

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

جامعة فرحات عباس- سطيف

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée par

Lemnouer CHIBANE

En vue de l'obtention du titre de

DOCTORAT D'ETAT

En Génie des procédés

Option : Génie Chimique

THEME

**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.**

Soutenue le 17/05/2012 devant le Jury composé de:

L. Bencheikh	Prof.	U. F. A. Sétif	Président
B. Djellouli	Prof.	U. F. A. Sétif	Rapporteur
K. E. Bouhidel	Prof.	U. H. L. Batna	Examineur
A. H. Meniai	Prof.	U. M. Constantine	Examineur
M. Bouhelassa	Prof.	U. M. Constantine	Examineur
S. Nacef	Prof.	U. F. A. Sétif	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie des Procédés Chimique (LGPC) de l'Université Ferhat Abbas –Sétif.

Je tiens à remercier en premier lieu mon Directeur de thèse, le Professeur Brahim Djellouli (Directeur du LGPC) pour m'avoir dirigé pendant ces années malgré ses autres obligations qui se sont faites de plus en plus pesantes. Vos nombreux conseils avisés ont beaucoup contribué au bon achèvement de cette thèse. Merci pour votre convivialité même dans les moments difficiles.

Je salue particulièrement la souplesse de mon Directeur de thèse qui a su me laisser une large marge de liberté pour mener à bien ce travail de recherche. Je tiens aussi à le remercier pour avoir corrigé ce document d'une manière notoire.

Je souhaite remercier cordialement le Prof. Lahcen Bencheikh du laboratoire LGPC de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Mes vifs remerciements vont également aux examinateurs : le Prof. saci Nacef du laboratoire LGPC de l'Université de Sétif, le Prof. Kamel-eddine Bouhidel de l'université Hadj Lakhdar de Batna et les Prof. A. H. Meniai et M. Bouhelassa de l'université Mentouri de Constantine pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont manifesté.

Mes remerciements vont également à ma femme Dr. H. Ameer pour son soutien moral, son aide, son assistance et l'encouragement qu'elle m'a prodigué.

Je tiens à remercier également tous mes amis et collègues du laboratoire et du département. Je leur exprime ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de bien.

*A ma femme, humble hommage et sincère gratitude pour son sacrifice, son affection, son dévouement durant la réalisation de ce travail.
A mes adorables: Mounir, Aymen et Sarra.*

RESUME

Dans le présent travail, une analyse théorique des comportements de la réaction de vaporéformage et de l'oxydation partielle du méthane dans un réacteur membranaire à base de palladium a été réalisée. Afin de déterminer les conditions optimales menant à l'amélioration de la production d'hydrogène à partir de ces réactions, un modèle mathématique a été développé pour simuler les paramètres de fonctionnement. Les principaux résultats montrent que le modèle peut prédire les performances du réacteur membranaire. Dans le cas de vaporéformage du méthane, on a constaté que sous certaines conditions opératoires, une conversion presque complète du méthane pourrait être atteinte et une grande quantité d'hydrogène pourrait être récupérée. L'étude de l'oxydation partielle du méthane à l'état stationnaire montre qu'il est approprié de switcher entre les rapports oxygène/méthane et vapeur d'eau/méthane en vue d'obtenir une meilleure performance en termes d'hydrogène récupéré. L'étude de la réaction en fonctionnement périodique a été également réalisée. Les opérations périodiques sont censées être créées en forçant certains variables d'entrées cycliquement en utilisant des fonctions sinusoïdale et carrée. Il est intéressant de noter que pour intensifier le procédé, il est impératif d'opérer en régime de fonctionnement périodique. Les principaux résultats montrent qu'il existe une amplitude optimale des entrées manipulées conduisant à un maximum d'hydrogène récupéré. La comparaison entre les performances prévues par les voies sinusoïdale et carré montre que les meilleures performances ont été obtenues avec la voie carrée. Par ailleurs, la variation des rapports vapeur d'eau/ méthane et de gaz vecteur par l'intermédiaire d'une fonction carrée en phase tandis que le rapport oxygène/méthane est en déphasage par 180° avec une amplitude de 0,1 pourrait améliorer les performances, surtout en terme d'hydrogène pur récupéré.

Mots-clés: vaporéformage, oxydation partielle du méthane, réacteur membranaire, production d'hydrogène, modulation.

ABSTRACT

In the current study, a theoretical analysis of the behaviors of the reaction of methane steam reforming and partial oxidation of methane performed in a palladium membrane reactor was carried out. In order to determine the optimal conditions leading to the improvement of the hydrogen production from these reactions, a mathematical model was developed to simulate the operating parameters. The main results show that the model can predict the performance of the membrane reactor. In the case of the methane steam reforming, it was found that under certain operating conditions, a nearly complete conversion of methane could be achieved and a large quantity of hydrogen could be recovered. The study of the partial oxidation of methane under steady state conditions show that it is appropriate to switch between oxygen to methane and steam to methane ratios in order to obtain a better performance in term of hydrogen recovery. The study of the mean reaction under periodic operation was also investigated. The periodic operations are supposed to be created by forcing some inputs cyclically using sinusoidal and square functions. It was found that to achieve process intensification is to operate the process in a periodic way. The main results show that there is an optimum amplitude of manipulated inputs leads to a maximum of hydrogen recovery. It is noteworthy that the comparison between the predicted performance via the sinusoidal and the square ways show that the better average performance was obtained with the square way. Furthermore, the variation of the steam to methane and the sweeping gas ratios via a square way both in phase while the oxygen to methane ratio is 180° out of phase at an amplitude of 0.1 could boost the performance, especially in term of pure hydrogen recovery.

Key-words: steam reforming, partial oxidation of methane, membrane reactor, hydrogen production, modulation.

خلاصة

في هذا العمل ، تم إجراء تحليل نظري لتفاعل غاز الميثان مع بخار الماء و تفاعل الأكسدة الجزئية للميثان في مفاعل غشائي ذو نفاذة عالية للهيدروجين. 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 معينة، يمكننا التوصل إلى تحويل كامل تقريباً 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). كما تم دراسة هذا التفاعل في إطار عملية دورية وذلك من خلال استخدام مفهوم التغيير القسري المطبق على متغير أو أكثر. العمليات الدورية التي تم استخدامها تعتمد أساساً على الدالة الدورية الجيبية و المربعة. لقد وجد أنه من أجل تحقيق تكثيف العملية يجب تشغيل المفاعل بطريقة دورية. أهم النتائج تظهر أن هناك سعة مثلى للمتغيرات تؤدي إلى الحد الأقصى لاسترداد الهيدروجين. تجدر الإشارة إلى أن المقارنة بين أداء الطريقة الجيبية والطريقة المربعة تبين أنه للحصول على أفضل أداء متوسط يجب استعمال الطريقة المربعة. علاوة على ذلك ، تغيير نسبة بخار الماء/غاز الميثان ونسبة الغاز الدافع عبر الدالة المربعة في آن واحد، في حين تغيير نسبة الأوكسجين إلى غاز الميثان ب 180 درجة مع سعة تقدر ب 0.1 يمكن أن تعزز أداء المفاعل، وخاصة في كمية الهيدروجين النقي المتحصل عليه .

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

Notations et Abréviations

C_0	Solubilité ou concentration standard de l'hydrogène dissous dans le Pd, mole/m ³
D_0	Facteur pré-exponentiel, mol. m/s.m ² .pa ^{0.5}
$(D_i)_e$, D_e	Diffusivité effective d'un composé i , m ² /s
$(D_{ik})_e$, D_{ik}	Diffusivité effective de Knudsen d'un composé i , m ² /s
D_H	Coefficient de diffusion de Fick d'hydrogène dissous dans le Pd, m ² /s
D_i	Diffusivité d'un composé i , m ² /s
d_p	Diamètre de pore de la membrane, m
E_p , ΔE_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
n_{tube}	Nombre de tubes de la membrane de Pd
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
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
σ	Amplitude
τ	Tortuosité
ω	Fréquence, h ⁻¹
Ω	Section du réacteur, m ²
ζ	Position radiale adimensionnelle dans la particule solide

Acronymes

A/F	Air to Fuel ratio
AFH2	Association Française de l'Hydrogène
ATR	Autothermal Reforming
CMR	Catalytic Membrane Reactor

CVD	Chemical Vapour Deposition
DI-JI	Direct Injection -Jet Ignition
DRM	Dry Reforming of Methane
FMBR	Fluidized Membrane Bed Reactor
F-T	Fischer-Tropsch
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
H/C	Hydrogen to Carbon
HTS	High Temperature Shift
ICE	Internal Combustion Engine
ID	Internal Diameter, m
LTS	Low Temperature Shift
MSR	Methane Steam Reforming
O/C	Oxygen to methane ratio
PAC	Pile A Combustible
PBMR	Packed Bed Membrane Reactor
PEM	Polymer Electrolyte Membrane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PSA	Pressure Swing Adsorption
RWGS	Reverse Water-Gas-Shift
S/C	Steam to methane ratio
W/F	Water to Fuel ratio

Indices / Subscripts

0	Entrée du réacteur
<i>i</i>	Espèce réactionnelle <i>i</i>
<i>j</i>	Réaction <i>j</i>
<i>p</i>	Zone de perméation
<i>r</i>	Zone de réaction
<i>s</i>	Solide
<i>forced</i>	Conditions de forçage (forced)
<i>ss</i>	Etat stationnaire (Steady State)

Liste des Tableaux

Tableau 1	Consommation d'énergie dans le monde en % (2005)	2
Tableau I.1	Terminologie de diamètres de pore selon IUPAC	16
Tableau I.2	Valeurs de n et Q à différentes températures données pour quelques configurations de membranes	26
Tableau I.3	Exemples de configuration des membranes	27
Tableau I.4	Flux d'hydrogène pour les membranes inorganiques	28
Tableau I.5	Exemples d'application de réactions mises en réacteurs membranaires	30
Tableau II.1	Principales options technologiques pour les véhicules à hydrogène	57
Tableau III.1	Constantes thermodynamique et cinétique de la réaction	78
Tableau III.2	Conditions opératoires de simulation	83
Tableau III.3	Performance de la réaction avec les conditions : $S/C=3$, $T=580^{\circ}\text{C}$, $I=4$	89
Tableau IV.1	Paramètres cinétiques d'Arrhenius	111
Tableau IV.2	Valeurs des paramètres de Van't Hoff pour les constantes d'équilibre	111
Tableau IV.3	Paramètres de Van't Hoff pour les différentes espèces d'adsorption	112
Tableau IV.4	Dimensions du réacteur et conditions opératoires de simulation	115
Tableau IV.5	Caractéristiques des fonctions de modulation	118
Tableau IV.6	Performances du réacteur opérant dans les conditions de l'état stationnaire ($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_r=1.5\text{bar}$, $P_p=1\text{bar}$)	123
Tableau IV.7	Performances de la réaction pour la modulation des différentes entrées	135

Liste des Figures

Figure 1	Besoins d'énergie par région estimés de 1980-2030	2
Figure I.1	Concept simplifié de séparation par membrane	12
Figure I.2	Schéma d'un réacteur membranaire (cas d'une réaction de déshydrogénation)	12
Figure I.3	Schéma d'un réacteur membranaire à lit fixe	14
Figure I.4	Schéma d'un réacteur à membrane catalytique (Catalyseur imprégné sur la membrane poreuse)	14
Figure I.5	Schéma d'un réacteur à membrane catalytique (Catalyseur déposé sur la surface d'une membrane non poreuse "dense")	14
Figure I.6	Schéma illustrant le mécanisme de transport de l'hydrogène dans le Pd	23
Figure I.7	Diagramme schématique d'un réacteur membranaire	24
Figure II.1	Principe de vaporéformage du méthane	46
Figure II.2	Principe de vaporéformage de méthane dans un réacteur à membrane	47
Figure II.3	Différents types de carburants obtenus à partir de la biomasse	55
Figure II.4	Voies de production de l'hydrogène à partir de la biomasse	55
Figure II.5	Différentes sources et applications de l'hydrogène	58
Figure II.6	Schéma d'une PAC (ici PEMFC)	60
Figure III.1	Schéma de la réaction globale de vaporéformage du méthane	70
Figure III.2	Représentation schématique du réacteur membranaire	78
Figure III.3	Effet du rapport molaire S/C sur la quantité de l'hydrogène récupérée. Conditions opératoires : I=3, P=140kPa, Pp =101kPa	86
Figure III.4	Effet du rapport molaire S/C sur la conversion du méthane Conditions opératoires : I=3, P=140kPa, Pp=101kPa	87
Figure III.5	Effet du rapport molaire S/C sur H ₂ /CO Conditions opératoires : I=3, P=140kPa, Pp=101kPa	87

Figure III.6	Effet du gaz vecteur sur la conversion du méthane Conditions opératoires : S/C=3, P=140kPa, P _p =101kPa	89
Figure III.7	Effet du gaz vecteur sur la quantité d'hydrogène récupérée Conditions opératoires : S/C=3, P=140 kPa, P _p =101kPa	90
Figure III.8	Effet du gaz vecteur sur H ₂ /CO Conditions opératoires : S/C=3, P=140kPa, P _p =101kPa	90
Figure III.9	Effet de la température sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=140 kPa, P _p =101kPa	92
Figure III.10	Effet de la température sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=300 kPa, P _p =101kPa	92
Figure III.11	Effet de la température sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=400 kPa, P _p =101kPa	93
Figure III.12	Effet de la température sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=600 kPa, P _p =101kPa	93
Figure III.13	Evolution des facteurs d'efficacité le long du réacteur Conditions opératoires : T=500°C, I=3, S/C=3	95
Figure III.14	Profils de pression partielle des différents composés le long du réacteur. Conditions opératoires : T=500°C, I=3, S/C=3	95
Figure III.15	Effet de la pression sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=3, S/C=3, T=580°C, P _p =101kPa	97
Figure III.16	Effet de la pression sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=3, S/C=3, T=600°C, P _p =101kPa	97
Figure III.17	Effet de la pression sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=4, S/C=3, T=580°C, P _p =101kPa	98
Figure III.18	Effet de la pression sur les performances de la réaction Conditions opératoires : I=4, S/C=3, T=600°C, P _p =101kPa	98
Figure IV.1	Représentation schématique du réacteur membranaire	112
Figure IV.2	Représentation Schématique des fonctions de modulation (a) : fonction carrée, (b): fonction sinusoïdale	114
Figure IV.3	Effet des rapports O/C et S/C sur l'hydrogène récupéré et sur le rapport H ₂ /CO sous les conditions de l'état stationnaire (T=500°C, P _r =1.5 bar, P _p =1bar, I=3).	122

Figure IV.4	Effet de la modulation du rapport S/C sur les performances du réacteur. (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée	125
Figure IV.5	Effet de la modulation du rapport I sur les performances du réacteur. (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée	127
Figure IV.6	Effet de la modulation des rapports S/C, O/C et I sur les performances du réacteur (les trois rapports sont en phase) (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée	129
Figure IV.7	Effet de la modulation des rapports S/C, O/C et I sur les performances du réacteur (S/C et I en phase et O/C en déphasage) (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée	130
Figure IV.8	Effet de la modulation des rapports S/C, O/C sur les performances du réacteur (S/C en phase, O/C en déphasage et I=constante) (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée	132
Figure IV.9	Effet de la modulation des rapports S/C et I sur les performances du réacteur (S/C et I en phase, O/C =constante) (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée	134
Figure IV.10	Effet du temps de modulation via la fonction carrée à l'amplitude optimale $\sigma = 0.1$. Cas où S/C et I sont en phase et O/C est en déphasage. (a): conversion du méthane (X_{CH_4}), (b): hydrogène récupéré (Y_{H_2}), (c): état stationnaire	137

TABLE DES MATIERES

Remerciements	i
Résumé-Abstract-خلاصة	iii
Notations et abréviations	iv
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Tables des matières	xi
Introduction générale	1
Références bibliographiques	6

Chapitre 1

LES REACTEURS MEMBRANAIRES ET LEURS MEMBRANES ASSOCIEES

I. 1. Objectif du chapitre	10
I. 2. Introduction	10
I. 3. Concept de réacteur membranaire	12
I. 3. 1. Configurations selon la mise en contact de phases	13
I. 3. 2. Configurations selon le mode d'alimentation	15
I. 4. Matériaux membranaires permselectives à l'hydrogène	15
I. 4. 1. Membrane à base de matériaux non poreux (membrane dense)	17
I. 4. 2. Membrane à base de matériaux d'oxydes non poreux (membrane de silice)	18
I. 4. 3. Membrane à base de matériaux de céramique et de verre	19
I. 4. 4. Membrane à base de zéolithe	20
I. 5. Transport de matière dans les membranes	21
I. 5. 1. Mécanisme de transport dans les membranes de palladium et les membranes composites d'alliages de Pd	22
I. 5. 2. Perméation gazeuse à travers les membranes poreuses céramiques	28
I. 6. Réactions en réacteurs membranaires	30
I. 7. Conclusion	32
Références bibliographiques	33

Chapitre 2

SOURCES ET APPLICATIONS DE L'HYDROGENE

II. 1. Objectif du chapitre	43
II. 2. Introduction	43
II. 3. Technologies de production d'hydrogène	44
II. 3. 1. Les technologies thermochimiques	45
II. 3. 1. 1. Vaporéformage du méthane	45
II. 3. 1. 2. Oxydation partielle du méthane	47
II. 3. 1. 3. Reformage autotherme	48
II. 3. 1. 4. Reformage sec du méthane (Dry reforming)	49
II. 3. 1. 5. Vaporéformage des hydrocarbures oxygénés	50
II. 3. 1. 6. La gazéification du charbon	52
II. 3. 1. 7. Reformage de la biomasse	53
II.4. Stockage et distribution de l'hydrogène	56
II. 5. Les applications de l'hydrogène	57
II. 5. 1. Industrie Chimique	58
II. 5. 2. Raffinage de pétrole	58
II. 5. 3. Utilisations chimique et thermique spéciales	59
II. 6. Conclusion	61
Références Bibliographiques	62

Chapitre 3

ETUDE DU PROCEDE DE VAPOREFORMAGE DU METHANE

III. 1. Objectif du chapitre	69
III. 2. Introduction	69
III. 3. Brève revue de la littérature	72
III. 4. Modèle mathématique	75
III. 4. 1. Cinétique de la réaction	75
III. 4. 2. Description du réacteur membranaire	77
III. 4. 3. Transport de l'hydrogène à travers la membrane de palladium	79

III. 4. 4. Bilans massiques	80
III. 5. Résultats et discussion	83
III. 5. 1. Effet du rapport molaire vapeur d'eau/méthane (S/C)	84
III. 5. 2. Effet du gaz vecteur (sweeping gas)	88
III. 5. 3. Effet de la température	91
III. 5. 4. Effet de la pression	96
III. 6. Conclusion	99
Références bibliographiques	100

Chapitre 4

ETUDE DU PROCEDE DE L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE

IV. 1. Objectif du chapitre	105
IV. 2. Introduction	105
IV. 3. Modèle mathématique	107
IV. 3. 1. Schéma réactionnel et cinétique	107
IV. 3. 2. Description de la membrane et du réacteur	112
IV. 3. 3. Transport de l'hydrogène dans la membrane de Pd	115
IV. 3. 4. Bilans massiques	115
IV. 3. 5. Concept utilisé pour la modulation	117
IV. 4. Résultats de simulation et discussion	120
IV. 4. 1. procédure de solution	120
IV. 4. 2. Cas de l'état stationnaire	120
IV. 4. 3. Cas du fonctionnement en régime périodique	123
IV. 5. Conclusion	138
Références bibliographiques	139
<i>Conclusion générale</i>	144

INTRODUCTION GENERALE

INTROUCTION GENERALE

Sources d'énergie actuelle et leurs impacts sur l'environnement

L'énergie est d'une importance cruciale dans notre vie quotidienne. Elle joue un rôle très important au développement socio-économique. Il existe différentes façons dont l'abondance de l'énergie autour de nous peut être stocké, transformé et amplifié pour notre usage. La demande énergétique mondiale est en croissance dramatique [1] (Figure 1), alors que les ressources sont très limitées. Les sources d'énergie peuvent être classées en: énergies dites "fossiles" non renouvelables, dont on trouve le pétrole, le charbon et le gaz naturel, énergies renouvelables et énergies nucléaires.

Le pétrole est la principale source d'énergie consommée par la population mondiale, le charbon, le gaz naturel, le nucléaire et les énergies renouvelables (Tableau 1) constituent les autres alternatives. En fait, plus de 80% de l'énergie utilisée proviennent de trois des combustibles fossiles: le pétrole, le charbon et le gaz naturel [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].

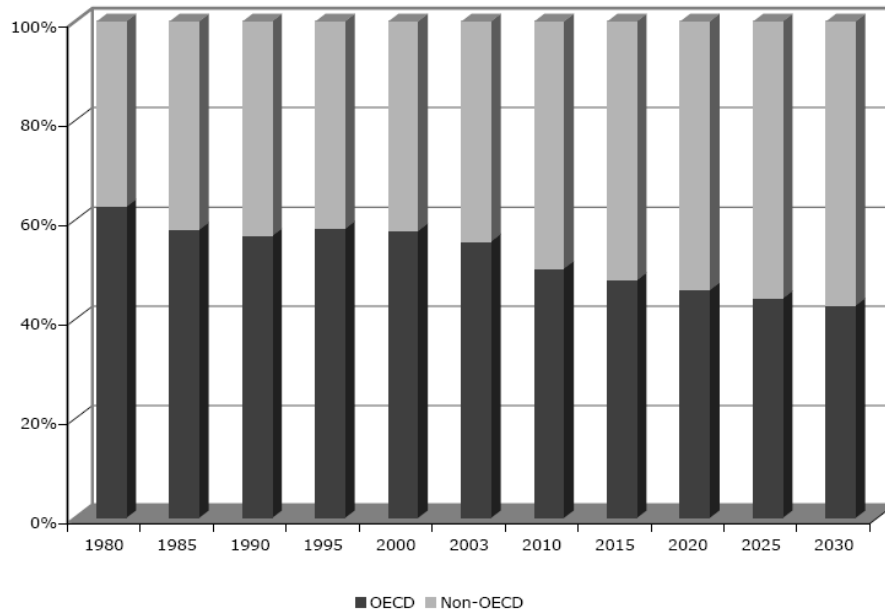


Figure 1. Besoins d'énergie par région estimés de 1980-2030 [1]
(OECD: Pays appartenant à l'Organisation de Coopération et Développement Economique.)

