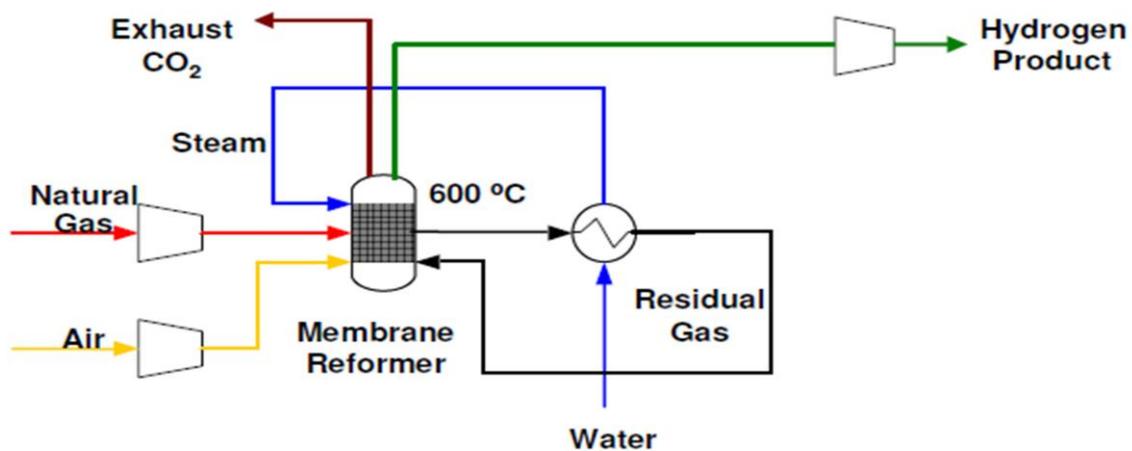


Figure I. 4 : Reformeur membranaire du procédé de vaporéformage [18]

I. 4. 1. 2. Oxydation partielle du méthane (POX)

L'oxydation partielle du méthane est un procédé plus aisé à mettre en œuvre par rapport au procédé SMR. Cette réaction est exothermique et permet de synthétiser un mélange $H_2 + CO$ avec un rapport H_2/CO proche de 2, la valeur idéal pour le procédé Fischer – Tropsch [15].

Par contre, ce procédé de synthèse du syngas requiert une source d'oxygène pur, ce qui induit des investissements lourds dans des unités cryogéniques de séparation de l'air. L'utilisation d'une membrane permet la séparation simultanée de l'oxygène de l'air et des produits de l'oxydation partielle des matières possibles. Ce processus pourrait avoir comme conséquence une production améliorée de l'hydrogène comparativement aux unités conventionnelles de reformage [5].

I. 4. 1. 3. Reformage Autotherme de méthane (ATR)

Le reformage Autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et le vaporéformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle est exothermique, il y aurait un dégagement de chaleur qui serait utilisée ensuite par le vaporéformage qui est une réaction endothermique. Donc, on n'aura pas besoin d'apporter de chaleur.

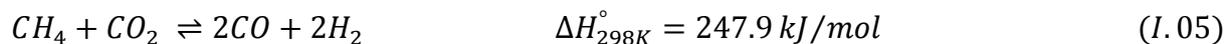
Ce procédé permet de contrôler le ratio H_2/CO en ajustant les conditions opératoires de façon à obtenir un ratio $H_2/CO = 2$ (mélange optimal requis pour la synthèse Fischer – Tropsch)

[15]. Un des avantages de ce procédé est qu'il nécessite des réacteurs de taille moins importante que ceux utilisés dans le cas du procédé SMR. Le procédé de synthèse ATR demande moins d'énergie que le procédé POX, et tend à remplacer le procédé SMR dans les unités GTL [19]. Les unités industriels combinent les réactions SMR+POX ou SMR+ATR, pour avoir un ratio $H_2/CO \sim 2$ nécessaire à la synthèse de carburant liquide par le procédé Fischer-Tropsch [15].

I. 4. 1. 4. Reformage sec du méthane (DRM)

Le reformage du méthane avec l'anhydride carbonique (reformage sec) pour produire le gaz de synthèse (CO et H_2) a reçu une attention remarquable dans ces dernières années [21, 22]. La réaction de reformage sec du méthane (DRM) se présente comme une alternative, du fait qu'elle utilise comme réactifs deux gaz essentiellement indésirables pour les réchauffements climatiques [21]. D'autre part, le reformage sec est capable de produire l'hydrogène avec un faible rapport de H_2/CO sous certaines conditions. Ceci est très souhaité pour le procédé Fisher-Tropsch. Par conséquent, le procédé du reformage sec aura une signification importante de point de vue environnemental et industriel, particulièrement sur les catalyseurs à base de Ni dû au faible coût et à la disponibilité abondante des réactifs.

La réaction de dry reforming (I.05) est fortement endothermique. Elle est également favorable par l'emploi de faibles pressions et de températures élevées [20].



La réaction de reformage sec du méthane et de son caractère endothermique, des températures élevées devraient être employées pour atteindre une conversion du méthane importante. Une voie possible pour libérer cette réaction de ces limitations, ainsi pour atteindre une conversion élevée du méthane à basse température, on a recours aux réacteurs membranaires. Ces réacteurs peuvent être utilisés pour le déplacement d'équilibre par l'enlèvement sélectif de l'hydrogène à partir de la zone réactionnelle [5].

I. 5. Stockage et distribution de l'hydrogène

L'hydrogène produit doit être comprimé pour être stocker ou distribuer .Vu le développement des technologies de production de l'hydrogène afin de l'utiliser comme carburant propre pour les véhicules, l'industrie automobile adopte son approche ; une multitude d'options technologiques ont été développé pour le stockage et de conversion de l'hydrogène.

L'industrie est toujours à la recherche de méthodes de stockage d'énergie ; telles que les méthodes de stockage et de distribution par des stations l'hydrogène [5]. Le stockage de l'hydrogène est soumis à différents critères techniques qui définissent le mode du stockage. L'évaluation des performances se fait surtout au niveau des densités volumétriques et gravimétriques de l'hydrogène et son dispositif de stockage, et des conditions générales de

stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, dispositif auxiliaire). Les critères de sécurité et de coût sont souvent déterminants pour convenir de la viabilité du mode de stockage. Parmi les différents modes de stockages, il existe :

Procédés physiques :

- La compression : l'hydrogène est stocké sous pression varie entre 200-350 bar, 700 bar pour les pressions de stockages les plus élevées.
- Liquéfaction : l'hydrogène est stocké sous forme liquide à (-253°C).
- L'adsorption sur des métaux carbonés : charbons actifs, nano fibres et nanotubes de carbone, le remplissage se fait par adsorption ; à très basse température (-186°C) et haute pression (60 bar), on peut atteindre des densités massiques de 8%.

Procédés chimiques :

- Les hydrures : certains éléments ont la propriété de former des liaisons (covalentes et ioniques) avec l'hydrogène, permettant ainsi son stockage puisque le phénomène est réversible sous certaines conditions opératoires.
- NaBH_4 : le procédé est fondé sur la réaction entre le borohydrure de sodium et H_2O qui produit de l'hydrogène et du borate de sodium NaBO_2 .

Actuellement, la compression et la liquéfaction sont les modes de stockage les plus utilisés. Leurs performances devront être améliorées afin de satisfaire les exigences techniques et économiques.

I. 6. Les applications de l'hydrogène

La majorité de l'hydrogène produit est utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique (synthèse de l'ammoniac et du méthanol, désulfuration des hydrocarbures) ou dans le procédé Fischer-Tropsch [13, 16].

Seulement 1% de la production d'hydrogène est utilisée comme vecteur énergétique principalement dans le cadre des applications spéciales.

I. 6.1. Industrie chimique

Dans l'industrie chimique, l'hydrogène est principalement consommé par les procédés suivants :

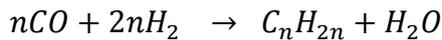
- **Synthèse de l'ammoniac** : la réaction catalytique de l'azote et de l'hydrogène

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$
 Consomme environ 55% de l'hydrogène produit.
- **Synthèse du méthanol** : elle utilise un mélange gazeux dont les proportions (en% vol.) se situent dans les fourchettes suivantes : CO : 2-25% ; CO₂ : 5-9 % ; H₂ : 68-70 %. Ce procédé mis en œuvre les deux réactions

$$\begin{cases} CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \\ CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \end{cases}$$
- **Synthèse OXO** : elle ne consomme que 3% environ de l'hydrogène et produit des alcools divers par action catalytique du mélange CO et H₂ sur oléfine.

I. 6.2. Procédé Fischer-Tropsch et la synthèse du carburant liquide

Mis au point en 1925 par les deux chimistes allemands Franz Fischer et Hans Tropsch, le procédé Fischer-Tropsch [15] est une réaction chimique catalysée entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène pour former des chaînes hydrocarbonées selon la réaction principale :



Par un processus d'hydrocraquage - isomérisation classique, ces paraffines sont transformées en carburants liquides synthétiques et en précurseurs pour l'industrie chimique comme le schématise la Figure I. 5.

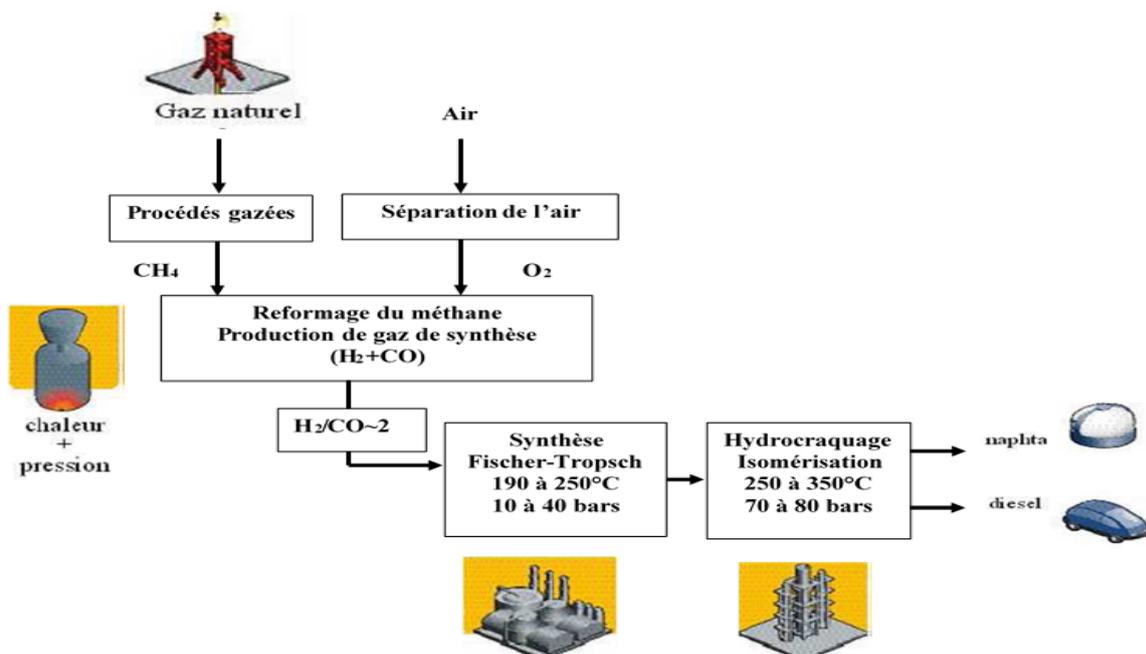


Figure I. 5 : Schéma de principe du procédé Gas To Liquide (GTL) [15]

Le diesel de synthèse issue du procédé GTL est de très grande qualité car il possède un indice de cétane très élevé, ce qui lui confère un fort pouvoir auto-enflammant et donc un meilleur rendement des moteurs. Ces carburants sont plus respectueux de l'environnement, car ils ne contiennent pas de soufre et d'espèces aromatiques toxiques tels que le benzène, le toluène, et le naphthalène. De plus, les gaz d'échappement des moteurs utilisant ce type de carburant présentent moins de particules fines liées à une mauvaise combustion des carburants classiques [15].

I. 6. 3. Carburant pour piles à combustible

Ces dernières années un grand intérêt est donné au développement des piles à combustible [13]. Elles apparaissent comme l'un des moyens de production et stockage d'énergie de future. Une pile à combustible convertit l'énergie chimique en énergie électrique. Aussi appelée pile à hydrogène. Il existe différents types de piles qui se distinguent essentiellement par la nature de l'électrolyte utilisé.

De façon générale, une pile à combustible est constituée d'un empilement d'éléments anode/électrolyte/cathode reliés par l'intermédiaire d'interconnecteurs (ou plaques bipolaires) formant ainsi un module (ou "stack"), piles à combustibles fonctionnent avec des combustibles (hydrogène ou méthanol) et comburants (oxygène ou l'air). Le schéma de principe d'une telle pile est représenté sur la Figure I.06.

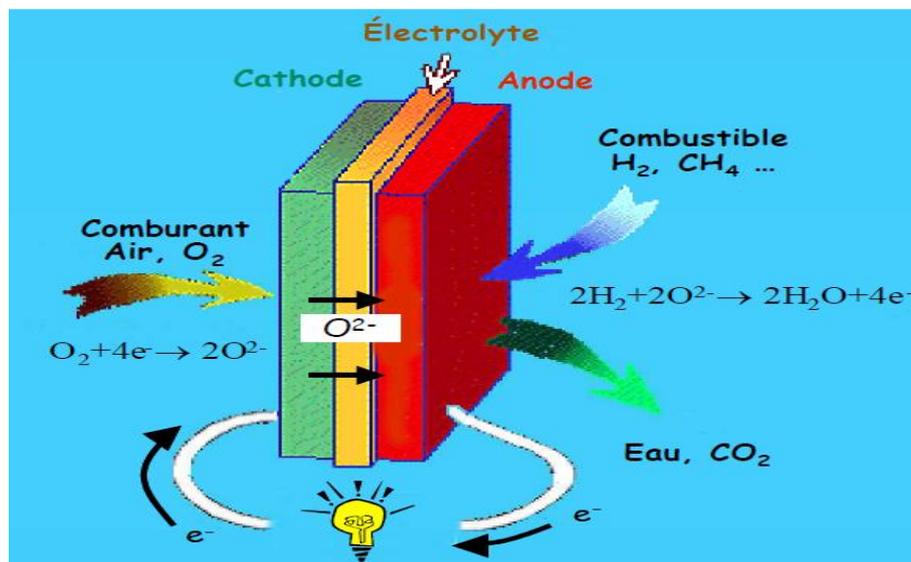


Figure I. 6 : Schéma de principe du fonctionnement d'une cellule SOFC [23]

L'électrolyte est, lors de son élaboration, densifié pour assurer une séparation entre les deux compartiments gazeux et doit être aussi étanche que possible.

Les réactions aux électrodes dans les systèmes électrochimiques à l'état solide mettent en jeu des interactions complexes entre des espèces mobiles électroniques, ioniques et moléculaires.

En présence de platine, une molécule d'hydrogène se dissocie en deux ions d'hydrogène et cède deux électrons à l'anode. Ces derniers, bloqués par l'électrolyte, membrane qui ne laisse passer que les protons, empruntent un circuit électrique extérieur.

La cathode est, simultanément, un collecteur de charge et le siège de la réduction de l'oxygène selon la réaction globale :

$$0.5 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

Les piles à combustibles se sont avérées très efficaces pour la conversion de l'hydrogène en énergie. Pour des raisons liées à la fiabilité et à des contraintes d'industrialisation en grande série, le concept d'électrolyte solide semble être le plus attractif [24].

I. 7. Conclusion

La préoccupation majeure de ce siècle va être pour nous de réussir à limiter les émissions de gaz à effet de serre, retardant ainsi l'apparition de changements climatiques, par l'utilisation d'énergies propres tel que les énergies solaire, hydraulique, ainsi que l'utilisation de combustibles non polluants comme l'hydrogène.

Dans le cadre de notre étude, nous avons constaté que le dihydrogène présente des atouts majeurs qui lui assurent un bel avenir en tant que vecteur énergétique intermédiaire. En effet, ses applications recouvrent un large éventail des besoins énergétiques humains : il est utilisable dans le domaine des transports, sans compter son rendement énergétique élevé. De plus, c'est une énergie propre si sa production s'opère à partir d'une énergie non polluante comme le rayonnement solaire.

Cependant, nous avons constaté que son utilisation est dangereuse car il s'agit d'un gaz explosif. Son emploi nécessite aussi des conditions matérielles rigoureuses au niveau de son stockage et des conduits car ce gaz est très pénétrant.

Références bibliographiques

- [1] P. Stevens, F. Novel Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, « Piles à Combustibles » *Techniques de L'ingénieur* **5** 3340, (2000).
- [2] D. Hotzaa, J.C. Diniz da Costab, « Fuel Cells Development and Hydrogen Production from Renewable Resources in Brazil », *International Journal of Hydrogen Energy* **33** 4915–4935, (2008).
- [3] R. Abdelmajid, « Valorisation du Méthane en Hydrogène par Reformage Catalytique », *thèse doctorat en chimie, Université du Littoral – Côte d'Opale, chap.1, pp. 6-13*, (2012).
- [4] M. Granovskii, I. Dincer, M.A. Rosen, « Environmental and Economic Aspects of Hydrogen Production and Utilization in Fuel Cell Vehicles », *Journal of Power Sources* **157** 411–421, (2006).
- [5] L. Chibane, « Approche Théorique pour L'étude d'un Réacteur Membranaire pour la Production d'hydrogène. Application pour la Réaction du Vaporéformage et de L'oxydation du Méthane », *Thèse Doctorat en Génie Chimique, Université Ferhat Abbas-Sétif, chap.2, pp.44*, (2012).
- [6] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C.V. Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G.Thomsen, « Natural Gas to Synthesis Gas - Catalysts and Catalytic Processes », *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **3** 423-459, (2011).
- [7] I. Vedrenne, J. Saint-Just, A. Ben Hadid, G.M. Côme, « Methane Coupling into Acetylene in a Two Stages Burner », *Catalysis Today* **6**(4) 381-390 (1990).
- [8] R. P. J. M. Raven, K. H. Gregersen, « Biogas Plants in Denmark: Successes and Setbacks », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **11** 116–132, (2007).
- [9] J. V. Herle, Y. Membrez, O. Bucheli, « Biogas as A Fuel Source for SOFC Co-Generators », *Journal of Power Sources* **127** 300–312, (2004).
- [10] R. Gautam, S. Baral, S. Herat, « Biogas as a Sustainable Energy Source in Nepal: Present Status and Future Challenges », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13** 248–252, (2009).
- [11] H. Katuwal, A.K. Bohara, « Biogas: a Promising Renewable Technology and Its Impact on Rural Households in Nepal », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13** 2668–2674, (2009).
- [12] A. Damien, « Hydrogène par Electrolyse de L'eau », *Techniques de L'Ingénieur*, (1992).

- [13] M. Halouane, « Production de Gaz de Synthèse via le Reformage Sec du Méthane en Présence des Catalyseurs Supportés », *thèse de magister en chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, chap.1, pp. 8-22, (2011).*
- [14] D. Tigreat, « Les Techniques de Production de L'hydrogène et les Risques Associés », DRA-08-95313-07833B, (2008).
- [15] E. Juste, « Elaboration de Réacteurs Catalytiques Membranaires à Microstructures et Architectures Contrôlées », *Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, chap.1, pp. 4-13, (2008).*
- [16] J. H. Lunsford, « Catalytic Conversion of Methane to more Useful Chemicals and Fuels : a Challenge for the 21st Century », *Catalysis Today*, **63**, 2-4, 165-174 (2000).
- [17] C-E. Hubert, « Etude du Fonctionnement et Optimisation de la Conception d'un Système Pile à Combustible PEM Exploite en Cogénération dans Le Bâtiment », *thèse de doctorat en Energétique, Ecole des Mines de Paris, chap.1, pp. 20-21, (2005).*
- [18] A. Damle, J. Acquaviva, « Membrane Reactor for Hydrogen production », Pall Corporation, *AICHe 2008 Annual Meeting, Philadelphia, PA, (2008).*
- [19] J. R. Rostrup-Nielsen, « Syngas in Perspective », *Catalysis Today* **71**, 3-4, 243-247 (2002).
- [20] M.E.E. Abashar, « Coupling of Steam and Dry Reforming of Methane in Catalytic Fluidized Bed Membrane Reactors », *International Journal of Hydrogen Energy* **29** 799 – 808, (2004).
- [21] S. Haag, M. Burgard, B. Ernst, « Beneficial Effects of The Use of a Nickel Membrane Reactor for the Dry Reforming of Methane: Comparison with Thermodynamic Predictions », *J. Catalysis*, **252** 190-204, (2007).
- [22] B. Ernst, S. Haag, M. Burgard, « Permselectivity of a Nickel/Ceramic Composite Membrane at Elevated Temperatures: a New Prospect in Hydrogen Separation », *J. Membr. Sci.*, **288** 208-217, (2007).
- [23] C. Noémie, « Elaboration, Caractérisation et Modélisation de Cathode Sérigraphie, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, pour Pile à Combustible SOFC », *thèse de doctorat en génie de procédés, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, chap.1, pp. 7 (2006).*
- [24] P. Hollmuller, J-M. Joubert, B. Lachal et K. Yvon, « Etude d'une Installation de Production et Stockage d'hydrogène Photovoltaïque », *L'association française du dihydrogène (AFH2), Recherche n° 357, (2002).*



CHAPITRE II



TECHNOLOGIE DES RÉACTEURS MEMBRANAIRES

II. 1. Objectif

L'emploi des membranes permselectives à l' H_2 dans les réacteurs chimiques apparait comme une technologie d'intensification des processus chimiques, en améliorant leur performance comparablement au processus conventuels (sans membrane). Dans ce chapitre, on présente les membranes à base de palladium, les phénomènes transmembranaires et les matériaux catalytiques utilisés dans les procédés de MSR et POX.

II. 2. Introduction

Les réacteurs membranaires ont jusqu'à présent trouvent des applications significatives, et surtout dans les réactions en phase gazeuses. Les réactions en phase gazeuses les plus étudiées sont les déshydrogénations. De telles réactions sont en général limitées car elles atteignent un équilibre aux températures utilisées. Comme dans des nombreux cas, il est difficile de séparer le produit du réactif, cela peut être réalisé en laissant passer sélectivement l'hydrogène à travers la membrane [1]. Les phénomènes de séparation membranaire améliorent les performances du système catalytique. Il est responsable donc deux rôles principaux l'un est le procédé de séparation sélective des produits (extracteur) et l'autre est la distribution des réactifs (distributeur) [2,3] (figure II. 1).

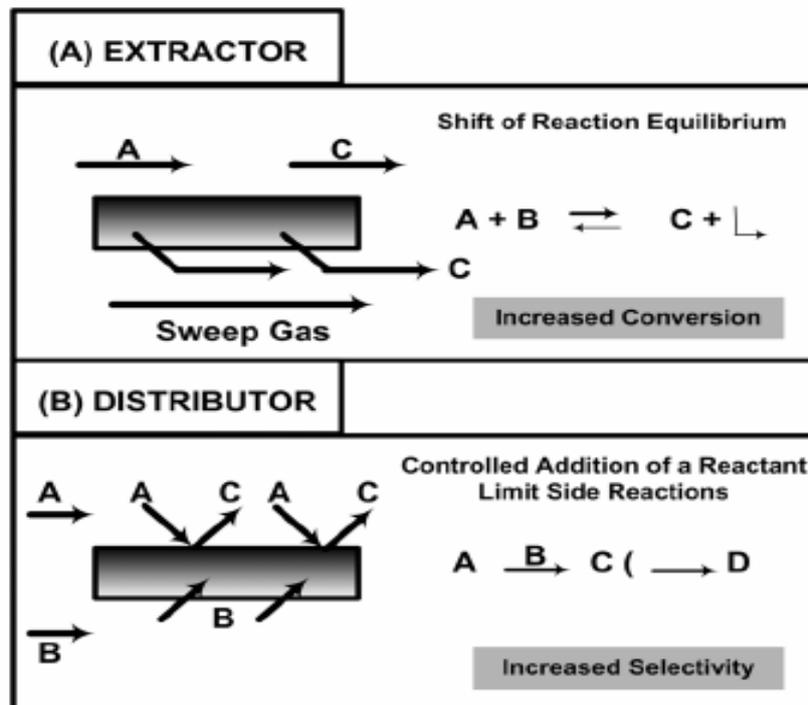


Figure II.1 : Les rôles principaux d'une membrane [2]

Le premier facilite l'enlèvement sélectif de l'un des produits de la zone réactionnelle à travers la membrane, ce qui déplace l'équilibre vers le sens de production désiré, le second type

contrôle la mise en contact des réactifs c'est-à-dire, fournir uniquement un réactif particulier à la zone réactionnelle à travers la membrane [4]. En conséquence, le rendement peut être augmenté (généralement supérieur au niveau d'équilibre) et/ou la sélectivité peut être améliorée en supprimant d'autres réactions secondaires indésirables [4-7].

Les membranes métalliques, qui contiennent en général du palladium pur ou sous forme d'alliage, n'apparaissent toujours pas adaptées économiquement à la production d'hydrogène. Les applications futures dépendront de la résolution réussie des problèmes de fragilité, de cokéfaction, d'empoisonnement, et de coût d'entretien [1]. Le réacteur membranaire doit être conçu de façon à assurer le meilleur compromis entre performances, stabilité et longévité, et coûts. Les stabilités chimique et dimensionnelle du réacteur sont assurées par le choix du matériau. Cependant, la présence d'un élément rare comme les métaux nobles augmente considérablement les coûts du réacteur [8].

II. 3. Réacteurs à membranes inorganiques

Les processus catalytiques d'importance industrielle nécessitent la combinaison de plusieurs opérations unitaires pour faire à haute température et dans un milieu chimique sévère. Ces deux facteurs imposent forcément l'utilisation des membranes métalliques au lieu des polymères. Ces réacteurs peuvent être à membrane inertes ou catalytiques [3,9].

Dans le réacteur à membrane inerte, la membrane ne participe pas directement à la réaction chimique. Elle joue le rôle d'une barrière pour les réactifs et quelques produits de la réaction, c'est le cas des réacteurs membranaires à lits fixes : PBMR.

Dans le réacteur à membrane catalytique (Figure II. 2), la membrane est constituée d'une couche catalytique ou bien la membrane complète est considérée comme un catalyseur. Dans ces deux cas la membrane participe à la réaction chimique ; certains produits de la réaction passent à travers la membrane en quittant le réacteur.

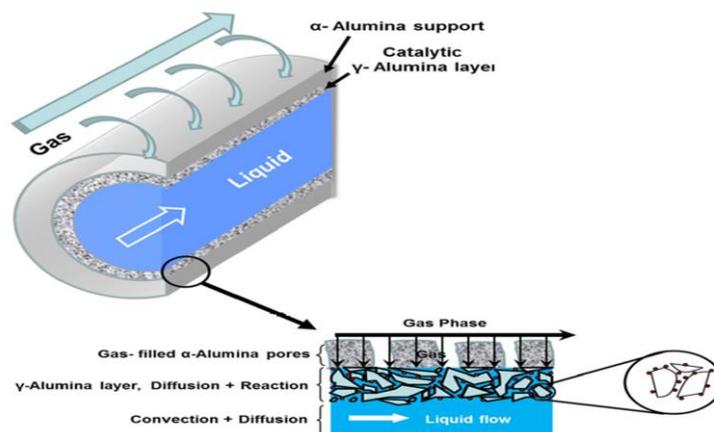


Figure II. 2 : Schéma d'un réacteur à membrane catalytique [9]

En vue d'augmenter les performances et de diminuer les coûts, des réacteurs avec une membrane dense de faible épaisseur (environ de 50 μ m) sont élaborés.

Ces membranes sont à bases de l'un des matériaux suivant : carbone, verre ou céramique, palladium, ce dernier est caractérisé par une sélectivité importante pour l'hydrogène. A ceci s'ajoute l'utilisation des alliages de Pd/Ag pour l'obtention d'une pureté élevée de l'hydrogène à la gamme de température de 575 à 675K [10]. L'activité catalytique de certains alliages est supérieure à celle obtenue avec du Pd pur utilisé pour les réactions d'hydrogénations et de déshydrogénations. Les métaux de groupes V, VI, VIII de la classification périodique constituent les meilleurs choix pour augmenter la perméabilité et la résistance à l'écrasement, généralement les composés utilisés pour les alliages sont : Ag, Ru, Rh, Ni et Au [7]. pendant que les membranes à base de céramiques telles que l'alumine, titane, silice, verre et les matériaux poreux d'acier sont des membranes poreuses. Ils peuvent être uniformes ou composites (Figure II. 3), avec une structure poreuse homogène ou asymétrique [11]. Ces membranes sont généralement fabriquées en utilisent deux types de particules ou plus. La couche support dans ce cas, est constituée de particules relativement grandes qui forment de grands canaux pour permettre le passage du flux. Un réseau très fin de particules beaucoup plus petites est déposé à la surface de cette couche pour former la couche active.

En générale, les membranes peuvent être donnés en trois principales formes : cylindriques (fibre creuses, capillaires, et tubes), sous forme de feuillets qui sont soit enroulés, soit plans, et sous forme de différentes configurations monolithiques [1]. Indice aire spécifique de membrane/volume de réacteur doit être maximiser pour les applications industrielles [3].

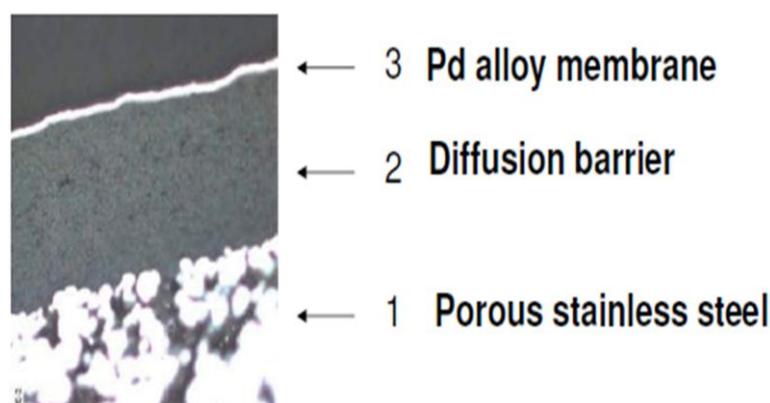


Figure II. 3 : Concept d'une membrane à structure composite [11]

Le développement récent dans le domaine de séparation montre que les membranes céramiques peuvent être utilisées à des températures élevées. Cette caractéristique ouvre plusieurs possibilités pour les réacteurs à membranes catalytiques. Selon la taille des pores on distingue la classification suivante basée sur la définition IUPAC (Tableau II.1) [7, 12].

Tableau II. 1 : Terminologie des diamètres de pores selon IUPAC [7]

Type	Matériau	Taille des pores	Mécanisme	application
Macroporeuse	α -alumine	$d_p > 50$ nm	Tamis moléculaire	Ultrafiltration, Microfiltration
Mésoporeuse	γ -alumine, Vycor glass	$2 < d_p < 50$ nm	Diffusion de Knudsen	Ultrafiltration, Nanofiltration
Microporeuse	silice and zéolites	$d_p < 2$ nm	Diffusion micropore	Séparation des gaz
Dense	palladium	$d_p = 0$	Solution – diffusion	Séparation de gaz, Réaction

Un autre type de réacteurs à membrane est celui où le réactif est alimenté de manière contrôlée par une membrane. Selon le mode d'alimentation, le produit séparé peut être évacué soit à l'intérieur du tube ou bien à l'extérieur de la membrane figure II. 4. Dans le premier cas, l'alimentation en réactifs se fait à travers la paroi extérieure de la membrane et le produit perméable à travers la membrane est récupéré dans le tube intérieur. Dans le deuxième cas, l'alimentation est réalisée à travers le tube intérieur et le produit capable de se diffuser à travers la membrane sera évacué par un courant de gaz inerte (gaz vecteur). Ce type de réacteur a été utilisé pour l'oxydation du méthane [13-16] et l'hydrogénation d'éthylène [7].

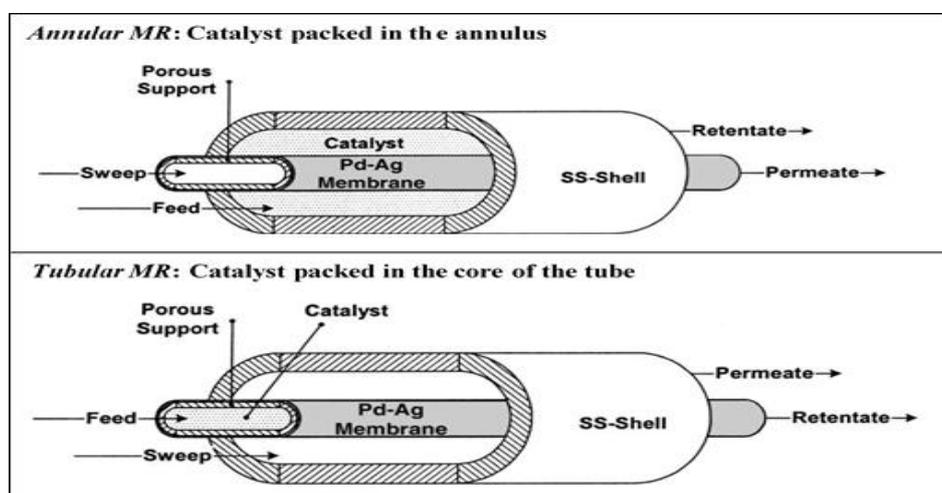


Figure II. 4 : Configurations de réacteur membranaire [16]

Les avantages des réacteurs membranaires ont été largement démontrés à l'échelle de laboratoire et leur intérêt est représenté dans les vastes études de littératures qui ont été publiées pendant ces dernières années [2,17-21]. La réaction de déshydrogénation d'éthyle benzène à styrène est l'une des importantes réactions étudiées dans un réacteur membranaire à base de Pd. En plus la réaction de déshydrogénation du propane à propylène et déshydrogénation d'alcools [22].

Nombreuses études ont été rapportées en littérature, en utilisant les membranes à base de Pd et de silice pour l'extraction de l'hydrogène. Elles sont associées avec la production de H₂ par les processus SRM, WGS et CPO [23].

II. 4. Avantages de la membrane composite à base de palladium

Les membranes à base de Pd sont les meilleurs matériaux utilisées dans les processus de production de l'hydrogène, grâce à la grande solubilité de H₂ dans le Pd pur, avec ce type de membrane, les interactions entre l'hydrogène et le palladium conduisent à la formation d'une solution solide de l'hydrogène dans le palladium (phase α) avec des concentrations élevées de l'hydrogène on aura la phase β .

Dans ce cas le palladium pure présente une transition de la phase α à la phase hybride β en présence plus d'hydrogène à une température de 300°C et sous pression 20 bar, cette transition de phase provoque la fragilisation de la couche de palladium [22]. Par contre les membranes à base de Pd supportent sur le Pd lui-même, elles ne sont pas applicables dans les réacteurs car leurs épaisseur est très grande (50-100 μ m), malgré leurs stabilités mécaniques elles correspondent à faibles flux, et deviennent plus coûteuse. De plus, l'utilisation des alliages de Pd avec Ag est la bonne solution pour éviter ce phénomène, car il réduit la température critique de la phase hybride β et augmente la perméabilité de H₂. Les membranes de Pd-Ag avec 23 wt. % Ag ont une perméabilité optimale de l'hydrogène [3]. Donc les critères principaux de sélectionner ce type des membranes pour cette application particulière dans les réacteurs chimiques sont : une perméabilité élevée à l'hydrogène, une grande sélectivité, et une bonne résistance à la formation du coke et aux réactifs gazeux, en particulier CO, CO₂, CH₄ et H₂O.

II. 5. Phénomènes transmembranaires à travers une membrane composite de palladium

Le transport de H₂ à travers une membrane dense de Pd selon le mécanisme solubilisation-diffusion est réalisé en plusieurs étapes, le schéma illustré dans la Figure II. 5 présente ces étapes. Ces étapes sont les suivantes [7, 25-27] :

L'adsorption : la molécule d'hydrogène gaz rentre en contact avec le palladium et s'adsorbe en surface,

La dissociation : le palladium catalyse la dissociation de la molécule adsorbée en rompant la liaison H-H pour former l'hydrogène monoatomique,

La diffusion : l'hydrogène monoatomique, seul capable de traverser une couche dense de palladium, diffuse ensuite dans la maille cristalline du palladium en direction de la surface opposée,

La recombinaison : le palladium recombine l'hydrogène monoatomique en hydrogène moléculaire,

La désorption : l'hydrogène moléculaire se désorbe et repasse en phase gazeuse.

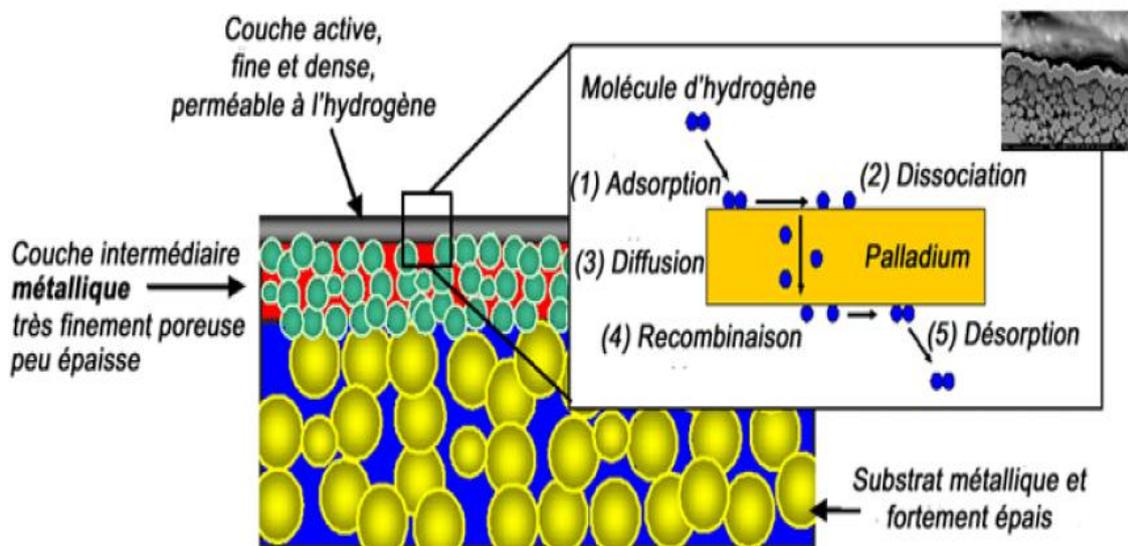


Figure II. 5 : Schéma illustrant le mécanisme de transport de l'hydrogène dans le Pd [7]

II. 6. Matériaux catalytique

Dans la problématique des réactions catalysées, et en particulier dans celle(s) concernant le reformage et l'oxydation du méthane, un choix judicieux de la nature du catalyseur et de son support est primordial. Le catalyseur est, par définition, une entité qui permet d'accélérer une réaction ; il participe à celle-ci, mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs, et n'apparaît donc pas dans son équation-bilan. Dans le vaporeformage et l'oxydation du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction, et ainsi d'éviter le domaine de température favorable à des réactions parasites. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour cette réaction, le support doit présenter une surface spécifique permettant de bien disperser les particules de la phase active pour réagir avec le méthane. De plus, la combinaison catalyseur -

support dans la catalyse joue également un rôle extrêmement important dans la nature des produits carbonés obtenus en fin de réaction.

Bien que la plupart des métaux du groupe VIII B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) soient actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir le nickel, dopé avec d'autres métaux ou oxydes. En effet, malgré le fait que les métaux nobles soient en général plus résistants à la formation de carbone, le nickel, d'un point de vue économique, représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels. Des travaux de Trimm et Onsan [28] et de Rezaei et al. [29] ont permis de classer les métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en vaporeformage du méthane. Ils trouvent alors par ordre d'activité décroissante : $Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pt \approx Pd \gg Co \approx Fe$.

Les métaux nobles ont été étudiés largement dans les réactions CPO, malgré ils sont coûteux, ils se montrent beaucoup plus actifs que les catalyseurs à base de Ni. Une étude comparative de l'activité catalytique des différents métaux [30, 31], montre que les catalyseurs à base de Ni se désactivent dû à l'évaporation du métal et formation de NiO et NiAl₂O₄, par contre, les catalyseurs à base de Rh gardent une grande activité et stabilité lors de l'oxydation partielle catalytique de méthane et montre de bonne performance stable pour plusieurs heures. Le Pt et Ir ont montré aussi une grande stabilité, mais des conversions et des sélectivités considérablement inférieures à celles trouvés avec un catalyseur à base de Rh [32].

La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur, il est important de mentionner que le choix du support est essentiel. La gamme de température employée fait que ce dernier doit être thermiquement stable mais également de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur. En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents. Ainsi, Trimm [33] a reporté les classements suivants de supports oxydes :

- Par ordre décroissant d'acidité : $SiO_2-Al_2O_3 > SiO_2-MgO > SiO_2 \gg \alpha-Al_2O_3 > TiO_2 > ZrO_2 > CeO_2-ZrO_2 > CeO_2 > CaO, MgO$.
- Par ordre de stabilité thermique décroissante : $ThO_2 > ZrO_2 > CrO_2 > CaO, MgO > Al_2O_3 > CeO_2$ [34].

II. 7. Conclusion

A la lumière du contenu de cette partie, on peut conclure que, l'emploi des réacteurs membranaires est devenu très prometteur pour l'intensification des procédés. Le couplage en une seule unité entre la réaction chimique et la séparation, peut améliorer la conversion et la

sélectivité de certains produits précieux. Les performances visées dépendent essentiellement de la nature de la membrane utilisée.

Cette technologie est très intéressante pour la production de l'hydrogène avec une grande pureté.

Références bibliographiques

- [1] J. L. Humphrey, G. E. Keller II, « Procédés de Séparation, Techniques, Sélection, Dimensionnement », *chap.5 pp.246-253, DUNOD, Paris, (2001).*
- [2] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, « Porous Ceramic Membranes for Catalytic Reactors - Overview and New Ideas », *J. Membr. Sci.*, **181** 3-20, (2001).
- [3] C. S. Patil, « Membrane Reactor Technology for Ultrapure Hydrogen Production », *Thesis Doctorate in Chemical Sciences, University of Twente, chap.5, pp.130, (2005).*
- [4] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, « A Simulative Comparison of Dense and Microporous Membrane for the Steam Refroming of Methane », *Appl. Catal.*, **170** 13-22, (1998).
- [5] W. Yu, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, N. Itoh, « Optimal Design and Operation of Methane Steam Reforming in a Porous Ceramic Membrane Reactor for Hydrogen Production », *Chem. Eng. Sci.*, **62** 5627-5631, (2007).
- [6] J. Zaman, A. Chakma, « Inorganic Membrane Reactors-Review », *J. Memb. Sci.* **92** 1-28, (1994).
- [7] L. Chibane, « Approche Théorique pour L'étude d'un Réacteur Membranaire pour la Production d'hydrogène. Application pour la Réaction du Vaporéformage et de L'oxydation du Méthane », *Thèse Doctorat en Génie Chimique, Université Ferhat Abbas-Sétif, chap.1, pp.10-32, (2012).*
- [8] A. Julian, « Elaboration par Coulage en Bande et Cofrittage de Réacteurs Catalytiques Membranaires Multicouches- Performances », *Thèse Doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, chap. 1, pp.13, (2008).*
- [9] J. M. Jani, H. C. Aran, M. Wessling, R. G.H. Lammertink, « Modeling of Gas-Liquid Reactions in Porous Membrane Microreactors », *Journal of Membrane Science* **419-420** 57-64, (2012).
- [10] V. M. Gryaznov, « Platinum Metals As Components of Catalyst-Membrane Systems », *Platinum Metals Rev.*, **36** 70-79, (1992).
- [11] A. Damle, J. Acquaviva, « Membrane Reactor for Hydrogen production», *Pall Corporation, AIChE 2008 Annual Meeting, Philadelphia, PA,(2008).*
- [12] W. Koros, J. Y. H. Ma and T. Shimidzu, « Terminology for Membranes and Membrane Processes », *Pure and Applied Chemistry*, **68** 1479-1489, (1996).
- [13] J. E. Ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester and H. Verweij, « Oxidative Coupling of Methane in a Mixed-Conducting Perovskite Membrane Reactor », *Appl. Catal. A*, **130** 195-212, (1995).

- [14] A. M. Ramachandra, Y. Lu, Y. H. Ma, W. R. Moser and A. G. Dixon, « Oxidative Coupling of Methane in Porous Vycor Membrane Reactors », *J. Memb. Sci.*, **116** 253-264, (1996).
- [15] K. Omata, S. Hashimoto, H. Tominaga and K. Fujimoto, « Oxidative Coupling of Methane Using a Membrane Reactor », *Appl. Catal.*, **52** L1-L4, (1989).
- [16] G. Marigliano, G. Barbieri, E. Drioli, « Effect of Energy Transport on a Palladium-Based Membrane Reactor for Methane Steam Reforming Process », *Catalysis Today* **67** 85-99, (2001).
- [17] J. N. Armor, « Applications of Catalytic Inorganic Membrane Reactors to Refinery Products », *J. Membr. Sci.*, **147** 217-233, (1998).
- [18] J. Coronas, J. Santamaria, « Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes », *Catal. Today*, **51** 377-389, (1999).
- [19] G. Saracco, H. W. J. P. Neomagus, G. F. Versteeg, W. P. M. van Swaaij, « High Temperature Membrane Reactors: Potential and Problems », *Chem. Eng. Sci.*, **54** 1997-2017, (1999).
- [20] L. Paturzo, A. Basile, E. Drioli, « High Temperature Membrane Reactors and Integrated Membrane Operations », *Reviews in Chemical Engineering*, **18** 511-551, (2002).
- [21] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, « High-Temperature Membranes in Power Generation with CO₂ Capture », *Chem. Eng. Process*, **43** 1129-1158, (2004).
- [22] R. Dittmeyer, V. Hollein, K. Daub, « Membrane Reactors for Hydrogenation and Dehydrogenation Processes Based on Supported Palladium », *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, **173** 135-184, (2001).
- [23] E. Kikuchi, « Membrane Reactor Application to Hydrogen Production », *Catal. Today*, **56** 97-101, (2000).
- [24] A. Basile, L. Paturzo, F. Lagana, « The Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Palladium Membrane Reactor: Simulation and Experimental Studies », *Catal. Today*, **67** 65-75, (2001).
- [25] T. L. Ward, T. Dao, « Model of Hydrogen Permeation Behavior in Palladium Membranes », *J. Memb. Sci.* **153** 211-231, (1999).
- [26] J. Catalano, M. G. Baschetti, G. C. Sarti, « Hydrogen Permeation in Palladium-Based Membranes in the Presence of Carbon Monoxide », *J. Membr. Sci.* **362** 221-233, (2010).
- [27] S. Yun, S. T. Oyama, « Correlations in Palladium Membranes for Hydrogen Separation: A Review », *Journal of Membrane Science* **375** 28-45, (2011).
- [28] D. L. Trimm, Z. I. Onsan, « Onboard Fuel Conversion for Hydrogen-Fuel-Cell-Driven Vehicles », *Catalysis Review* **43** 31-84, (2001).

- [29] E. Kikuchi, S. Tanaka, Y. Yamazaki, Y. Morita, « Steam Reforming of Hydrocarbons on Noble Metal Catalysts. The Catalytic Activity in Methane-Steam Reaction », *Bull Jpn Pet Inst* **16**:95-8, (1974).
- [30] P.M. Torniainen, X. Chu, L. D. Schmidt, « Comparison of Monolith-Supported Metals for the Direct Oxidation of Methane to Syngas », *J. Catal.* **146** 1, (1994).
- [31] B.C. Enger, R. Lodeng, A. Holmen, « A Review of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, with Emphasis on Reaction Mechanisms over Transition Metal Catalysts », *Appl. Catal. A: General* **346** 1, (2008).
- [32] R. Torbati, « Advanced Catalytic Systems for the Partial Oxidation of Hydrocarbons: Improving Sulphur Tolerance of Rh Based Catalysts », *These Doctorat en Genie Chimique, Université de Naples Federico II, chp.1, pp.3-5*, (2009).
- [33] D. L. Trimm, C. W. Lam, « The combustion of methane on platinum-alumina fiber catalysts: I. kinetics and mechanisms », *Chem. Eng. Sci.*, **35** 1405-1413 (1980).
- [34] R. Abdelmadjid, « Valorisation du Méthane en Hydrogène par Reformage Catalytique », *Thèse Doctorat en Chimie, Université du Littoral – Côte d'Opale, chp.1, pp.16-18*, (2012).



PARTIE II



MODÉLISATION ET SIMULATION DES PROCÈDÉS



CHAPITRE III



PROCÉDÉ DE VPOREFORMAGE DU MÉTHANE

III. 1. Objectif

Dans cette partie, la conversion du méthane en hydrogène par le procédé de vaporéformage est étudiée en présence de Ru /SiO₂ comme catalyseur dans un réacteur membranaire à base de palladium permselective à l'hydrogène. Afin d'évaluer les performances catalytiques de cette réaction, un modèle mathématique est développé pour simuler les différents paramètres opératoires.

L'influence de différents paramètres, tels que la température de réaction, la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG), le rapport H₂O/CH₄ et le rapport molaire de gaz vecteur/méthane (I) sur le procédé est établi. Enfin l'ajustement de ces paramètres permet en effet de déterminer les conditions optimales du procédé de vaporeformage du méthane.

III. 2. Introduction

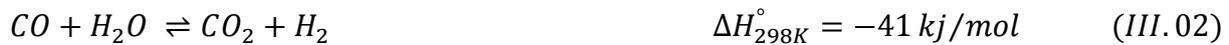
L'hydrogène est disponible en quantités suffisantes dans les combustibles fossiles et l'eau pour assurer les synthèses organiques industrielles et au fonctionnement de piles à combustible. Il pourrait en résulter une large utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie et substitution à celui fabriqué à partir de produits fossiles. Cette étape conduira à une situation où l'énergie sera obtenue exclusivement à partir de source renouvelables et où le gaz naturel et le pétrole ne seront utilisés que comme matière premières [1].

En général, le méthane est converti en produits utiles par différent voies parmi lesquels le vaporeformage qu'est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène [2]. Le premier brevet faisant référence à la réaction, en présence d'un catalyseur à base de nickel, date de 1912 et la première unité industrielle a été mise en place au début des années 1930 à Baton Rouge en Louisiane (USA) [3].

Actuellement, 80–85% de l'hydrogène demandé dans le monde produit par le procédé de vaporéformage du méthane [4], ce processus est utilisé dans l'industrie pétrochimique et production de l'énergie. Par exemple, le gaz de synthèse produit en vaporéformage est utilisé pour obtenir des gaz réducteurs et aussi comme matière première dans la production de l'ammoniac, méthanol et processus de Fischer-Tropsh [5].