Tableau 1. Consommation d'énergie dans le monde en % (2005) [2]

Source d'énergie	% de consommation
Pétrole	40
Gaz naturel	23
Charbon	23
Nucléaire	8
Energie renouvelable	6

Le monde est actuellement confronté à la double crise de l'épuisement des combustibles fossiles et la dégradation de l'environnement. L'après pétrole est généralement présenté comme une période critique selon le «peak-oil» [5]. Face à ces problèmes, les énergies renouvelables ont reçu une attention notable en raison de leurs avantages environnementaux, de plus qu'elles sont dérivées de sources renouvelables, notamment la biomasse, l'hydraulique, l'éolienne, le solaire (thermique et photovoltaïque), la géothermie et l'énergie marine.

Toutes les ressources d'énergies renouvelables et non-renouvelables sont envisagées pour permettre la production de l'hydrogène afin de satisfaire la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète. Le choix des méthodes de production est fonction de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène.

L'hydrogène vecteur énergétique de futur

L'électricité et le gaz naturel ont occupé une place de choix en vue de leurs utilisations comme vecteurs énergétiques. Le gaz naturel fut ensuite remplacé progressivement par un autre ayant, au moins les mêmes qualités ; c'est l'hydrogène. L'hydrogène est actuellement l'une des matières de base des industries chimiques et pétrochimiques; ce gaz de synthèse est utilisé dans nombreuses applications, telles que la production de certains produits chimiques essentiellement le méthanol, la synthèse oxo, la synthèse d'ammoniac ainsi que dans le procédé Fischer-Tropsch [6-7]. Il est à noter que dans un avenir proche, l'utilisation du gaz naturel, contrairement au pétrole brut, deviendra de plus en plus importante dans le secteur énergétique et par voie de conséquence la synthèse de Fischer-Tropsch deviendrait l'un des processus principaux pour satisfaire la future demande en termes d'énergie [6]. A l'heure actuelle, les recherches sont orientées vers l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie pour des prototypes de véhicules à hydrogène et des générateurs d'électricité stationnaires [8]. L'hydrogène et son corollaire la pile à combustible ont été promus depuis quelques années au rang d'alternative énergétique, cette dernière constitue un axe de recherche extrêmement important [9]. En fait, l'énergie d'hydrogène pourrait trouver des applications significatives dans le secteur de transport et de production d'électricité [10]. En raison de son rendement élevé, la pile à combustible est souvent considérée comme l'un des principaux gestionnaires de l'hydrogène [11-12]. La grande majorité des applications de pile à combustible aux véhicules compte sur les piles à combustible PEM qui se sont avérées très efficaces pour la conversion de l'hydrogène en puissance.

Ce vecteur énergétique est actuellement produit soit par électrolyse de l'eau [4, 13], soit par des méthodes thermochimiques telles que, le reformage du gaz naturel [14-17] ou d'hydrocarbures liquides [18-21]. D'autre part, l'hydrogène peut être produit à partir de biomasse [12, 22] valorisée en hydrogène (bio-hydrogène) ou à partir de la dissociation thermique de l'eau à haute température d'origine solaire par exemple [23-24]. Le coût

élevé de l'hydrogène issu de l'électrolyse de l'eau est lié au prix de l'énergie électrique consommé [4].

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau apparaît comme une alternative, du fait du faible coût de la matière clé et du bilan énergétique très favorable de la réaction considérée et surtout dans les réacteurs à membrane. Cette réaction fait l'objet de plusieurs études soit dans les réacteurs conventionnels [25] ou dans la nouvelle génération des réacteurs membranaires [14, 26-31], ainsi en réacteurs membranaires à lit fluidisé [16, 32-34]. De même, la réaction de l'oxydation partielle du méthane avec l'oxygène [7, 35-37] présente des avantages certains pour la production des gaz de synthèse. Cette réaction est caractérisée par une faible exothermicité, et présente un rapport molaire $H_2/CO = 2$, ce rapport présente une stœchiométrie parfaite pour le procédé Fischer-Tropsch [6-7].

Ce vecteur d'énergie est susceptible d'être utilisé avec des dommages négligeables pour l'environnement. Donc, les techniques de production d'hydrogène auront des répercussions très positives sur le plan environnemental en minimisant les émissions de gaz à effets de serre. De plus, l'hydrogène montre une propriété exceptionnelle de pouvoir stocker à très grande échelle de l'énergie de très bonne qualité [6]. Donc, l'hydrogène est un vecteur énergétique stockable qui ne génère ni polluants ni émissions de gaz à effet de serre. Pour toutes ces raisons, d'énormes espoirs sont placés sur ce vecteur.

La production de ce vecteur énergétique dans les réacteurs conventionnels n'est pas rentable devant l'apparition d'une nouvelle gamme de réacteurs appelés: réacteurs membranaires. La mise en œuvre du concept de réacteur à membrane est devenue envisageable grâce au développement des membranes inorganiques permettant de séparer l'hydrogène. Dans ces réacteurs membranaires, la production d'hydrogène peut être améliorée, en employant des membranes à base de palladium dans la réaction de reformage du méthane [38], et pour l'obtention de l'hydrogène pur [39]. D'une manière générale, le réacteur doit combiner en une seule unité la réaction chimique et les phénomènes de transport à travers la membrane.

C'est dans ce contexte, que l'objectif de notre travail est orienté. A notre échelle, l'Algérie dispose d'un grand réservoir de gaz naturel constitué d'un composé majoritaire qui est le méthane. Généralement les procédés de conversions conventionnels exigent l'emploi de températures très élevées. En effet l'emploi des réacteurs membranaires dans

les mêmes conditions de température et de pression présentent des risques sérieux pour la membrane utilisée pour la séparation par exemple. Notre contribution à ce domaine de recherche portera principalement 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 partie bibliographique comporte deux chapitres importants, le premier rapporte et analyse les informations disponibles concernant les réacteurs membranaires. Ces derniers présentent certaines performances économiques et chimiques par rapport aux réacteurs classiques. Ces performances sont les résultats d'une combinaison entre le procédé de l'activation et celui de la séparation. Les différents types de réacteurs membranaires sont exposés selon la technique de mise en contact entre phases, et selon le matériau membranaire utilisé. Les mécanismes de séparation relative à chaque membrane ainsi que certains exemples de réactions chimiques étudiées dans cette gamme de réacteurs sont présentés. Le second chapitre présente les différents procédés de production de l'hydrogène en montrant l'importance industrielle de ce vecteur énergétique.

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 et dans le régime forcé (fonctionnement périodique). Enfin, une conclusion générale rapporte les principaux résultats obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Klapp, J. L. Cervantes-Cota, L. C. Longoria-Gandara, R. Gabbasov, “Energy for the present and future: A world energy overview”, Published in *towards a cleaner planet. Energy for the future*, Springer-Verlag. (2007).
- [2] A. Demirbas, “Introduction to energy sources” in “Biofuels-securing the planet’s future energy needs”, Edited by A. Demirbas, Springer (2009).
- [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] <http://www.peakoil.com>
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] R. Hammerschlag, P. Mazza, “Questioning hydrogen”, *Energy Policy*, **33** 2039-2043 (2005).
- [9] K. Z. Yao, K. Karan, K. B. McAuley, P. Oosthuizen, B. Peppley, T. Xie, “A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Fuel Cells - From Fundamentals to Systems*, **4** 3-29 (2004).
- [10] G. V. Nirmal, B. V. Reddy, M. A. Rosen, “Feasibility of an energy conversion system in Canada involving large-scale integrated hydrogen production using solid fuels”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** 4788-4807 (2010).
- [11] M. N. Eisler, "Getting power to the people: Technological dramaturgy and the quest for the electrochemical engine", *History and Technology*, **25** 49-68 (2009).

- [12] B. La Licata, F. Sagnelli, A. Boulanger, A. Lanzini, P. Leone, P. Zitella, M. Santarelli, "Bio-hydrogen production from organic wastes in a pilot plant reactor and its use in a SOFC", *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 7861-7865 (2011).
- [13] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: State of the art and technological perspectives", *J. Power Sources*, **100** 171-187 (2001).
- [14] J. Shu, A. Grandjean, S. Kaliaguine, "Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors", *Appl. Catal., A Gen.*, **119** 305-325 (1994).
- [15] G. F. Froment, "Production of synthesis gas by steam reforming of natural gas", *J. Molec. Catal. A Chem.*, **163** 147-156 (2000).
- [16] Z. Chen, P. Prasad, Y. Yan, S. S. E. H. Elnashaie, "Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer", *Fuel Processing Technol.*, **83** 235-252 (2003).
- [17] 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).
- [18] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, X. Jin, G. Xiong, "Hydrogen production from liquid hydrocarbon fuels for PEMFC applications", *Fuel Processing Technol.*, **87** 971-978 (2006).
- [19] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, G. Xiong, "Hydrogen production from the steam reforming of liquid hydrocarbons in membrane reactor", *Catal. Today*, **118** 136-143 (2006).
- [20] A. Houteit, H. Mahzoul, P. Ehrburger, P. Bernhardt, P. Légaré, F. Garain, "Production of hydrogen by steam reforming of methanol over copper-based catalysts: The effect of Cesium doping", *Appl. Catal. Gen. A*, **306** 22-28 (2006).
- [21] S. H. Israni, M. P. Harold, "Methanol steam reforming in single-fiber packed bed Pd–Ag membrane reactor: Experiments and modelling", *J. Membr. Sci.* **369** 375-387 (2011).

- [22] I. Karapinar Kapdan, F. Kargi, “Bio-hydrogen production from waste materials”, *Enzyme and Microbial Technol.*, **38** 569-582 (2006).
- [23] A. Steinfeld, “Solar thermochemical production of hydrogen: a review”, *Solar Energy*, **78** 603-615 (2005).
- [24] A. S. Joshi, I. Dincer, B. V. Reddy, “Exergetic assessment of solar hydrogen production methods”, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 4901-4908 (2010).
- [25] G. F. Froment, Keneth. B. Bishoff, “Chemical reactors analysis and design”, 2nd edition, John Wiley and Sons (1990).
- [26] K. Aasberg-Petersen, C. S. Nielson, S. L. Jorgensen, “Membrane reforming for hydrogen”, *Catal. Today*, **46** 193-201(1998).
- [27] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, “A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane”, *Appl. Catalysis A: Gen.* **170** 13-22 (1998).
- [28] J. Galuszka, R. N. Pandey, S. Ahmed, “Methane conversion to syngas in Palladium membrane reactor”, *Catal. Today*, **46** 83-98 (1998).
- [29] H. J. M. Bouwmeester, “Dense ceramic membranes for methane conversion”, *Catal. Today*, **82** 141-150 (2003).
- [30] G. Mariigliano, G. Barbieri, E. Drioli, “Effect of energy transport on a Palladium-based membrane reactor for methane steam reforming process”, *Catal. Today*, **67** 85-99 (2001).
- [31] S. W. Nam, S. P. Yoon, H. Y. Ha, S-Ahn Hong, A. P. Maganuk, “Methane steam reforming in Pd-Ru membrane reactor”. *Korean J. Chem. Eng.*, **17** 288-291 (2000).
- [32] Z. Chen, Y. Yan, S. S. E. H. Elnashaie, “Novel circulating fast fluidized-bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane”, *Chem. Eng. Sci.*, **58** 4335-4349 (2003).
- [33] M. A. Rakib, J. R. Grace, C. J. Lim, S. S. E. H. Elnashaie, B. Ghiasi, “Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production”, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 6276-6290 (2010).
- [34] F. Gallucci, M. Van Sintannaland, J. A. M. Kuipers, “Theoretical comparison of packed bed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming”, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 7142-7150 (2010).

- [35] A. Basile, L. Paturzo, “An experimental study of multilayered composite palladium membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas”, *Catal. Today*, **67** 55-64 (2001).
- [36] A. Basile, L. Paturzo, F. Laganà, “The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor, simulation and experimental studies”, *Catal. Today*, **67** 65-75 (2001).
- [37] C. R. B. Silva, L. da Conceição, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, “Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts”, *Catal. Commun.* **12** 665-668 (2011).
- [38] J. N. Armor, “Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery product”, *J. Memb. Sci.*, **147** 217-233 (1998).
- [39] M. D. Dolan, N. C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L. D. Morpeth, K. G. Mac Lennan, “Review: Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes”, *J. Memb. Sci.*, **285** 30-55 (2006).

CHAPITRE I :

REACTEURS MEMBRANAIRES

ET LEURS MEMBRANES

ASSOCIEES

Chapitre

1

LES REACTEURS MEMBRANAIRES ET LEURS MEMBRANES ASSOCIEES

I. 1. OBJECTIF

Ce chapitre a pour objectif de présenter le concept du réacteur membranaire et le rôle de la membrane dans ce type de réacteur. Les différents types des membranes permselectives à l'hydrogène ont été aussi présentés, en montrant leurs caractéristiques et leurs performances pour certaines applications de production d'hydrogène. Les phénomènes de transport d'hydrogène à travers ces membranes ainsi que quelques exemples de réactions chimiques étudiées en réacteurs membranaires ont été également présentés.

I. 2. INTRODUCTION

Les réacteurs membranaires devraient permettre simultanément l'activation des réactifs et la séparation des produits. Donc un réacteur à membrane est un dispositif qui combine entre un procédé de séparation par membrane ou d'un procédé de distribution avec un réacteur chimique en une seule unité [1, 2]. Grâce à l'intégration de la réaction et la séparation/distribution, les procédés chimiques deviennent plus simples en conduisant à un coût plus faible [1]. En outre, les réacteurs membranaires sont capables de promouvoir un processus de réaction par : l'enlèvement sélectif au moins de l'un des produits de la zone réactionnelle à travers la membrane, ce qui déplace l'équilibre vers le sens de production désiré, de fournir uniquement un réactif particulier à la zone réactionnelle à

travers la membrane [3]. 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 [1], [3-5].

Les techniques de séparation par membrane constituent des opérations unitaires de séparation dont le développement est relativement récent, et qui sont susceptibles de compléter ou de remplacer dans certains cas les autres techniques de séparation. Par conséquent, la distillation [6], l'extraction liquide-liquide [7, 8], la cristallisation [9, 10] et le transfert de phase catalytique [11] peuvent être réalisés dans des contacteurs à membrane. Les performances des contacteurs à membrane dépendent fortement des propriétés des membranes utilisées, des propriétés physico-chimiques des fluides et des pressions opératoires. Dans le domaine de pétrochimie et de raffinage où la plupart des réactions sont effectuées à haute température, la mise en œuvre du concept de réacteur à membrane est devenue envisageable grâce au développement des membranes inorganiques permettant de séparer l'hydrogène. Ce concept fait donc actuellement l'objet de divers travaux pour les réactions mettant en jeu l'hydrogène comme produit (production de l'hydrogène par vaporeformage du méthane, les réactions de déshydrogénation, ou comme réactif (hydrogénation sélective) [12-30]. L'utilisation des réacteurs membranaires ayant pour but de déplacer l'équilibre d'une réaction réversible a été principalement étudiée pour les réactions de déshydrogénation. Par exemple, l'enlèvement permanent de l'hydrogène produit dans une réaction de déshydrogénation à travers une membrane permselective ; par conséquent, l'équilibre de la réaction se déplace au sens des produits. Un rendement élevé est obtenu même à des températures plus basses, dans ce cas la désactivation du catalyseur et les réactions indésirables peuvent être évitées [4], [31, 32].

La membrane permet la séparation des produits formés dans les grains d'un réacteur membranaire à lit fixe (PBMR), ou dans la membrane catalytique d'un réacteur à membrane catalytique (CMR). Donc, les performances des réacteurs membranaires s'expliquent par leur aptitude de séparation préférentielle des produits de la réaction, qui dépendent fortement de la morphologie de la membrane (taille des pores, porosité et épaisseur de la membrane) [33]. Le terme membrane évoque généralement une fine pellicule qui par sa perméabilité sélective est capable de contrôler et d'orienter les échanges de matières entre deux milieux qu'elle sépare (Figure I. 1) [33, 34]. Selon la nature de la membrane, on distingue les réacteurs à membrane minérale des réacteurs à membranes micro poreuses organiques par le fait que la membrane minérale ne se gonfle

pas lors du contact du mélange (liquide ou gaz), donc elle est douée d'une stabilité dimensionnelle. On peut donc considérer que la microstructure d'une barrière minérale n'est pas modifiée quand le réacteur est utilisé pour une telle application ; ce qui incite à en préciser la morphologie de la membrane puisque celle-ci détermine les performances du procédé [35].

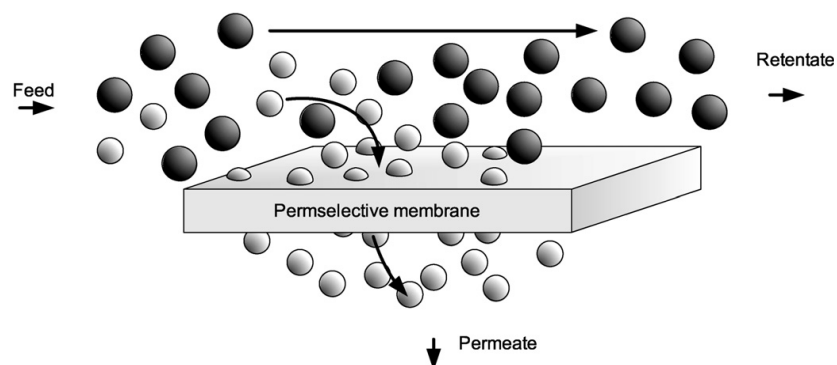


Figure I. 1. Concept simplifié de séparation par membrane

I. 3. CONCEPT DE REACTEUR MEMBRANAIRE

Un réacteur membranaire est la combinaison en une seule unité du réacteur chimique et une membrane perméable (Figure I. 2). La membrane est une barrière permettant le passage seulement de certains composés. La sélectivité de la membrane est contrôlée par le diamètre des pores, qui est de l'ordre de l'Angströmm pour les couches micro poreuses et de l'ordre des microns pour les couches macro poreuses.

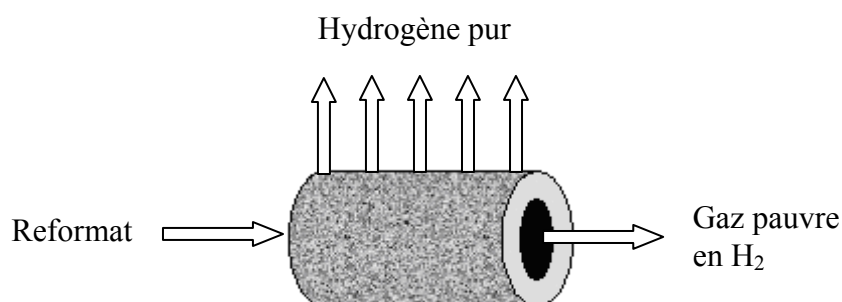


Figure I. 2. Schéma d'un réacteur membranaire (cas d'une réaction de déshydrogénation)

Les réacteurs membranaires améliorent la conversion de telles réactions et seront donc en mesure de concurrencer efficacement les réacteurs conventionnels. Les réacteurs

membranaires sont généralement utilisés pour les réactions de déshydrogénation (déshydrogénation de l'éthane par exemple), où seulement l'un des produits de la réaction (hydrogène) est capable de passer à travers la membrane, ceci augmente la conversion de la réaction, et rends le procédé plus économique [26, 35].

Les réacteurs membranaires sont utilisés lorsque la réaction introduite nécessite l'utilisation des catalyseurs solides, dans ce cas, on peut distinguer deux types de ces réacteurs [1], [34, 35] :

- Réacteurs à membranes inertes.
- Réacteurs à membranes catalytiques.

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, 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.

1. 3. 1. Configurations selon la mise en contact de phases

Généralement, on distingue trois configurations principales des réacteurs membranaires selon la technique de mise en contact de phases [1], [5], [36] :

- Réacteur membranaire à lit fixe (PBMR): le catalyseur granulé est arrangé à l'intérieur d'un tube à paroi membranaire poreuse (Figure I. 3).
- Réacteur à membrane catalytique (CMR) : le catalyseur est imprégné dans la membrane poreuse, dans cette configuration, il est possible d'utiliser une membrane dense (non poreuse) où sa surface est un catalyseur (Figure I. 4 et I. 5).
- Réacteur membranaire à lit fluidisé (FBMR) [37] : le catalyseur granulé est mise en suspension à l'intérieur d'un tube à paroi membranaire poreuse (inerte).