Le procédé de vaporéformage consistant à faire réagir le gaz de méthane avec la vapeur d'eau à haute pression (30-40 bar) et à haute température (700 – 1000°C) avec S/C de 2.5, est fortement endothermique et nécessite une grande quantité d'énergie, la conversion de méthane est $\approx 80\%$. Il conduit à l'obtention d'un mélange gazeux riche en hydrogène, présentant un rapport H₂/CO égale à 3 [6-8].

Ce procédé est limité par un équilibre thermodynamique des trois réactions suivantes :



Les deux réactions de reformage pour la formation de CO (III.01), et CO₂ (III.03) sont très endothermiques, elles se déroulent à des températures élevées, des faibles pressions et des rapports molaires S/C élevés, pour donner une grande productivité d'hydrogène. Le monoxyde de carbone formé par la réaction de vaporéformage, devrait être enlevé au moyen de la réaction de gaz à l'eau, qui est exothermique fonctionne à basse température. Cette dernière permettra la disparition du CO et la formation simultanée d'hydrogène. En plus, des réactions parasites provoquent la désactivation des catalyseurs par la formation du coke et le carbone, elles sont : craquage du méthane (III.04), réaction de Boudouard (III.05), et réduction de CO (III.06) [9,10].



Ces conditions ne sont pas favorables pour appliquer la nouvelle technologie des membranes qui sert de séparer l'hydrogène des autres produits.

Les réacteurs membranaires à base de palladium permselective à l'hydrogène permet de sépare et enlevé l'hydrogène pure de la zone réactionnelle, ce qui déplace l'équilibre vers le sens de production [7,11]. Cela réduit la dimension du réacteur et demande une petite quantité de catalyseur. Dans ces cas, le catalyseur a une forte activité en vaporeformage du méthane conduit à une faible formation de carbone, pour un faible rapport H₂O/CH₄ à des températures (<550°C).

Les métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Ir et Pt) sont très actifs pour le vaporeformage de méthane, parmi eux, Ru et Rh sont les plus actifs et les plus stables. En outre, Ru est le moins chère et il se active à faible rapport S/C sans déposition de carbone [12], C'est l'un des meilleurs catalyseurs de certaines réactions de réduction et d'oxydation.

L'oxyde de ruthénium offre aussi :

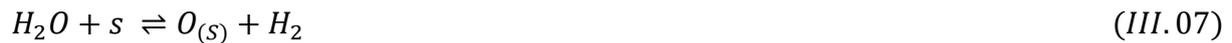
- de bonne stabilité chimique,
- une forte résistance à la corrosion chimique,
- une possibilité d'utilisation comme barrière de diffusion,

L'activité catalytique la plus élevée est corrélée à la présence d'une couche de RuO₂ partiellement réduite à la surface du ruthénium [3]. Le mécanisme réactionnel de vaporéformage du méthane sur le catalyseur à base de Ru est développé en considérant le méthane et le vapeur d'eau comme espèces adsorbés au lieu d'espèces en phase gazeuse [13]. Ce mécanisme cinétique a été trouvé pour être fournir la mieux progression aux données expérimentales, la vapeur d'eau adsorbe sur le catalyseur superficiel avec ou sans dissociation, alors que le méthane peut présenter plus de possibilités pour dissocier et former C ou l'espèce intermédiaire CH₂. D'après ce mécanisme :

- la vapeur est désassociée quand adsorbe sur le catalyseur (III.07).
- Le méthane est adsorbé pour former l'intermédiaire CH_{2(s)} (III.08), Celui-ci réagit avec l'oxygène adsorbé (III.09) pour donner l'intermédiaire CHO_(s).
- L'espèce CHO peut réagir en parallèle pour former CO et CO₂ (III.10 et III.12).
- Le CO est oxydée en CO₂ selon la réaction water-gas-shit (III.11).

A partir des données de la littérature [13], les réactions superficielles pour produire le CO et CO₂ (III.07-III.12) sont considérées comme l'étape déterminante de la vitesse réactionnelle.

Les autres réactions sont considérées à l'équilibre (III.13-III.15).



Dans la littérature, ce processus a été étudié au profond et à grande échelle [14-17]. Dans ce contexte, la simulation est un outil puissant pour étudier ces procédés, elle facilite le dimensionnement des réacteurs, l'optimisation et le contrôle des différents paramètres. Le critère principal pour choisir le modèle utilisé est le nombre de dimensions considéré, le modèle

mono dimensionnel (1D) est le modèle où les variations se font seulement dans la direction axiale du réacteur, qu'ils sont couramment utilisés lorsque leur simplicité est facile à résoudre [18-24]. De plus, les réacteurs membranaires manifestent un certain gradient de concentration et température radial, ceci provoque un transfert de masse et de chaleur à travers la membrane, l'utilisation du modèle (1D) est considérablement rare, et étudié par différents auteurs [25,26].

III. 3. Modèle du réacteur membranaire

III. 3. 1. Réacteur

Le procédé de vaporeformage de méthane se fait dans un réacteur membranaire multi-tubulaires de configuration cylindriques, la couche de la membrane située à l'intérieur des cylindres et remplis par la phase active (catalyseur Ru/SiO₂ de densité 700 kg/m³ et de diamètre de particule 10⁻³m). L'étude est effectuée en simulant un seul tube. Le lit catalytique a un diamètre à l'intérieur de la membrane 9.5×10^{-3} m et de longueur 6.2×10^{-2} m (Figure III.1).

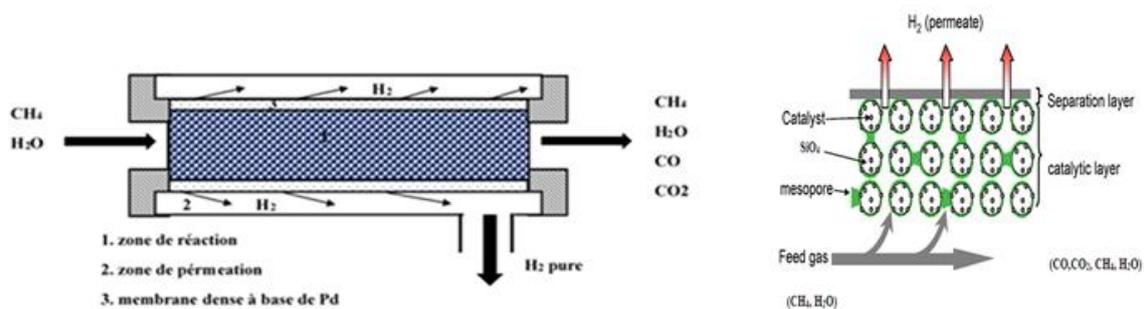


Figure III. 1 : Schéma de réacteur membranaire à lit fixe

Un modèle mono dimensionnel est développé pour simuler le réacteur catalytique à lit fixe sous les conditions stationnaires tout, en considérant le mélange réactionnel pseudo-homogène.

III. 3. 2. Membrane

La membrane est constituée d'une matière composite à base de palladium, de forme cylindrique, constituée de trois couches déposées de l'intérieur à l'extérieur : stainless steel (SS) porous comme un support, une couche de stabilisation d'interphase d'yttria- zirconium (YSZ), et la couche active de palladium, la membrane a une épaisseur de 27 μ m [27]. sa perméabilité ne dépend pas uniquement des propriétés de la membrane, mais aussi de la force motrice en amont et en aval de la membrane [28], et contrôlée par la diffusion atomique de l'hydrogène dans la couche de Pd (selon la loi de Sieverts). Le gradient de pression partielle de l'hydrogène à travers la membrane est nécessaire pour avoir un flux important, ceci établi en gardant la

pression de la zone de perméation constante (1bar) au moyen d'un gaz vecteur qui dilue l'hydrogène perméat. Dans notre travail, la vapeur d'eau a été considérée comme gaz vecteur parce qu'elle se sépare facilement de l'hydrogène par condensation à la sortie du réacteur [29]. Les propriétés de la membrane utilisées sont récapitulées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés de la membrane

Propriétés	
Longueur de la membrane, L_R	6.2×10^{-2} m
diamètre interne, D_{int}	1.27×10^{-2} m
diamètre externe, D_{ext}	1.52×10^{-2} m
épaisseur de Pd, δ_{Pd}	27×10^{-6} m
sélectivité à Hydrogène	100 %
perméabilité Spécifique	$Q = 1.1 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{12600}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{673}\right)\right) \text{ mol/m s Pa}^{0.5}$
Pression totale, P_r	0.101 MPa

Le flux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane donnée par :

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta_{Pd}} \left[(P_{H_{2r}})^{0.5} - (P_{H_{2p}})^{0.5} \right] \quad (III.16)$$

Le coefficient de perméation de l'hydrogène dépend étroitement de la température et peut être décrit par une équation de type Arrhenius :

$$Q = Q_0 \exp(\Delta E_p / RT) \quad (III.17)$$

La pression de l'hydrogène dans la zone de perméation ($P_{H_{2p}}$) et le rapport d'inerte (I) sont respectivement définis par :

$$P_{H_{2p}} = \frac{Y_{H_2} P_p}{Y_{H_2} + I}, I = \frac{F_{Sweep}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (III.18)$$

III. 4. Modèle mathématique

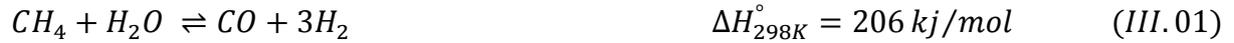
Le modèle que nous avons établi repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes [30] :

- Le modèle est pseudo-homogène mono dimensionnel basée sur la dispersion axiale et la taille des particules du catalyseur est assez faible que possible pour minimiser les résistances internes et externes entre la phase gazeuse et le solide.
- le régime stationnaire est établi.
- Les gaz sont parfaits

- la réaction se déroule dans les conditions isothermes et isobares et la désactivation par déposition du coke est négligeable.
- La membrane est 100 % permselective à l'hydrogène, et il n'y a pas de couche limite à la surface de la membrane.

III. 4. 1. Schéma réactionnel et cinétique intrinsèque

Le vaporeformage fait inclure cinq espèces en deux réactions (III.01 et III.02) avec une réaction globale (III.03) [31]. L'usage d'une analyse thermodynamique du système, [13] montre que seulement ces trois réactions sont possibles sous les conditions expérimentales, selon le schéma réactionnel suivant [12,30, 32-37] :



III. 4. 2. Expressions des Vitesses de Reactions

Le modèle mathématique établi repose sur le mécanisme réactionnel [12], dont les expressions de vitesses sont les suivantes [38] :

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} p_{CH_4} p_{H_2O} (1 - \beta_1), \quad \beta_1 = \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O} K_{eq1}} \quad (III. 19)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} p_{CO} p_{H_2O} (1 - \beta_2), \quad \beta_2 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O} K_{eq2}} \quad (III. 20)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} p_{CH_4} p_{H_2O}^2 (1 - \beta_3), \quad \beta_3 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{p_{CH_4} p_{H_2O}^2 K_{eq3}} \quad (III. 21)$$

r_j ($j = 1-3$) sont respectivement les vitesses des réactions (III.1, III.2 et III.3).

k_j sont les constantes de vitesse de réactions définies par la loi d'Arrhenius :

$$k_j = k_{0,j} \exp(-\Delta E_j/RT) \quad (III. 22)$$

K_{eqj} ($j = 1-3$) sont les constantes d'équilibre définies par la loi de Vant'Hoff :

$$K_{eqj} = k_{eq0,j} \exp(-\Delta H_j/RT) \quad (III. 23)$$

P_{CH_4} , P_{H_2} , P_{CO} , P_{H_2O} et P_{CO_2} sont respectivement les pressions partielles de CH_4 , H_2 , CO , H_2O et CO_2 calculées par :

$$P_i = P_r \frac{F_i}{F_T} \quad (III. 24)$$

P_r est la pression totale dans le réacteur et F_T est le flux total donné par :

$$F_T = \sum F_i \quad (III. 25)$$

Avec $i = CH_4, H_2, CO, H_2O$ et CO_2

Les différentes paramètres et constantes cinétiques de vitesse de la réaction j ($j = 1, 2$ et 3) définie par la loi d'Arrhenius ; constantes d'équilibre de la réaction j ($j = 1, 2$ et 3) définie par l'équation de Van't Hoff, sont illustrées respectivement dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Constantes et paramètres de vaporeformage du méthane sur Ru/SiO₂ [38]

Reaction N°	K_{eqj}	$k_j^{500^\circ C}$	E_{aj}
1	$exp(53.14 - 26830/T)$	$4.6 mol kg_{cat}^{-1} s^{-1} Pa^{0.5}$	$140 kJ mol^{-1}$
2	$exp(-4.04 - 4400/T)$	$1.7 \cdot 10^{-4} mol kg_{cat}^{-1} s^{-1} Pa^{-1}$	$4.2 kJ mol^{-1}$
3	$exp(49.10 - 22430/T)$	$0.41 mol kg_{cat}^{-1} s^{-1} Pa^{0.5}$	$144 kJ mol^{-1}$

Il est évident que seulement, la première et la deuxième réaction sont linéairement indépendantes, donc on peut décrire ce problème par deux mesures de conversions :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (III. 26)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (III. 27)$$

Donc, les différents flux molaires correspondant aux espèces en présence peuvent être écrits en fonction de ces deux conversions comme suit :

$$F_{CH_4} = F_{CH_4}^0 (1 - X_{CH_4}) \quad (III. 28)$$

$$F_{CO_2} = F_{CH_4}^0 X_{CO_2} \quad (III. 29)$$

$$F_{CO} = F_{CH_4}^0 (X_{CH_4} - X_{CO_2}) \quad (III. 30)$$

$$F_{H_2O} = F_{CH_4}^0 (\alpha - X_{CH_4} - X_{CO_2}) \quad (III. 31)$$

$$F_{H_2} = F_{CH_4}^0 (3X_{CH_4} + X_{CO_2} - Y_{H_2}) \quad (III. 32)$$

$$F_T = \sum F_i = F_{CH_4}^0 (1 + \alpha + 2X_{CH_4} - Y_{H_2}) \quad (III. 33)$$

$$\alpha = \frac{F_{H_2O}^0}{F_{CH_4}^0} = S/C$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,p}}{F_{CH_4}^0} \quad (III. 34)$$

$F_{H_2,p}$, est le flux d'hydrogène traversant la membrane et Y_{H_2} , est la quantité d'hydrogène perméée (dans la zone de perméation) par rapport au flux initiale du méthane.

Les différentes expressions des pressions partielles sont exprimées aussi en fonction des taux de conversion par les expressions suivantes :

$$p_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}}{F_T} p_T = \frac{(1 - X_{CH_4})}{(1 + \alpha + 2X_{CH_4} - Y_{H_2})} p_r \quad (III.35)$$

$$p_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_T} p_T = \frac{X_{CO_2}}{(1 + \alpha + 2X_{CH_4} - Y_{H_2})} p_r \quad (III.36)$$

$$p_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_T} p_T = \frac{(X_{CH_4} - X_{CO_2})}{(1 + \alpha + 2X_{CH_4} - Y_{H_2})} p_r \quad (III.37)$$

$$p_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}}{F_T} p_T = \frac{(\alpha - X_{CH_4} - X_{CO_2})}{(1 + \alpha + 2X_{CH_4} - Y_{H_2})} p_r \quad (III.38)$$

$$p_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_T} p_T = \frac{(3X_{CH_4} + X_{CO_2} - Y_{H_2})}{(1 + \alpha + 2X_{CH_4} - Y_{H_2})} p_r \quad (III.39)$$

III. 4. 3. Bilans de matière

Dans la zone réactionnelle

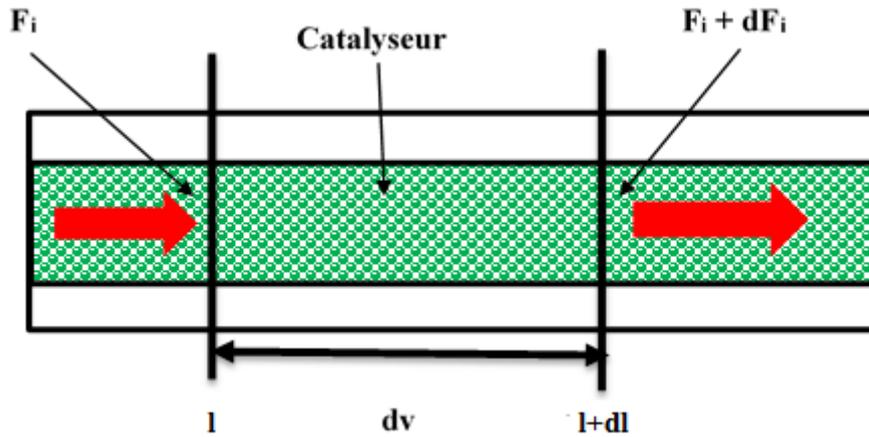


Figure III. 2 : Bilan de matière dans la zone réactionnelle

On considère un élément de volume où la quel se déroule les réactions (Figure III.2), le bilan de matière dans la phase gazeuse est donné pour chaque constituant par l'expression suivante :

$$\frac{dF_i}{dl} = \rho \Omega \sum_{j=1}^3 \eta_{ij} v_{ij} r_j \quad \begin{cases} i = .CH_4 . H_2O . CO . CO_2 \\ j = 1.2.3 \end{cases} \quad (III.40)$$

Pour le méthane et le dioxyde de carbone, on peut donc écrire :

$$\frac{dF_{CH_4}}{dl} = \rho \Omega (-\eta_1 r_1 - \eta_3 r_3) \quad (III.41)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dl} = \rho \Omega (\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3) \quad (III.42)$$

Avec Ω est la section droite du réacteur (m^2), ρ : la masse volumique du lit catalytique (kg/m^3), η_1, η_2 et η_3 sont les facteurs d'efficacité définies comme étant le rapport entre la vitesse observée et la vitesse de la réaction calculée dans les conditions à la surface catalytique externe. On prend le facteur d'efficacité égale 1 pour toutes les réactions.

On introduisant les taux de conversions de CH_4 et de CO_2 et par mise en forme adimensionnelle de ces équations, on obtient :

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_3) \tag{III.43}$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (r_2 + r_3) \tag{III.44}$$

Ici, W est la masse du catalyseur.

Dans la zone de perméation

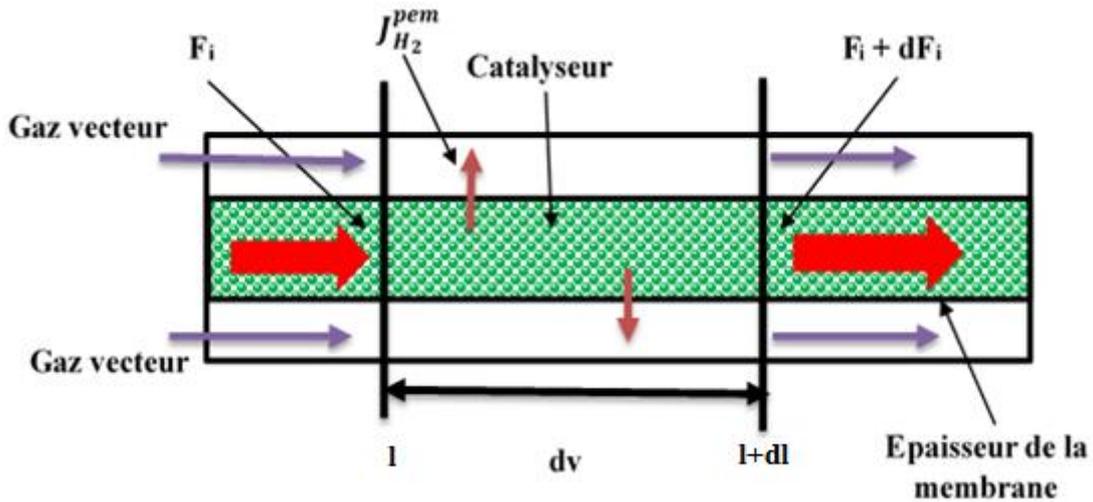


Figure III. 3 : Bilan de matière dans la zone de perméation

Le flux de perméation de l'hydrogène à n'importe quelle distance dans la membrane s'écrit comme suit :

$$\frac{dF_{H_2}}{dl} = \pi D_{int} L_R J_{H_2} \tag{II.45}$$

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta_{Pd}} \left[(p_{H_{2r}})^{0.5} - (p_{H_{2p}})^{0.5} \right] \tag{II.46}$$

Après mise en forme adimensionnel par l'introduction de la longueur $dz = dl/L_R$, on obtient

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \pi D_{int} \frac{Q}{F_{CH_4}^0 \delta_{Pd}} \left[(p_{H_{2r}})^{0.5} - (p_{H_{2p}})^{0.5} \right] \tag{III.47}$$

III. 5. Résultats et discussions

III. 5. 1. Procédure de résolution

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de différents paramètres opératoires sur les performances (conversion du méthane X_{CH_4} , et quantité d'hydrogène récupéré Y_{H_2}) d'un réacteur membranaire à base de palladium où se déroulent les réactions de vaporeformage. Dont les conditions de température (400°C à 600°C), de pression (1-5bar) et de vitesse spatiale (3000 et 12000 h⁻¹). Tout d'abord, se fait par le calcul de la conversion de méthane en utilisant les équations obtenues à partir des bilans de matière dans la phase gazeuse (III. 43 et III. 44) et le calcul de la quantité d'hydrogène récupérée à travers la membrane de palladium (III. 47).

Ce système des équations différentielles est résolu numériquement par *ode15s* qui est un algorithme de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 (Annexe A) [38], (en utilisant le logiciel MATLAB R2012a). Une analyse de l'effet des rapports vapeur d'eau/méthane (S/C), et le rapport du gaz vecteur (I) sous des conditions stationnaires est aussi présenté par le modèle mathématique obtenu.

En raison des limitations cinétiques, la valeur de zéro ne peut pas être employée comme valeur pour la pression partielle d'hydrogène parce que ceci nous donnera une cinétique infinie. Pour surmonter ce problème, nous devons employer à l'entrée du réacteur une petite quantité d'hydrogène.

III. 5. 2. Etude les variables opératoires principales sur performances du réacteur

Plusieurs paramètres sont nécessaires à ajuster pour optimiser notre modèle. La pression, la température, le temps de séjour, et le rapport molaire S/C de l'alimentation, en plus les dimensions du réacteur et de la membrane sont aussi importantes.

III. 5. 2. 1. Effet de température de la réaction

La température de réaction est l'un des paramètres réactionnels les plus importants dans la réaction de vaporeformage du méthane. Il est à rappeler que la réaction de vaporeformage est endothermique et reste favorisée à une température de réaction relativement élevée. A l'échelle industrielle, la température de cette réaction variée entre 800 et 1000°C [3].

Pour étudier l'influence de la température sur la conversion du méthane et sur le taux de l'hydrogène récupéré, une analyse systématique est fait sur une gamme de température de (300-600°C) sous une pression P_r de 3bar et un rapport S/C de 1.75, l'influence de la température est très accentué sur la convesion du méthane, sur la quantité de l'hydrogène récupérée, et sur les sélectivités (CO et CO₂) (Figure III. 4).

les résultats obtenus montrent qu'en présence d'une vitesse spécifique constante de (8000h^{-1}), c'est-à-dire à débit constant, l'augmentation de conversion de CH_4 et de sélectivité de CO_2 augmente avec l'augmentation de la température, ceci est dû à la cinétique de la réaction de vaporéformage. cette condition favorise les réactions endothermique de reformage. Donc, les réactions (III.01 et III.03) se fait dans le sens de production de H_2 . mais à des température plus élevées, la sélectivité de CO_2 presque reste constante, ce qui traduit par la réaction de WGS qui se déroule dans le sens inverse (exothermique).

L'oxyde de ruthénium (RuO_2) montre de bonne activité pour de nombreuses réactions catalytiques. Toutefois, il est volatil à haute température (sous forme RuO_4) sous atmosphère oxydante, ce qui limite une application à hautes températures [3].

Selon Sjardin et al. [39] la gamme de température utilisée pour le fonctionnement de la membrane à base de Pd est $\leq 600^\circ\text{C}$, l'augmentation de la température en présence de l'hydrogène provoque une transition allotropique entre deux phases α et la phase hybride β . Ce changement de la morphologie menée à la fragilisation de la couche de palladium.

La température a une effet remarquable sur la quantité de l'hydrogène récupéré. Par exemple, à 400°C on à une quantité récupéré correspond 0.67, et à 500°C on à 1.26.

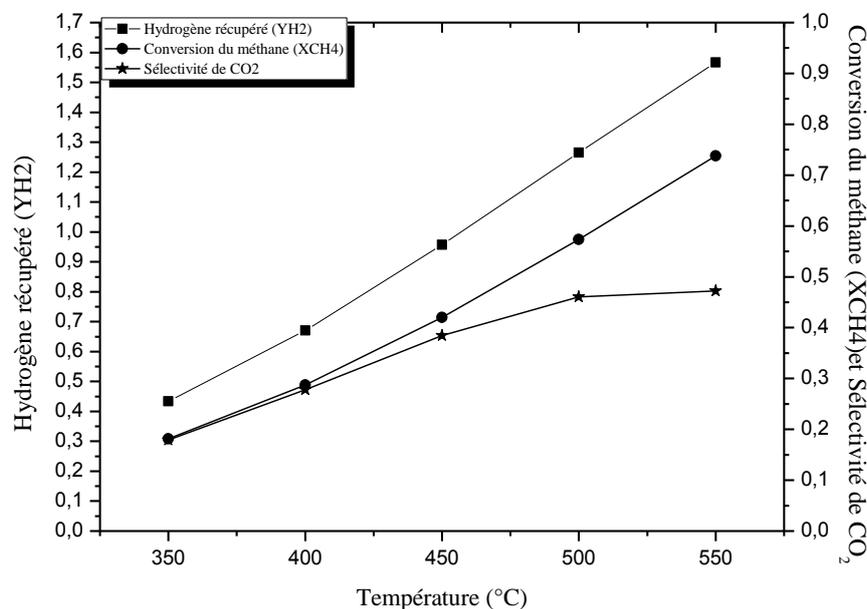


Figure III. 4 : Effet de température sur la conversion de méthane, la sélectivité de CO_2 et la quantité de l'hydrogène récupéré à ($S/C=1.75$, $P_p=1\text{bar}$, $P_r=3\text{ bar}$, $I=3$)

Le rapport H_2/CO est un rapport de contrôle donne une idée sur le CO formé et H_2 produit, la figure III. 5 montre la variation de ce rapport en fonction des températures de la réaction sous différents pressions. La formation de CO apparaissant à partir des températures plus élevées, pour de faibles températures 300-450°C on a un rapport $H_2/CO > 30$, alors le rapport H_2/CO n'est défini que pour des températures supérieures à 500. Ce rapport diminue rapidement de 6.02 à 2.21 lorsque la température varie nettement de 500 à 600°C sous la pression atmosphérique, la température a été un facteur très influent sur ce rapport. Le rapport H_2/CO est égal à 3,25 à 550°C, tandis qu'en augmentant la pression à 3bar, la valeur du rapport H_2/CO augmente également à un niveau 6.7 à 550°C. Dans ces conditions ($S/C=1.75$, $P_r=P_p=1$ bar, $I=3$ et $T = 600^\circ C$) on peut trouver une valeur autour de 2 pour le procédé de Fischer-Tropsch.

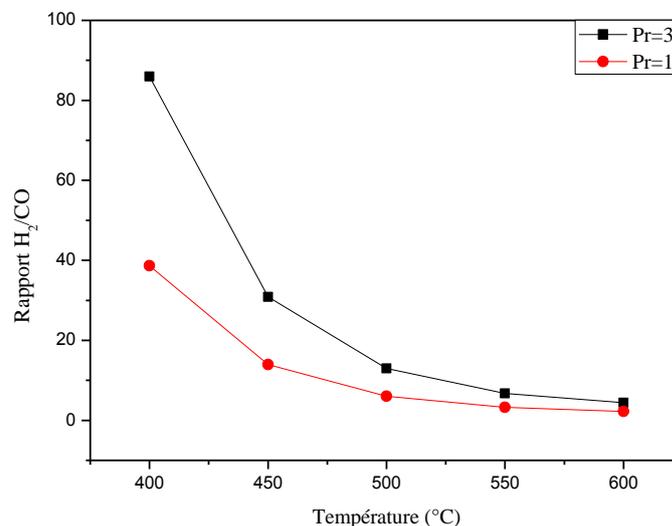


Figure III. 5 : Effet de température initiale sur le rapport H_2/CO à ($S/C=1.75$), $P_p=1$ bar, $I=3$

III. 5. 2. 2. Effet de pression totale dans la zone réactionnelle

La simulation numérique de l'effet de pression totale donne des résultats sous les conditions ($S/C=1.75$), $P_p=1$ bar, $I=3$, et pour une gamme de température (350 jusqu'à 550°C). Le débit de l'alimentation introduit dans le réacteur par une vitesse spécifique de l'ordre de $6000h^{-1}$. La figure III. 6, montre l'évolution de la conversion en fonction de la pression. À 500°C la conversion du méthane change de 57% jusqu'à 67% sous la pression 1bar et 5bar respectivement, alors que la quantité d'hydrogène récupérée change de 0.85 à 1.95 (Figure III.8).

Quel que soit le niveau de température (par exemple $T=550^{\circ}\text{C}$), l'influence de la pression sur les performances de la réaction avec les conditions : $S/C=1.75$, $I=3$ est très remarquable sur les résultats obtenus. Une augmentation de la pression de $P=1-5\text{bar}$ entraîne une amélioration monotone de la conversion du méthane de 73% à 83%, la quantité de l'hydrogène récupérée est changé de 1.04 à 2.23 et la sélectivité en CO_2 de 42% à 55% (Figure III.7). Lorsque la pression augmente, la conversion du méthane et la quantité de l'hydrogène récupérée augmentent simultanément. D'autre part, une pression réactionnelle fait augmenter la force motrice de séparation d'hydrogène conduisant à une amélioration de la conversion du méthane [40].

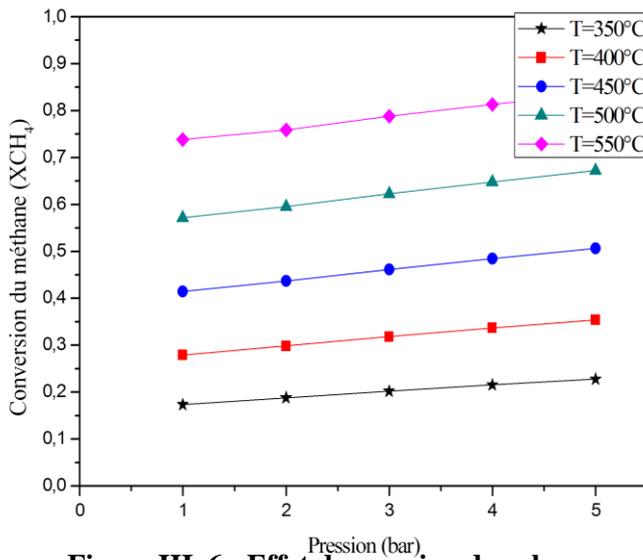


Figure III. 6 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur les conversions de CH_4 à ($S/C=1.75$), $P_p = 1\text{bar}$, $I=3$

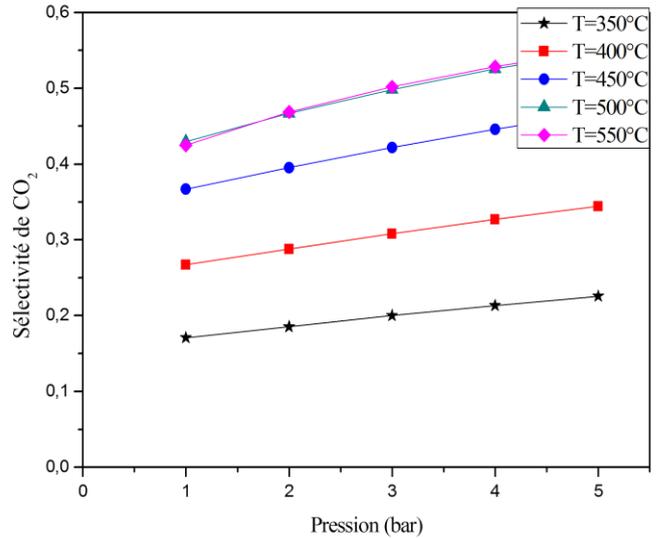


Figure III. 7 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur la sélectivité de CO_2 à ($S/C=1.75$), $P_p = 1\text{bar}$, $I=3$

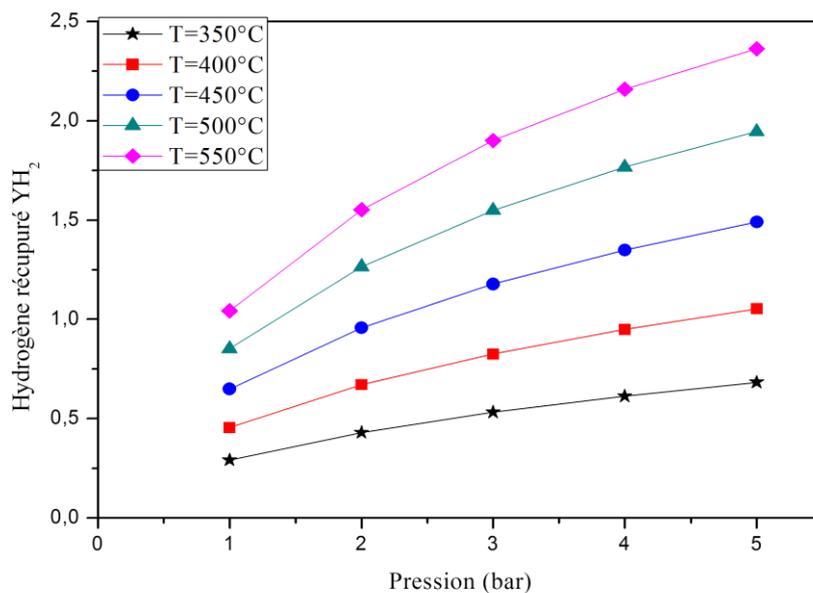


Figure III. 8 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur l'Hydrogène récupéré à $S/C=1.75$, $P_p=1\text{bar}$, $I=3$

III. 5. 2. 3. Effet de rapport molaire H_2O/CH_4 (S/C)

Le méthane et l'eau sont les espèces introduites dans l'entrée du réacteur comme courant d'alimentation, et la faible quantité d'hydrogène est utilisée seulement à éviter les divergences mathématiques. Le rapport S/C est l'un des paramètres opératoires ayant un effet important sur la réaction de vaporéformage est le rapport molaire vapeur d'eau/méthane. Celui-ci est le paramètre clé dans la réaction de vaporéformage. L'ajustement de ce paramètre est très sensible, à des valeurs faibles de S/C la désactivation du catalyseur peut être provoqué. Cette désactivation a été attribuée à la formation de produits carbonés sur la surface du catalyseur bloquant l'accès des sites actifs. Pour prévenir la formation de carbone, le choix des conditions opératoires adaptées est nécessaire. Une solution appliquée dans l'industrie est l'utilisation d'un rapport H_2O/CH_4 plus élevé que la stœchiométrie [3].

L'effet de ce rapport molaire sur les performances de cette réaction a été examiné pour des valeurs variées de 1 à 3 pour des différentes conditions. La figure III.9 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction du rapport H_2O/CH_4 pour le catalyseur Ru/SiO₂ qui fonctionne à des petites valeurs de S/C. Les tests sont réalisés dans une gamme de températures comprise entre 350 et 550°C, avec une vitesse VSHG de 6000 h⁻¹. Il est évident que la conversion du méthane augmente avec l'augmentation du rapport molaire (S/C), mais la quantité de l'hydrogène récupérée ne change pas d'une façon monotone avec l'accroissement du rapport S/C (figure III.10).

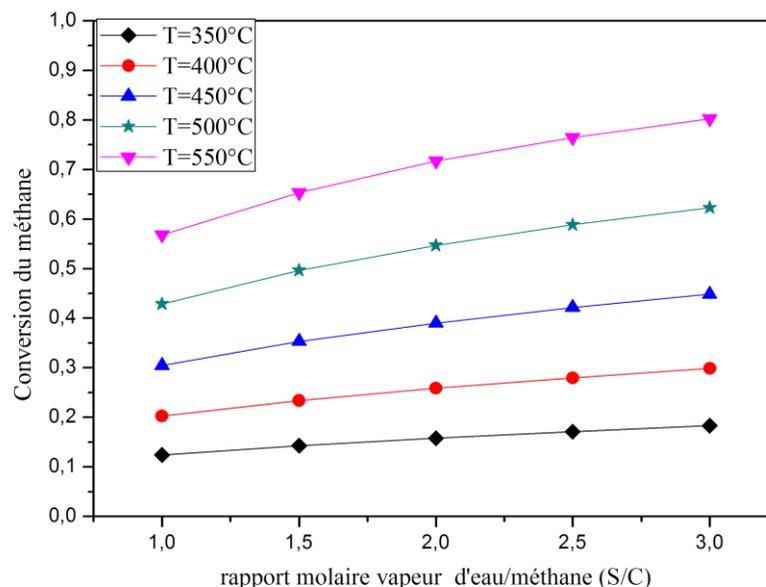


Figure III. 9 : Effet de rapport molaire S/C sur les conversions de CH₄ à VSHG= 6000h⁻¹, P_p =P_r 1bar, I=3

L'effet du rapport molaire S/C est très notable sur la quantité d'hydrogène récupéré. La figure III. 10, montre qu'un rapport molaire optimal (S/C) devrait être employé pour avoir un maximum de l'hydrogène récupéré. Sous les conditions qui nous avons appliqués ce maximum correspond à la valeur de S/C égale à 1.75. Si ($I=3$ et $P=1\text{bar}$), des performances limitées ont été obtenus à basse température (550°C) : la conversion maximale du méthane obtenue pour un rapport de $S/C = 1.75$ est de 71.6%.

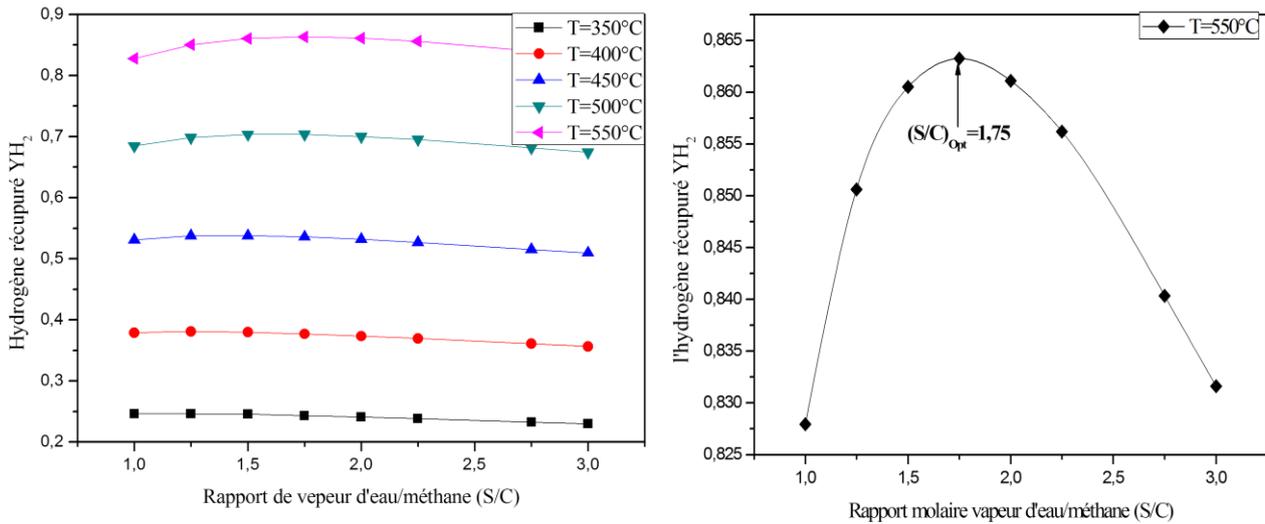


Figure III. 10 : Effet de rapport molaire sur l'hydrogène récupéré à $VSHG = 6000\text{h}^{-1}$, $P_r = P_p = 1\text{bar}$, $I = 3$

L'augmentation du rapport S/C au-delà de 1.75 améliore la production d'hydrogène en favorisant la réaction de reformage. Mais, il aura risque d'avoir une dilution de l'hydrogène dans la zone réactionnelle provoqué par l'excès de la vapeur d'eau qui fait diminuer la quantité de l'hydrogène récupérée. Par conséquent, l'emploi des rapports élevés de S/C conduit à de bonnes performances en terme de réaction (conversion du méthane), mais également à de mauvaises performance en terme de séparation (hydrogène récupéré). Donc, une valeur intermédiaire de S/C est souhaitable d'être définie comme une condition convenable entre ces deux effets opposés.

III. 5. 2. 4. Influence de la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG)

L'effet de vitesse spatiale est proportionnel au débit de l'alimentation selon l'équation :

$$u_{in} = VSHG * L_R(T_{in}/298)(101325/P_{in}) \quad (III. 48)$$

Avec u_{in} : la vitesse de mélange gazeux à l'entrée de réacteur.

Nous allons utiliser des VSHG plus importantes de façon à se placer dans des conditions optimales pour les performances de réacteur. Les résultats sont représentés sur la figure III.11 qui montre la conversion relative du méthane en fonction de VSHG pour une gamme de

température entre 350°C et 550°C. La conversion du méthane à 500°C est de 59.5% pour $VSHG = 6000 \text{ h}^{-1}$ et 46.3% pour $VSHG = 12000 \text{ h}^{-1}$ alors pour $VSHG = 3000 \text{ h}^{-1}$, la conversion est de 75%.

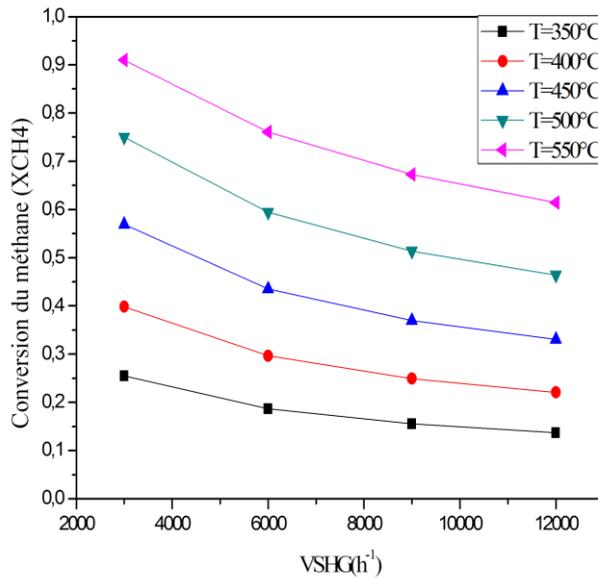


Figure III. 11 : Effet de VSHG sur la conversion de CH_4 à ($S/C=2$), $P_r=3\text{bar}$, $P_p=1\text{bar}$, $I=3$

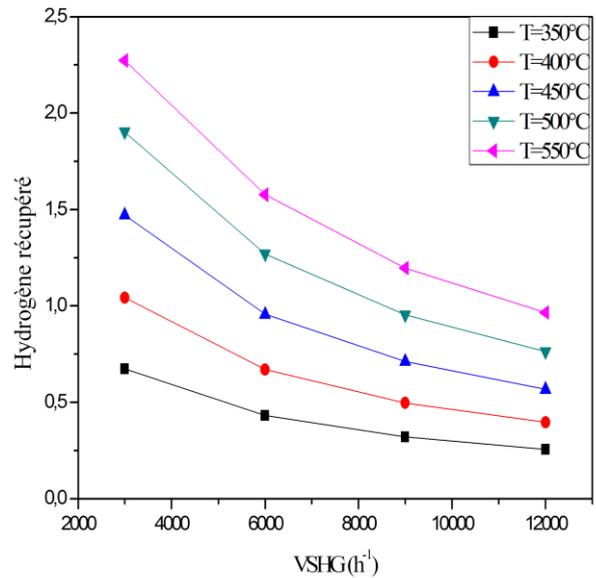


Figure III. 12 : Effet de VSHG sur l'hydrogène à ($S/C=2$), $P_r= 3\text{bar}$, $P_p=1\text{bar}$, $I=3$

En conséquence, l'effet de VSHG dans cette étude était similaire au résultat mentionné dans la littérature qui indique que l'augmentation de VSHG diminue la conversion du méthane due à la diminution du temps de contact [3]. Toutefois, dans notre étude, la diminution de la conversion s'est produite à basse température au 350°C.

La quantité de l'hydrogène récupéré est définie comme le rapport de la quantité de l'hydrogène perméat et la quantité totale produite par la réaction. Cette quantité diminue lorsque la VSHG augmente, la figure III.12 montre que la quantité de l'hydrogène récupéré est un facteur très sensible au ce paramètre, une faible augmentation du VSHG provoque une chute très importante de quantité de l'hydrogène, à 500°C, $VSHG = 3000 \text{ h}^{-1}$, 9000 h^{-1} on trouve 1.90 et 0.95 respectivement, C'est du bon équilibre avec les performances de la membrane. Signifier que les plus grandes quantités de l'hydrogène récupéré sont possibles à faible débit l'alimentation ou par l'augmentation de la surface de la membrane. Par exemple à 3000 h^{-1} , la membrane est capable de perméer tout l'hydrogène produit, et la conversion du méthane est presque 91%. Alors, la membrane doit être utilisée pour déplacer les réactions d'équilibre vers le sens de production l'hydrogène.

III. 5. 3. Développement du système sous l'effet des paramètres membranaire

Tous les résultats présentés dans cette section pour illustrer les effets de différentes propriétés de la membrane sur les performances de réacteur, et le déroulement du procédé de vaporeformage. L'épaisseur de la membrane est un paramètre critique à choisir pour le bon fonctionnement, un autre paramètre ayant un large effet sur les performances qui est le flux du gaz vecteur. C'est un gaz de balayage utilisé pour récupérer l'hydrogène à partir de la zone de perméation, dans ce cas on utilise l'eau qui fonctionne à co-courant avec le débit de l'alimentation. En fin, le gradient de pression à travers la membrane joue un rôle très important sur les performances surtout l'hydrogène récupéré.

III. 5. 3. 1. L'effet de l'épaisseur de la membrane

Zhang et al. [41] ont trouvés qu'une couche de sol.gel dérivé de (YSZ) a une efficacité de séparation que certaines couches d'oxydes. Ils ont rapporté que l'épaisseur minimale d'une couche de Pd est de $11\mu\text{m}$, déposée sur un support de YSZ/PSS, et de $25\mu\text{m}$ supporté sur l'oxyde PSS. À partir de là, nous avons effectué une analyse sur une gamme d'épaisseur comprise entre 11 et $32\mu\text{m}$, sous les conditions opératoires optimales : $T=550^\circ\text{C}$, $S/C=1.75$ et sous pression atmosphérique.

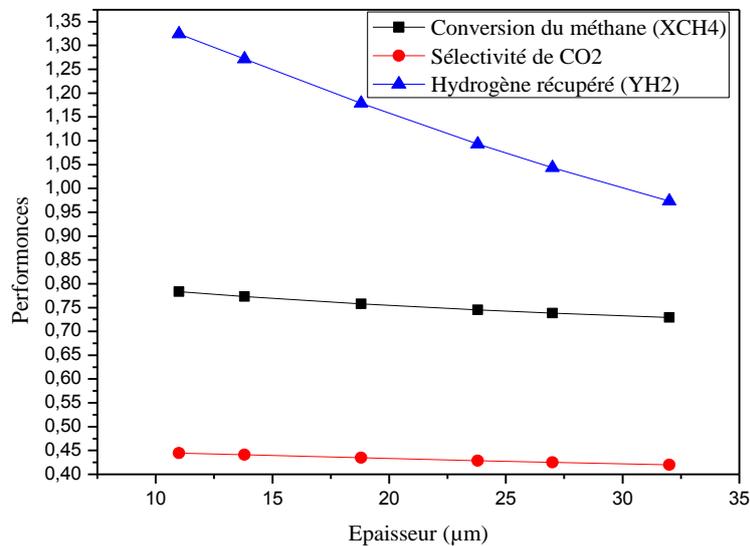


Figure III. 13 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur la conversion du méthane, sélectivité en CO_2 , et l'hydrogène récupéré à $P_p=P_r=1\text{bar}$, $S/C=1.75$

La figure III. 13 illustre l'effet de l'épaisseur sur les performances (la conversion du méthane, sélectivité en CO_2 et l'hydrogène récupéré), ces performances sont variées inversement

avec l'épaisseur de la membrane. Sous les conditions opératoires utilisés, on remarque une légère diminution dans la conversion (78 jusqu'à 72%) et la sélectivité (44 jusqu'à 41%) correspondants aux épaisseurs de 11 et 32 μm respectivement, mais la quantité de l'hydrogène tend à diminuer avec l'augmentation dans l'épaisseur de la couche dans de Pd.

Le rapport de contrôle H_2/CO change parallèlement avec l'hydrogène récupéré de la valeur de 3.9 quand l'épaisseur est de 11 μm jusqu'à 3.14 avec l'épaisseur 32 μm (Figure III.14). On atteindra une bonne séparation avec une couche mince et faible coût du réacteur membranaire. L'épaisseur de notre membrane correspond à 27 μm capable de perméer 1.04 d'hydrogène produit par 74% du méthane converti.

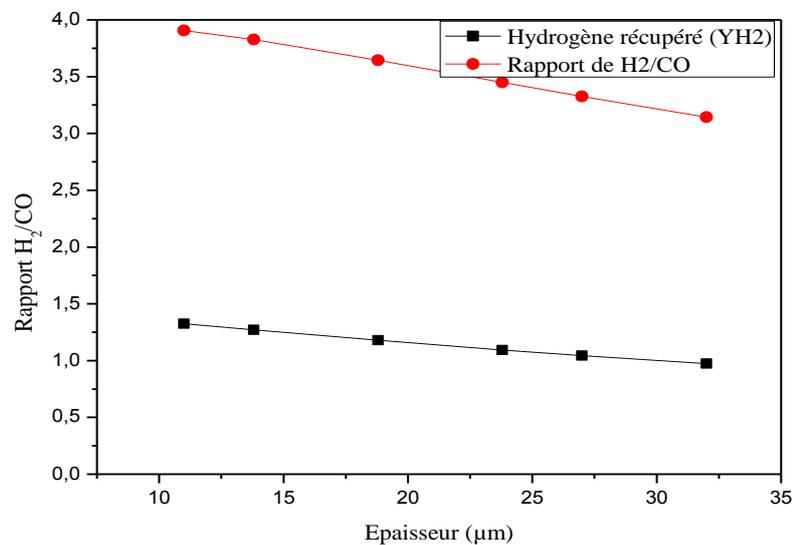


Figure III. 14 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur le rapport H_2/CO , et l'hydrogène récupéré à $P_p=P_r=1\text{bar}$, $S/C=1.75$, $VSHG=6000\text{h}^{-1}$, $T=550^\circ\text{C}$

III. 5. 3. 2. L'effet de gaz vecteur ou rapport molaire (I)

Le gaz vecteur est appliqué seulement dans le cas des réacteurs membranaires, il est utilisé pour balayer et récupérer le gaz d'hydrogène, en plus de contrôler la pression dans la zone de perméation.