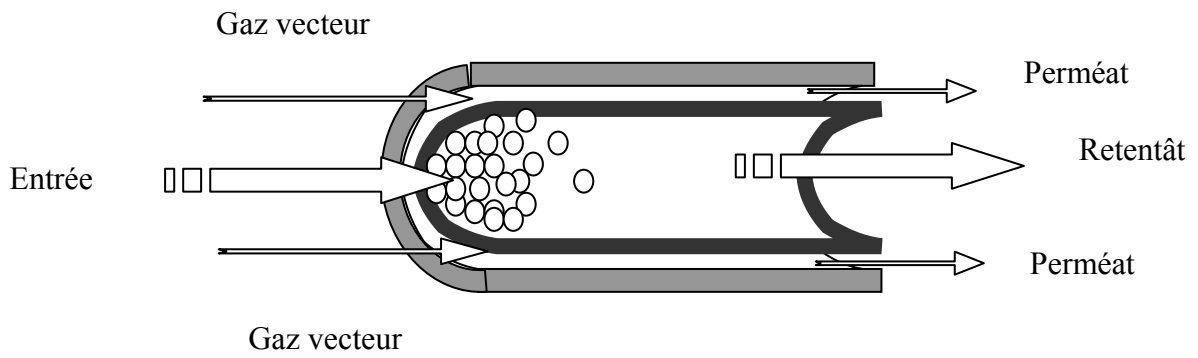


Figure I. 3. Schéma d'un réacteur membranaire à lit fixe [1]

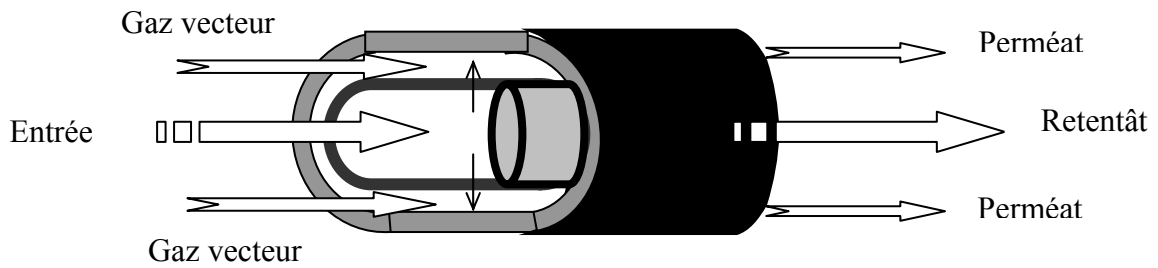


Figure I. 4. Schéma d'un réacteur à membrane catalytique
(Catalyseur imprégné sur la membrane poreuse) [1]

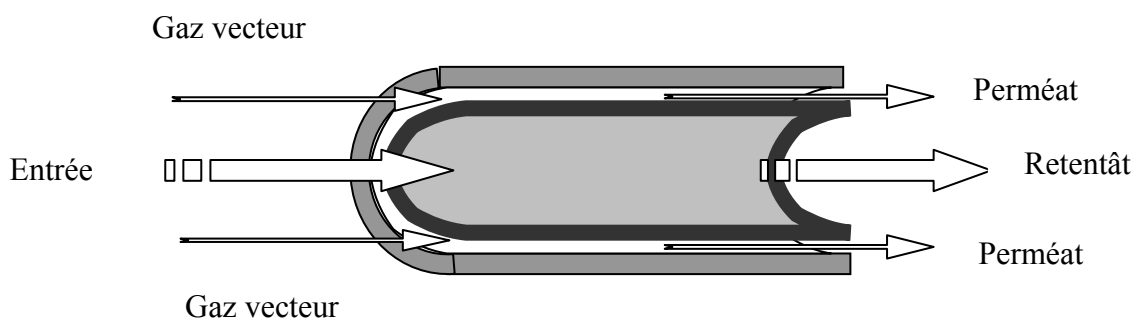


Figure I. 5. Schéma d'un réacteur à membrane catalytique
(Catalyseur déposé sur la surface d'une membrane non poreuse "dense") [1]

Les réacteurs à membrane peuvent être utilisés pour déplacer l'équilibre des réactions thermodynamiquement limitées. Plusieurs types de réactions ont été étudiés dans les réacteurs membranaires, en particulier les réactions de déshydrogénation comme la déshydrogénation du propane en propène [20] ou de l'éthylbenzène en styrène [38] ainsi que la déshydrogénation du H₂S [39,40]. Les réactions de reformage ont été aussi étudiées dans des réacteurs à membrane. Le procédé le plus connu est le vaporéformage de certains hydrocarbures [41-44], en particulier le méthane qui est la principale source d'hydrogène dans le monde [45]. Des études ont été aussi effectuées sur la réaction de reformage du méthane par le CO₂ (reformage sec) [46]. D'autres études assez considérables ont concerné la réaction de conversion de water-gas-shift dans les réacteurs à membrane [47,48]. Dans toutes les réactions citées ci-dessus, l'élimination sélective de l'hydrogène de la zone réactionnelle constitue le rôle principal de la membrane ; par conséquent, de telles membranes devraient être sélectives à l'hydrogène. En général, les problèmes rencontrés avec l'emploi des membranes existantes sont soit dus à des sélectivités ou de perméations insuffisantes. De plus, la stabilité thermochimique des membranes est souvent insuffisante dans les conditions du procédé utilisé [49].

I. 3. 2. Configuration selon le mode d'alimentation

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. 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 [50-52] et l'hydrogénation d'éthylène [53]. Dans le cas des membranes denses de type pérovskite, de sérieux problèmes concernant la stabilité des matériaux sont à prévoir dans les milieux réactionnels.

I. 4. MATERIAUX MEMBRANAIRES PERMSELECTIVE A L'HYDROGENE

L'utilisation des matériaux membranaires s'élargit de plus en plus vers une récente application technologique combinant la réaction chimique et le procédé de séparation. Les principales applications concernent les réactions de déshydrogénations, d'oxydation

ménagée et de conversions chimiques. Pour ces dernières transformations, l'hydrogène serait évacué à travers le matériau membranaire. Ces membranes sont généralement élaborées, soit à partir d'alliage de Pd, d'Ag, de Ru, de Rh, soit à partir de membranes céramiques imprégnées de catalyseur. Ces membranes doivent présenter une micro porosité adaptée à la cinétique de la réaction directement liée aux temps de passage des réactifs sur le catalyseur. Elles jouent également le rôle de distributeurs de flux vis-à-vis des réactants [35]. Les zéolithes sont aussi utilisées pour l'élaboration des membranes.

Les membranes des réacteurs catalytiques sont généralement douées d'une perméabilité élevée, d'une bonne sélectivité de séparation et souhaitable d'être stable à la température de la réaction, surtout en présence des réactifs gazeux. Les membranes à base de matériau non poreux (dense) et poreux sont utilisées pour les réacteurs membranaires. Concernant les membranes non poreuses, nous précisons à titre d'exemple le Palladium qui adsorbe l'hydrogène atomique et le fait transporter par diffusion [54]. Une conversion élevée est probable avec ces membranes, car il y a un seul composé qui se diffuse à travers la membrane. Les membranes d'oxyde non poreux sont également utilisées. Pour les membranes poreuses, on peut citer les verres de petits pores, les membranes à base des matériaux céramique-composite et les membranes de zéolithe [55].

Le développement récent dans le domaine de séparation montre que les membranes céramiques peuvent être utilisées à des températures élevées [2], [33]. 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 I. 1) [1], [56].

Tableau I. 1. Terminologie des diamètres de pores selon IUPAC

Type	Taille des pores	Mécanisme	Application
Macroporeuse	$d_p > 50\text{nm}$	Tamis moléculaire	Ultrafiltration, Microfiltration
Mésoporeuse	$2 < d_p < 50\text{nm}$	Diffusion de Knudsen	Ultrafiltration, Nanofiltration
Microporeuse	$d_p < 2$	Diffusion micropore	Séparation des gaz
Dense	$d_p = 0$	Diffusion	Séparation de gaz, Réaction

I. 4. 1. Membrane à base de matériaux non poreux (membrane dense)

La plupart des réacteurs à membranes catalytiques utilisés jusqu'aujourd'hui, faisant appelle à des membranes à base de Pd, car 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 [57]. 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 [1].

Une analyse descriptive ainsi qu'une formulation mathématique du flux de perméation d'hydrogène à travers les membranes de Pd et son alliage et le flux de perméation de gaz à travers les membranes poreuses céramiques pour les réactions de déshydrogénations dans les réacteurs membranaires sont présentés ultérieurement.

Les membranes de palladium denses sont les membranes les plus utilisées pour la séparation d'hydrogène. Elles sont étudiées par plusieurs groupes de recherche tels que le groupe de Gryaznov [58, 59] et le groupe de Kikuchi [60]. Toutefois, un problème important lors de l'utilisation des membranes de palladium pur est la phase de transition entre la forme α et la forme β . Cette transition de phase peut être supprimée par le dopage du palladium avec d'autres métaux. L'argent est utilisé largement pour remplir cette fonction et les membranes de Pd-alliage à 23-25% d'argent ont été aussi utilisées. Actuellement, les membranes de palladium et de palladium composites sont utilisées seulement quand l'hydrogène ultra pur est nécessaire et uniquement dans l'étape de séparation. Tout d'abord, l'hydrogène est produit par exemple, par le vaporéformage du méthanol [61] ensuite, le mélange H_2/CO_2 produit est orienté vers une membrane de palladium. Cependant la stabilité chimique des membranes de palladium reste un problème majeur. Ces membranes sont fortement sensibles au soufre et au chlore ainsi que la stabilité vis-à-vis le CO pourrait être une problématique. Il a été montré qu'une concentration de CO de 0,2%vol provoque une réduction significative des flux d'hydrogène [62, 63]. Cependant, l'effet d'empoisonnement de ces gaz dépend largement du type d'alliage [64] et peut donc être limité en choisissant le bon type d'alliage pour un mélange de gaz spécifique.

I. 4. 2. Membrane à base de matériaux d'oxydes non poreux (membrane de silice)

L'emploi des membranes d'oxyde non poreux montre une utilisation limitée pour les réacteurs à membranes catalytiques, néanmoins quelques oxydes ayant une séparation sélective très élevée pour l'hydrogène et l'oxygène pourraient être utilisés, par exemple la "silice" est perméable à l'hydrogène. Les membranes de silice microporeux (SiO_2) appartenant à la famille des membranes amorphes constituent le meilleur choix. Le succès des membranes de silice utilisé dans le domaine de perméation/séparation date du 1989 en utilisant la méthode sol-gel [65]. Les paramètres du processus des techniques sol-gel utilisées pour la préparation des membranes de silice affectent fortement les flux et les sélectivités de ces membranes, ce qui exige d'être contrôlée avec précision [66-68]. Ces membranes peuvent donner un système de pores étroit pour la séparation de gaz [69]. Les membranes de SiO_2 ayant une perméabilité à l'hydrogène (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) et une permselectivité de l'hydrogène supérieur à 1000 peuvent être obtenues grâce à un bon contrôle des étapes du processus de fabrication à une température de 200°C [70]. Un problème majeur pour les membranes de silice microporeuse c'est qu'elles ne sont pas stables à haute température, et en particulier dans les atmosphères humides ce qui entraîne une diminution de perméabilité [71].

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour améliorer la stabilité de membranes de silice fabriquées par la méthode sol-gel. Une approche consiste au dopage de ces membranes par une petite quantité d'oxydes inorganiques tels que TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , NiO [72, 73]. Parmi ces membranes dopées, les membranes de silice dopées par le Ni montrent une perméabilité en hydrogène relativement élevée et une grande stabilité vis-à-vis la vapeur d'eau dans un intervalle de température de 35 à 300°C . Cependant, les membranes de silice dopée par le Zr présente des tailles de pores plus grandes que les membranes de silice pure [74]. Le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapour deposition (CVD)) est une autre méthode utilisée dans la préparation de silice microporeux [75]. Les membranes de silice préparées par la méthode CVD présentent l'avantage d'avoir des pores de diamètre inférieur à 1 nm et montrent aussi la propriété « tamis moléculaire » comme caractéristique. Par conséquent, la sélectivité est améliorée en utilisant ces membranes, cependant, la perméabilité est faible. En revanche, les membranes sol-gel possèdent généralement une faible sélectivité, mais une grande perméabilité. En outre, l'inconvénient de la méthode sol-gel est l'absence de reproductibilité bien qu'elle est facile

à réaliser. La méthode CVD est coûteuse et nécessite généralement des conditions sévères pour le contrôle de dépôt.

1. 4. 3. Membrane à base de matériaux de céramiques et des verres

L'emploi des membranes céramiques et de verre poreux a renforcé les applications des membranes inorganiques soit comme séparateurs ou comme réacteurs-séparateurs [5], [31]. Les membranes de verre poreux (microporous vycor glass) peuvent être préparées avec des pores inférieurs à 4nm. L'application des membranes de verre est très limitée car elles sont fragiles et cassantes. De plus, quand les membranes en verre microporeux sont chauffées aux environs de 800 °C pendant une longue durée ou à des températures élevées pour des courtes durées, elles perdent leurs microstructures [5]. Les membranes céramiques faisant partie d'une classe spéciale des membranes microporeuses, elles sont utilisées dans les applications de l'ultrafiltration et de microfiltration pour lequel la résistance aux solvants et la stabilité thermique sont nécessaires [2]. D'autres applications principales des membranes céramiques et du verre poreux, sont similaire à celle des membranes à base de palladium, telles que les réactions d'hydrogénations et de déshydrogénations [1, 2]. Contrairement aux membranes de verre, la céramique est stable à des températures élevées. La membrane de Al_2O_3 peut être utilisée jusqu'à une température de 1075K sans risque de dégradation de la structure des pores, la céramique est aussi mécaniquement stable (vis-à-vis de la pression).

Le développement des membranes céramiques composites ayant des pores de diamètre inférieur à 2,5nm limite l'utilisation des membranes de verres micro poreux car des flux importants sont possibles à travers la membrane céramique microporeuse. Les membranes céramiques sont caractérisées par des flux de perméation élevés mais aussi par une faible sélectivité, la séparation est essentiellement effectuée par la diffusion de Knudsen [33]. Afin d'assurer la stabilité mécanique, la membrane de séparation est généralement supportée sur un support membranaire. Récemment, les membranes composites de multicouches d'alumine sont largement utilisées dans certaines applications de réacteurs chimiques et de procédés de séparation [5]. La plupart des membranes céramiques consiste en une structure de quelques couches permselectives (quelques μm) déposées sur une couche macro poreuse (quelques millimètres). Par exemple, une couche mince de γ -alumine déposée sur une couche de α -alumine de 120nm de diamètre de pores. La couche de γ -alumine ayant une surface spécifique (BET) égale à $240m^2/g$ joue le rôle de la membrane et la couche de α -alumine est considérée comme un support. Bien que

l'élaboration des membranes céramiques composites nécessite des techniques précieuses telles que «slip-casting» [36], la plupart de ces dernières peuvent être utilisées pour les réacteurs à membranes catalytiques (CMR). Les avantages de ces membranes sont : la stabilité à des températures élevées [2], la résistance aux solvants organique et à la vapeur d'eau, et la stabilité vis-à-vis de la pression (supérieur à 30 bars) [76]. Néanmoins les membranes céramiques poreuses utilisées pour le déplacement de l'équilibre de certaines réactions nécessitent des perméabilités plus élevées pour être plus pratique. Les pores doivent être plus étroits que 10 Å afin de permettre des mécanismes très sélectifs tels que le tamis moléculaire [31].

I. 4. 4. Membrane à base de zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux aluminosilicates microporeux et cristallins caractérisées par une régularité des dimensions et une stabilité structurelle des pores [36], [77], ainsi qu'elles sont relativement stables à des températures élevées [36], [57]. Elles sont utilisées comme des catalyseurs ou support de catalyseur pour un certain nombre de réactions à haute température. Les membranes zéolithes se caractérisent par leur taille cristalline, leur microstructure, et leur épaisseur. Ces caractéristiques sont généralement déterminées par microscope électronique à balayage (MEB) [56], leur comportement de séparation sélective et leur stabilité thermique et chimique sont aussi des caractéristiques prépondérantes [78]. Ces propriétés sont aussi les caractéristiques générales des membranes céramiques. En raison de leur fonction de tamis moléculaire, les membranes zéolithe peuvent notamment séparer un mélange gazeux ou liquide en fonction de leur taille moléculaire. Elles montrent de bonnes performances de séparation, mais une faible perméabilité [79]. Afin de remplir la fonction de tamis moléculaire, ces membranes ne devraient pas avoir des défauts et des trous de plus de 2 nm. Dans ces membranes, le transfert est contrôlé par les pores de la zéolithe, d'où la possibilité de séparation sélective par tamisage moléculaire. Cependant cette sélectivité est directement liée à l'absence de défauts dans le matériau. Il est également possible de bénéficier de la bonne stabilité thermique et des effets catalytiques de certaines zéolithes.

Les membranes de zéolite sont des membranes microporeuses. Plusieurs applications des réacteurs à membranes catalytiques sont largement répondues quand la membrane utilisée est à base de zéolithe [36]. Les types des zéolithes pouvant être utilisés sont les types : A, X, Y, FU, ZSM-5, et silicate-type membrane zéolithe. La zéolithe peut être déposée sur plusieurs supports tels que l'acier inox, le Ni et l' Al_2O_3 .

Pour les applications potentielles des films zéolite comme membrane de séparation ou dans les réacteurs membranaires, la structure des pores anisotropes de la plupart des zéolites nécessite la maîtrise de l'orientation des pores. Atteindre une orientation des pores dans les films et dans les membranes est l'une des questions difficiles dans la science des matériaux poreux. Il existe différents concepts pour la génération des systèmes de pores orientés [55].

L'échange ionique est utilisé pour changer les propriétés catalytiques des zéolithes par substitution des terres rares et des métaux de transitions dans la zéolithe. Dans le cas des membranes microporeuses, la perméation de gaz est gouvernée par l'adsorption et la diffusion de molécules pour lesquelles les équations de flux de Stefan-Maxwell sont applicables [80]. Quelques études sur les zéolites et les membranes microporeuses obtenues par la méthode sol-gel ont été publiées et récapitulées par Coronas et Santamaria [36], Julbe *et al.* [81], Zaman and Chakma [82] et Caro *et al.* [83].

Dans le cas de la séparation de l'hydrogène, l'effet de séparation est basé sur les interactions des mélanges adsorbés et sur l'effet de diffusion. Par exemple, le facteur de séparation de l'hydrogène de i-butane augmente d'environ $\alpha \approx 1.5$ à la température ambiante à $\alpha \approx 70$ à une température de 500°C parce que l'hydrogène et le i-butane peuvent traverser la membrane de 0.55 nm de taille de pores, en raison de leur petit diamètre cinétique (0.29 nm et 0.50 nm, respectivement) [57].

I. 5. TRANSPORT DE MATIERE DANS LES MEMBRANES

Les phénomènes de transport de matière dans les membranes dépendent de la structure et de la morphologie de cette dernière et plus précisément de la taille des pores [84]. Le mode de transport de matière le plus fréquent est la perméation gazeuse. Cette dernière consiste à fractionner un mélange gazeux par transfert partiel sous un gradient de pression à travers une pellicule perméable dense [1-2]. L'hydrogène, l'hélium, la vapeur d'eau, le gaz carbonique et le sulfure d'hydrogène diffusent très rapidement à travers un film organique homogène, soit parce que leurs molécules sont de très faible diamètre et elles sont très mobiles (l'hydrogène et l'hélium monoatomique) [5], soit parce que ces espèces sont relativement solubles dans le matériau polymérique (cas de la vapeur d'eau, le gaz carbonique et l'hydrogène sulfuré). Au contraire, l'azote, l'oxygène, l'oxyde de carbone et le méthane sont des pénétrants lents. La principale application de la perméation est le traitement des mélanges gazeux industriels qui contiennent de l'hydrogène. Cette

technique permet d'améliorer et d'orienter l'efficacité et la durée de vie des catalyseurs et orientent les réactions chimiques. La perméation gazeuse est fondée sur le principe de la diffusion dans les milieux poreux, la solubilité et le transport dans les solides.

Dans les membranes denses, les flux de l'intérieur obéissent aux lois classiques de la diffusion [35, 84-85]. Le fractionnement d'un mélange gazeux se fait par transfert partiel sous l'effet de pression à travers la membrane dans laquelle les deux constituants sont inégalement solubles. Pour la diffusion gazeuse, on utilise des membranes microporeuses, le fractionnement d'un mélange gazeux contenant deux constituants de masse moléculaire inégaux se fait sous la contrainte de gradient de pression. Les membranes inorganiques regroupent les membranes denses et les membranes poreuses [86]. Les membranes denses sont exclusivement perméables à l'hydrogène ou bien à l'oxygène, et donc sont largement utilisées avec succès pour les réactions qui consomment l'oxygène ou l'hydrogène ou produisant l'hydrogène [87]. Dans ces membranes, le processus de transport implique la dissolution du gaz dans le matériau membranaire. Les membranes denses perméables à l'hydrogène incluent les membranes de Pd et de leurs alliages. Le mécanisme de transport dans les membranes poreuses fait introduire la diffusion de Knudsen, la diffusion de surface, la condensation capillaire et le tamisage moléculaire. Ces membranes ont une perméabilité élevée [88]. Le transport de gaz dans les membranes mesoporeuses est gouverné principalement par la diffusion de Knudsen [85].

I. 5. 1. MECANISME DE TRANSPORT DANS LES MEMBRANES DE PALLADIUM ET LES MEMBRANES COMPOSITES D'ALLIAGES DE Pd

La diffusion sélective de l'hydrogène dans le palladium est réalisée en plusieurs étapes, selon le schéma illustré dans la Figure I. 6. Ces étapes sont les suivantes [54, 86] :

L'adsorption : la molécule d'hydrogène 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.

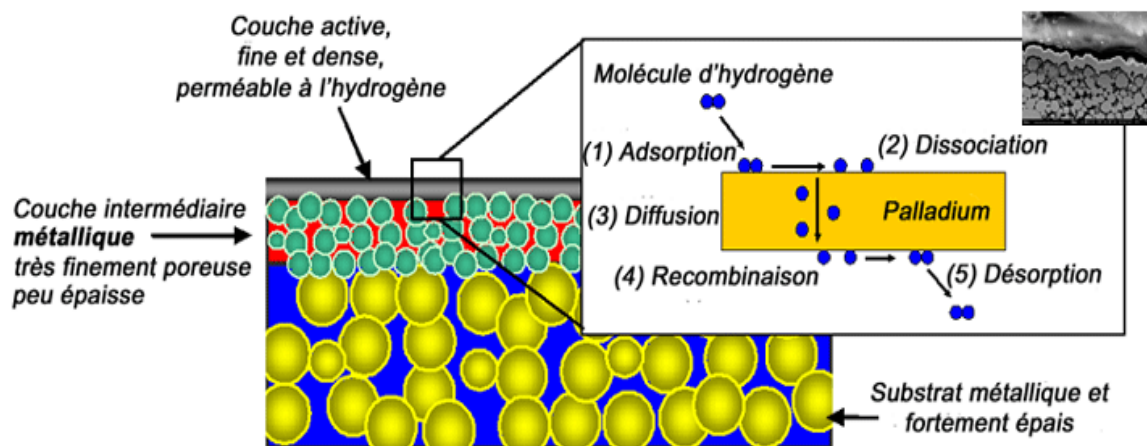


Figure I. 6. Schéma illustrant le mécanisme de transport de l'hydrogène dans le Pd

La littérature rapporte que l'emploi des membranes de Pd et de Pd-Ag, améliore la conversion est observée, tandis que des rapports élevés de H_2/CO sont possibles. Selon Galuszka *et al.* [89] les membranes à base de palladium ne sont pas souhaitables pour certaines applications à haute température, à cause de la formation du carbone. De plus 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) ensuite à des concentrations élevées de l'hydrogène on aura la phase β . La transition de la phase α à la phase hybride β en présence de l'hydrogène provoque la fragilisation de la couche de palladium. D'autres études [90, 91] ont montré l'absence de ce phénomène pour une membrane de Pd-Ag avec l'emploi d'un catalyseur de Rh/ Al_2O_3 .

D'autre part, le Pd et ses alliages ont de très hautes perméabilités pour l'hydrogène en comparaison avec d'autres gaz. Cependant, le coût élevé du Pd mène les perspectives pour l'amélioration des techniques de préparation des membranes avec des couches de Pd très mince ou des films d'alliage de Pd afin de rendre les processus économiquement plus faisables. A cet égard, des membranes composites microporeuses de Pd et de céramique sont préparées en plaquant un film mince de Pd ou de ses alliages sur une couche sélective des tubes membranaires en céramique. L'hydrogène sera perméé à travers le support en céramique aussi bien que par le film d'alliage de Pd.

La diffusion de gaz dans un film d'alliage de Pd-Pd ne dépend pas de la structure réelle du film membranaire. La diffusion se manifeste quand le gaz est dissous dans le film en formant une solution plus ou moins homogène. Ce type de diffusion peut être considéré obéir à la loi de Fick. Le film de la membrane est considéré comme un matériau uniforme

homogène. Dans de nombreux cas, les données expérimentales de la diffusion de gaz dans les membranes ne sont pas des diffusivités et des solubilités, mais ce sont des perméabilités. Le coefficient de perméabilité Q est généralement défini comme le nombre de moles de gaz i diffusés par unité de temps (s) et par m^2 de la section latérale de la membrane de 1m d'épaisseur et sous une différence de pression de 1atm. Les formulations mathématiques des phénomènes de transport à travers les membranes de Pd et de céramique sont présentées par la suite. Pour cela, on considère le diagramme schématique d'un réacteur membranaire suivant (Figure I.7) :

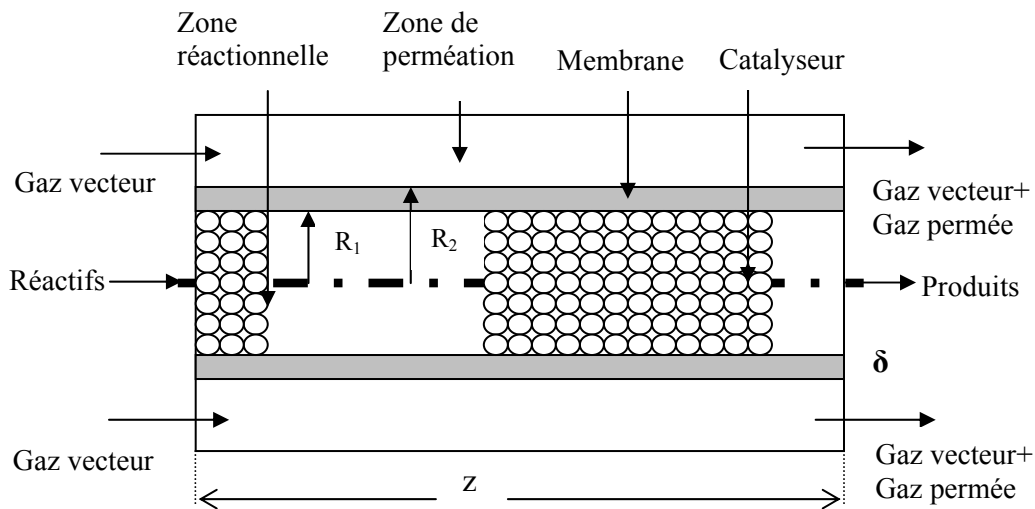


Figure I.7. Diagramme schématique d'un réacteur membranaire

La densité de flux de perméation de l'hydrogène à travers les membranes composites Pd-Pd en terme de coefficient de perméabilité peut être écrit comme suit [48, 92, 93] :

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta} [P_{H_2,r}^n - P_{H_2,p}^n] \quad (I. 1)$$

Q est le coefficient de perméabilité d'hydrogène, en mole. m/m^2 sec $(atm)^n$. Par conséquent, le flux de perméation d'hydrogène à n'importe quelle distance radiale r dans la membrane est donné par :

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dz} = 2\pi r J_{H_2} \quad (I. 2)$$

Ainsi, le flux de perméation d'hydrogène à travers la membrane dans la zone de perméation est :

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dz} = 2\pi R_2 J_{H_2} \quad (I. 3)$$

A partir de l'équation (I. 1) et (I. 3), on obtient :

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dz} = 2\pi R_2 \frac{Q}{\delta} [P_{H_2,r}^n - P_{H_2,p}^n] \quad (I. 4)$$

Quelques tubes de membrane de Pd incorporés dans le lit catalytique peuvent aussi être utilisés [38]. La section latérale de tous les tubes membranaires est assumée pour être égale à celle d'un tube simple passant par le centre. Le débit de gaz vecteur est également divisé par les tubes membranaires. Dans ce cas, l'équation (I. 1) pour le flux de perméation de l'hydrogène est exprimée comme suit :

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dz} = \frac{2\pi n_{tube} R_2}{\delta} Q [P_{H_2,r}^n - P_{H_2,p}^n] \quad (I. 5)$$

Avec n_{tube} est le nombre des tubes membranaires. Pour un seul tube $n_{tube} = 1$.

La valeur de n dans l'équation (I. 5) est sous l'influence de la solubilité de l'hydrogène dans le métal, des vitesses de processus superficiels et le bulk-diffusion. Tous ces facteurs dépendent de la température. Donc, n et le coefficient de perméabilité varient avec la température. La dépendance du coefficient de perméabilité de la température [92, 94] est décrite par :

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (I. 6)$$

Quand des atomes d'hydrogène forment une solution idéale dans le Pd ou dans les alliages de Pd, la valeur de n est égale à 0.5. Donc, les équations (I-1) et (I-4) se réduisent sous les formes suivantes [92-96]:

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta} [P_{H_2,r}^{0.5} - P_{H_2,p}^{0.5}] \quad (I. 7)$$

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dz} = 2\pi R_2 \frac{Q}{\delta} [P_{H_2,r}^{0.5} - P_{H_2,p}^{0.5}] \quad (I. 8)$$

La densité du flux et le flux de perméation de l'hydrogène, par exemple à travers une membrane composite de 6 μm d'épaisseur d'alliage de Pd-Ag sur un support de Vycor glass de 0.11 cm sont exprimés par les équations (I. 7) et (I. 8) respectivement, où le coefficient de perméabilité Q est déterminé en fonction de la température selon l'équation suivante [97] :

$$Q = 0.32 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{77.75}{T}\right) \text{ mole.m / m}^2 \text{ s atm}^{0.5}, \text{ T est en degré K [97].} \quad (I. 9)$$

Pour les solutions non idéales, la valeur de n est différente de 0.5. Les valeurs de n et Q à une température donnée pour les membranes composites Pd-céramique pour différentes configurations sont données dans le Tableau I. 2.

Tableau I. 2. Valeurs de n et Q à différentes températures données pour quelques configurations de membranes [92, 98]

Description de la membrane	T (K)	Q (mol.m/(m ² .s.Pa ⁿ))	n
20μm d'un film de palladium sur la membrane de céramique avec 10nm de taille de pore	823	1.43x10 ⁻⁸	0.526
17μm d'un film de palladium sur la membrane de céramique avec 200nm de taille de pore	723	2.34x10 ⁻⁹	0.622
	773	4.04x10 ⁻⁹	0.595
	823	6.82x10 ⁻⁹	0.568
11.4μm d'un film de palladium sur la membrane de céramique avec 200nm de taille de pore	873	9.96x10 ⁻⁹	0.552
	823	3.23x10 ⁻⁹	0.602
	873	5.84x10 ⁻⁹	0.566

La perméabilité d'hydrogène dépend de la solubilité de ce dernier à l'équilibre et son diffusivité dans le Palladium. Donc, dans les équations (I. 7) et (I. 8), le terme $\frac{Q}{\delta}$ à n'importe quelle distance radiale r peut être défini en termes de diffusion et de concentration d'hydrogène dans le Pd pur comme suit [95, 99-101] :

$$\frac{Q}{\delta} = \frac{D_H C_0}{r \sqrt{P_0} \ln \frac{R_2}{R_1}} \quad (\text{I. 10})$$

Où D_H est le coefficient de diffusion de Fick de l'hydrogène dissous dans le Pd et C_0 est la solubilité ou la concentration standard d'hydrogène dissous dans le Pd. Ces deux paramètres sont déterminés en fonction de la température selon les équations suivantes :

$$D_H = 2.3 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{2610}{T}\right) \text{ m}^2 / \text{s} ; T \text{ est en K [95].} \quad (\text{I. 11})$$

$$C_0 = 3.03 \times 10^5 T^{-1.0358}, \text{ mole/m}^3$$

P_0 est la pression standard dans le côté de perméation en atmosphère. Donc, le flux molaire d'hydrogène traversant la membrane par unité de surface est exprimé par :

$$J_{H_2} = \frac{D_H C_0}{r \sqrt{P_0} \ln \frac{R_2}{R_1}} \left[\sqrt{P_{H_{2,r}}} - \sqrt{P_{H_{2,p}}} \right] \quad (\text{I. 12})$$

Par conséquent, le flux de perméation d'hydrogène donné par l'équation (I. 2) devient :

$$\frac{dF_{H_{2,p}}}{dz} = \frac{2\pi D_H C_0}{\sqrt{P_0} \ln \frac{R_2}{R_1}} \left[\sqrt{P_{H_{2,r}}} - \sqrt{P_{H_{2,p}}} \right] \quad (\text{I. 13})$$

Le Tableau I. 3 récapitule quelques configurations de membranes où les équations (I. 12) et (I. 13) sont applicables. Le Tableau I. 4 résume les valeurs de flux d'hydrogène obtenues avec quelques membranes pour une pression d'alimentation d'hydrogène pur égal à 790610 Pa et une pression de perméation de l'ordre de 101325 Pa [92]. Les membranes composites microporeuses de Pd ont des flux plus élevés en hydrogènes à l'exception de la membrane de céramique qui a un flux en hydrogène plus élevé en raison de la présence de la diffusivité de Knudsen.

Tableau I. 3. Exemples de configuration des membranes

Configuration de la membrane	Référence
10 μm d'épaisseur d'une couche de Pd sur un support poreux de 2 mm d'épaisseur et de taille de pores égale à 0.2 μm et de porosité de 0.5.	Hermann <i>et al.</i> , 1997 [101]
5 x 10 ⁻⁴ mm d'épaisseur d'une couche de Pd sur un support tubulaire en céramique poreux de diamètre de 6.87 cm.	Elnashaie <i>et al.</i> , 2001 [100]
Membrane composée d'une couche métallique de base constituant le support portant une couche intermédiaire de silice ou d'alumine au-dessus où il y a une couche d'alliage de Pd.	Elnashaie <i>et al.</i> , 2000 [99]
Membrane poreuse en céramique (tube) de 5x10 ⁻⁴ mm d'épaisseur d'une couche de Pd déposé en surface.	Abdalla and Elnashaie, 1995 [37]

Tableau I. 4. Flux d'hydrogène pour les membranes inorganiques [92]

Description de la membrane	T (K)	Flux d'hydrogène (mol/m ² .s)
Membrane composite palladium–céramique (film de palladium de 11.4µm)	823	0.71
Membrane composite Palladium–verre poreux (film de palladium de 13 µm)	773	0.56
Membrane métalliques composites (film de Palladium de 25µm sur 30µm de vanadium avec une barrière intermétallique de 1µm entre le palladium et le vanadium.	973	0.30
Membrane métalliques composites (film de Palladium de 1à 2µm sur une épaisseur de 0.25mm de niobium (tube)	698	0.40
Membrane d'oxydes de métaux (SiO ₂ déposé dans les pores de 4 nm d'une membrane de Vycor glass).	723	0.015
Membranes de céramique (membranes asymétriques de 4 nm de pores)	811	23

I. 5. 2. PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS LES MEMBRANES POREUSES CERAMIQUES

La diffusion des gaz à travers les membranes poreuses dépend de la structure de la membrane, le gaz diffuse dans le volume de vide et prend le chemin tortueux qui est plus supérieur de l'épaisseur de la membrane δ par un facteur τ appelé tortuosité. Notons que la diffusion ne se manifeste pas dans le solide inerte de la membrane. Si le diamètre de pore de la membrane est grand par rapport aux diamètres moléculaires des composés gazeux et avec l'existence d'une différence de pression à travers la membrane, le bulk ou le flux convectif à travers les pores serait manifesté. Un tel flux n'est pas de permsélectif, donc, aucune séparation entre des composés gazeux n'est réalisée. Cependant, si des différences de pression partielles pour les différents composés existent à travers la membrane, tout en gardant la pression total la même que dans les deux côtés de la membrane, la diffusion permsélective des composants à travers les pores par la diffusion de type de Fick aura lieu aboutissant ainsi à une séparation efficace.

Si les pores ont une taille moléculaire, la diffusion des molécules de ces composants et les molécules de taille plus grande que les pores serait donc limitée, aboutissant à une

séparation améliorée, cette situation est fortement souhaitable. Une autre situation spéciale existe pour la diffusion du gaz où le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre de pore et/ou la pression totale est faible. Ce type de diffusion est appelé la diffusion de Knudsen et se manifeste généralement dans les membranes poreuses ; elle dépend du poids moléculaire. Les collisions se produisent principalement entre des molécules du gaz et la paroi de pore plutôt qu'entre des molécules du gaz. Ainsi, le flux de perméation du composé gazeux i à travers la membrane peut être écrit comme suit [102] :

$$J_i = \frac{(D_i)_e (P_{r,i} - P_{p,i})}{RT\delta} \quad (\text{I. 14})$$

Où $(D_e)_i$ est la diffusivité effective du composé i . En absence de l'effet de bulk flow, la diffusivité effective peut être écrite sous la forme :

$$(D_i)_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_{ik}} \right]^{-1} \quad (\text{I. 15})$$

Pour les membranes de céramique, la diffusion de Knudsen contrôle le flux de perméation des différents composés gazeux à travers la membrane. Donc la diffusivité effective donnée par l'équation (I. 15) peut être écrite comme suit:

$$(D_i)_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ik} = (D_{ik})_e \quad (\text{I. 16})$$

Si la théorie cinétique de gaz est appliquée à un pore droit de forme cylindrique, la diffusivité de Knudsen serait donnée par l'équation [102] :

$$D_{ik} = \frac{d_p}{3} \left[\frac{8RT}{\pi M_i} \right]^{1/2} = 48.50 d_p \left[\frac{T}{M_i} \right]^{1/2} \quad (\text{I. 17})$$

Ainsi, le flux de perméation du composé gazeux i à travers la membrane de céramique poreuse donné par les équations (I. 14), (I. 16) et (I. 17), peut être écrit comme suit :

$$J_i = \frac{\varepsilon D_{ik}}{\tau RT \delta} (P_{r,i} - P_{p,i}) \quad (\text{I. 18})$$

En terme de perméabilité, J_i peut être exprimé par:

$$J_i = \frac{Q_{mi}}{\delta} (P_{r,i} - P_{p,i}) \quad (\text{I. 19})$$

En déduit, ainsi la perméabilité du composant i :

$$Q_{mi} = \frac{\varepsilon D_{ik}}{\tau RT} \quad (\text{I. 20})$$

Le flux de perméation du composé i à n'importe quelle distance radial r dans la membrane est le suivant :

$$\frac{dF_i}{dz} = 2\pi r J_i \quad (\text{I. 21})$$

Et le flux de perméation du composé i à travers la membrane vers la zone de perméation est donné par:

$$\frac{dF_i}{dz} = 2\pi R_2 J_i \quad (\text{I. 22})$$

I. 6. REACTIONS EN REACTEURS MEMBRANAIRES

Le Tableau I. 5 présente une liste non exhaustive de quelques exemples de réactions chimiques mises en œuvre dans différents réacteurs chimiques, tout en précisant la nature de la membrane et les catalyseurs utilisés. Les réactions utilisées pour la production d'hydrogène à savoir le vaporéformage, l'oxydation partielle du méthane et du méthanol ainsi que le reformage sec du méthane seront discutés par la suite.

Tableau I. 5. Exemples d'application de réactions mises en réacteurs membranaires.

Réactions	Réacteur			Conversion (%)
	catalyseur	membrane	T (°C)	
Vaporéformage du méthanol [12]	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Pd-Ag	350	70
Déshydrogénation du méthanol [13]	Pb/SiO ₂	Pd-Ag	260	83
Oxydation partielle du méthanol [13]	Cu /Al ₂ O ₃	Pd-Ag	220	60
Vaporéformage du méthane [3]	Ni/Al ₂ O ₃	Pd-Ag	298	70
Oxydation du méthane [14]	Sr/la ₂ O ₃ - Bi ₂ O ₃ -	Ag-YSZ	727	50
Vaporéformage d'isooctane [15]	Ni/Al ₂ O ₃	Alumine	650	65
Vaporéformage du kérosène [15]	Ru/Al ₂ O ₃	Céramique	800	85.5
Paraffine \Leftrightarrow Oléfine+H ₂ [16]	/	Pd-Ag	/	50
$C_3H_8 \Leftrightarrow C_3H_6 + H_2$ [17]	Pt/Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Céramique	500	18

$C_2H_6 \Leftrightarrow C_2H_4 + H_2$ [18]	Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃	Alumine	525	80
$C_3H_8 \Leftrightarrow C_3H_6 + H_2$ [19]	Pt/Al ₂ O ₃	Pd-Ag	400	38
Isobutane \Leftrightarrow Isobutène+H ₂ [20]	Pt/Sn/K-L	/	600	85
Benzène \Leftrightarrow Cyclohexane [21]	Ti ou Ni PE	Zéolithe 13X	360	4-8
Benzene \Leftrightarrow Cyclohexane [22]	Pt/Al ₂ O ₃	Verre poreux	215	57
Déshydrogénation de cyclohexane [23]	/	Pd-Ag	/	27
$C_2H_4Cl_2 + 2H_2 \Leftrightarrow C_2H_6 + 2HCl$ [24]	Rh/SiO ₂	Verre poreux	538	80
Déshydrogénation de butane [25]	V-Mg-O	Céramique	450- 550	2
$C_2H_8 \Leftrightarrow C_2H_6 + H_2$ [26]	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Céramique	600	50
Oxydation partielle du méthane [27]	Ni/MgAl ₂ O ₄	Pérovskite	887	90
Réaction de water-gas-shift [28]	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Silver- Silica	280	99
Reformage sec du méthane [29]	KNiCa/ZSI	ZSM-5	700	79
Oxydation partielle du méthane [30]	Pt/Al ₂ O ₃	Pd	550	30
Vaporéformage du méthanol [103]	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Pd/Ag	250- 300	/
Vaporéformage du méthane [104]	Ni-Al ₂ O ₃ (lit fluidisé)	Pd	227- 977	65
Reformage sec du méthane [105]	Rh/La ₂ O ₃	Pd/Pd-Ag	450- 500	-
Vaporéformage du méthane [106]	Ni	Pd-Ag	400- 500	60
Réaction de water gas shift [107]	Cu/ZnO	SiO ₂	350	97
Vaporéformage du propane [108]	Ni/Al ₂ O ₃	Pd/Ag	475- 550	99

I. 7. CONCLUSION

Ce chapitre rapporte et analyse les informations disponibles en littérature d'une gamme de réacteurs chimiques appelés "réacteurs membranaires". Ces derniers présentent certaines performances économiques et chimiques par rapport aux réacteurs classiques. Ces performances sont les résultats de la combinaison entre le procédé d'activation et celui de séparation. Ce couplage en une seule unité améliore la conversion et la sélectivité de certaines réactions grâce à l'utilisation d'une membrane permselective ; cette dernière peut être catalytique ou inerte. Il est à noter que la plupart des réactions étudiées dans les réacteurs membranaires sont des réactions de déshydrogénations ayant pour objectif la production de l'hydrogène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. L. Falconer, R. D. Noble and D. P. Sperry, "Catalytic membrane reactors" in membrane separations technology - principals and applications, Chap.14 pp.669-701. Edited by R. D. Noble and S. A. Stem © 1995 Elsevier science.
- [2] R. W. Baker, "Membrane technology and applications", Second edition, John Wiley & Sons Ltd, England 2004.
- [3] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, "A silmulative comparison of dense and microporous membrane for the steam refroming of methane", *Appl. Catal.*, **170** 13-22 (1998).
- [4] 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).
- [5] J. Zaman, A. Chakma, Inorganic membrane reactors-Review, *J. Memb. Sci.* **92** 1-28 (1994).
- [6] X. Tan, and K. Li, "Oxidative coupling of methane in a perovskite hollow-fibre membrane reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** 142-149 (2006).
- [7] R. M. de Vos and H. Verweij, "Improved performance of silica membranes for gas separation", *J. memb. Sci.*, **143** 37-51 (1998).
- [8] X. W. Qi and Y. S. Lin, "Electrical conducting properties of proton-conducting terbium-doped strontium cerate membrane", *Solid State Ionics*, **120** 85-93 (1999).
- [9] G. Di Profio, E. Curcio, A. Cassetta, D. Lamba, and E. Drioli, "Membrane crystallization of lysozyme: kinetic aspects", *J. Crystal Growth*, **257** 359-369 (2003).
- [10] E. Curcio, A. Criscuoli, and E. Drioli, "Membrane crystallizers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40** (12) 2679-2684 (2001).
- [11] A. Trusek-Holownia, and A. Noworyta, "Catalytic membrane preparation for enzymatic hydrolysis reactions carried out in the membrane phase contactor", *Desalination*, **144** 427-432 (2002).