Le rapport (I) est le débit molaire du gaz vecteur à l'entrée de la zone de perméation rapporté au débit molaire du méthane à l'entrée de la zone de réaction (débit du méthane à l'entrée est constant). Ce variable est directement lié avec la concentration du l'hydrogène dans la zone de perméation, aussi le gradient fourni pour le phénomène de leur perméation. L'augmentation de ce rapport provoque une diminution de concentration de l'hydrogène selon l'équation III. 18, ce qui augmente la vitesse de perméation et la tendance de la réaction vers le sens de production. Les résultats obtenus sont montrées dans les figures III.15 et III.16, concernent la variation de la conversion du méthane, la quantité de l'hydrogène récupéré, et le

rapport H_2/CO en fonction de rapport (I) sous une pression de 3 bars et $S/C = 1.75$, avec une vitesse spatiale $6000h^{-1}$ et pour une gamme de température entre $450-600^\circ C$. On remarque que une augmentation de rapport (I) c'est-à-dire l'augmentation du débit de gaz vecteur provoque une légère élévation dans la conversion du méthane, mais la quantité de l'hydrogène est affectée quel que soit la valeur de température. Par exemple, à une température et une pression modérées ($T=500^\circ C$ et $Pr=3$ bars) et avec un rapport $S/C = 1.75$ et $I=3$, la conversion du méthane est seulement de 62 %, la quantité d'hydrogène récupérée est de 1.5 et un rapport élevé de H_2/CO est obtenue (12.5).

Les résultats montrent que l'augmentation du rapport du gaz vecteur de 1 à 3 et sous une pression de perméation et une température constantes ($Pp=1$ bar et $T=600^\circ C$) fait augmenter la conversion du méthane de 88% à 92% et la quantité d'hydrogène récupérée de 1.7 à 2.19.

Le rapport de contrôle H_2/CO varie avec le rapport (I) à faible température, mais à haute température, on va voir la stabilité de ce rapport vers une valeur modéré. A $T=450^\circ C$, la variation de (I) entre 1 et 3 provoque une augmentation de rapport de contrôle de 22.45 jusqu'à 29.66, cependant, à $T=600^\circ C$ ce rapport est au autour de la valeur de 4 (Figure III.16).

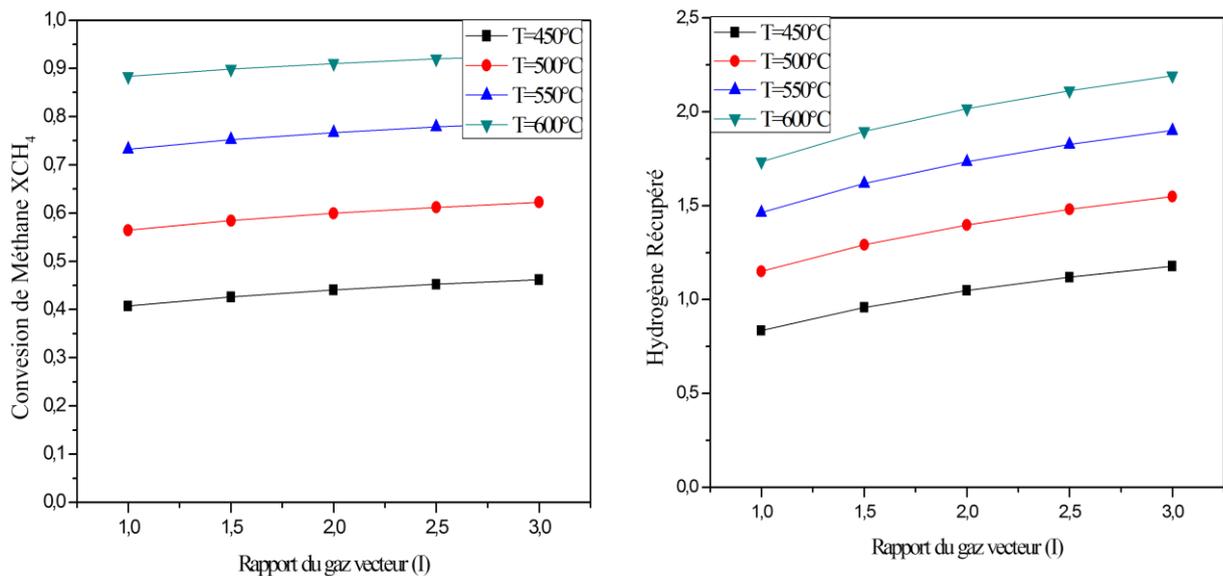


Figure III. 15 : Effet de rapport (I) sur la conversion de méthane, et l'hydrogène récupéré à $Pp=1$ bar, $Pr=3$ bar, $S/C=1.75$, $VSHG=6000h^{-1}$

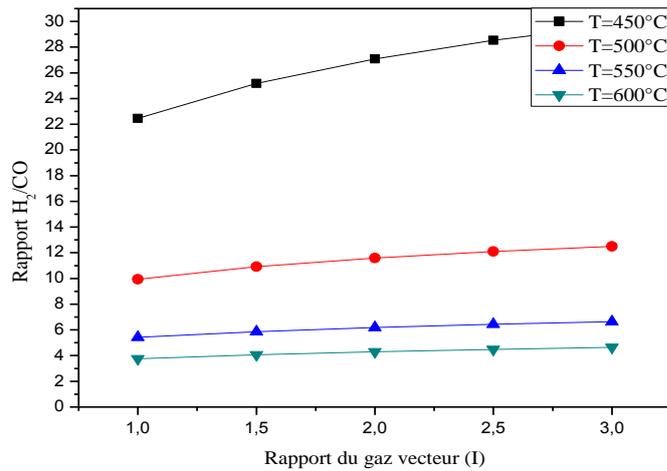


Figure III. 16 : Effet de rapport (I) sur le rapport H₂/CO à P_p=1bar, P_r=3bar, S/C=1.75, VSHG=6000h⁻¹

III. 5. 3. 3. L'effet de force transmembranaire

Le gradient de la pression partielle de l'hydrogène à travers la membrane, entre la zone réactionnelle et la zone de perméation est nécessaire pour faire la séparation. La pression de l'hydrogène dans cette dernière zone est aussi contrôlée par le gaz vecteur. Ceci affecte négativement la conversion, due à la réduction du flux d'hydrogène à travers la membrane. La figure III.17 montre l'effet de $\Delta P^{0.5}$ sur les performances de réacteur à 600°C, cet effet est très petit sur la conversion du méthane et sélectivité en CO₂ dans la gamme considérée. La variation de P_p entre 1 et 0.21bar conduit une variation de $\Delta P^{0.5}$ entre 55.13 et 77.66 Pa^{0.5}. La conversion du méthane augmente de 92% à 98% respectivement, et la sélectivité est passe de 45 à 53%. En tout cas, cette variable est particulièrement importante pour améliorer la quantité de l'hydrogène, dans les conditions optimales, cette dernière prend les valeurs 2.19 à 3.20. Le rapport H₂/CO augmente jusqu'à la valeur 6.65 sous P_p=0.21bar. Pour cette raison, il est nécessaire de travailler sous une pression partielle de l'hydrogène plus basse dans la zone de perméation, en respectant la stabilité du modelé. Par exemple, à P_p tend vers 0 on obtient des résultats de conversion supérieure à 100%(ici impossible pratiquement).

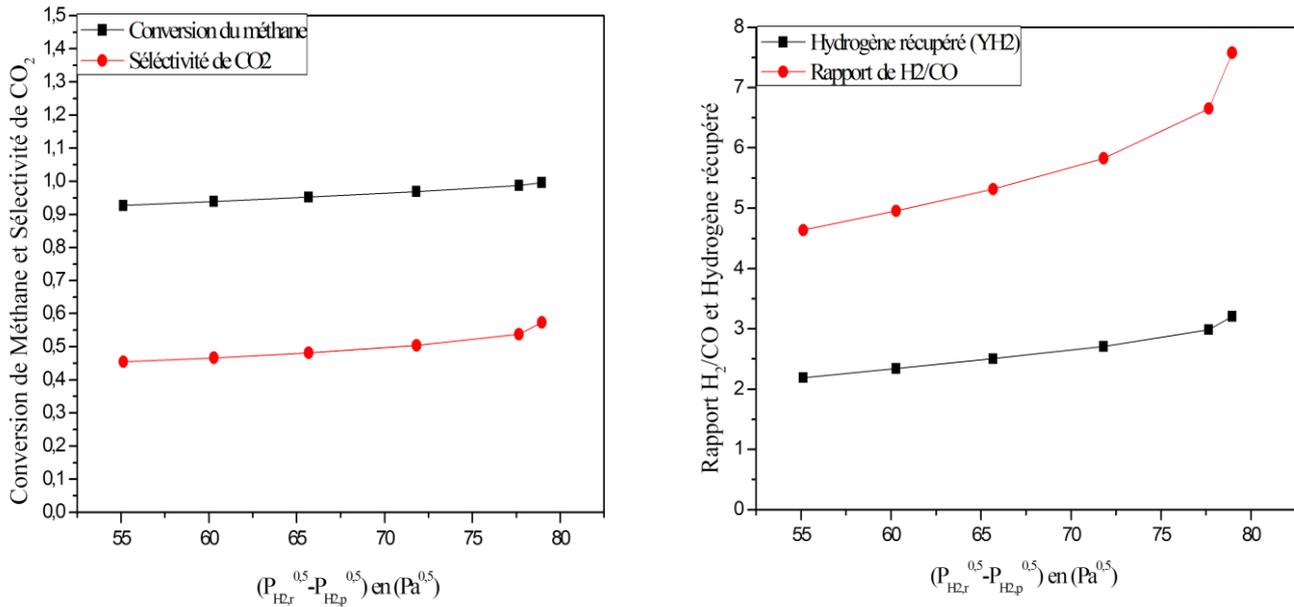


Figure III. 17 : Effet de $\Delta P^{0.5}$ sur la conversion, sélectivité, la quantité de l'hydrogène et le rapport H₂/CO à P_p=1bar, P_r=3bar, S/C=1.75, VSHG=6000h⁻¹, T= 600°C

III. 5. 4. Optimisation des paramètres opératoires et réacteur membranaire

Nous devons être réfléchi quand utiliser le terme « optimum ». En effet, il y a plusieurs façons de considérer comment est un bon réacteur. Dans notre situation, il peut être la qualité de l'hydrogène produit, la quantité de l'hydrogène produite, ou l'énergie fourni pour le procédé, la matière a utilisé, etc.

Le premier élément économique considérer est la membrane. Effectivement, le palladium est une matière plus chère, la réduction de dimensions de cette membrane diminuera le coût total de notre réacteur. Nous avons vu qu'une haute conversion de méthane peut être obtenue pour l'épaisseur la plus mince. Depuis l'obtention d'une membrane mince est physiquement un challenge, une épaisseur de 27 μm est la valeur moyenne de notre épaisseur optimum.

Les résultats dans la section précédente peuvent être utilisés pour déterminer les conditions du fonctionnement optimums pour le réacteur membranaire. Le critère qui peut être sélectionné pour l'optimisation dans ce travail est maximisé la quantité d'hydrogène récupéré à travers la membrane. Les résultats de simulations permettent d'établir un ensemble préliminaire de conditions du fonctionnement optimums dans une gamme considérée, l'optimum peut être situé dans une région d'optimisation. La température est un paramètre très important à optimiser dans le cadre d'économiser le coût opérative de procédé, alors elle est minimisée on garde une bon conversion de méthane et grande quantité d'hydrogène. L'optimum de ce variable existe dans la gamme de 500-600°C, sous les autres paramètres est réglé à 600°C, un taux de conversion 99% et une quantité d'hydrogène 3.2 sont possibles.

En ce qui concerne la pression, nous avons vu une haute conversion a été obtenue pour les hautes valeurs de pressions, mais le coût de fonctionnement est lié à la compression. Par conséquent, la pression optimum de notre système devrait être la plus basse possible qu'elle peut donner encore une grande conversion du méthane environ 95%, pour une vitesse spatiale de l'ordre de 8000h^{-1} , et nous pouvons voir presque une production de 2.76 de l'hydrogène sous 3 bars.

Le rapport de vapeur d'eau/méthane est le paramètre principal qui joue un rôle important sur les performances, pour que le flux du méthane soit constant dans notre modèle, il représente seulement le débit de la vapeur. Alors l'ajustement de celui-ci permet de récupérer le maximum d'hydrogène, cette valeur correspond 1.75, sous les conditions optimales : $T=600^\circ\text{C}$, $P_r=3\text{bars}$, $P_p=1\text{bar}$, $VHSG=6000\text{h}^{-1}$ et $I=3$, on obtient une conversion du méthane 99.66% et l'hydrogène récupéré de l'ordre de 3.2.

Un haut chauffage et compression sont nécessaires pour fournir une grande valeur de gaz vecteur (I). Dans un ordre à obtenir une haute conversion du méthane et limiter ceux-ci par les coûts de procédé, le rapport de gaz vecteur optimum doit être la valeur la plus basse de la gamme trouvé précédemment.

III. 6. Conclusion

La production d'hydrogène par vaporeformage du méthane a été étudiée en présence des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur SiO_2 . L'influence de différents paramètres de réaction (température de réaction, vitesse VSHG, rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\dots$) ainsi que des paramètres spécifiques de la membrane (l'épaisseur de la membrane, le gradient de pression à travers de celui-ci) a été mise en évidence.

Il a été observé que la conversion du méthane augmente avec l'augmentation de la température et du rapport eau/méthane. En conséquence, les paramètres de simulations ont pu être optimisés, sous condition on peut avoir une conversion du méthane 99.66%. La quantité de l'hydrogène récupéré est 3.2. De plus, la charge élevée en métal risque d'induire des problèmes de formation des agglomérats. Néanmoins, il semble que des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieurs à la stoechiométrie soient nécessaires pour éviter la formation de carbone. Enfin, une température de 500 à 600°C s'avère nécessaire afin d'obtenir des valeurs de conversion appropriée.

Références bibliographiques

- [1] W. Arpe, « Chimie Organique Industrielle », *De Boeck Université s.a. chap. 1-2, pp.1-25*, (2000).
- [2] JRH. Ross, ANJ. Van Keulen, MES. Hegarty, K. Seshan, « The Catalytic Conversion of Natural Gas to Useful Products », *Catal Today* **30**(1-3) 193-199, (1996).
- [3] A. Rakib., « Valorisation du Méthane en Hydrogène par Reformage Catalytique », *thèse doctorat en chimie, Université du Littoral – Côte d'Opale, chap.1, pp. 6-13*, (2012).
- [4] AP. Simpson, AE.Lutz, « Energy Analysis of Hydrogen Production via Steam Methane Reforming », *Int J Hydrogen Energy* **32** 4811–4820, (2007).
- [5] María A. Nieva, María M. Villaverde, Antonio Monzón, Teresita F. Garetto, Alberto J. Marchi, « Steam-Methane Reforming at Low Temperature on Nickel-Based Catalysts », *Chemical Engineering Journal* **235** 158–166, (2014).
- [6] E. Juste., « Elaboration de Réacteurs Catalytiques Membranaires a Microstructures et Architectures Contrôlées », *Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, chap.1, pp. 4-13*, (2008).
- [7] J.S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, « A Simulative Comparison of Dense and Microporous Membrane Reactors for the Steam Reforming of Methane », *Applied Catalysis A: General* **170** 13-22, (1998).
- [8] Chen Z, Grace JR, Lim CJ, Li A. « Experimental Studies of Pure Hydrogen Production in a Commercialized Fluidized-Bed Membrane Reactor with SMR and ATR Catalysts ». *Int. J Hydrogen Energy* **32**:2359-66, (2007).
- [9] K. Lertwittayanon, D. Atong, P. Aungkavattana, T. Wasanapiarnpong, S. Wada, V. Sricharoenchaikul, « Effect of CaO-ZrO₂ Addition to Ni Supported on γ -Al₂O₃ by Sequential Impregnation in Steam Methane Reforming », *International journal of hydrogen energy* **35** 12277-12285, (2010).
- [10] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, « Hydrogen Production through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology » *A Review. Energy* **33** 554-570, (2008).
- [11] T. Tsuru, T. Morita, H. Shintani, T. Yoshioka, M. Asaeda, « Membrane Reactor Performance of Steam Reforming of Methane Using Hydrogen-Permeable Catalytic SiO₂ Membranes », *Journal of Membrane Science* **316** 53–62, (2008).

- [12] M.A. Soria, C. Mateos-Pedrero, P. Marín, S. Ordóñez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, « Kinetic Analysis of the Ru/SiO₂-Catalyzed Low Temperature Methane Steam Reforming », *Applied Catalysis A: General* **413** 414366– 414374, (2012).
- [13] K. Hou, R. Hughes, « The Kinetics of Methane Steam Reforming Over a Ni/ α -Al₂O₃ », *Chemical Engineering Journal* **82** 311–328, (2001).
- [14] J. Shu, BPA. Grandjean, S. Kaliaguine, « Methane Steam Reforming in Asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS Membrane Reactors ». *Applied Catalysis A: General* **119** 305-325, (1994).
- [15] F. Borgognoni, S. Tosti, « Pd-Ag Multi-Membranes Module for Hydrogen Production by Methane Auto-Thermal Reforming », *International Journal of Hydrogen Energy* **37**:1444-1453, (2012).
- [16] M. De Falco, G. Iaquaniello, A. Salladini, « Experimental Tests on Steam Reforming of Natural Gas in a Reformer and Membrane Modules (RMM) Plant », *Journal of Membrane Science* **368** 264-274,(2011).
- [17] M-B. Andrés, T. Boyd, JR. Grace, C. Jim Lim, A. Gulamhusein, B. Wan et al., « In-situ CO₂ Capture in a Pilot-Scale Fluidized-Bed Membrane Reformer for Ultra-Pure Hydrogen Production », *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 4038-4055, (2011).
- [18] A. Caravella, FP. Di Maio, A. Di Renzo, « Optimization of Membrane Area and Catalyst Distribution in a Permeative Stage Membrane Reactor for Methane Steam Reforming », *Journal of Membrane Science* **321** 209-221, (2008).
- [19] J. Huppmeier, M. Baune, J. Thoming, « Interactions between Reaction Kinetics in ATR-Reactors and Transport Mechanisms in Functional Ceramic Membranes: A Simulation Approach », *Chemical Engineering Journal* **142** 225-238, (2008).
- [20] KS. Patel, AK. Sunol, « Modeling and Simulation of Methane Steam Reforming in a Thermally Coupled Membrane Reactor », *International Journal of Hydrogen Energy* **32** 2344-2358, (2007).
- [21] ZB. Rui, K. Zhang K, YD. Li, YS. Lin, « Simulation of Methane Conversion to Syngas in a Membrane Reactor: Part I A Model Including Product Oxidation », *International Journal of Hydrogen Energy* **33** 2246-2253, (2008).
- [22] K. Gosiewski, K. Warmuzinski, M. Tanczyk, « Mathematical Simulation of WGS Membrane Reactor for Gas from Coal Gasification », *Catalysis Today* **156** 229-236, (2010).
- [23] DSA. Simakov, M. Sheintuch, « Model-Based Optimization of Hydrogen Generation by Methane Steam Reforming in Autothermal Packed-Bed Membrane Reformer », *AIChE Journal* **57** 525-541, (2011).

- [24] ME. Ayturk, NK. Kazantzis, YH. Ma, « Modeling and Performance Assessment of Pd- And Pd/Au-Based Catalytic Membrane Reactors for Hydrogen Production », *Energy and Environmental Science* **2** 430-438, (2009).
- [25] P. Marín, FV. Díez, S. Ordóñez, « Fixed Bed Membrane Reactors for Wgsr-Based Hydrogen Production: Optimisation of Modelling Approaches and Reactor Performance », *International Journal of Hydrogen Energy* **37** 4997-5010, (2012).
- [26] ST. Oyama, P. Hacırlıoğlu, « The Boundary between Simple and Complex Descriptions of Membrane Reactors: the Transition between 1-D and 2-D Analysis », *Journal of Membrane Science* **337** 188-199, (2009).
- [27] R. Sanz, JA. Calles, D. Alique, L. Furones, S. Ordóñez, P. Marín et al. « Preparation, Testing and Modelling of a Hydrogen Selective Pd/YSZ/SS Composite Membrane », *International Journal of Hydrogen Energy* **36** 15783-15793, (2011).
- [28] G. Barbieri, A. Brunetti, G. Tricoli, E. Drioli, « An Innovative Configuration of a Pd-Based Membrane Reactor for the Production of Pure Hydrogen. Experimental Analysis of Water Gas Shift », *J. Power Sources*, **182** 160-167 (2008).
- [29] W. Yu, T. Ohmori, S. Kataoka, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa et al., « A Comparative Simulation Study of Methane Steam Reforming in a Porous Ceramic Membrane Reactor Using Nitrogen and Steam as Sweep Gases », *International Journal of Hydrogen Energy* **33** 685-692, (2008).
- [30] A. Iulianelli, G. Manzolini, M. De Falco, S. Campanari, T. Longo, S. Liguori, A. Basile, « H₂ Production by Low Pressure Methane Steam Reforming in A Pd-Ag Membrane Reactor over a Ni-Based Catalyst: Experimental and Modeling », *Int J Hydrogen Energy* **35** 11514-11524, (2010).
- [31] M. Aihara, H. Habuka, T. Takeuchi, « Thermodynamic Investigation of Hydrogen Production by Methane Steam Reforming Using Integrated Hydrogen-Permeable Membrane Reactor with CO₂ Absorption », *WHEC* **16**, (2006).
- [32] M. A. El-Boussif, D. J. Gunn, « A Dynamic Study of Steam-Methane Reforming », *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **50** 723-733 (2007).
- [33] K. Aasberg-petersen, C. S. Nielson, S. L. Jorgensen, “Membrane reforming for hydrogen”, *Catal. Today*, **46** 193-201 (1998).
- [34] G. Marigliano, G. Barbieri, E. Drioli, « Effect of Energy Transport on a Pd-Based Membrane Reactor for Methane Steam Reforming Process », *Catal. Today*, **67** 85-99 (2001).
- [35] J. Tong, Y. Matsumura, « Effect of Catalytic Activity on Methane Steam Reforming in Hydrogen-Permeable Membrane Reactor », *Appl. Catal. A: Gen.*, **286** 226-231 (2005).

- [36] S. Rawadieh, V. G. Gomes, « Steam Reforming for Hydrogen Generation with in Situ Adsorptive Separation », *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** 343-355 (2009).
- [37] M. H. Halabi, M. H. J. M. de Croon, J. van der Schaaf, P. D. Cobden, J. C. Schouten, « Intrinsic Kinetics of Low Temperature Catalytic Methane–Steam Reforming and Water–Gas Shift over Rh/Ce_αZr_{1-α} O₂ Catalyst », *Appl. Catalysis A: Gen.* **389** 80- 91 (2010).
- [38] P. Marín, Y. Patiño, F. V. Díez, S. Ordóñez, « Modelling of Hydrogen Perm-Selective Membrane Reactors for Catalytic Methane Steam Reforming », *Int.J.Hydrogen Energy*, **37** 18433-18445, (2012).
- [39] M. Sjardin, K. J. Damen, and A. P. C. Faaij, « Techno-Economic Prospects of Small-Scale Membrane Reactors in a Future Hydrogen-Fuelled Transportation Sector », *Energy* **31** 2523-2555, (2006).
- [40] W. Yu, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Hayakawa, N. Itoh, « Simulation of Porous Ceramic Membrane Reactor for Hydrogen Production », *Int. J. Hydrogen Energy*, **30** 1071-1079 (2005).
- [41] K. Zhang, H. Gao, Z. Rui, P. Liu, Y. Li, Y.S. Lin, « High-Temperature Stability of Palladium Membranes on Porous Metal Supports with Different Intermediate Layers », *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** 1880–1886, (2009).



CHAPITRE IV



PROCÉDÉ DE L'OXYDATION PARTIELLE DU MÉTHANE

IV. 1. Objectif

Dans ce chapitre, nous étudions le processus de l'oxydation partielle du méthane qui se déroule dans un réacteur membranaire à partir de modélisation du système afin d'améliorer ses performances. Un modèle mathématique est développé pour simuler les paramètres opératoires du procédé, tels que la température, la pression dans la zone réactionnelle et surtout les compositions de l'alimentation (rapports O/C, S/C). L'ajustement de ces paramètres permet en effet d'améliorer le procédé de l'oxydation du méthane, en conduisant aux meilleures performances à l'état stationnaire.

IV. 2. Introduction

Le procédé de l'oxydation partielle du méthane est fréquemment utilisé comme une nouvelle voie dans la production industrielle du gaz de synthèses et l'hydrogène [1]. Ce type de procédé permet de traiter les charges les plus diverses, allant du méthane au fuel lourd. Dans le cas du méthane, il met en jeu une réaction de combustion :

($CH_4 + 2O_2 \Rightarrow CO_2 + 2H_2O$) elle est exothermique et exentropique, quasi complète et se déroule à une température élevée où le CO est un des principaux produit. Elle est combinée toujours par des réactions parasites telles que la décomposition du méthane et formation de coke. Il faut y ajouter la réaction d'équilibre le vaporeformage du méthane :

($CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$) qu'elle faudrait opérer à basse température pour avoir des teneurs élevées en hydrogène. En fin la conversion catalytique du CO dans le gaz refroidi par injection d'eau en excès déplace l'équilibre vers la production d'hydrogène [2].

En évitant la production de noir de carbone, obtenir dans le gaz final une teneur faible en méthane que l'on peut adapter en ajustant le rapport initial O_2/CH_4 .