- [12] Y. Ming Lin, M. Hon Rie, “Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor, *Catal. Today*, **67** 77-84 (2001).
- [13] M. P. Harold, B. Nair, G. Kolios, “Hydrogen generation in pd membrane fuel processor, assessment of methanol-based reaction systems”, *Chem. Eng. Sci.*, **58** 2551-2571 (2003).
- [14] G. Xui-Mei, K. Hidajat, C-B. Ching, “Simulation of a solid oxide fuel cell for oxidative coupling of methane”, *Catal. Today*, **50** 109-116 (1999).
- [15] Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving, “Steam reforming of hydrocarbon fuels”, *Catal. Today*, **77** 51-64 (2002).
- [16] C. M. Roe, L. A. Bernstein and C. R. F. Lund, “Defining conditions where the use of porous membrane reactors can be justified solely on the basis of improved yield”, *Chem. Eng. Sci.*, **52** 3075-3083 (1997).
- [17] H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten and R. Leysen, “Dehydrogenation of propane using a packed-bed catalytic membrane reactor”, *AIChE J.*, **43** 1819-1827 (1997).
- [18] J. Szegner, K. L. Yeung and A. Varma, “Effect of catalyst distribution in a membrane reactor: experiments and model”, *AIChE J.*, **43** 2059–2072 (1997).
- [19] Y. Yildirim, E. Gobina and R. Hughes, “An experimental evaluation of high-temperature composite membrane systems for propane dehydrogenation”, *J. Memb. Sci.*, **135** 107-115 (1997).
- [20] R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, “Silica-and l zeolite-supported Pt, Pt/ Sn and Pt/ Sn/ K catalysts for isobutane dehydrogenation, *Appl. Catal. A.*, **168** 9-21 (1998).
- [21] S. Maaref, H. L. Frisch, H. Nemer, “Low temperature dehydrogenation reaction-separation membranes using zeolite 13x polyethylacrylate, *J. Memb. Sci.*, **154** 33-40 (1999).
- [22] L. A. Bernstein, C. M. Reo, C. R. F. Lund, “A batch membrane reactor for laboratory studies”, *J. Memb. Sci.*, **118** 93-100 (1996).

- [23] T. Kokugan, A. Trianto and H. Takeda, "Dehydrogenation of pure cyclohexane in the membrane reactor", *J. Chem. Eng. Japan*, **31** 596-603 (1998).
- [24] C. C. Chang, C. M. Reo, C. R. F. Lund, "The effect of a membrane reactor upon catalyst deactivation during hydrodechlorination of dichloroethane", *Appl. Catal. B. Env.*, **20** 307-319 (1999).
- [25] C. Tellez, M. Menendez, and J. Santamaria, "Oxidative dehydrogenation of butane using membrane reactors", *AIChE J.*, **43** 777-784 (1997).
- [26] J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, "Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors", *Appl. Catal. A: Gen.*, **119** 305-325 (1994).
- [27] S. Goto, T. Tagawa, S. Assabumrungrat, P. Prasertham, "Simulation of membrane microreactor for fuel cell with methane feed", *Catal. Today*, **82** 223-232 (2003).
- [28] S. Giessler, L. Jordan, J. C. Dinizda. Costa, G. Q. (Max) Lu, "Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction", *Sep. Purf. Tech.*, **32** 255-264 (2003)
- [29] J. S. Chang, S. E. Park, H. Chon, "Catalytic activity and coke resistance in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts", *Appl. Catal. A. Gen.*, **145** 111-124 (1996).
- [30] A. M. De Groote, G. F. Froment, "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *Appl. Catal. A. Gen.*, **138** 245-264 (1996).
- [31] J. N. Armor, "Challenges in membrane catalysis", *Chem-Tech*, **22** 557-563 (1992).
- [32] M. De Falco, L. Dipaola, L. Marrelli, P. Nardella, "Simulation of large-scale membrane reformers by two-dimensional model", *Chem. Eng. J.*, **128** 115-125. (2007).
- [33] K. Li, "Ceramic membranes for separation and reaction", John Wiley & Sons Ltd, (2007) England.
- [34] H. P. Hsieh, "Inorganic membrane reactor-modelling", in *Inorganic membranes for separation and reaction*, Elsevier edition, (1996), pp. 41-485.
- [35] J. G. S. Marcano, T. T. Tsotsis, "Catalytic membranes and membrane reactors", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002. Germany.

- [36] J. Coronas, J. Santamaria, "Catalytic reactors based on porous ceramic membranes", *Catal. Today*, **51** 377-389 (1999).
- [37] B. K. Abdalla, S. S. E. H. Elnashaie, "Fluidized bed reactors without and with selective membranes for the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *J. Memb. Sci.*, **101** 31-42 (1995).
- [38] J. C. S. Wu, T.E. Gerdes, J. L. Pszczolkowski, R. R. Bhave, P. K. T. Liu and E. S. Martin, "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using commercial ceramic membranes as reactors", *Sep. Sci. Tech.*, **25** 1489-510 (1990).
- [39] T. Kameyama, M. Dokiya, M. Fujihige, H. Yokokawa and K. Fukuda, "Production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of selective diffusion membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **8** 5-13 (1983).
- [40] T. Kameyama, M. Dokiya, M. Fujishige, H. Yokokawa and K. Fukuda, "Possibility for effective production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of a porous vycor glass membrane", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20** 97-99 (1981).
- [41] S. L. Jorgensen, P.E.H. Nielsen and P. Lehrmann, "Steam reforming of methane in a membrane reactor", *Catal. Today*, **25** 303-307 (1995).
- [42] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi, "Steam reforming of methane in a hydrogen permable membrane reactor", *Appl. Catal.*, **67** 223-230 (1991).
- [43] M. Chai, M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, "Promotion of hydrogen permeation on metal-dispersed alumina membranes and its application to a membrane reactor for methane steam reforming", *Appl. Catal. A*, **110** 239-250 (1994).
- [44] A. M. Adris, S.S.E.H. Elnashaie and R. Hughes, "A fluidized bed membrane reactor for the steam reforming of methane", *Can. J. Chem. Eng.*, **69** 1061-1070 (1991).
- [45] T. Johansen, K. S. Raghuraman and L. A. Hackett, "Trends in hydrogen plant design –steam reforming will continue to be the main source of H₂", *Hydrocarbon Processing*, **8** 119-127 (1992).
- [46] E. Kikuchi and Y. Chen, "Low-temperature syngas formation by CO₂ reforming of methane in a hydrogen permselective membrane reactor", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **107** 547-553 (1997).

- [47] E. Kikuchi, S. Uemiya, N. Sato, H. Inoue, H. Ando and T. Matsuda, "Membrane reactor using microporous glass-supported thin film of palladium. Application to the water gas shift reaction", *Chem. Lett.*, **3** 489-492 (1989).
- [48] S. Uemiya, N. Sato, H. Ando and E. Kikuchi, "The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** 585-589 (1991).
- [49] C. H. Chang, R. Gopalan and Y. S. Lin, "A comparative study on thermal and hydrothermal stability of alumina, titania and zirconia membranes", *J. Memb. Sci.*, **91** 27-45 (1994).
- [50] 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).
- [51] 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).
- [52] K. Omata, S. Hashimoto, H. Tominaga and K. Fujimoto, "Oxidative coupling of methane using a membrane reactor", *Appl. Catal.*, **52** L1-L4 (1989).
- [53] A. F. Y. Al-Shammary, I. T. Caga, J. M. Winterbottom, A.Y. Tate and I. R. Harris, "Palladium-based diffusion membranes as catalysts in ethylene hydrogenation", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **52** 571-585 (1991).
- [54] T. L. Ward, T. Dao, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Memb. Sci.* **153** 211-231(1999).
- [55] E. Biemmi, C. Scherb, B. Platschek, A. Keilbach, L. Mühlstein, R. Köhn, M. Döblinger, T. Bein, in: Proc. 4th Intern. Zeolite membrane meeting, Zaragoza, Spain, July 2007, p. 3.
- [56] W. Koros, J. Y. H. Ma and T. Shimidzu, "Terminology for membranes and membrane processes", *Pure and Applied Chemistry*, **68** 1479-1489 (1996).
- [57] J. Caro, M. Noack, "Zeolite membranes-Recent developments and progress-Review", *Microporous and Mesoporous Materials*, **115** 215-233 (2008).

- [58] V. M. Gryaznov, O. S. Serebryannikova, Y. M. Serov, M. M. Ermilova, A. N. Karavanov, A. P. Mischenko and N.V. Orekhova, "Preparation and catalysis over palladium composite membranes" *Appl. Catal. A*, **96** 15-23 (1993).
- [59] V. M. Gryaznov, "Platinum metals as components of catalyst-membrane systems", *Platinum Metals Rev.*, **36** 70-79 (1992).
- [60] E. Kikuchi, "Palladium/Ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor", *Catal. Today*, **25** 333-337 (1995).
- [61] P. J. Dewild, M. J. F. M. Verhaak; "Catalytic production of hydrogen from methanol", *Catal. Today*, **60** 3-10 (2003).
- [62] F. Sakamoto, Y. Kinari, F.L. Chen and Y. Sakamoto, "Hydrogen permeation through palladium alloy membranes in mixtures gases of 10% nitrogen and ammonia in the hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, **22** 369-375 (1997).
- [63] F. L. Chen, Y. Kinari, F. Sakamoto, Y. Nakayama and Y. Sakamoto, "Hydrogen permeation through palladium-based alloy membranes in mixtures of 10% methane and ethylene in the hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, **21** 555-561 (1996).
- [64] H. Yoshida, S. Konishi and Y. Naruse, "Effects of impurities on hydrogen permeability through palladium alloy membranes at comparatively high pressures and temperatures", *J. Less-Common Metals*, **89** 429-436 (1983).
- [65] R. J. R. Uhlhorn, M.Veld, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "High permselectivities of microporous silica-modified gamma-alumina membranes", *J. Materials Sci. Lett.*, **8** 1135-1138 (1989).
- [66] W. J. Elferink, B. N. Nair, R. M. DeVos, K. Keizer, and H. Verweij, "Sol-gel synthesis and characterization of microporous silica membranes. 2. Tailor-making porosity", *J. Colloid and Interface Sci.*, **180** 127-134 (1996).
- [67] M. Soufyani, T. Jei, D. Bourret, A. Sivade, and A. Larbot, "Silicone modified silica membrane. Application to the gas separation", *Sep. Purif. Tech.*, **25** 451-457 (2001).
- [68] C. Y. Tsai, S.Y. Tam, Y. Lu, and C. J. Brinker, "Dual-layer asymmetric microporous silica membranes", *J. Memb. Sci.*, **169** 255-268 (2000).

- [69] M. Asaeda, and S. Yamasaki, "Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes", *Sep. Purif. Tech.*, **25** 151-159 (2001).
- [70] R. M. de Vos, and H. Verweij, "High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation", *Science*, **279** 1710-1711 (1998).
- [71] Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective", *Sep. Purif. Tech.*, **25** 39-55 (2001).
- [72] M. Kanezashi, and M. Asaeda, "Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature", *J. Memb. Sci.*, **271** 86-93 (2006).
- [73] J. Sekulic, M. W. J. Luiten, J. E. ten Elshof, N. E. Benes, and K. Keizer, "Microporous silica and doped silica membrane for alcohol dehydration by pervaporation", *Desalination*, **148** 19-23 (2002).
- [74] A. Urtiaga, C. Casado, M. Asaeda, and I. Ortiz, "Comparison of SiO₂-ZrO₂-50% and commercial SiO₂ membranes on the pervaporative dehydration of organic solvents", *Desalination*, **193** 97-102 (2006).
- [75] G. R. Gavalas, C. E. Megiris, and S. W. Nam, "Deposition of H₂-permselective SiO₂-films", *Chem. Eng. Sci.*, **44** 1829-1835 (1989).
- [76] G. Saracco, G. F. Versteeg, W. P. M. van Swaaij, "Current hurdles to the succes of high-temperature membrane reactors-Review", *J. Memb. Sci.* **95** 105-123 (1994).
- [77] S. L. Wee, C. T. Tye, S. Bhatia, "Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membrane-Review", *Sep. Purif. Technol.* **63** 500-516 (2008).
- [78] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, "Gas permeation through zeolite-alumina composite membranes", *AIChE J.* **43** 2724-2740 (1997).
- [79] A. Huang, W. Yang, "Enhancement of NaA zeolite membrane properties through organic cation addition", *Sep. Purif. Technol.* **61** 175-181(2008).
- [80] A. G. Dixon, "Recent research in catalytic inorganic membrane reactor", *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **1** Review R6, 1-35 (2003).
- [81] A. Julbe., F. David, G. Christian, "Porous ceramic membranes for catalytic reactors -overview and new ideas", *J. Memb. Sci.*, **181** 3-20 (2001).

- [82] N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu, "Green path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies", *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** 6804-6839 (2008).
- [83] J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, "Zeolite membranes-state of their development and perspective", *Microporous and Mesoporous Materials*, **38** 3-24 (2000).
- [84] W. H. Chen, P. C. Hsu, B. J. Lin, "Hydrogen permeation dynamics across a palladium membrane in a varying pressure environment", *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 5410-5418 (2010).
- [85] S. Yuna, S. T. Oyama, "Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review", *J. Membr. Sci.* **375** 28-45 (2011).
- [86] 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).
- [87] C. R. B. Silva, L. da Conceição, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, "Partial oxidation of methane over Ni-Co perovskite catalysts", *Catal. Commun.* **12** 665-668 (2011).
- [88] S. Samingprai, S. Tantayanon, Y. H. Ma, "Chromium oxide intermetallic diffusion barrier for palladium membrane supported on porous stainless steel", *J. Membr. Sci.* **347** 8-16 (2010).
- [89] J. Galuszka, R. N. Pandey, S. Ahmed, "Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor", *Catal. Today*, **46** 83-89 (1997).
- [90] I. B. Elkina, J. H. Meldon, "Hydrogen transport in palladium membranes", *Desalination*, **147** 445-448 (2002).
- [91] J. Munera, S. Irusta, L. Cornaglia, E. Lombardo, "CO₂ reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor", *Appl. Catal. A.*, **245** 383-395 (2003).
- [92] J. P. Collins, J. D. Way, "Preparation and characterization of a composite palladium ceramic membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** 3006-3013 (1993).

- [93] T. M. Moustafa, S. S. E. H. Elnashaie, "Simultaneous production of styrene and cyclohexane in an integrated membrane reactor", *J. Memb. Sci.*, **178** 171-184 (2000).
- [94] G. L. Holleck, "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium-silver alloys", *J. Phys. Chem.*, **74** 503-511(1970).
- [95] B. K. Abdalla, S. S. E. H. Elnashaie, "Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in membrane reactors", *AIChE J.*, **40** 2055-2059 (1994).
- [96] J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. Neste, S. V. Kaliaguine, "Catalytic palladium based membrane reactors: A review", *Can. J. Chem. Eng.*, **69** 1036-1060 (1991).
- [97] E. Gobina, K. Hou, R. Hughes, "Mathematical analysis of ethylbenzene dehydrogenation: Comparison of microporous and dense membrane systems", *J. Memb. Sci.*, **105** 163-176 (1995).
- [98] R. Dittmeyer, V. Hollein, P. Quicker, G. Emig, G. Hausinger, F. Schmidt, "Factors controlling the performance of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in palladium composite membrane reactors", *Chem. Eng. Sci.*, **54** 1431-1439 (1999).
- [99] S. S. E. H. Elnashaie, T. Moustafa, T. Alsoudani, S. S. Elshishini, "Modelling and basic characteristics of novel integrated dehydrogenation-hydrogenation membrane catalytic reactors", *Comput. Chem. Eng.*, **24** 1293-1300 (2000).
- [100] S. S. E. H. Elnashaie, B. K. Abdallah, S. S. Elshishini, S. Alkhowaiter, M. B. Noureldeen, T. Alsoudani, "On the link between intrinsic catalytic reactions kinetics and the development of catalytic processes-catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene", *Catal. Today*, **64** 151-162 (2001).
- [101] C. Hermann, P. Quicker, R. Dittmeyer, "Mathematical simulation of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in a composite palladium membrane reactor", *J. Memb. Sci.*, **136** 161-172 (1997).
- [102] J. D. Seader, E. J. Henley, "Separation process principles", John-Wiley and Sons, Inc. New York, USA (1998).
- [103] S. H. Israni, M. P. Harold, "Methanol steam reforming in single-fiber packed bed Pd-Ag membrane reactor: Experiments and modelling", *J. Membr. Sci.* **369** 375-387 (2011).

- [104] A. M. Dehkordi, M. Memari, “Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor”, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** 1275-1291 (2009).
- [105] M. L. Bosko, J. F. Múnera, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia, “Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd–Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support”, *J. Membr. Sci.* **364** 17-26 (2010).
- [106] 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).
- [107] P. Boutikosa, V. Nikolakisb, “A simulation study of the effect of operating and design parameters on the performance of a water gas shift membrane reactor”, *J. Membr. Sci.* **350** 378-386 (2010).
- [108] M. A. Rakib, J. R. Grace, C. J. Lim, S. S. E. H. Elnashaie, B. Ghiasi, “Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production”, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 6276-6290 (2010).

CHAPITRE II :
SOURCES ET APPLICATIONS
DE L'HYDROGENE

Chapitre

2

SOURCES ET APPLICATIONS DE L'HYDROGENE

II. 1. OBJECTIF

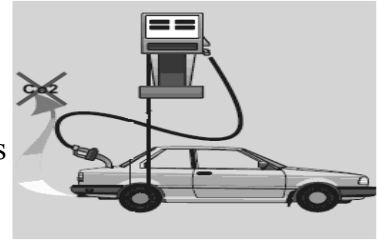
Il consiste de mettre en évidence les différentes sources et procédés de production de d'hydrogène en s'appuyant sur les techniques thermo-chimiques utilisant le méthane (gaz naturel) comme matière première. Les diverses applications de l'hydrogène dans les différents domaines industriels sont aussi présentés, en montrant également les techniques et les possibilités de stockage de l'hydrogène afin de l'utiliser comme un vecteur énergétique.

II.2. INTRODUCTION

L'hydrogène est la source de vie, c'est le gaz le plus léger et le plus simple de tous les éléments gazeux; il est aussi le troisième élément le plus abondant sur notre planète. L'hydrogène n'est jamais retrouvé sous forme de simple particule libre dans l'air comme l'oxygène, il est toujours lié à un autre élément. Donc, l'hydrogène se retrouve essentiellement sur notre planète dans l'eau et dans les hydrocarbures qui sont les sources de l'hydrogène industrielles. La production de ce gaz nécessite soit la chaleur, soit de l'électricité. Il est à noter que l'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire, comme l'électricité par exemple; d'où la nécessité de posséder des technologies capables de le produire [1]. Il en existe plusieurs soit existantes ou en cours de développement, comme celles basées sur les combustibles fossiles, le nucléaire ou encore les énergies renouvelables. Le stockage et le transport de l'hydrogène constituent un défi pour son utilisation finale. Cette dernière peut concerner les transports de tout type, que les

besoins quotidiens en chaleur et en électricité. En outre, le stockage, le transport et l'utilisation terminale de l'hydrogène se font toujours sans émissions de gaz à effet de serre.

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 [2] ou du soleil [3]. 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.

En plus des problèmes reliés à sa production, plusieurs problèmes devraient être résolus avant l'utilisation de l'hydrogène dans les véhicules. Il y a nécessairement ceux qui engendrent la conception des moteurs des automobiles eux-mêmes. Un problème qui est d'ailleurs loin d'être résolu puisque les constructeurs ne s'entendent pas encore sur le genre de motorisation à utiliser. Le réseau de distribution d'essence actuel devrait nécessairement être complètement modifié pour fournir l'hydrogène nécessaire au consommateur. De plus, le stockage de ce gaz est aussi une problématique puisque l'hydrogène est très volumineux, qu'il faudrait donc le compresser ou le refroidir afin qu'il soit utilisable [4]. De même, il ne faut pas oublier l'aspect sécuritaire de l'hydrogène qui demeure un gaz très volatile et extrêmement inflammable.

II. 3. TECHNOLOGIES DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Le choix des méthodes de production dépend de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Il existe un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante, telle que l'électrolyse de l'eau [5] et les méthodes biologiques [6] et thermochimiques [7]. L'électrolyse de l'eau est effectuée à l'échelle industrielle depuis longtemps. Du point de vue réaction électrochimique, il s'agit de la réaction inverse à celle qui a lieu dans une pile. La cellule électrolytique est formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d'un électrolyte et d'un générateur de courant. L'électrolyte peut être une membrane polymère échangeuse de protons ou une membrane céramique conductrice d'ions oxygène. L'hydrogène produit par électrolyse de l'eau est de

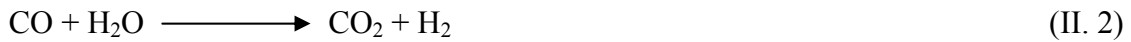
qualité relativement élevée car aucune trace de carbone, de soufre ou des composés azotés ne seront générés dans ce processus. Les coûts de purification de l'hydrogène utilisé pour les piles à combustible sont donc beaucoup moins coûteux par rapport aux autres procédés [7]. La production biologique de l'hydrogène (bio-hydrogène), en utilisant les micro-organismes constitue un axe de recherche très important [8] pour le développement de technologies ayant pour but de produire l'hydrogène à partir de la biomasse renouvelable. Les procédés thermo-catalytiques de production de l'hydrogène sont le vaporéformage, l'oxydation partielle et la gazéification [7]. Actuellement, l'hydrogène est produit presque exclusivement par le vaporéformage de méthane ou par électrolyse de l'eau [7]. Dans ce travail, on se limite de décrire uniquement les méthodes thermochimiques.

II. 3.1. Les technologies thermochimiques

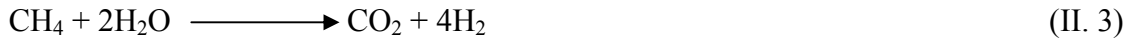
La production d'hydrogène à partir des carburants fossiles est actuellement la plus répandue, mais elle ne pourrait pas constituer une solution à long terme à cause de la durée de vie limitée de ces carburants. On peut distinguer sept processus appartenant aux technologies thermochimiques de production: le vaporéformage du gaz naturel, l'oxydation partielle, le reformage autotherme, le reformage sec du méthane, le vaporéformage des hydrocarbures oxygénés, la gazéification du charbon et le reformage de la biomasse. Un aperçu général de ces procédés sera présenté par la suite.

II. 3.1.1. Vaporéformage du méthane

Le gaz naturel contient le méthane comme composé majeur, mais contient aussi du CO₂ et du soufre, ce dernier doit être d'abord éliminé avec la désulfuration. Le procédé de vaporéformage se divise alors en deux réactions: la première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène, la seconde est la réaction de Water Gas Shift entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂. Le principe de vaporéformage de méthane dans un réacteur traditionnel (Figure II. 1) consiste à mélanger le carburant et l'eau, tous les deux sous forme gazeuse. On utilise des catalyseurs à base de nickel, d'oxyde de cuivre ou de zinc : chaque catalyseur est spécifique au carburant utilisé. Le gaz naturel contient essentiellement du méthane, toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporéformage. Pour maximiser la production d'hydrogène, les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont: la production de gaz de synthèse (réaction II. 1) et la conversion du CO (réaction II. 2):



Le bilan des deux réactions est le suivant:



La première réaction du reformage aura lieu entre 800 et 900°C pour une pression de 25 bars, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂ [9]. Dans une seconde étape il faudrait éliminer le CO, pour cela on utilise des températures élevées (HTS) et de basses températures (LTS) (environ 400 et 200°C). On obtient alors un gaz constitué essentiellement de H₂, de CO₂, de H₂O, un peu de CO et du CH₄. Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : Pressure Swing Adsorption (PSA) qui permet d'obtenir l'hydrogène pur à 99,99% [10]. On peut également purifier le mélange avec des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir l'hydrogène avec un taux de 2 à 5 % en CO, soit par méthanation. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO₂ en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH): le CO₂ se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO₂ restants, réagissent ensuite avec l'hydrogène en formant le méthane. Ces procédés sont actuellement bien maîtrisés par l'existence des unités productrices.

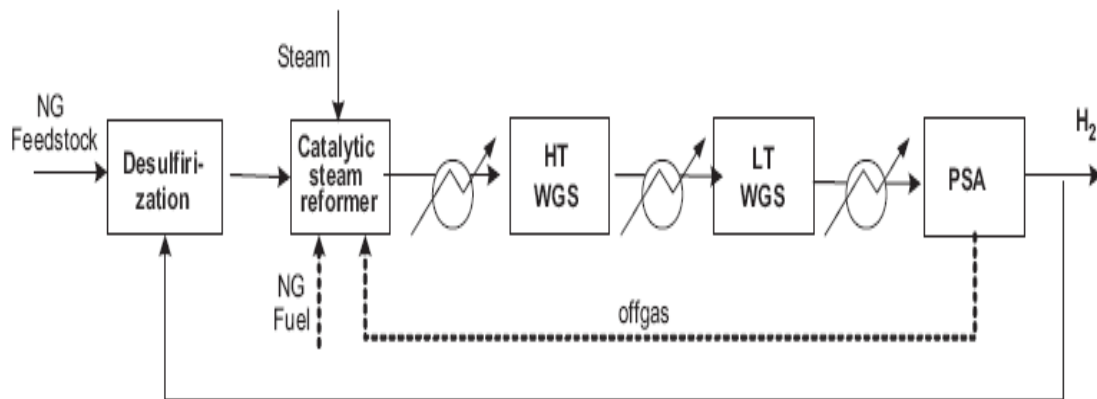


Figure II. 1. Principe de vaporéformage du méthane [10]

Description du procédé dans un réacteur membranaire

Généralement, la production d'hydrogène par le vaporéformage de méthane est réalisée dans un réacteur membranaire à base de palladium [11]. 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 avec une membrane permselective d'hydrogène est représenté par le schéma ci-dessous (Figure II. 2). La production de l'hydrogène se fait dans la zone réactionnelle catalytique, l'hydrogène traverse la membrane et son flux est en fonction de la différence des pressions partielles d'hydrogène des côtés de la membrane. Plus de détails concernant ce procédé seront présentés dans le troisième chapitre.

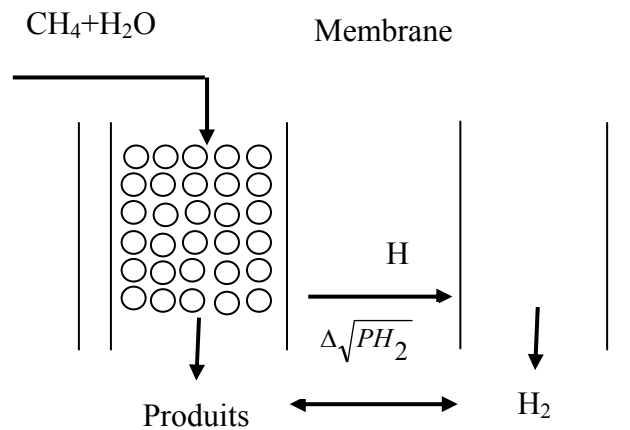


Figure II. 2. Principe de vaporéformage de méthane dans un réacteur à membrane [11]

II. 3.1.2. Oxydation partielle du méthane

L'oxydation partielle est aussi un procédé utilisé dans des installations industrielles pour produire l'hydrogène à partir des carburants tel que le naphta. Ce procédé peut être utilisé avec un certain nombre de carburants tels que le gaz naturel, les hydrocarbures légers et voire le charbon. A la différence du vaporéformage, il est très exothermique, la chaleur de la réaction peut ainsi être utilisée pour vaporiser et chauffer le carburant, ce qui présente un avantage pour le démarrage de la réaction et permet de se dispenser du brûleur et simplifie le système. En revanche, le rendement en hydrogène est plus faible que celui du vaporeformage car celui-ci est dilué par l'azote (alimentation en air) et le CO₂. L'oxydation partielle est également un processus de production maîtrisé, il s'agit de la réaction entre un carburant et l'oxygène (air). Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. De plus, par comparaison au processus de production précédent, il faut purifier le carburant qui contient à la base du soufre, du CO₂ et du CO.

L'utilisation d'une membrane [12] 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. L'oxydation partielle de la réaction du méthane a été étudiée par plusieurs travaux [13-16]. Cette réaction est caractérisée par une faible exothermicité, et un rapport molaire $H_2/CO=2$. Selon Xiong *et al.* [13] et Yang [16], ce rapport présente une stœchiométrie parfaite pour le procédé Fischer-Tropsch. Selon Froment [17], l'avantage de cette réaction réside dans la possibilité de la mettre en jeu avec des rapports molaires de H_2/CO souhaitables. L'étude de ce dernier est conduite dans un réacteur à lit fixe adiabatique avec le Ni/Al_2O_3 comme catalyseur. D'autre part, Basile *et al.* [15] ont montré que le rapport molaire H_2/CO à la sortie du réacteur peut être ajusté par le rapport molaire O_2/CH_4 à l'entrée du réacteur.

II. 3.1.3. Reformage autotherme

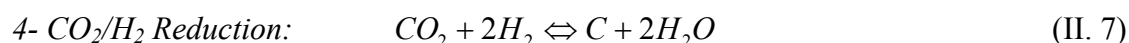
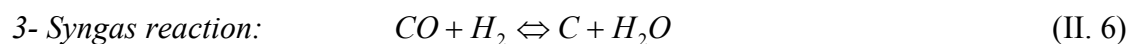
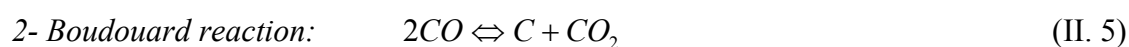
La production d'hydrogène par vaporéformage des hydrocarbures est un processus endothermique, ce qui nécessite un supplément d'énergie provenant de l'extérieure, alors que la combustion catalytique des hydrocarbures produit de la chaleur. Cela a conduit à la notion de reformage autotherme, par laquelle une partie du combustible est oxydée pour produire la chaleur et l'autre partie réagisse avec la vapeur d'eau pour produire l'hydrogène. Ce procédé constitue une alternative pour la production de gaz de synthèse. 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. Une purification par la réaction de water gas shift est devrait par la suite réalisée. On atteint une très bonne efficacité et plusieurs carburants peuvent être utilisés : le gaz naturel, le méthanol ou les hydrocarbures. L'introduction de la vapeur d'eau permet d'ajuster le rapport H_2/CO à la stœchiométrie nécessaire à la synthèse F-T [13, 16]. Cependant la coproduction du CO_2 en quantités un peu plus élevée qu'avec l'oxydation partielle est possible et une diminution du taux de conversion du méthane dû à l'utilisation d'une température de réaction un peu plus basse ($1050^\circ C$ au lieu de $1400^\circ C$).

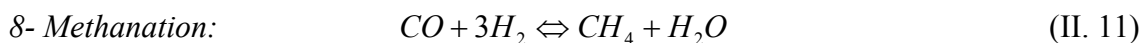
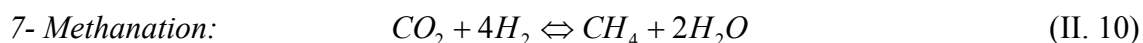
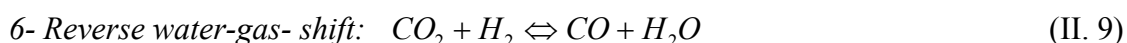
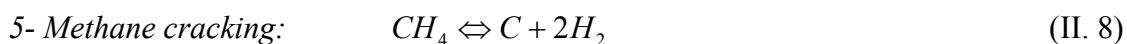
Le reformage autotherme défini comme étant la combinaison de l'oxydation partielle non catalytique du méthane et du vaporéformage adiabatique du méthane est un processus important pour la production du gaz de synthèse (en particulier l'hydrogène) à

partir de gaz naturel. Ce procédé a été étudié par Hoang et Chan [18] en déterminant les performances de reformeur en utilisant la cinétique de Ma *et al.* [19] pour la réaction de combustion. Ces performances dépendent des rapports molaires suivants: Air/Fuel (A/F) et H₂O/Fuel (W/F). Une conversion de méthane presque complète (98%) a été obtenue dans les conditions suivantes: A/F=3,5, W/F=1 et GHSV= 20000 h⁻¹. Halabi *et al.* [20] ont utilisé la cinétique de Trimm et Lam [21] pour la réaction de combustion dans un réacteur à lit fixe sous une température de gaz d'alimentation est de 500°C et sous une pression de 1.5bar. Les résultats montrent que des bonnes performances peuvent être obtenues (conversion de l'ordre de 93% et une pureté en hydrogène de 73%) avec les conditions suivantes : une fenêtre opératoire optimale de GHSV allant de 1050 à 14 000 h⁻¹, un rapport molaire vapeur d'eau/carbone : S/C de 4.5 à 6 et un rapport molaire de oxygène/carbone O/C de : 0.45 à 0.55. Les deux voies d'oxydation partielle et d'ATR sont préférablement mises en œuvre avec l'oxygène pur plutôt qu'avec l'air en raison du volume important de gaz inerte introduit sous forme d'azote dans le cas de l'air.

II. 3. 1. 4. Reformage sec du méthane (Dry reforming)

Le reformage du méthane avec l'anhydride carbonique (reformage sec) pour produire les gaz de synthèse (CO et H₂) a reçu une attention remarquable dans ces dernières années [22, 23]. D'une part, grâce au chauffage global dû à l'effet de serre. La réduction et l'utilisation des gaz à effet de serre comme l'anhydride carbonique et le méthane deviennent donc de plus en plus importants. 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 [22]. D'autre part, le reformage sec est capable de produire l'hydrogène avec un faible rapport de H₂/CO sous certaines conditions [24]. Ceci est très souhaité pour le procédé Fisher-Tropsch [24-25]. 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 [26]. D'une manière générale, le reformage sec du méthane est accompagné de plusieurs réactions secondaires:





La réaction de dry reforming proprement dite (réaction II. 4) est fortement endothermique. Elle est également favorable par l'emploi de faibles pressions et de températures élevées [27]. Par contre, l'utilisation d'une température élevée dépassant 820°C rends la réaction de reverse water-gas- shift (réaction II. 9) impossible [27]. Dans la gamme de température de 557-700°C, le dépôt de carbone se manifeste selon la réaction de craquage du méthane (réaction II. 8) ou selon la réaction de Boudouard (réaction II. 5) [27]. Dans le cas où la température dépasse 450°C, la méthanation deviendra thermodynamiquement impossible (réactions II. 10 et II. 11), la réaction de Boudouard (réaction II. 5) et les réactions de réduction (réactions II. 6 et II. 7) deviendront également thermodynamiquement impossibles au dessus de 550°C [22]. Les catalyseurs supportés sur alumine possèdent une très résistance considérable au coke [28]. Donc, pour empêcher le dépôt de carbone (réaction II. 8), un rapport de CO_2/CH_4 au dessus de l'unité devrait être employé [22]. Alors, au dessus de 550°C et en présence d'un catalyseur de Ni sur un support d'alumine, deux réactions seront favorables: la réaction de DRM (réaction II. 4) et la réaction de RWGS (réaction II. 9).

A cause des limitations thermodynamiques de 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 [9]. 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 [9]. Ces réacteurs peuvent être utilisés pour le déplacement d'équilibre par l'enlèvement sélectif de l'hydrogène à partir de la zone réactionnelle [29].

II. 3. 1. 5. Vaporéformage des hydrocarbures oxygénés

Parmi les différents combustibles qui peuvent être convertis en hydrogène pour être utilisé dans les piles à combustibles pour les applications automobiles et stationnaires, les alcools, en particulier le méthanol et l'éthanol, sont très promoteurs, car ils se décomposent facilement en présence d'eau et génèrent un mélange de gaz riche en hydrogène approprié pour l'alimentation des piles à combustibles [30]. Le méthanol et l'éthanol sont

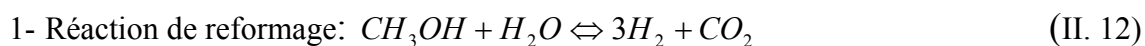
actuellement considérés comme une source pour les piles à combustibles véhicule à moteur [31]. L'éthanol représente plusieurs avantages liés à la disponibilité naturelle, le stockage et la sécurité de manipulation. Il peut être produit de façon renouvelable à partir de sources de biomasse [32].

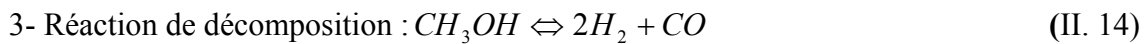
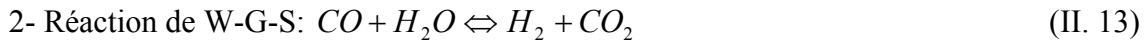
Les catalyseurs Ni/Al₂O₃ produisent un mélange de gaz riche en hydrogène dans la gamme de température allant de 450-650°C, ils montrent une activité élevée dans le cas de vaporéformage de l'éthanol [33]. Les catalyseurs de Ni/La₂O₃ et Ni/Y₂O₃ peuvent produire un mélange de gaz riche en hydrogène à basse température (250-350°C) et possèdent une activité élevée, et une bonne stabilité de vaporéformage de l'éthanol pour la production de l'hydrogène. Les catalyseurs de Ni/La₂O₃ et de Ni/Y₂O₃ sont de bon choix pour être utilisé dans le processus de vaporéformage d'éthanol pour les applications des piles à combustible [31].

L'hydrogène peut être produit également par vaporéformage de divers hydrocarbures oxygénés autre que le méthanol et l'éthanol, tels que le glycérol et le glucose [7]. Ces hydrocarbures oxygénés peuvent être réformés en solution aqueuse et en présence d'un catalyseur à base de platine pour produire l'hydrogène [34-35]. La conversion s'effectue à des températures modérées, autour de 225-265°C et à des pressions de 27-54 bars. Ces conditions empêchent la formation de vapeur et assurent que les séquences de la réaction ayant lieu dans la phase aqueuse. Dans le cas de vaporéformage, un rapport molaire vapeur/carbone entre 3 et 5 est souhaitable. Dans ce volet, on se limite à décrire seulement le vaporéformage du méthanol. Ce dernier est un carburant attrayant pour la production de l'hydrogène. Des conditions opératoires peu sévères (pression basse et température inférieure à 350°C) permettent de concurrencer les unités de vaporéformage [36].

Le vaporéformage consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures par réaction avec la vapeur d'eau en gaz de synthèse. Dans le vaporéformage du méthanol, le gaz de reformat contient environ 75% de H₂, 20% de CO₂ et 5% de CO (%Vol.) [37]. Le vaporéformage du méthanol peut être effectué efficacement et productivement dans un réacteur à membrane avec un rapport H/C=4 [38].

L'étude cinétique de vaporéformage du méthanol sur un catalyseur de Cu/ZnO indique l'occurrence des trois réactions suivantes [38]:





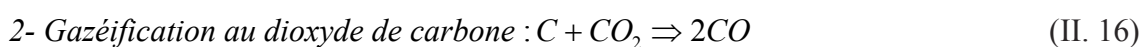
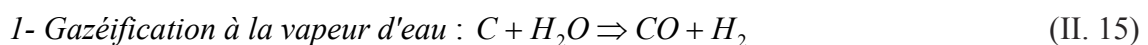
Le vaporéformage du méthanol a reçu un intérêt croissant en tant que moyen de production d'hydrogène pour une utilisation dans les piles à combustible. L'inconvénient majeur de ce procédé dans les réacteurs conventionnel est le CO qui se produit par la réaction de vaporéformage. Ce gaz même sous forme des traces constitue un poison pour la pile à combustibles (PEM) et par conséquent une réduction dans les performances de la pile [39]. Pour résoudre ce problème, une attention considérable est donnée pour le mécanisme de formation du CO lors de la réaction et surtout sur des catalyseurs de Cu [40-43]. Ainsi, l'intégration d'une membrane de palladium permselective à l'hydrogène (Pd ou alliage) a montré un énorme espoir dans la production d'hydrogène de haute pureté en termes d'efficacité énergétique [44-45].

La différence de base de l'éthanol en comparaison avec du méthanol et d'autres carburants de substitution est la faisabilité de sa production à partir de la biomasse avec des processus biochimiques. L'avantage le plus important est la neutralisation du CO₂, puisque le dioxyde de carbone produit dans le processus est consommé pour la croissance de la biomasse. Ainsi l'utilisation d'éthanol pour la production d'énergie est une solution efficace pour la réduction des émissions en CO₂ [30].

II.3.1.6. La gazéification du charbon

La gazéification est une transformation thermochimique d'un solide combustible (charbon, bois, paille, ...) en présence d'un composé gazeux (O₂, air, CO₂, vapeur d'eau...). Généralement le but de cette transformation est de convertir le solide en un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse; opération thermique s'effectuant en absence de gaz réagissant avec le solide et de la combustion dans laquelle la plus grande partie du carbone contenu dans le solide est transformée en CO₂.