Des données thermodynamiques montrent qu'un rapport $CH_4/O_2 = 0.5$ favorise la réaction de combustion (CO_2 et H_2O), au-delà de cette valeur, la production de H_2 et CO est dominante (Figure IV.1) [3].

De nombreux catalyseurs et différentes configurations des réacteurs sont étudiées à l'échelle de laboratoire. La majorité des métaux de transition (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) soient actifs pour la réaction de l'oxydation du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir Rh et Ni, dopé avec d'autres métaux ou oxydes. En effet, malgré le fait que les métaux nobles soient en général plus résistants à la formation de carbone, le nickel, d'un point de vue économique, représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels [5].

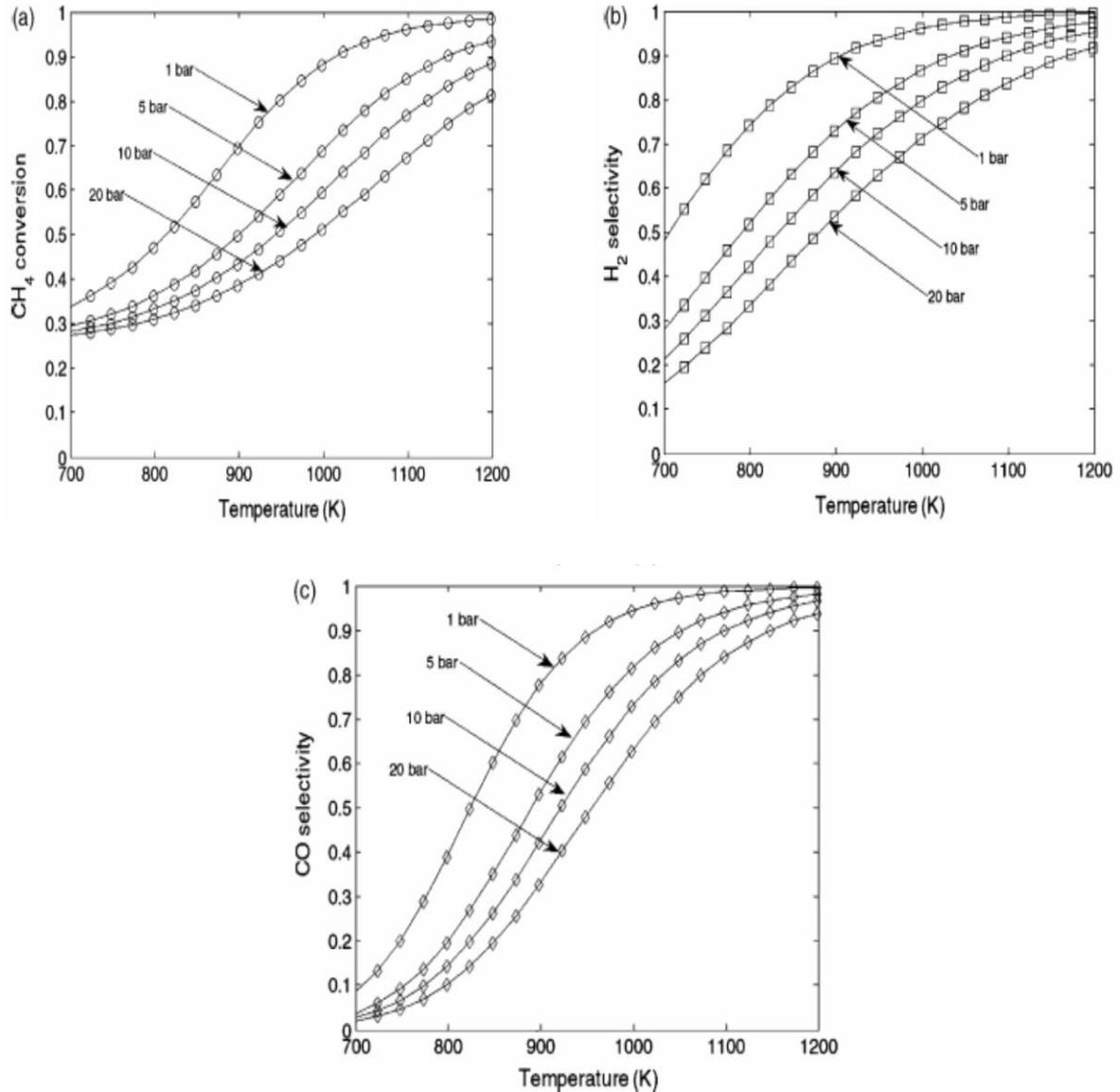


Figure IV. 1 : l'équilibre thermodynamique sous 1-20 bar, rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2 : 1$, O_2 de l'air comme oxydant

(a) Conversion de CH_4 , (b) Sélectivité de H_2 , (c) Sélectivité de CO . Enger *et al.* [4].

Dans la littérature, De Groote et Froment (1996) [6] simulent un réacteur adiabatique à lit fixe pour (CPO) sous haute température et pression ($P_{\text{tot}}=25\text{bar}$, $T_g=808\text{-}1785\text{K}$) et rapportent que l'avantage de cette réaction (CPO) est la possibilité de l'employer avec un rapport molaire désiré de l'oxygène/méthane (O/C) dans l'alimentation. D'autre part une alimentation uniquement avec l'oxygène et le méthane mène à la production de gaz de synthèse avec de faibles rapports de H_2/CO , mais il est difficile d'éviter le dépôt de coke [7].

IV. 3. Description du réacteur membranaire

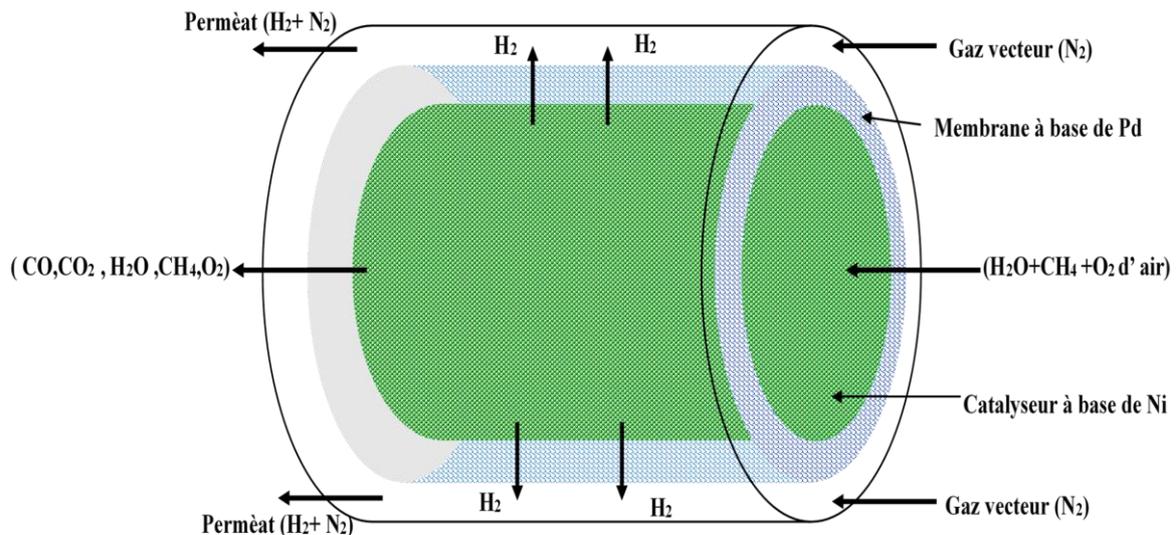


Figure IV. 2 : Schéma du réacteur membranaire à lit fixe

Un réacteur membranaire à lit fixe est un dispositif tubulaire d'acier combiné d'une membrane Pd-Ag perméable à l'hydrogène. Le réacteur est rempli par un catalyseur Ni/ Al_2O_3 de densité 1870 kg/m^3 à l'intérieur de la membrane (Figure IV. 2) [8]. Ce type de réacteur permet simultanément l'activation des réactifs et la séparation des produits. L'hydrogène qui traverse la membrane sous l'effet d'une force motrice transmembranaire vers l'espace annulaire est balayé par le gaz vecteur N_2 .

IV. 4. Modèle mathématique

Le modèle que nous avons établi repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes [1,8] :

- Le modèle est pseudo-homogène à une dimension basée sur la dispersion axiale et la taille des particules du catalyseur est assez faible que possible pour minimiser les résistances internes et externes entre la phase gazeuse et le solide.
- Le régime stationnaire est établi.
- La réaction se déroule dans les conditions isothermes et isobares et la désactivation par déposition du coke est négligeable.
- La membrane est seulement perméable à l'hydrogène, et il n'y a pas de couche limite à la surface de la membrane.

IV. 4. 1. Schéma réactionnel et cinétique intrinsèque

Le mécanisme de l'oxydation partielle du méthane se fait par combinaison des réactions exothermiques et endothermiques parmi les quelles et les plus dominantes sont :

1- Combustion total du méthane :



2- Vaporéformage :



3- Water -gas- shift :



4- Vaporéformage globale :



IV. 4. 2. Expressions des vitesses de réactions

$$r_1 = \frac{k_{1a} P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^C P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2})^2} + \frac{k_{1b} P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^C P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2})} \quad (IV.05)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{2.5} \times DEN^2} P_{CH_4} P_{H_2O} (1 - \beta_2), \quad \beta_2 = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O} K_{eq2}} \quad (IV.06)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2} \times DEN^2} P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta_3), \quad \beta_3 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O} K_{eq3}} \quad (IV.07)$$

$$r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3.5} \times DEN^2} P_{CH_4} P_{H_2O}^2 (1 - \beta_4), \quad \beta_4 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2 K_{eq4}} \quad (IV.08)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (IV.09)$$

$P_{CH_4}, P_{O_2}, P_{H_2}, P_{CO}, P_{H_2O}$ et P_{CO_2} sont respectivement les pressions partielles de CH_4, O_2, H_2, CO, H_2O et CO_2 calculées par :

$$P_i = P_r \frac{F_i}{F_T} \quad (IV.10)$$

P_r est la pression totale dans le réacteur et F_T est le flux total donné par :

$$F_T = \sum F_i \quad (IV.11)$$

Les différentes paramètres et constantes cinétiques de vitesse de la réaction j ($j=1, 2, 3$ et 4) définie par la loi d'Arrhenius ; constantes d'équilibre de la réaction j ($j=2, 3$ et 4) définie par

l'équation de Van't Hoff, et Les constantes d'adsorption des espèces i ($i = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4$ et H_2O) sont illustrées respectivement dans le tableau IV. 1.

Tableau IV. 1 : Constantes et paramètres de l'oxydation partielle du méthane sur Ni/Al₂O₃ [9]

Réaction N°	CONSTANTES CINÉTIQUES DES VITESSES	
	$k_j = k_{0,j} \exp(-\Delta E_j/RT)$	
	$k_{0,j}$	$\Delta E_j/\text{kJ.mol}^{-1}$
1	$k_{0,1a} = 8.11 \times 10^7 \text{ mol. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-2}$	86.0
	$k_{0,1b} = 6.82 \times 10^7 \text{ mol. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-2}$	86.0
2	$3.69 \times 10^{14} \text{ mol. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{0.5}$	240.1
3	$5.43 \times 10^6 \text{ mol. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$	67.1
4	$8.94 \times 10^{13} \text{ mol. kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{0.5}$	243.9
Réaction N°	CONSTANTES DES ÉQUILIBRES	
	$K_{eqj} = k_{eq0,j} \exp(-\Delta H_j/RT)$	
	$K_{eq0,j}$	$\Delta H_j/\text{kJ.mol}^{-1}$
2	$5.75 \times 10^{10} \text{ MPa}^2$	95.41
3	1.26×10^{-2}	-38.56
4	$7.24 \times 10^8 \text{ MPa}^2$	179.9
Espèces (i)	CONSTANTES D'ADSORPTIONS	
	$K_i = k_{0,i} \exp(-\Delta H_i/RT)$	
	$K_{0,i}$	$\Delta H_i/\text{kJ.mol}^{-1}$
CH ₄ (combustion)	$K_{0,CH_4}^c = 1.26 \text{ MP}^{-1}$	-27.3
O ₂ (combustion)	$K_{0,O_2}^c = 7.78 \times 10^{-6} \text{ MP}^{-1}$	-92.8
CH ₄	$6.65 \times 10^{-3} \text{ MP}^{-1}$	-38.3
CO	$8.23 \times 10^{-4} \text{ MP}^{-1}$	-70.7
H ₂	$6.12 \times 10^{-8} \text{ MP}^{-1}$	-82.9
H ₂ O	1.77×10^5	+88.7

Les différents flux molaires correspondant aux espèces en présence peuvent être écrits en fonction de conversion du méthane, de l'oxygène et de sélectivité de CO₂ comme suit

$$F_{CH_4} = F_{CH_4}^0 (1 - X_{CH_4}) - (0.5 \times F_{O_2}^0 \times X_{O_2}) \quad (IV.12)$$

$$F_{O_2} = F_{O_2}^0 (1 - X_{O_2}) \quad (IV.13)$$

$$F_{CO_2} = F_{CO_2}^0 + F_{CH_4}^0 X_{CO_2} + (0.5 \times F_{O_2}^0 \times X_{O_2}) \quad (IV.14)$$

$$F_{CO} = F_{CO}^0 + F_{CH_4}^0 (X_{CH_4} - X_{CO_2}) \quad (IV.15)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 + F_{O_2}^0 X_{O_2} - F_{CH_4}^0 (X_{CH_4} + X_{CO_2}) \quad (IV.16)$$

$$F_{H_2} = F_{H_2}^0 + F_{CH_4}^0 (3X_{CH_4} + X_{CO_2} - Y_{H_2}) \quad (IV.17)$$

$$F_{H_{2,p}} = F_{CH_4}^0 Y_{H_2} \quad (IV.18)$$

$F_{H_{2,p}}$, est le flux d'hydrogène traversant la membrane et Y_{H_2} , est la quantité d'hydrogène perméée (dans la zone de perméation) par rapport au flux initiale du méthane.

IV. 4. 3. Bilans de matière

La vitesse de consommation des réactifs ou de formation des produits est donnée par les expressions montrées ci-dessous. En outre, afin de tenir compte les limitations de transport de masse intra-particule, les vitesses moyennes de réaction sont calculées. On prend le facteur d'efficacité égale 1 pour toutes les réactions.

$$r_{CH_4} = -\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 - \eta_4 r_4 \quad (IV.19)$$

$$r_{O_2} = -2\eta_1 r_1 \quad (IV.20)$$

$$r_{CO_2} = \eta_1 r_1 + \eta_3 r_3 + \eta_4 r_4 \quad (IV.21)$$

$$r_{H_2O} = 2\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 - \eta_3 r_3 + \eta_4 r_4 \quad (IV.22)$$

$$r_{CO} = \eta_2 r_2 - \eta_3 r_3 \quad (IV.23)$$

$$r_{H_2} = 3\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3 + 4\eta_4 r_4 \quad (IV.24)$$

Le bilan de matière différentiel axial dans la phase gazeuse est donné pour chaque composant par l'expression suivante :

Dans la zone réactionnelle

$$\frac{dF_i}{dl} = \rho \Omega \sum_{j=1}^3 \eta_{ij} v_{ij} r_j \quad \left\{ \begin{array}{l} i = O_2, CH_4, H_2O, CO, CO_2 \\ j = 1, 2, 3, 4 \end{array} \right. \quad (IV.25)$$

Dans la zone de permeation

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \pi D_{int} J_{H_2} \tag{II. 26}$$

Le débit de l'hydrogène s'écoule, à travers un film dense de Palladium. Le mécanisme de solubilisation-diffusion semble être valable pour la perméation de l'hydrogène où les molécules du gaz dissolvent dans la surface de la membrane sous haute pression (zone réactionnelle), et désorbent d'autre côté de la membrane où faible pression. Le flux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane donne par la loi de Sievert [8] :

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta_{Pd}} \left[(P_{H_{2r}})^{0.5} - (P_{H_{2p}})^{0.5} \right] \tag{IV. 27}$$

La pression dans la zone de permeation

$$P_{H_{2p}} = \frac{Y_{H_2} P_p}{Y_{H_2} + I}, I = \frac{F_{sweep}^0}{F_{CH_4}^0} \tag{IV. 28}$$

La variation des conversions, selon la longueur adimensionnel du ($dz = \frac{dl}{L_R}$), ainsi que le taux d'H₂ récupéré sont donnés par les équations différentielles suivantes :

$$\Leftrightarrow \begin{cases} \frac{dX_{O_2}}{dz} = \frac{W}{F_{O_2}^0} (2 \times r_1) \tag{IV. 29} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_2 + r_4) \tag{IV. 30} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (r_1 + r_3 + r_4) \tag{IV. 31} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{dY_{H_2}}{dz} = \pi D_{int} \frac{Q}{F_{CH_4}^0 \delta_{Pd}} \left[(p_{H_{2r}})^{0.5} - (p_{H_{2p}})^{0.5} \right] \tag{IV. 32} \end{cases}$$

Tableau IV. 2 : Les conditions opératoires initiales de mélange réactionnel

Température initial, T _{in} (°C)	500-700
Pression, P (bar)	1- 5
Rapport de gaz vecteur	1-4
H ₂ O/CH ₄ =α ₁	0.5-1
O ₂ /CH ₄ =α ₂	0.5-0.7

IV. 5. Résultats et discussions

IV. 5. 1. Procédure de solution

L'objectif de ce travail est d'étudier l'oxydation partielle du méthane dans un réacteur membranaire à base de palladium sous des conditions spécifiques de température (500°C à 700°C) et de pression (1-5bar) due de l'aspect cinétique des réactions et thermique de la membrane en utilisant le concept de modulation. La procédure suivie pour étudier le processus de l'oxydation partielle du méthane à une température modérée, commence par le calcul de la conversion de méthane en utilisant les équations obtenues à partir des bilans de matière dans la phase gazeuse (IV. 29 à IV. 31) et le calcul de la quantité d'hydrogène récupérée à travers la membrane de palladium (IV. 32).

Ce système des équations différentielles a été résolu numériquement par *ode15s* qui est un algorithme de la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 (Annexe A), (en utilisant le logiciel MATLAB R2012a). Une analyse de l'effet des rapports vapeur d'eau/méthane (S/C), oxygène /méthane (O/C) et le rapport du gaz vecteur (I) sous des conditions stationnaires est présentée par un modèle mathématique.

En raison des limitations cinétiques, la valeur de zéro ne peut pas être employée comme valeur pour la pression partielle d'hydrogène parce que ceci nous donnera une cinétique infinie. Pour surmonter ce problème, nous devons employer à l'entrée du réacteur une petite quantité d'hydrogène. De plus, un mélange de méthane, oxygène et de vapeur d'eau (gaz d'alimentation) a été employé pour améliorer le rendement d'hydrogène et afin de réduire celui de monoxyde de carbone [9].

IV. 5. 2. Développement du système sous l'effet des conditions opératoires

Plusieurs paramètres sont nécessaires à ajustés pour optimiser notre modèle. La pression, la température et les compositions de l'alimentation sont évidemment principales, mis les dimensions de la membrane sont aussi importante.

IV. 5. 2. 1. Effet de température de la réaction

La température joue un rôle important dans l'oxydation partielle du méthane, les analyses se fait à une gamme de température (450-650°C) sous la pression atmosphérique, l'effet de ce paramètre sur la convesion du méthane, et sur la quantité de l'hydrogène récupurée, et sur les sélectivités en CO, CO₂ sont présentés sur les figures IV. 3 et IV. 4 respectivement.

l'effet de température sur le rapport CO/H₂ est présenté sur la figure IV. 5. Les resultats obtenus montrent qu'en présence d'un débit molaire de méthane fixe (1.525×10^{-4} mol/s), la conversion de CH₄ et la sélectivité de CO augmente avec l'augmentation de la température 72% à 600 °C,

alors que cette condition favorise l'adsorption de CH_4 ; par conséquent, la conversion augmente ainsi la désorption de CO augmente à cause de faible temps de séjours.

Dans ce cas, les réactions de vaporeformage ont tendance à produire le CO et H_2 à cause de leur endothermicité. A basse température se fait la production de CO_2 alors que le CO est fortement chimisorbé sur la surface du catalyseur et facile a réagit avec l' O_2 adsorbé pour donner le CO_2 , en plus la réaction de combustion de méthane produit le CO_2 à cause de leur exothermicité.

L'effet de température sur le rapport H_2/CO est très compliqué, mais il diminue avec l'augmentation de la température, c'est-à-dire H_2/CO se réduit de 11.13 à 2.3 quand la température augmente de 450°C à 650°C respectivement, que soit besion pour les processus Fischer-Tropsch approche de 2/1.

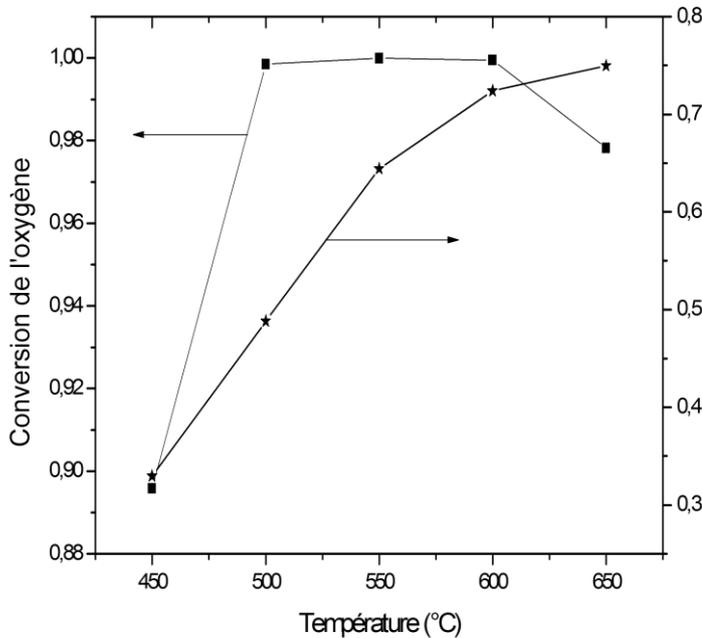


Figure IV. 3 : Effet de température sur la conversion de méthane et d'oxygène à ($S/C=1$, $O/C=0.5$), $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$

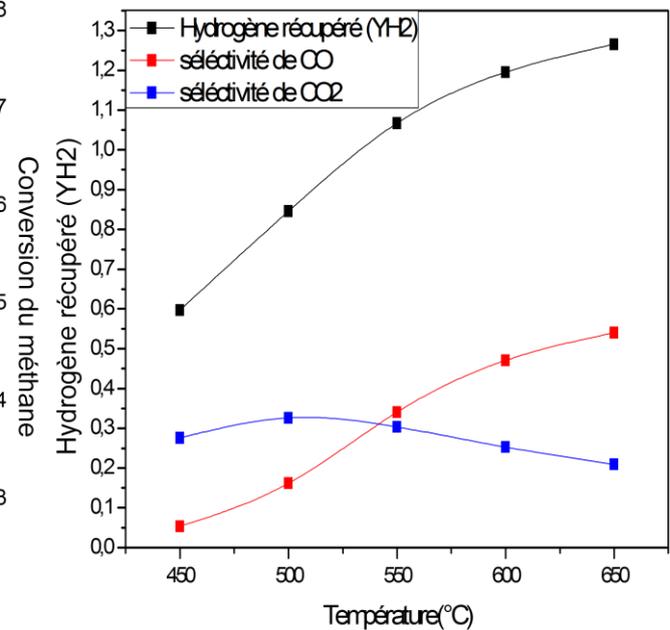


Figure IV. 4 : Effet de température sur l'Hydrogène récupéré, sélectivité de CO_2 et CO à ($S/C=1$, $O/C=0.5$), $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$

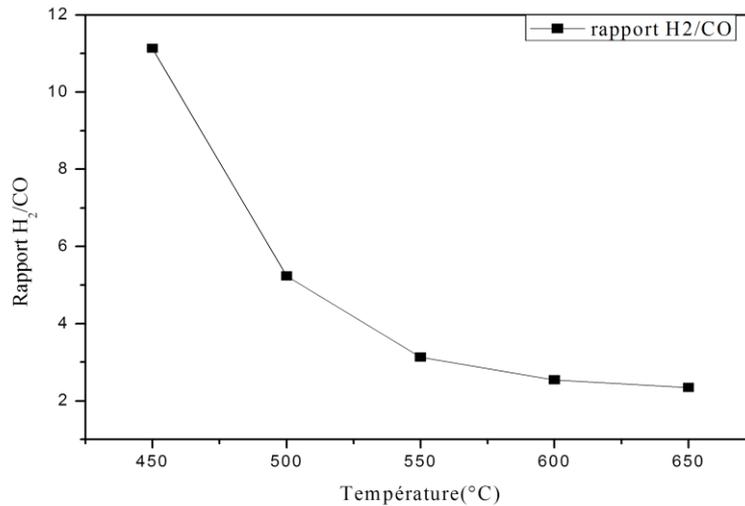


Figure IV. 5 : Effet de température sur rapport H₂/CO à (S/C=1,O/C=0.5),Pp=Pr=0.101MPa,I=3

IV. 5. 2. 2. Effet de pression totale dans la zone réactionnelle

La conversion de méthane à l'équilibre pour un (CH₄/O₂= 2:1) dans le mélange réactionnel est proche de 80% à 973 K et 1 bar, alors que sous 20 bar la conversion de l'équilibre est juste à 40% [5]. La simulation numérique de l'effet de la pression totale justifie ces données et les résultats obtenus sous les conditions (S/C=1,O/C=0.5),Pp=0.101MPa,I=3 à trois températures (500-550-600°C) (Figures IV. 6, IV. 7, IV. 8). La figure IV. 6, montre que la conversion de l'oxygène est presque complète à haute pression (99,99%) mais la conversion du méthane diminue avec l'augmentation de la pression. Cette condition favorise la réaction de combustion, ceci traduit par l'augmentation de sélectivité de CO₂ (Figure IV. 7), et aussi la formation du méthane et H₂O qui due à l'équilibre thermodynamique et par conséquent une diminution la conversion de CH₄.