La gazéification [46], se décrit comme une réaction endothermique hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau (H₂O) ou du dioxyde de carbone (CO₂).



Dans un procédé de gazéification, d'autres réactions sont en compétition. Parmi ces dernières, quatre réactions hétérogènes principales sont considérées [47]:

Les réactions d'équilibres de Boudouard (II. 17 et II. 20) et deux réactions homogènes secondaires entre les produits des réactions de gazéification (II. 18 et II. 19) :



Parmi ces réactions, la réaction de gazéification à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production du gaz combustible et mérite une attention particulière. Sur le plan industriel, lorsque l'on parle de gazéification, l'objectif est donc de favoriser ces deux réactions (II. 15) et (II. 16), produisant ainsi le gaz combustible. Donc, pour se faire, il faut préalablement ou simultanément générer les éléments nécessaires à ces deux réactions ; à savoir, le charbon très concentré en carbone, les réactants CO_2 et H_2O ainsi qu'une quantité importante d'énergie. Dans les procédés de gazéification, ces trois composantes sont produites par les réactions de pyrolyse ainsi que les oxydations homogène et hétérogène qui interviennent classiquement en combustion. La réaction de gazéification du charbon de bois au dioxyde de carbone (II. 16) est plus largement étudiée [48-51], cette dernière possède une cinétique 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau.

II.3.1.7. Reformage de la biomasse

Tout type de biomasse peut être utilisé pour obtenir des combustibles, mais certaines espèces donnent une meilleure qualité de carburant avec un coût moindre que les autres. Pour ceci tous les programmes d'énergie à partir de la biomasse sont construits autour de ces espèces rentables [52-54]. Une grande variété de combustibles liquides et gazeux peut être issue de la biomasse (Figure II. 3). Ce sont tous des carburants contenant du carbone qui génèrent principalement de dioxyde de carbone et la vapeur d'eau lors de la combustion.

Aujourd'hui, il existe de multiples procédés et voies de conversion de l'énergie chimique contenue dans la biomasse, en "biocombustibles"; le biogaz, le bioalcool et le biohydrogène [55-57].

1- Le bioalcool

La biomasse issue des produits ou des co-produits agricoles ou agro-alimentaires constitue un réservoir considérable pour la production de molécules d'intérêt industriel et

énergétique [32, 52-54, 58]. Parmi ces molécules le bioalcool [32] qui est obtenu par fermentation alcoolique de substrats riches en sucres fermentescibles. La fermentation alcoolique se caractérise par trois grandes étapes essentielles:

- **L'hydrolyse du substrat carboné** : durant laquelle, l'extraction des sucres est réalisée par macération à des températures de 50 à 80°C. On obtient après filtration un sirop de sucre.
- **La fermentation**: le sirop de sucre est introduit dans un bioréacteur (fermenteur) puis inoculé à l'aide d'une culture de levures. Cette opération est conduite en anaérobiose dans des conditions de températures et de pH bien déterminées.
- **La distillation**: est un procédé classique de récupération de l'alcool éthylique produit par évaporation. L'alcool éthylique obtenu est valorisable comme carburant de substitution ou comme produit de base pour la carbochimie.

2- Le biogaz

Grâce au procédé de méthanisation ou biométhanisation de la matière organique, il est possible de produire un combustible de haute valeur énergétique, appelé biogaz.

La méthanisation est un phénomène biochimique, plus exactement une fermentation anaérobie de la matière organique sous l'action de microorganismes [56, 59-61].

Les sources de production de biogaz sont variées [53, 54], il se forme spontanément dans les décharges ou bien il se produit d'une manière contrôlée dans des cuves appelées digesteur permettant ainsi le traitement des déchets organiques, des eaux usées et des effluents d'élevage. Le biogaz ainsi produit est composé de méthane (50 à 90%) de CO₂ (10 à 40%), d'azote, d'oxygène et de H₂S.

La biomasse peut également être utilisée pour générer l'hydrogène sans émission de carbone, bien que d'autres technologies qui ne sont donc trop coûteux puissent être praticables. Il existe deux voies principales disponibles pour la production de carburants à partir de la biomasse (Figure II. 4): thermochimiques et biochimiques. Dans le traitement thermochimique de la biomasse, la décomposition chimique ou le reformage sont utilisés pour avoir une large gamme de produits [52].

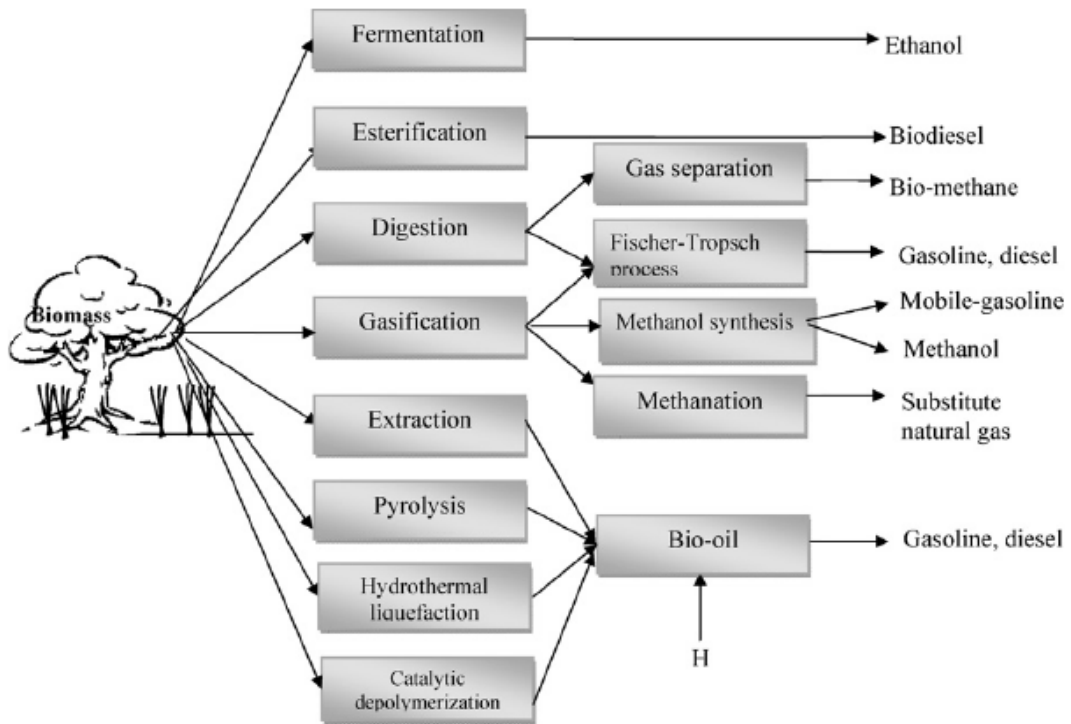


Figure II. 3. Différents types de carburants obtenus à partir de la biomasse [53]

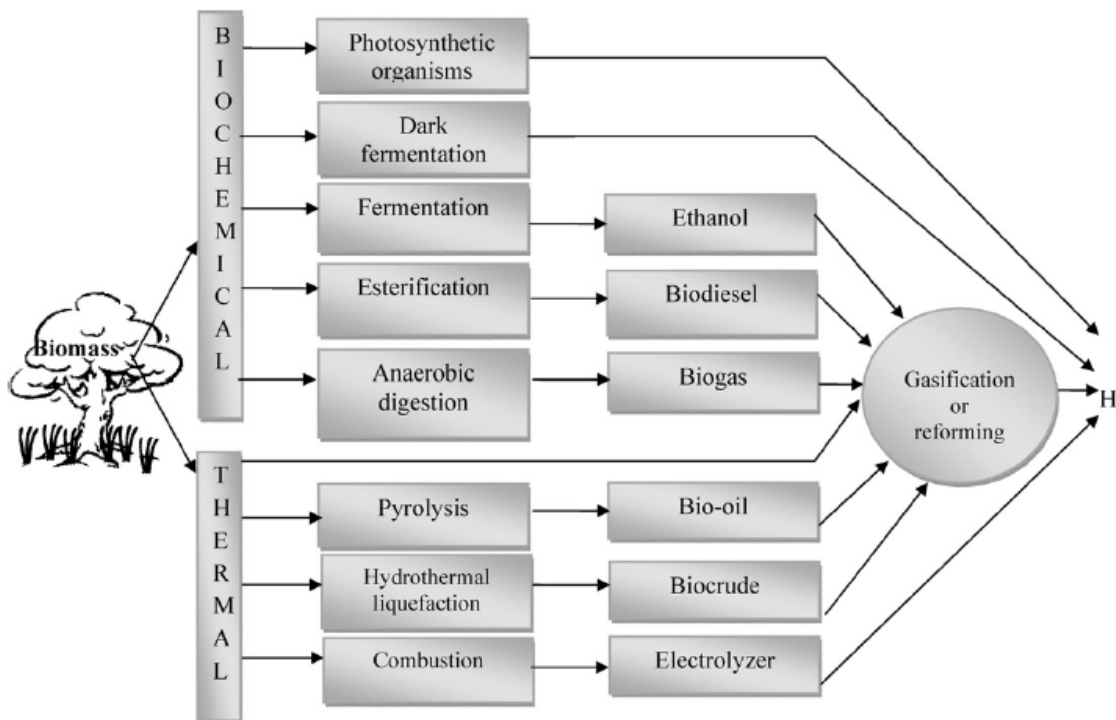


Figure II. 4. Voies de production de l'hydrogène à partir de la biomasse [53]

II.4. STOCKAGE ET DISTRIBUTION DE L'HYDROGENE

L'hydrogène produit doit être comprimé pour être stocker ou distribuer [54]. Vu le développement des technologies de production de l'hydrogène afin de l'utiliser comme carburant propre pour les véhicules [62], l'industrie automobile adopte son approche; une multitude d'options technologiques ont été développées pour le stockage et de conversion de l'hydrogène [63]. 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.

Le stockage de l'hydrogène est encore l'un des plus grands défis pour les véhicules à hydrogène [64-65]. Bien que l'hydrogène et son corollaire la pile à combustible ont été promus depuis quelques années au rang d'alternative énergétique [66], le stockage est considéré comme un problème, en raison de la faible densité énergétique volumique de l'hydrogène gazeux dans les conditions ambiantes. Physiquement, la densité volumétrique peut être augmentée par compression ou par liquéfaction du gaz. Ces deux options nécessitent des quantités importantes d'énergie, et donnent des pertes d'énergie jusqu'à 20% pour la compression et environ 30% pour la liquéfaction [4]. En plus, l'hydrogène gazeux sous haute pression (jusqu'à 700bar) est considéré comme un danger potentiel. L'hydrogène liquide provoque des pertes dues à l'évaporation. Une solution alternative où la plus grande attention est accordée aux installations de stockage dans les matériaux solides et en particulier dans des hydrures métalliques [62]. Pour ceci, l'hydrogène est introduit dans un réservoir contenant une poudre métallique. L'hydrogène atomique s'adsorbe dans le réseau métallique pour former un hydrure métallique. Dans les hydrures métalliques, l'hydrogène peut être stocké avec une plus grande densité volumétrique que l'hydrogène liquide par exemple. D'une manière générale, à l'heure actuelle ils existent deux options de conversion et cinq options de stockage. Ces options technologiques [63] sont résumées dans le tableau suivant (Tableau II.1). Il est à noter que toutes ces options de stockage peuvent être utilisées en combinaison avec des piles à combustible et des moteurs à combustion, à l'exception de l'option «on-board reforming».

Tableau II. 1. Principales options technologiques pour les véhicules à hydrogène [63]

Modes	Conversion	Stockage
Options technologiques	Fuel Cell ICE (Internal Combustion Engine)	-Hydrogène gazeux -Hydrogène liquide -Hydrures métalliques -On-board reforming (Reformage embarqué) -Matériaux carbonés

II. 5. LES APPLICATIONS DE L'HYDROGENE

L'hydrogène a été utilisé depuis longtemps pour différentes applications telle que dans le domaine de l'industrie chimique et pétrochimique ou dans le procédé Fischer-Tropsch [13, 16]. Selon des statistiques établies par [67], environ 50% de la demande mondiale en hydrogène est destinée à la production de l'ammoniac, matière première importante dans l'industrie des engrais. 37% de la production d'hydrogène sont utilisés dans les raffineries, 8% sont utilisés pour la production des produits chimiques et surtout du méthanol, et 4% sont utilisés en métallurgie et dans l'industrie des semi-conducteurs. Seulement, 1% qui reste est utilisé comme vecteur énergétique dans des applications aérospatiales. Tand que, l'hydrogène ne génère aucun polluants et aucun composant à effet de serre. Ce dernier pourrait trouver d'autres applications importantes dans notre vie telles que dans le secteur des transports, la PAC et de production d'électricité décentralisée [68]. Malheureusement on ne dispose pas de l'état actuel de consommation de ce vecteur énergétique, mais les grandes consommations d'hydrogène [69] sont classées ci-dessus selon l'AFH2, 2009 (Figure II. 5):

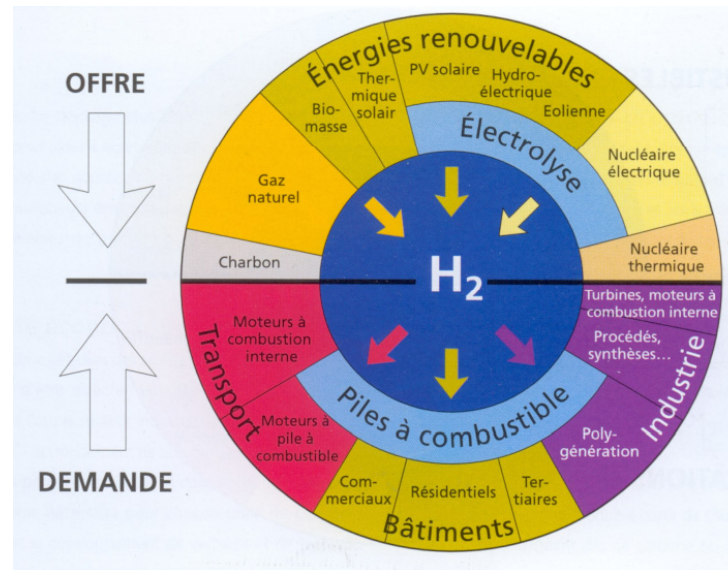


Figure II. 5. Les différentes sources et applications de l'hydrogène [69]

II. 5. 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 $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$ 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 suivantes :

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$$

- **Synthèse OXO:** elle ne consomme que 3% environ l'hydrogène et produit des alcools divers par action catalytique du mélange CO et H₂ sur oléfine.

II. 5. 2. Raffinage de pétrole

- **Hydrodésulfuration:** c'est un traitement catalytique en présence d'hydrogène de coupes pétrolières allant des distillats légers aux gazoles. Le soufre est éliminé sous forme de sulfure d'hydrogène. Cette opération consomme suivant la coupe traitée, de 0,5 à 10kg d'hydrogène de pureté moyenne comprise entre 70 et 80 %.
- **Hydrogénation des hydrocarbures:** elle est utilisée pour les coupes issues d'un craquage, elle consomme de 5 à 8 kg/t d'un gaz riche en hydrogène.

- **Hydrocraquage de distillats:** c'est un craquage catalytique sous forte pression d'hydrogène, il consomme énormément d'hydrogène dont la pureté doit être supérieure à 95 %.

II. 5. 3. Utilisation chimique et thermique spéciales

De nombreux autres usages de l'hydrogène sont les suivants:

- **L'industrie alimentaire :** elle utilise l'hydrogène pour éliminer des huiles et des graisses comestibles et des composés insaturés indésirables.
- **La pétrochimie et la chimie fine :** sont consommatrices d'hydrogène dans un grand nombre de synthèse parmi les quelles, nous citons les réactions de déshydrogénations (du benzène en cyclohexane, du toluène en benzène, du nitrobenzène en aniline).
- **Les carburants:** On distingue deux types de propulsions utilisant l'hydrogène: les moteurs à combustion à hydrogène et la propulsion par des piles à combustibles [57]. Le premier type de propulsion fonctionne sensiblement pareil qu'un moteur à essence conventionnel: l'oxygène (qui peut être stocké sous forme liquide) est injecté sous forme gazeuse à haute pression directement dans la chambre à combustion du moteur. Il est mélangé avec l'oxygène et brûlé afin de fournir la force motrice nécessaire à la propulsion du véhicule. Le deuxième type utilise l'hydrogène afin de fonctionner une ou plusieurs piles à combustibles qui produisent l'électricité nécessaire pour faire tourner le moteur électrique. L'hydrogène est alors qualifié de «vecteur d'énergie» et non pas de carburant [1].

Comme toute pile, la PAC convertit l'énergie chimique en énergie électrique. Le combustible considéré est l'hydrogène qui est fourni en continu, ce qui permet d'obtenir du courant de façon continue. L'un des intérêts de la pile à combustible réside dans le fait que les températures utilisées sont faibles que dans les turbines ou les moteurs à combustion. Concernant le carburant, le méthanol peut être aussi utilisé dans les piles à méthanol, mais leurs performances restent jusqu'à présent inférieures à celles des piles à hydrogène. Pour utiliser des combustibles de type méthane ou autres alcools, il faut utiliser des températures de fonctionnement plus élevées : de 800 à 1000°C. La réalisation de piles fonctionnant à de telles températures est considérée comme problématique, on entend souvent dire que l'hydrogène est le «combustible idéal» pour la PAC. Une PAC (Figure II. 6) est constituée d'une cellule élémentaire constituée de trois éléments : deux électrodes, un électrolyte. Les

deux électrodes sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible, et la cathode est alimentée en oxygène ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène.

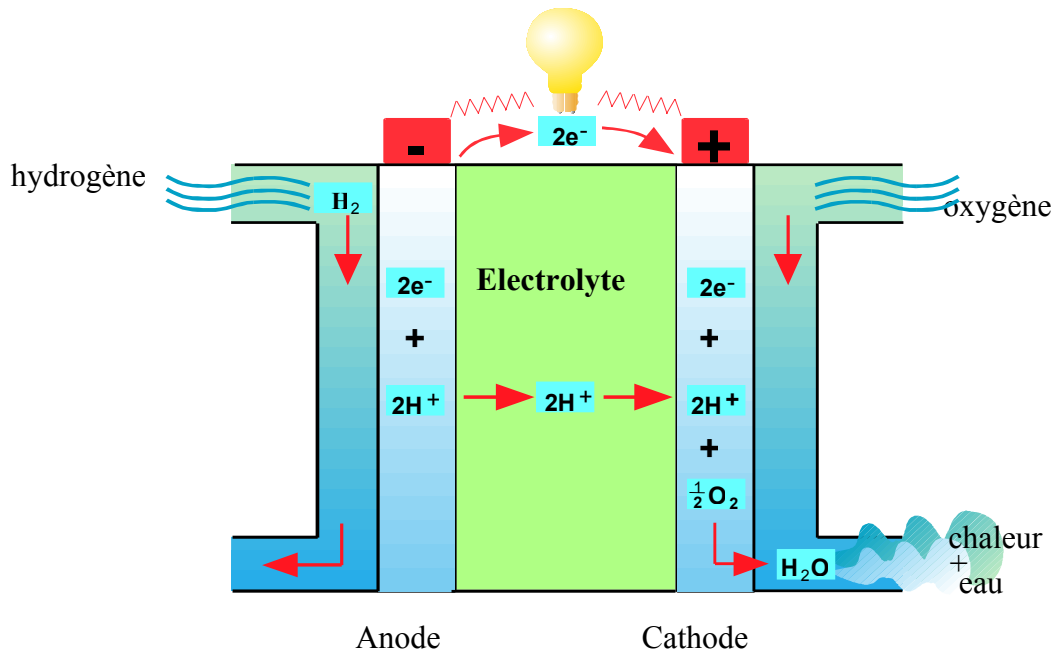


Figure II. 6. Schéma d'une PAC (ici PEMFC)

En effet, l'industrie automobile est concernée par une alternative depuis les crises pétrolières. L'option « Hydrogène » serait donc de doter les voitures de moteurs électriques alimentés par une PAC. L'utilisation des PAC est avantageuse sur plusieurs plans : il n'y a que de l'eau émise par le pot d'échappement, le véhicule est moins bruyant et le rendement est plus efficace que les moteurs à explosion. Il s'agit de l'enjeu industriel majeur en ce qui concerne le marché du transport. Les grandes entreprises développent des tests avec des véhicules à pile à combustible. Aucun véhicule à hydrogène commercial n'est disponible dès aujourd'hui. Pourtant, les constructeurs automobiles ont développés des technologies et ils estiment que le véhicule à hydrogène peut être un concurrent sérieux [70-71]. Des études dans ce sens ont été effectuées par Alberto *et al.* [72], l'étude porte sur les performances d'un moteur à hydrogène de type « Direct Injection Jet Ignition (DI-JI) Hydrogen Engine ».

En raison de sa haute efficacité énergétique, la pile à combustible est souvent considérée comme l'un des principaux moteurs pour l'hydrogène comme carburant d'avenir [73]. La grande majorité des applications automobiles à pile à combustible se fonde sur les piles à combustibles PEM. Les piles à combustibles se sont avérées très efficaces pour la

conversion de l'hydrogène en énergie. Toutefois, un certain nombre de défis reste à résoudre. La question est d'abord le coût de production des piles à combustible, pour une grande partie en raison de l'effet catalyseur de platine qui est nécessaire. Les autres questions qui devraient être traitées comprennent, entre autres, la durée de vie des cellules et leur fiabilité dans des conditions extrêmes telles que les conditions de verglas [74].