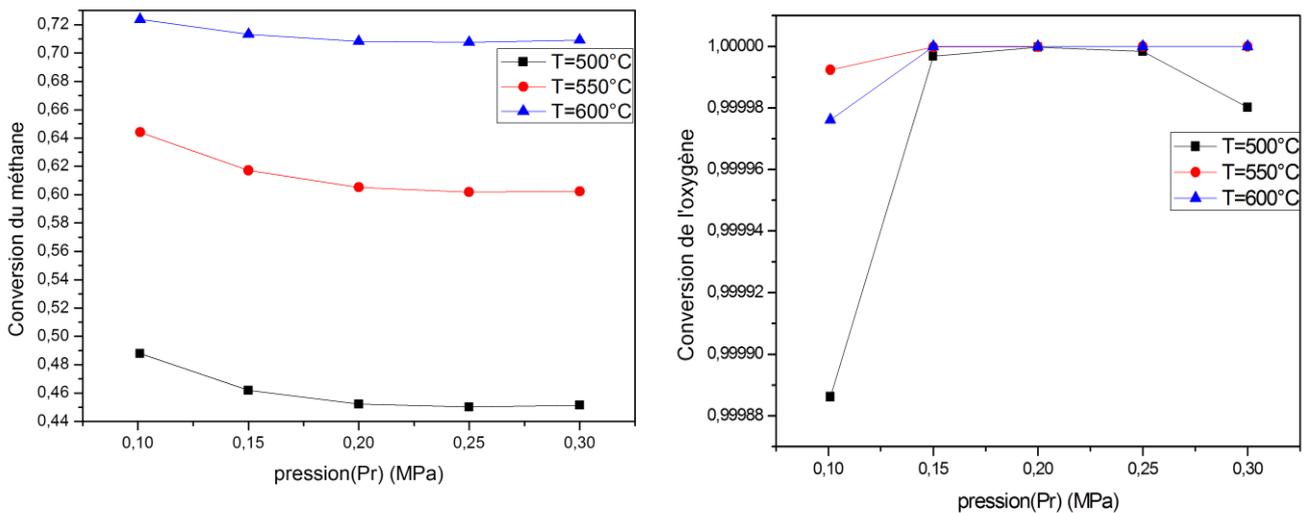


Figure IV. 6 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur les conversions de CH₄ et O₂ à (S/C=1,O/C=0.5),Pp=0.101MPa,I=3

La réduction de vitesse de vaporéformage par rapport à la vitesse de combustion est attribuée à l'augmentation de température sous haute pression, on va voir alors la consommation de CO dans la réaction de Water-gas shift et diminuée leur sélectivité (Figure IV. 7).

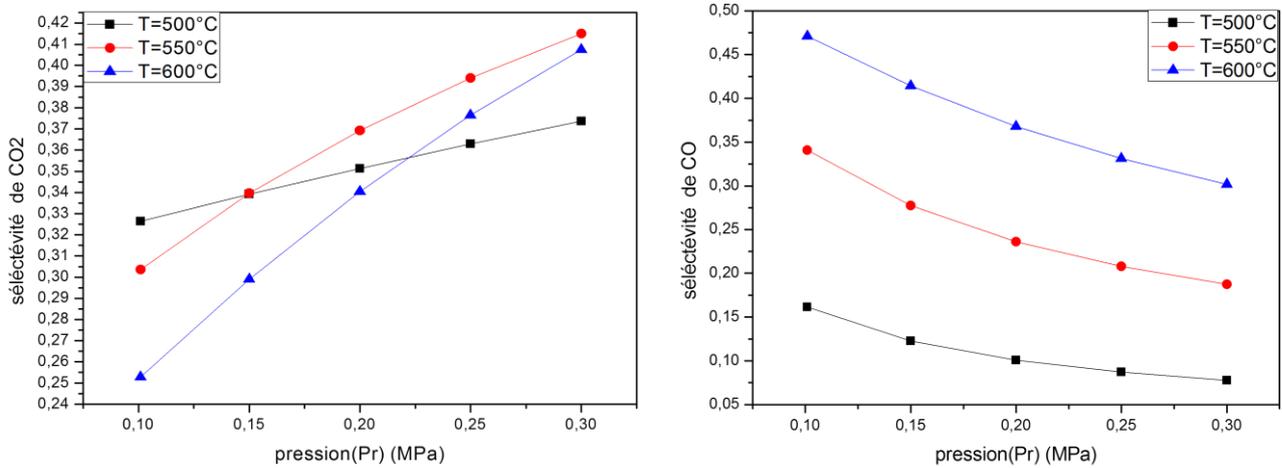


Figure IV. 7 : Effet de pression dans la zone réactionnelle (Pr) sur la sélectivité de CO₂ et CO à (S/C=1, O/C=0.5, Pp=0.101MPa,I=3)

La figure IV.08 illustre clairement l'augmentation de la quantité récupérée de l'hydrogène avec l'augmentation la pression totale. La quantité d'hydrogène atteinte est de 1.5 à 0.25MPa à 550°C. Elle est liée fortement avec la force motrice transmembranaire (ΔP), cette dernière augmente avec la pression totale et conduit forcément pour une grande perméabilité d'hydrogène. Les membranes à base de Pd peuvent être utilisées seulement dans la gamme de température 600-700 °C afin d'avoir la stabilité de la membrane, alors il y a des valeurs critiques de pression et température que ne peut pas dépasser pour garder la structure de la membrane.

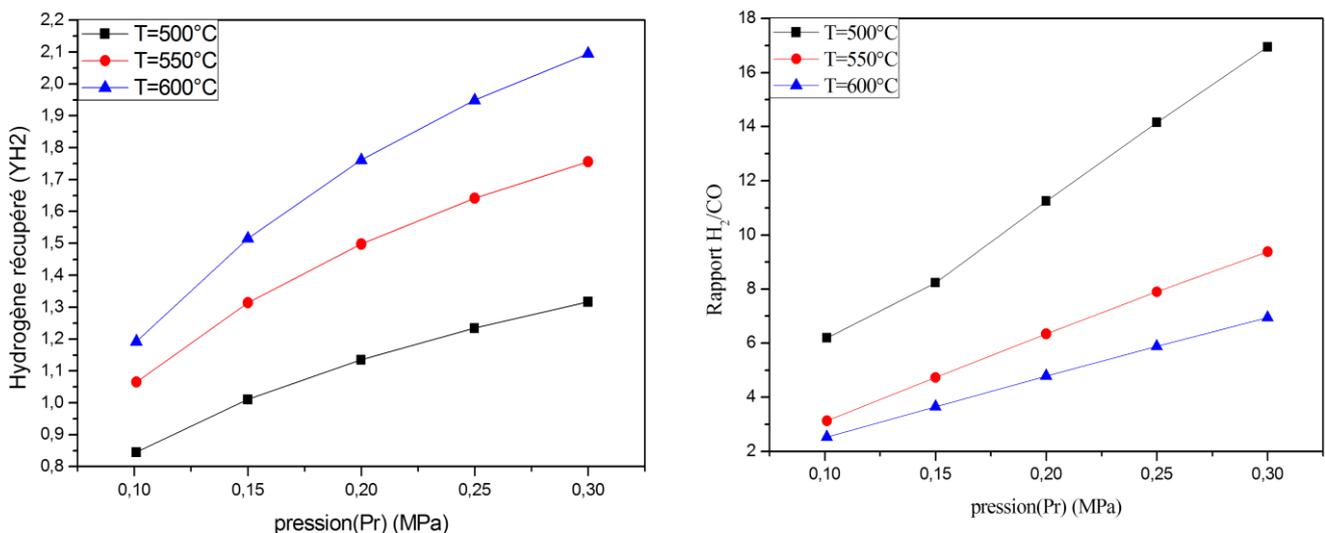


Figure IV. 8 : Effet de pression dans la zone réactionnelle sur l'Hydrogène récupère et le rapport H₂/CO à (S/C=1,O/C=0.5),Pp=0.101MPa,I=3

IV. 5. 2. 3. Effet de composition de l'alimentation (S/C, O/C)

Les performances de réacteur dépendent essentiellement avec l'ajustement du rapport O_2/CH_4 dans le débit d'alimentation, parce qu'il détermine et régit la formation de CO. On applique les conditions opératoires ($T=550^\circ C$, $P_p=Pr=0.101MPa$, $I=3$), dans cette contribution, nous avons étudié l'effet de ce rapport sur la variation de la conversion du méthane, de l'hydrogène récupéré, le rapport H_2/CO et la sélectivité de CO_2 .

Il convient de noter que n'importe quelle augmentation du rapport O/C de 0.1 jusqu'à 1 à S/C égale (0,3-0,4-0.5) provoque une diminution de la conversion du méthane, qu'apparue clairement à partir de $O/C=0,5$ (figureIV.9).

L'augmentation de teneur d'oxygène dans l'alimentation provoque la production de CO_2 et une conversion totale (100%) de l'oxygène par la réaction de combustion du méthane(IV. 01), ceci conduit par une augmentation de la température dans le réacteur à cause de leur exothermicité et par conséquent une consommation de CO, H_2 dans le sens inverse de la réaction d'équilibre (IV. 02) (vaporéformage).

Le rapport H_2/CO augmente avec l'augmentation d' O_2 et l'injection de l'eau dans l'alimentation qui due à la production plus de H_2 (figure IV.10). Ce rapport prend la valeur de 2 quand le rapport $O_2/CH_4=0.5$ et $S/C=0.3$.

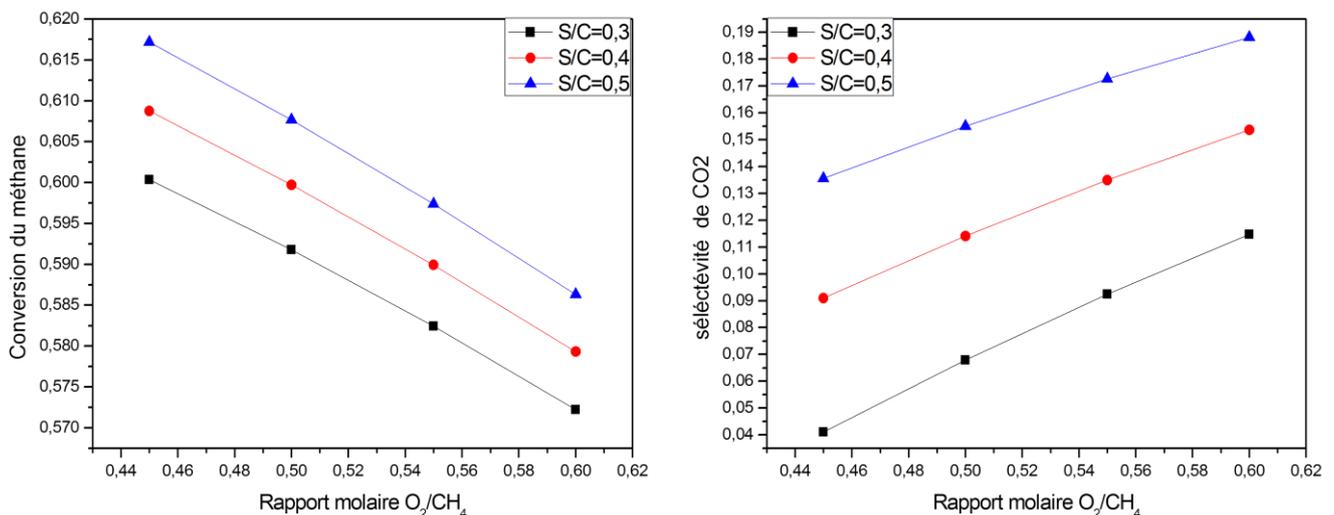


Figure IV. 9 : Effet de rapport molaire O/C sur la conversion de CH_4 , O_2 et la sélectivité de CO_2 à $T=550^\circ C$, $P_p=Pr=0.101MPa$, $I=3$

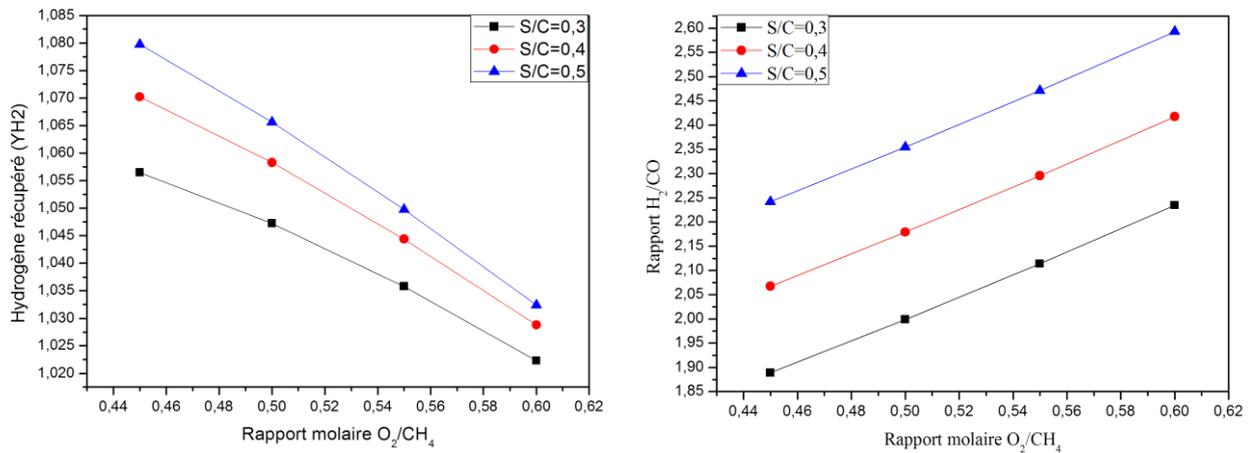


Figure IV.10 : Effet de rapport molaire O/C sur la quantité d'hydrogène récupéré et le rapport CO/H₂ à T=550°C, Pp=Pr=0.101MPa, I=3

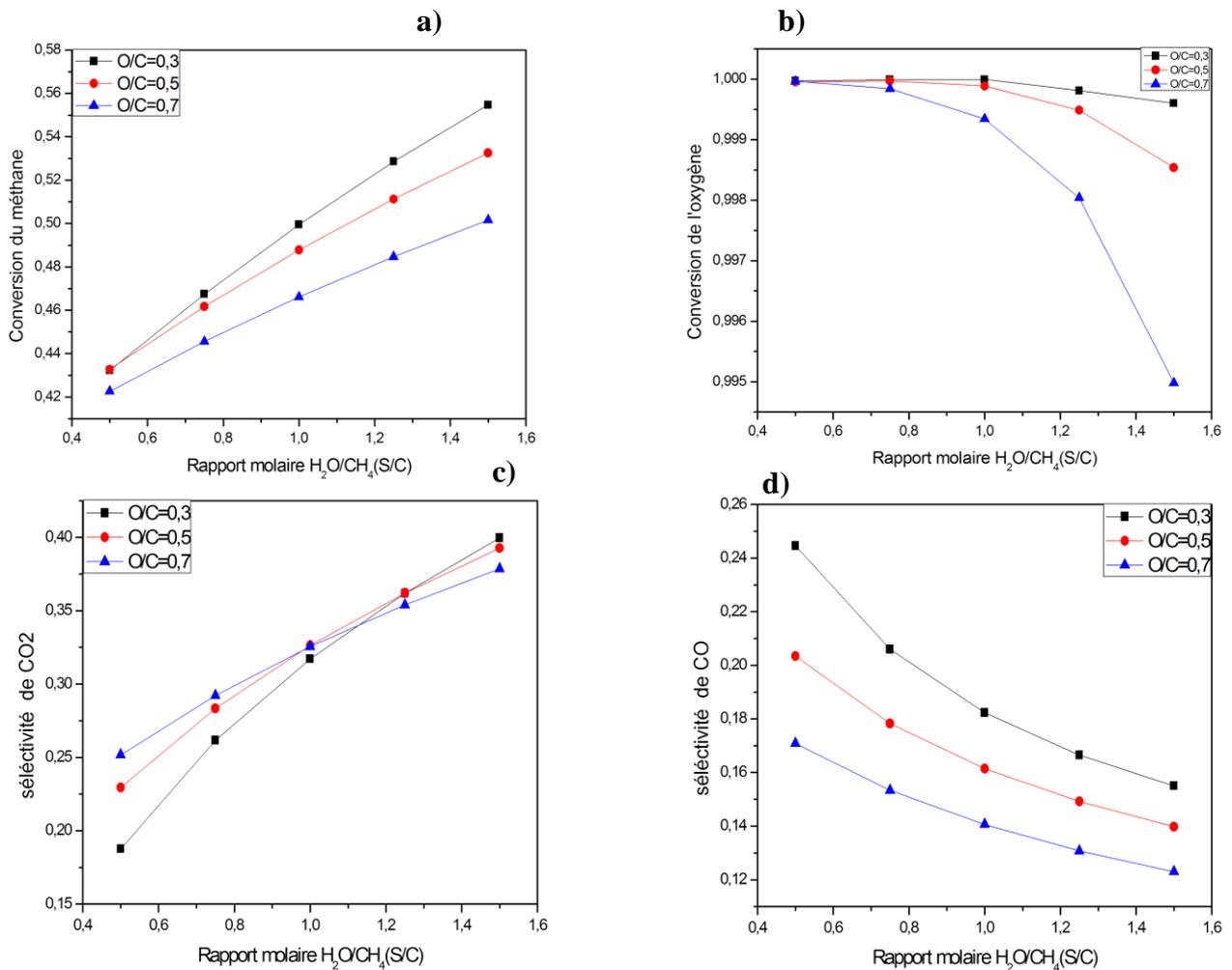


Figure IV.11 : Effet de rapport molaire H₂O/CH₄ sur a) : la conversion de CH₄, b) : O₂, et d) : sélectivités de CO, et c) : CO₂, à T=550°C, Pp=Pr=0.101MPa, I=3

L'injection de l'eau dans le débit de l'alimentation (CH₄ et O₂) génère plus de l'hydrogène, réduit la température d'équilibre et favorise la réaction de vaporéformage. L'effet de rapport molaire O₂/CH₄ est examiné par variation de ce rapport entre 0.5 et 1.5 sous les

conditions ($T=550^{\circ}\text{C}$, $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$). Les résultats pour trois valeurs de (O_2/CH_4) sont montrés dans les figures précédentes : IV.11.a), IV.11.b), IV.11.c), IV.11.d).

La figure IV.11 montre clairement l'effet de ce rapport sur le déroulement de ce procédé, dans ce cas l'augmentation de rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ provoque une augmentation de la conversion du méthane. Malgré la diminution de la conversion de l'oxygène, ceci est justifié par l'augmentation de la vitesse de la réaction de vaporéformage par rapport à la réaction de l'oxydation (figure IV.11b)). Néanmoins, du point de vue production d'hydrogène (hydrogène récupéré), les valeurs suivantes de O/C (0.3, 0.5, 0.7) sont favorables, le rapport de vapeur d'eau/méthane est autour d'une valeur optimale ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$), cette valeur est exigé pour obtenir un maximum en hydrogène récupéré (Figure IV.12).

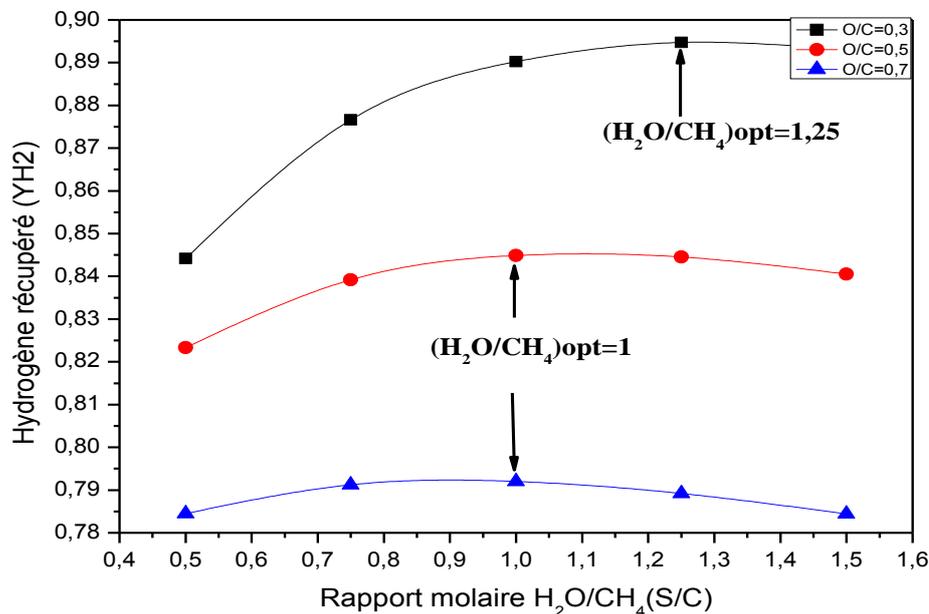


Figure IV.12 : Effet de rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ sur la quantité d'hydrogène récupéré à $T=550^{\circ}\text{C}$, $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$

IV. 5. 3. Développement du système sous l'effet des paramètres membranaire

IV. 5. 3. 1. L'effet de l'épaisseur de la membrane

Un autre paramètre étudié est l'épaisseur de la membrane de palladium, un balayage des valeurs compris entre $13.8\mu\text{m}$ et $32\mu\text{m}$ à des températures allant de (500°C , 550°C et 600°C), et à pression constante, nos résultats montrent qu'une augmentation de l'épaisseur provoque une diminution immédiate de la conversion et de la quantité de l'hydrogène récupéré à basse température (figures IV.13, IV.14), ceci provoque une diminution de rapport H_2/CO . En revanche, à des températures plus élevés on observe un petit changement avec ce paramètre. Cela peut être expliqué mathématiquement par l'expression du transfert de l'hydrogène à travers la membrane (IV.27), à basse température l'expression de Q_{Pd} est petite et par conséquent l'expression totale est très dépendante de l'épaisseur de la membrane.

Il est intéressant de garder dans l'esprit que le coût de réacteur est dû de grande partie au prix de la membrane. Mais en plus, nos résultats sont effectués à des conditions spécifiques (isotherme, une dimension et sous des conditions stationnaires), il y a des limitations physiques pour construire des membranes. Une membrane parfaite serait extrêmement mince, mais le construire peut être technologiquement difficile. C'est un autre problème, cela ne peut pas être inclus dans nos simulations.

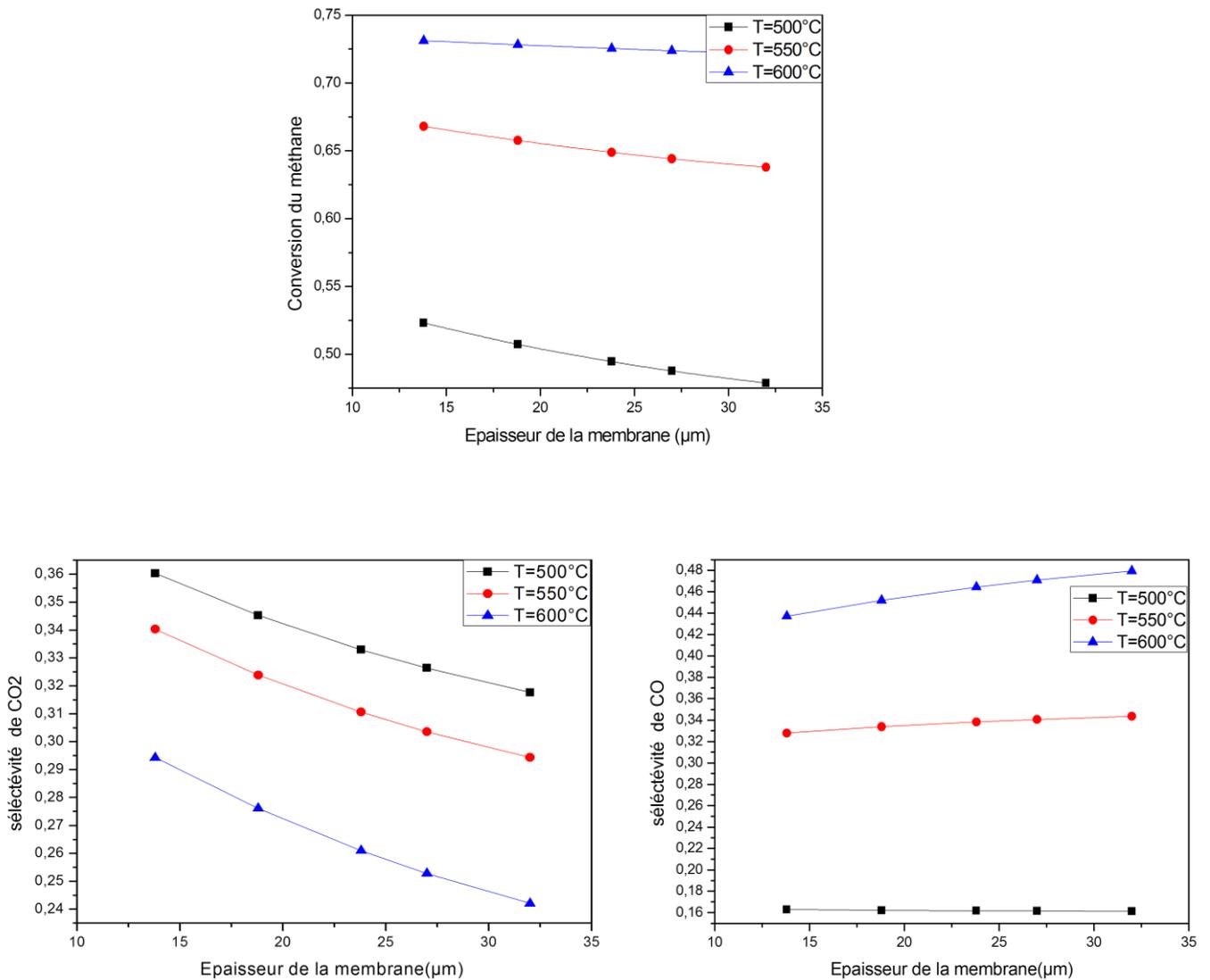


Figure IV.13 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur la conversion et sélectivité à $P_p=P_r=0.101\text{MPa}$, $I=3$, $O/C=0.5$, $S/C=1$

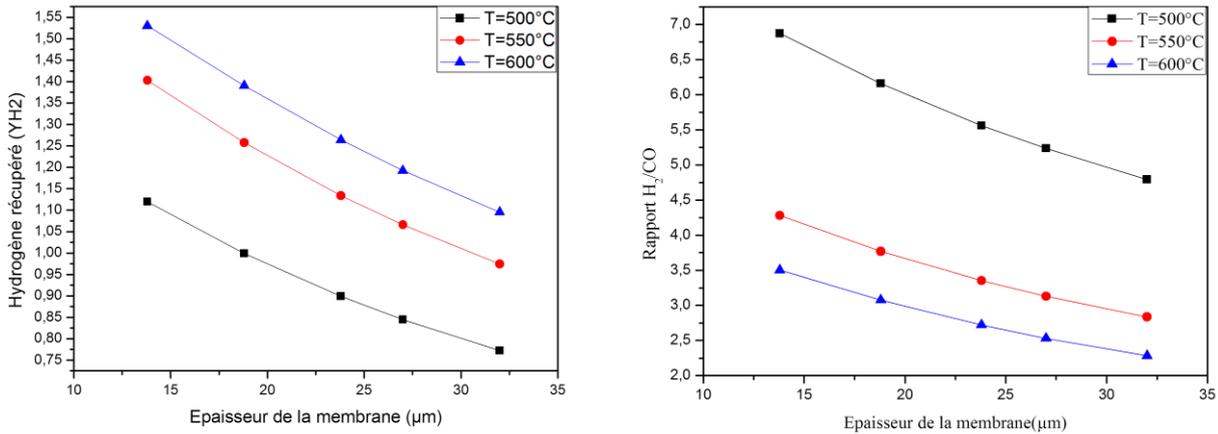


Figure IV.14 : Effet de l'épaisseur de la membrane sur l'hydrogène récupéré et rapport H₂/CO à P_p=P_r=0.101MPa, I=3, O/C=0.5, S/C=1

IV. 5. 3. 2. L'effet de rapport molaire (I)

A partir de nos représentations graphiques (figure IV.15), nous pouvons voir l'influence du ratio (I) sur notre système. La conversion du méthane augmente avec ce rapport et par conséquent l'augmentation de l'hydrogène récupéré (figure IV.16), l'amélioration de la conversion du méthane résulte de la vitesse de réaction élevée due à l'enlèvement de l'hydrogène de la zone réactionnelle. Cela fait réduire la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation, ce qui augmente la force motrice de perméation et en résultant à des taux élevés d'hydrogène éliminé de la zone réactionnelle [10].

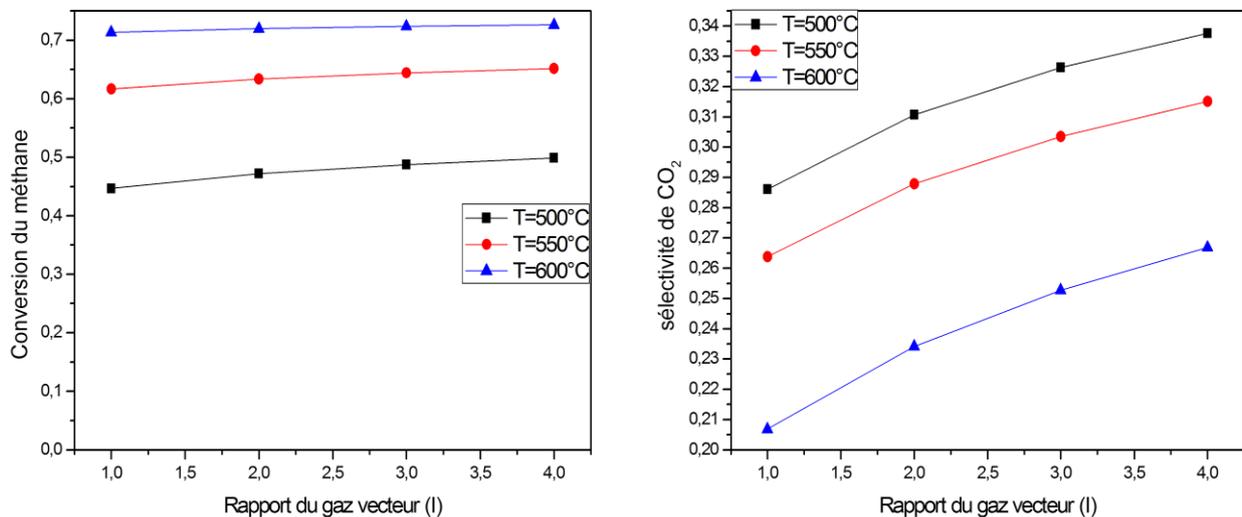


Figure IV.15 : Effet de rapport molaire (I) sur la conversion de méthane et sélectivité de CO₂ à P_p=P_r=0.101MPa, I=3, O/C=0.5, S/C=1

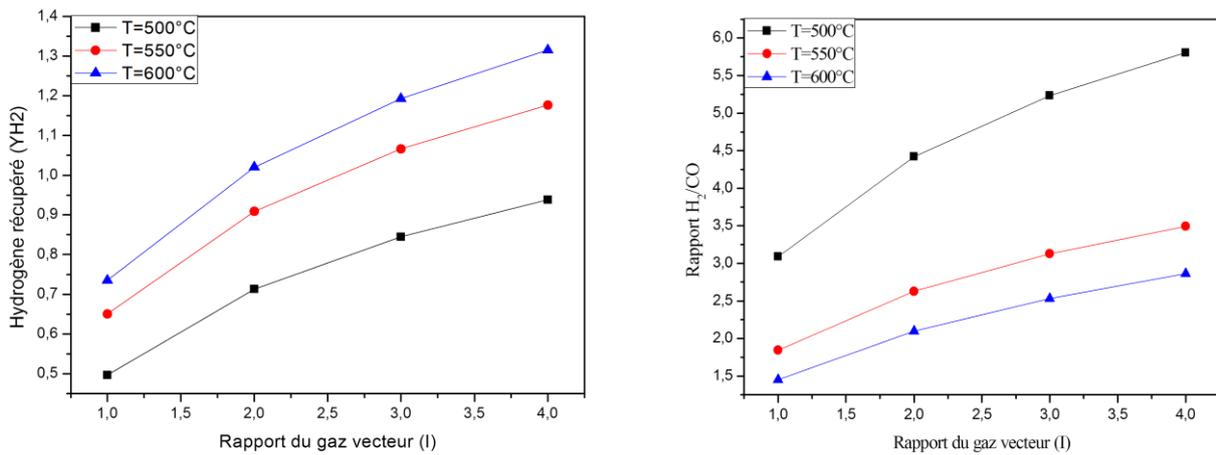


Figure IV.16 : Effet de rapport molaire (I) sur l'hydrogène récupéré et rapport H₂/CO à P_p=P_r=0.101MPa, I=3, O/C=0.5, S/C=1

IV. 5. 3. 3. L'effet de force transmembranaire

Les profils de concentration de l'hydrogène radial sont rarement prononcés avec les flux transmembranaires surtout dans le cas adiabatique. Cependant, avec le développement et optimisation des membranes, le plus haut flux de la membrane deviendra près possible dans le futur. Mathématiquement polarisation de la concentration provoque une augmentation de la perméabilité de la membrane [8].

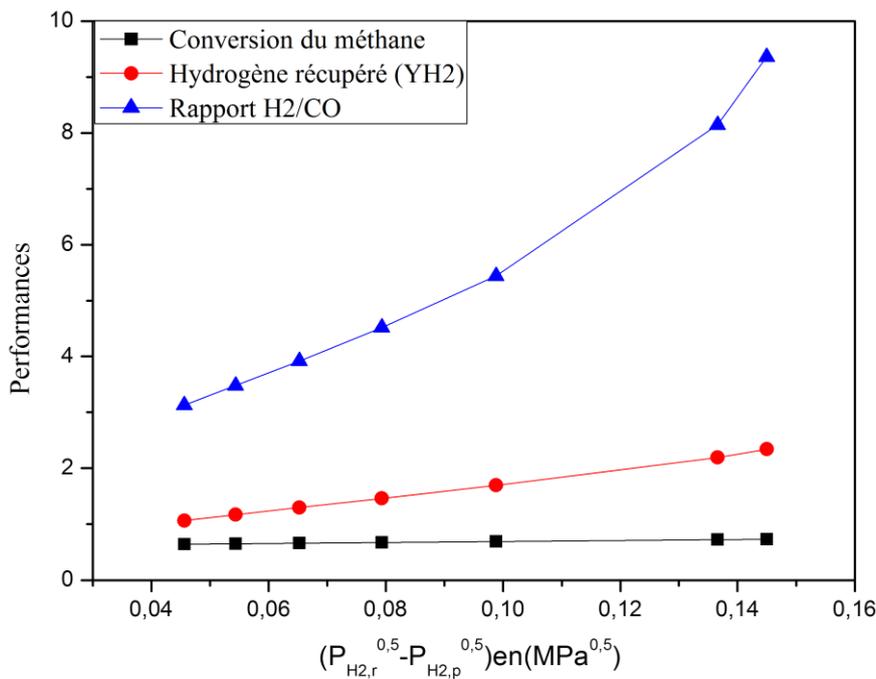


Figure IV.17 : Effet de flux transmembranaire sur la conversion de méthane l'hydrogène récupéré et rapport CO/H₂ à P_p=P_r=0.101MPa, I=3, O/C=0.5, S/C=1

Nos résultats de simulation montrent que les performances de réacteur sont fortement sensibles à l'augmentation de perméabilité. Par un petit changement de ce paramètre, la quantité de l'hydrogène récupéré peut être augmentée de 1.17 à plus de 2, presque 72 % du méthane est converti, et le rapport H_2/CO est de l'ordre de 8.14 (FigureIV.17). Le transport de l'hydrogène à travers la membrane est aussi augmenté significativement avec la polarisation de la membrane.

IV. 6. Conclusion

Une analyse systématique par un modèle mathématique a été menée pour étudier le processus de production de l'hydrogène par l'oxydation partielle du méthane. L'analyse est basée sur l'étude de certaines conditions d'entrées à l'état stationnaire,

Le modèle peut prédire les performances de la réaction quand elle est mise dans un réacteur membranaire à base de palladium et sous une température et une pression modérées. Les résultats de simulations montrent que les conversions de réactifs améliorées par injection d'un débit de l'alimentation équimolaire de méthane et de vapeur d'eau dans le réacteur, en plus de diminuer le rapport H_2/CO vers la valeur 2. Alors un réacteur membranaire fonctionne sous des conditions opératoires optimales est une bonne alternative de production de gaz de synthèses pour le processus de GTL, et d'hydrogène à grande pureté pour le fonctionnement de piles à combustibles.

Comparaison entre les deux procédés

Le vaporéformage a lieu dans un lit catalytique, typiquement du Ru sur SiO₂, dans un réacteur membranaire tubulaire dimensionné pour que les meilleures performances soient atteintes en sortie.

Pour un débit de gaz du méthane entrant dans le réacteur fixe (1.525×10^{-4} mol/s), un paramètre essentiel pour caractériser quantitativement les réactifs entrant est le ratio vapeur sur carbone ou S/C = 1.25.

Dans les conditions opératoires stationnaires, une température entre 550-600°C sous une pression atmosphérique, et I = 3. On trouve le taux de conversion de CH₄ mesuré vaut 60 % et la quantité de l'hydrogène récupéré vaut 0.82 à basse température (550 °C). Notons qu'à 600 °C, on distingue des résultats proches (conversion du CH₄ : 75% ; l'hydrogène récupéré : 0.96) les principaux résultats sont présentes dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : Les performances de réacteur dans les procédés de Vaporéformage et l'Oxydation partielle du méthane

	Température (°C)	550°C		600°C	
		Conversion (%)	Quantité de l'hydrogène récupéré	Conversion (%)	Quantité de l'hydrogène récupéré
Pr=0.101MPa	Vaporéformage	0.6007	0.8256	0.7507	0.9666
	Oxydation partielle	0.6591	1.0531	0.7282	1.1693

Une autre solution consiste mélanger trois où lieu deux constituants : gaz naturel, eau et air. En plus de la réaction de vaporéformage, une réaction d'oxydation partielle a lieu.

Deux paramètres définissent les proportions des réactifs introduits : le ratio S/C, donné précédemment, et le ratio O/C défini par le demi rapport des débits molaires en dioxygène et méthane donné par O/C = 0.5, le catalyseur utilisé est le Ni sur Al₂O₃.

Par comparaison, le taux de conversion du méthane vaut 65% à 550°C pour l'oxydation partielle est meilleur par rapport au vaporéformage 60%.

Le gaz obtenu après purification contient près de 0.82 d'H₂ récupéré pour le vaporéformage, et près de 1.05 pour l'oxydation partielle. De ce fait, le réacteur devrait pouvoir fonctionner avec un ratio en O/C (défini en 0.5) plus élevé avec l'oxydation partielle que le

vaporéformage. La fraction de l'oxygène dans le débit d'alimentation est nécessaire pour valoriser le gaz en sortie de réacteur à cause de leur activité d'oxydation.

L'ajustement des paramètres permet en effet d'améliorer le procédé de vaporeformage du méthane, en terme de produire une grande quantité d'hydrogène récupéré et un taux de conversion max. sous les conditions optimales, on trouve 99.66% du méthane converti en gaz de synthèses où l'hydrogène récupéré correspondant à 3.1 comme meilleure valeur.

L'oxydation partielle de méthane est très sensible à l'ajustement de (O/C et S/C) dans le débit de l'alimentation. Sous les meilleures conditions étudiées dans notre travail, on peut atteindre un rapport H_2/CO égale à 2. Un taux de conversion 65.91% et l'hydrogène récupéré 1.03.

Nous avons constaté que, le procédé de vaporéformage du méthane dans un réacteur membranaire est la meilleure voie pour obtenir une grande quantité d'hydrogène. Cependant, il est préférable d'utiliser l'oxydation partielle pour produire les gaz de synthèses fournis pour le processus de GTL.

Références bibliographiques

- [1] F. A. N. Fernandes, C. P. Souza and J. F. Sousa, « Modeling of Partial Oxidation of Methane in a Membrane Reactor », *Ciência/Science, Thermal Engineering*, Vol. 5 40-45, (2006).
- [2] P. Leprince, A. Chauvel, J-P. Catry, L. Castex, « Procédés de Pétrochimie : Caractéristiques, Techniques et Economiques », *TECHNIP, chap. 1, pp. 12-25*, (1971).
- [3] S A. Al-Sayari, « Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas », *the Open Catalysis Journal*, 6, 17-28 17, (2013).
- [4] B.C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, « A Review of Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, with Emphasis on Reaction Mechanisms over Transition Metal Catalysts ». *Appl. Catal. A: Gen.* 346, 1-27, (2008).
- [5] C.R.H. de Smet, « Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: Reaction Kinetics and Reactor Modelling », *these doctorat, Technique University of Eindhoven, chap.2, pp.23-49*, (2000).
- [6] A. M. De Groot, G. F. Froment, « Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas », *Appl. Catal. A: Gen.*, 138 245-264, (1996).
- [7] R C. Ramaswamy, « Steady State and Dynamic Reactor Models for Coupling Exothermic and Endothermic Reactions », *these doctorat en Genie Chimique, Washington University, chap.2, pp.18-27*, (2006).
- [8] C S. Patil, « Membrane Reactor Technology for Ultrapure Hydrogen Production », *Thesis Doctorate in Chemical Sciences, University of Twente, chap.3, pp.50-82*, (2005).
- [9] L. Chibane, « Approche Théorique pour L'étude d'un Réacteur Membranaire pour la Production d'hydrogène. Application pour la Réaction du Vaporéformage et de L'oxydation du Méthane », *Thèse Doctorat en Génie Chimique, Université Ferhat Abbas-Sétif, chap.4, pp.105-143*, (2012).
- [10] S.W. Nam, S. P. Yoon, H. H. Yong, S. A. Hong, A. P. Maganuk, « Methane Steam Reforming in Pd-Ru Membrane Reactor », *Korean J. Chem. Eng.*, 17 288-291, (2000).



CONCLUSION GÉNÉRALE



Au vue de l'augmentation de la demande mondiale d'énergie, de la raréfaction, à terme, de certaines énergies primaires (pétrole et gaz) et de l'accélération du réchauffement climatique, fortement lié aux émissions de gaz à effet de serre par le secteur énergétique et les transports, le recours à l'hydrogène (H_2) comme vecteur énergétique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique.

Dans le cadre de notre étude, nous avons constaté que le projet de production de dihydrogène pur dans un réacteur membranaire à base de Pd attire l'attention de plusieurs chercheurs comme nouvelle technologie. Dans ce cas, on utilise le gaz naturel comme matière première, qui contient essentiellement le méthane. Ce dernier doit transformer en gaz de synthèses par différents procédés.

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette étude avait pour principal objectif la production de l'hydrogène par les procédés de vaporeformage et l'oxydation partielle sous certaines conditions adéquates. Ces procédés se déroulent dans un réacteur membranaire pour séparer de l'hydrogène du mélange réactionnel, et fait le reformage du méthane en gaz de synthèse en une seule étape, et étudier l'impact des paramètres opératoires et dimensionnels sur les performances du réacteur membranaire.

La démarche suivie pour répondre aux différentes problématiques a été axée sur les quatre étapes suivantes, qui ont fait l'objet des différents chapitres de cette thèse :

- Une idée générale sur l'ensemble de la filière de l'hydrogène, présente les procédés de production de celui-ci. Aujourd'hui la seule voie intéressante et économique pour la valorisation du méthane est la production du gaz de synthèses ($H_2 + CO$) selon les procédés thermochimiques. Cependant, les techniques qui paraissent les plus à même de se traduire dans un avenir proche par des procédés industriels sont le reformage autothermique et le reformage de la biomasse. Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques, et des carburants liquides GTL (synthèse Fischer-Tropsch). En plus, il est considéré comme l'une des énergies nouvelles ou renouvelables en termes de développement des piles à combustibles et des centrales électriques.
- Nous avons étudié une nouvelle technologie du réacteur concernant une architecture de membrane dense de Pd permselective à l'hydrogène. A l'issue de cette étude, il apparaît qu'un effort doit être mené pour faire évoluer l'architecture du réacteurs conventionnelles, de sorte à réduire le coût de procédé et ainsi améliorer les performances du réacteur membranaire.

- Le modèle mathématique permet de simuler à la fois la membrane de Pd/YSZ-SS, et le réacteur à lit fixe garni avec des particules de Ru/SiO₂. Ce catalyseur est particulièrement adapté pour effectuer le procédé de vaporéformage du méthane à basse température (400 à 600 ° C), pour éviter les réactions parasites. Le rapport vapeur-carbone considéré est pris égal à 1.75, le rapport de gaz vecteur est maintenu égal à 3 avec une pression relativement faible (1,0 à 5,0 bar). Ces conditions opératoires sont choisies dans le but d'obtenir le meilleur taux de conversion presque 99 % du méthane et par conséquent une bonne quantité en hydrogène 3.2, alors qu'on trouve le rapport H₂/CO prend des valeurs très élevés.
- En ce qui concerne l'oxydation partielle de méthane, le modèle peut prédire les performances de la réaction quand elle est mise dans un réacteur membranaire à base de palladium et sous une température entre 450 à 550 °C et une faible pression 0.1 à 0.3MPa, O/C = 0.5, S/C = 1.25 et I=3. Sous ces conditions, la conversion du méthane est 65.91% et la quantité de l'hydrogène est autour de la valeur 1, malgré le taux de conversion faible il y a un rapport de H₂/CO ≈ 2.

Nous avons constaté que, le procédé de vaporéformage du méthane dans un réacteur membranaire est meilleure voie pour obtenir une grande quantité d'hydrogène pur. Mais, l'oxydation partielle du méthane donne un meilleur rapport de contrôle H₂/CO. Alors un réacteur membranaire fonctionne sous des conditions opératoires optimales est une bonne alternative de production de gaz de synthèses pour le processus de GTL.

Par comparaison, le taux de conversion du méthane vaut 65% à 550°C pour l'oxydation partielle mieux que pour le vaporéformage 60%.

Le gaz obtenu après purification contient près de 0.82 d'H₂ récupéré pour le vaporéformage, et près de 1.05 pour l'oxydation partielle. De ce fait, le réacteur devrait pouvoir fonctionner avec un ratio d'utilisation en O/C (défini en 0.5) plus élevé avec l'oxydation partielle que le vaporéformage.



ANNEXE A



Il existe un grand nombre de façons de résoudre une équation différentielle et aucune méthode n'est clairement supérieure à toutes les autres dans toutes les circonstances. De nos jours, la technique Runge Kutta d'ordre 4 et à pas adaptatif est souvent utilisée. Nous verrons les raisons de ce choix dans ce qui suit. Néanmoins, les recherches dans ce domaine ne sont pas encore terminées et le développement des techniques numériques continue, surtout pour les situations où une très grande précision est demandée.

Dans tout ce qui suit, il faut garder à l'esprit que dans le cas le plus général, y est un vecteur colonne, et $f(t, y(t))$ est un "vecteur" dont les "éléments" sont des fonctions. Néanmoins, afin de simplifier la discussion, nous ne considérons dans les exemples que des équations simples à une seule fonction inconnue.

A.1. Méthode de Runge Kutta

Carl Runge (1856-1927) et Martin Kutta (1867-1944) ont proposé en 1895 de résoudre le problème de Cauchy suivant :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} y(t) = f(t, y(t)) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases} \quad (A.01)$$

En introduisant un schéma numérique de la forme :

$$\begin{cases} t_{i+1} = t_i + h \\ y_{i+1} = y_i + h \cdot \Phi(t_i, y_i, h_i), \end{cases} \quad (A.02)$$

Où la fonction d'incrémentation Φ est une approximation de $f(t, y(t))$ sur l'intervalle $[t_i, t_{i+1}]$. Supposons un entier r , une matrice A carrée d'ordre r dont les éléments triangulaires supérieurs sont nuls y compris la diagonale, et un vecteur $b = (b_1, b_2, b_3, \dots, b_r)$.

L'algorithme de Runge Kutta est le suivant :

$$\begin{cases} y_{i+1} = y_i + h \cdot (b_1 k_1 + \dots + b_r k_r) \\ t_{i+1} = t_i + h \\ k_j = f(t_i + c_j h, y_i + h(a_{j1} k_1 + \dots + a_{jr} k_r)) \end{cases} \quad (A.03)$$

Le vecteur b vérifie $b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_r = 1$.

Les coefficients c_j sont les somme des éléments de la ligne j de la matrice A .

Dans ces méthodes le pas h peut facilement varier, une méthode de Runge Kutta est entièrement déterminée par la donnée de l'entier r , de vecteur b et de la matrice A [1].

A.1.1. Algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4

- i. Etant donné un pas de temps h , une condition initiale (t_0, y_0) et un nombre maximale d'itérations N .
- ii. Pour $0 \leq i \leq N$

La formule Runge-Kutta à l'ordre 4 est de loin la plus utilisée. Elle a une forme assez symétrique [1,2] :

$$\begin{aligned}
 k_1 &= hf(t_i, y_i) \\
 k_2 &= hf\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right) \\
 k_3 &= hf\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right) \\
 k_4 &= hf(t_i + h, y_i + k_3) \\
 y_{i+1} &= y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)
 \end{aligned} \tag{A.04}$$

iii. L'itération se termine quand $(i+1 = N)$.

Remarques

- La technique Runge-Kutta à l'ordre 4 intervient dans la plupart des programmes ODE (Ordinary Differential Equations) comme ceux utilisés par Matlab et Octave.
- En pratique Runge-Kutta à l'ordre 4 donne presque les mêmes résultats que la technique de Taylor d'ordre 4 [3].
- La méthode Runge-Kutta à l'ordre 4 est très fréquemment utilisée car elle nous permet d'obtenir des résultats d'une grande précision. En fait plus l'ordre d'une méthode est élevé, plus elle devient plus précise.
- Pour améliorer l'efficacité du calcul, on utilise des méthodes à pas variable, c'est-à-dire des méthodes dans lesquelles le pas h varie à chaque itération [1].

Références bibliographiques

- [1] D. Ouidja, « Principe du Maximum et Méthode de Tir », *thèse de Magister en Mathématique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, chap.1, pp. 14* (2011).
- [2] W. Y. Yang, W. Cao, T-S. Chung, J. Morris, « Applied Numerical Methods Using Matlab », *John Wiley & Sons, Inc, chap.6, pp. 267* (2005).
- [3] B. Stout, « Méthodes Numériques de Résolution d'équations Différentielles », *Université de Provence, Institut Fresnel, Case 161 Faculté de St Jérôme Marseille, France, chap.3, pp. 18* (2007).