Le moteur à combustion interne à hydrogène (The hydrogen internal combustion engine (ICE)) est encore considéré par un certain nombre de firmes, notamment par BMW et Mazda, comme le moins coûteux et la meilleure alternative aux piles à combustible [64]. Des tests de compatibilités sont aussi appliqués pour un véhicule Renault Laguna 1.9 dCi [75].

II. 6. CONCLUSION

Le changement climatique sera la préoccupation majeure durant tout ce siècle. Quelque soit la source primaire d'énergie, on n'utilisera probablement dans le futur, que deux vecteurs : l'électricité et des combustibles sans carbones fossiles. La biomasse de différentes origines peut être considérée pour assurer une disponibilité continue du carburant. Les combustibles seront les biocarburants et l'hydrogène, vecteur compatible avec toutes les sources d'énergie. En cas d'applications de pile à combustible, l'hydrogène de grande pureté est requis, tandis que des limites moins rigoureuses sont nécessaires dans les moteurs à combustion interne ou pour les mélanges hydrogène-méthane [54]. L'utilisation des différents procédés cités préalablement en combinaison avec les réacteurs membranaire à base de palladium permet de produire de l'hydrogène de grande pureté.

Lorsque l'hydrogène est obtenu à partir de l'eau, le procédé utilisé est de l'électrolyse, qui consomme une quantité importante de l'énergie. Ce n'est que si cette énergie est produite à partir des sources renouvelables comme l'énergie solaire ou éolienne, on peut dire que l'hydrogène est obtenu par un procédé non polluant. D'autre part, lorsque l'hydrogène est obtenu à partir de vaporéformage d'hydrocarbures ou des alcools, l'oxyde de carbone sera produit. Ainsi, la qualification de carburant « propre » n'est vraie que lorsque la matière première est de la biomasse, qui consomme du CO₂ pendant sa croissance.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Orecchini, "The era of energy vectors", *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 1951-1954 (2006).
- [2] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: State of the art and technological perspectives", *J. Power Sources*, **100** 171-187 (2001).
- [3] A. Steinfeld "Solar thermochemical production of hydrogen-a review", *Solar Energy*, **78** 603-615 (2005).
- [4] Department of energy, "National hydrogen energy roadmap. Office of hydrogen, fuel cells, and Infrastructure technologies" (2002).
- [5] G. F. Naterer, M. Fowler, J. Cotton, K. Gabriel, "Synergistic roles of off-peak electrolysis and thermo-chemical production of hydrogen from nuclear energy in Canada", *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** 6849-6857 (2008).
- [6] D. B. Levin, L. Pitt, M. Love, "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application", *Int. J. Hydrogen Energy*, **29** 173-85 (2004).
- [7] D. B. Levin, R. Chahine, "Challenges for renewable hydrogen production from biomass", *Int. J. Hydrogen energy*, **35** 4962-4969 (2010).
- [8] C. S. Goh, K. T. Tan, K. T. Lee, S. Bhatia, "Bio-ethanol from lignocellulose: Status, perspectives and challenges in Malaysia", *Bioresource Tech.*, **101** 4834-4841 (2010).
- [9] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, "A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane", *Appl. Catal. A: Gen.*, **170** 13-22 (1998).
- [10] P. Bernardo, G. Barbieri, E. Drioli, "Evaluation of membrane reactor with hydrogen-selective membrane in methane steam reforming", *Chem. Eng. Sci.* **65** 1159-1166 (2010).
- [11] K. A. Petersen, C. S. Nielsen, S. L. Jørgensen, "Membrane reforming for hydrogen", *Catal. Today*, **46** 193-201 (1998).

- [12] D. L. Hoang and S. H. Chan, "Effect of reactor dimensions on the performance of an O₂ pump integrated partial oxidation reformer—a modelling approach", *Int. J. Hydrogen Energy*, **31** 1-12 (2006).
- [13] 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).
- [14] A. Basile, L. Paturzo, "An experimental study of multilayered composite palladium membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas", *Catal. Today*, **67** 55-64 (2001).
- [15] A. Basile, L. Paturzo, F. Laganà, "The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor, simulation and experimental studies", *Catal. Today*, **67** 65-75 (2001).
- [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] A. M. De Groot, G. F. Froment, "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *Appl. Catal.*, **138** 245-264 (1996).
- [18] D. L. Hoang and S. H. Chan, "Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications", *Appl. Catal. A: G.*, **268** 207-216 (2004).
- [19] L. Ma, D. L. Trimm, C. Jiang, "The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen: I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons", *Appl. Catal. A*, **138** 275-283 (1996).
- [20] M. H. Halabi, M. H. J. M. de Croon, J. Van Der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer", *Chem. Eng. J.*, **137** 568-578 (2008).
- [21] D. L. Trimm, C. W. Lam, "The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts: I. kinetics and mechanisms", *Chem. Eng. Sci.*, **35** 1405-1413 (1980).
- [22] 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).

- [23] 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).
- [24] G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. U. de Navarro, J. M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martínez, "Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides", *Catal. Today*, **107-108** 785-791 (2005).
- [25] A. E. Castro Luna, M. E. Iriarte, "Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst", *Appl. Catal. A: Gen.*, **243** 10-15 (2008).
- [26] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, "Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide", *Catal. Today*, **21** 571-578 (1994).
- [27] S. Wang and G. Q. (Max) Lu, "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts", *Energy and Fuels*, **10** 896-904 (1996).
- [28] G. F. Froment, "Coke formation in catalytic processes: Kinetics and catalyst deactivation", *Catalyst Deactivation*, **111** 53-68 (1997).
- [29] 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).
- [30] A. Perna, "Hydrogen from ethanol: Theoretical optimisation of a PEMFC system integrated with a steam reforming processor", *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 1811-1819 (2007).
- [31] J. Sun, X. P. Qiu, F. Wu, W. T. Zhu, "H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application", *Int. J. Hydrogen Energy* **30** 437-445 (2005).
- [32] P. Giunta, C. Mosquera, N. Amadeo, M. Labrode, "Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel cell using bioethanol as raw material", *J. Power Sources* **164** 336-343 (2007).
- [33] H. V. Fajardo, L. F. D. Probst, "Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃ spherical catalysts", *Appl. Catal. A* **306** 134-141 (2006).

- [34] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water", *Nature* **418** 964-967 (2002).
- [35] E. Chornet, S. Czernik, "Renewable fuels: harnessing hydrogen", *Nature* **418** 928-929 (2002).
- [36] J. P. Jonchère, "Production de l'hydrogène à partir des combustibles fossiles", *Mémento de l'hydrogène*, fichier **3,1**(2003).
- [37] Y. Ming Lin, M. Hon Rie, "Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor", *Catal. Today*, **67** 77-84 (2001).
- [38] M. P. Harold, B. Nair, G. Kolios, "Hydrogen generation in pd membrane fuel processor, assessment of methanol-based reaction systems", *Chem. Eng. Sci.*, **58** 2551-2571 (2003).
- [39] C. Qi, J. C. Amphlett and B. A. Peppley, "Hydrogen production by methanol reforming on NiAl layered double hydroxide derived catalyst: Effect of the pretreatment of the catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 5098-5102 (2007).
- [40] J. P. Breen, F. C. Meunier and J. R. H. Ross, "Mechanistic aspects of the steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst", *Chem. Commun.*, **22** 2247-2248 (1999).
- [41] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann, "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ Part 1: the reaction network", *Appl. Catal. A Gen.*, **179** 21-29 (1999).
- [42] M. M. Gunter, T. Ressler, R.E. Jentof, B. Bems, "Redox behavior of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam reforming of methanol studied by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy", *J. Catal.*, **203** 133-149 (2001).
- [43] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, "Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation", *J. Power Sources*, **106** 249-257 (2002).
- [44] J. Han, I. Kim, K. Choi, "Purifier-integrated methanol reformer for fuel cell vehicles", *J. Power Sources*, **86** 223-227 (2000).

- [45] Y. M. Lin, M. H. Rei “Process development for generating high purity hydrogen by using supported palladium membrane reactor as steam reformer”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25** 211-219 (2000).
- [46] N. V. Gnanapragasam, B. V. Reddy, M. A. Rosen, “Feasibility of an energy conversion system in Canada involving large-scale integrated hydrogen production using solid fuels”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** 4788-4807 (2010).
- [47] F. Mermoud, “Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau: de la particule isolée au lit fixe continu”, Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, France (2006).
- [48] E. Cetin, , B. Moghtaderi, R. Gupta, T. F. Wall, “Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars”, *Fuel*, **83** 2139-2150 (2004).
- [49] S. Dasappa, P. J. Paul, H. S. Mukunda, U. Shrinivasa, “The gasification of wood-char sphere in CO₂-N₂ mixtures: analysis and experiments”, *Chem. Eng. Sci.*, **49** 223-232 (1994).
- [50] W. Klose, M. Wolki, “On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam”, *Fuel*, **84** 885-892 (2005).
- [51] D. G. Roberts, D. J. Harris, T. F. Wall, “On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity”, *Energy & Fuels*, **17** 887-895 (2003).
- [52] T. Abbasi, S.A. Abbasi, “Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14** 919-937 (2010).
- [53] N. Z. Muradov, T. N. Veziroglu, “Green path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** 6804–6839 (2008).
- [54] E. Biagini, L. Masoni, L. Tognotti, “Comparative study of thermochemical processes for hydrogen production from biomass fuels”, *Bioresource Tech.*, **101** 6381-6388 (2010).

- [55] B. La Licata, F. Sagnelli, A. Boulanger, A. Lanzini, P. Leone, P. Zitella, M. Santarelli, "Bio-hydrogen production from organic wastes in a pilot plant reactor and its use in a SOFC", *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 7861-7865 (2011).
- [56] W. H. Chen, S. Y. Chen, S. K. Khanal, S. Sung, "Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation", *Int. J. Hydrogen Energy* **31** 2170-2178 (2006).
- [57] E. Martin, S. A. Shaheen, T. E. Lipman, J. R. Lidicker, "Behavioral response to hydrogen fuel cell vehicles and refueling: Results of California drive clinics", *Int. J. Hydrogen Energy* **34** 8670-8680 (2009).
- [58] I. Rawat, R. R. Kumar, T. Mutanda, F. Bux, "Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production", *Appl. Energy* **88** 3411-3424(2011).
- [59] P. Collet, A. Hélias, L. Lardon, M. Ras, R. A Goy, J. P. Steyer, "Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production", *Bioresource Technology* **102** 207-214 (2011).
- [60] F. Fantozzi, C. Buratti, "Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization", *Bioresource Technology* **102** 8885-8892 (2011).
- [61] R. Kothari, V. V. Tyagi, A. Pathak, "Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development", *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14** 3164-3170 (2010).
- [62] D. Mori, K. Hirose, "Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles", *Int. J. Hydrogen Energy* **34** 4569 -4574 (2009).
- [63] S. Bakker, "Hydrogen patent portfolios in the automotive industry-The search for promising storage methods", *Int. J. Hydrogen energy*, **35** 6784-6793 (2010).
- [64] M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. Helmolt, U. Eberle, "Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9** 2643-2653 (2007).
- [65] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review", *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** 1121-1140 (2007).
- [66] K. Z. Yao, K. Karan, K. B. McAuley, P. Oosthuizen, B. A. Peppley, T. Xie, "A Review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer

- electrolyte membrane fuel cells”, *Fuel Cells - From Fundamentals to Systems*, **4** 3-29 (2004).
- [67] T. Alleau, “Le stockage de l'énergie; la solution de l'hydrogène et les piles à combustibles”, Ecole d'été de Physique- Caen- août (2001).
- [68] R. E. Uhrig, K. R. Schultz, S. L. Bogart, “Hydrogen economy implementation with synfuels”, *Encyclopedia of Energy Engineering and Technology* (2008).
- [69] T. Alleau, “La lutte contre le changement climatique: la contribution de l'hydrogène”, document de l'AFH2, (2009).
- [70] R. Van den Hoed, “Commitment to fuel cell technology. How to interpret carmakers efforts in this radical technology?”, *J. Power Sources*, **141** 265-271 (2005).
- [71] C. E. Sandy Thomas, “Transportation options in a carbon constrained world: hybrids, plug-in hybrids, biofuels, fuel cell electric vehicles, and battery electric vehicles”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** 9279-9296 (2009).
- [72] A. A. Boretti, “Vehicle driving cycle performance of the spark-less di-ji hydrogen engine”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** 4702-4714 (2010)
- [73] M. N. Eisler, “Getting power to the people: technological dramaturgy and the quest for the electrochemical engine”, *History and Technology*, **25** 49-68 (2009).
- [74] G. Frenette, D. Forthoffer, “Economic & commercial viability of hydrogen fuel cell vehicles from an automotive manufacturer perspective”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** 3578-3588 (2009).
- [75] G. Fontaras, M. Kousoulidou, G. Karavalakis, E. Bakeas, Z. Samaras, “Impact of straight vegetable oil-diesel blends application on vehicle regulated and non-regulated emissions over legislated and real world driving cycles”, *Biomass and Bioenergy* **35** 3188-3198 (2011).

CHAPITRE III :
ETUDE DU PROCEDE DE
VAPOREFORMAGE DU
METHANE

Chapitre

3

ETUDE DU PROCÉDE DE VAPOREFORMAGE DU METHANE

III. 1. OBJECTIF

Il s'agit essentiellement d'étudier les performances de la réaction de vaporéformage du méthane dans un réacteur membranaire à base de palladium en vue de la production de l'hydrogène pur. Pour cela, un modèle mathématique a été développé pour simuler les différents paramètres opératoires. Les paramètres étudiés sont : la température de réaction ($T=500-600^{\circ}\text{C}$), la pression dans la zone réactionnelle ($P=140-600\text{Kpa}$), le rapport molaire vapeur d'eau/méthane ($S/C=1-4$) et le rapport molaire gaz vecteur/méthane ($I=1-4$). Les critères d'évaluation des performances du réacteur étudié sont les suivants : la conversion du méthane, la quantité d'hydrogène récupérée et le rapport de contrôle H_2/CO .

III. 2. INTRODUCTION

En raison de leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage et la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures assurent plus de 90% de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène [1]. Le gaz naturel contient du méthane, toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporéformage. Les catalyseurs de reformage à base de Nickel, qui sont couramment utilisés dans le vaporéformage sont tout à fait sensibles au soufre. Puisque cet élément peut être trouvé dans le gaz naturel, une étape de purification de gaz d'alimentation est donc exigée. A l'échelle industrielle, un certain nombre de procédés sont disponibles pour l'élimination du soufre. Dans le vaporéformage, des lits chauds ou froids d'oxyde de zinc sont généralement employés pour ce but. L'oxyde de zinc n'est pas seulement efficace

pour l'enlèvement des composés soufrés, mais élimine aussi quelques chlorures. Le H_2S réagit irréversiblement avec le ZnO pour avoir le ZnS solide et l'eau. La réaction complète est la suivante : $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$. D'autres composés organiques soufrés qui ne sont pas facilement enlevés par l'oxyde de zinc peuvent être hydrogénés par le H_2S , en les faisant réagir avec l'hydrogène sur un catalyseur de cobalt ou de nickel. Un lit conventionnel d'oxyde de zinc peut alors enlever le H_2S formé. Si le gaz de l'alimentation contient un taux élevé en chlorures, l'emploi d'un catalyseur d'alumine pouvant absorber irréversiblement les chlorure peut être donc utilisé. Le vaporéformage du méthane consiste de trois réactions réversibles, la réaction globale est représentée par la Figure III. 1.

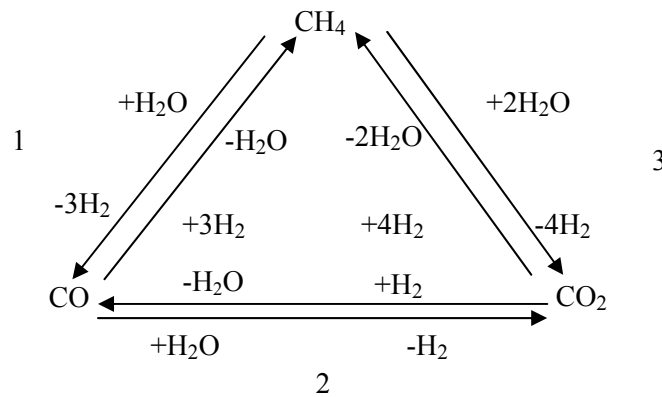


Figure III .1. Schéma de la réaction globale de vaporéformage du méthane [2]

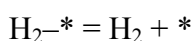
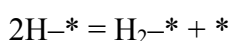
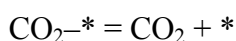
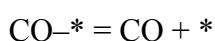
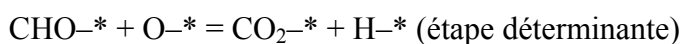
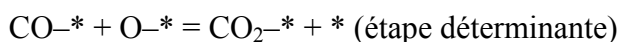
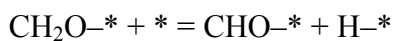
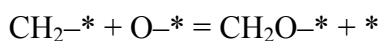
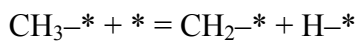
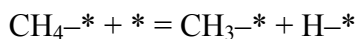
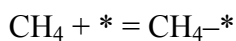
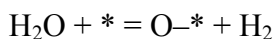
Les réactions 1 et 3 schématisées par la Figure III. 1 sont fortement endothermiques et la réaction 2 est légèrement exothermique (water gas shift). Il est à noter que le CO_2 n'est pas seulement produit par la réaction de water gas shift (2), mais aussi directement par la réaction de vaporéformage (3). A cause du caractère endothermique, le reformage est favorisé par les températures élevées. De plus, puisque le reformage est accompagné par une expansion de volume, il serait favorisé donc par les basses pressions. Au contraire, la réaction de water gas shift exothermique est favorisée par les faibles températures, bien qu'il n'y ait pas d'effet de la pression sur cette dernière. L'augmentation de la quantité de vapeur augmentera la conversion de méthane, mais exige une quantité complémentaire d'énergie pour produire de la vapeur. En pratique, les rapports de vapeur d'eau/méthane (ou encore appelé : vapeur/carbone) $[(\text{H}_2\text{O})/(\text{CH}_4)]$, ou : S/C] autour de 3 sont appliqués. Cette valeur pour S/C supprimera aussi la formation de coke pendant la réaction [3]. Le catalyseur de cette réaction est du nickel sur un support d'alumine, la réaction de vaporéformage est endothermique ($-\Delta H_{298}^0 = -206 \text{ kJ/mol}$). La réaction se déroule à des températures élevées, des faibles pressions et des rapports molaires S/C élevés

(généralement varié de 3-4) pour l'obtention d'une conversion élevée. Le monoxyde de carbone formé par la réaction de vaporéformage, devrait être enlevé au moyen de la réaction de water-gas-shift (exothermique). Cette dernière permettra la disparition du CO et la formation simultanée d'hydrogène.

Le mécanisme réactionnel du processus de vaporéformage dépend du catalyseur, c'est-à-dire, du métal catalytique actif et la nature de support. Xu et Froment [2] ont largement étudié la cinétique détaillée de la réaction de vaporéformage du méthane sur un catalyseur de Ni/MgAl₂O₄, ils ont aboutis au mécanisme suivant :

1. La vapeur d'eau réagit avec les atomes de nickel superficiels, donnant l'oxygène adsorbé et l'hydrogène gazeux.
2. L'hydrogène formé est directement libéré dans la phase gazeuse et/ou l'hydrogène gazeux est en équilibre avec H adsorbé et H₂.
3. Le méthane est adsorbé sur des atomes de nickel superficiels. Celui ci réagit avec l'oxygène adsorbé ou bien se dissocie pour former des radicaux chimisorbés, CH_x avec x = 0-3.
4. L'oxygène adsorbé et les radicaux contenant le carbone réagissent pour former le H₂O, le CHO, le CO, ou le CO₂ chimisorbés.
5. Formation de CO et du CO₂

Ce modèle permet d'illustrer mieux l'ensemble des étapes possibles impliquées dans la réaction de vaporéformage de méthane :



III.3. BREVE REVUE DE LA LITTERATURE

La réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau apparaît comme une alternative pour la production de l'hydrogène du fait du faible coût de la matière clé et du bilan énergétique très favorable de la réaction considérée et surtout dans les réacteurs à membranes. Cette réaction a fait l'objet de plusieurs études soit dans les réacteurs conventionnels [4, 5] ou dans la nouvelle génération de réacteurs membranaires [6, 7-14], ainsi dans les réacteurs membranaires à lit fluidisé [5, 15-18]. Le vaporéformage du méthane est un processus fortement endothermique réalisé en faisant passer un mélange de vapeur d'eau et de gaz naturel (CH_4) sur un catalyseur [8]. Afin d'obtenir une conversion voisine à celle de l'équilibre, le procédé de vaporéformage du méthane mis avec les technologies conventionnels est réalisé sur des catalyseurs de nickel supportés dans des réacteurs multitubulaires fonctionnant à des températures allant jusqu'à 850°C , une pression située entre 1.6-4.1MPa et avec un rapport molaire de S/C entre 2 et 4 [8,19]. Dans ces conditions, la conversion du méthane est généralement limitée par l'équilibre thermodynamique [3, 8] et sa valeur est autour de 78%.

Comas *et al.* [20] ont étudié le procédé de vaporéformage dans un réacteur à lit fixe sous les conditions suivantes : le catalyseur utilisé est du Ni/ Al_2O_3 de masse égale à 0.012-0.020g, la pression =1atm, la température=500°C (faibles pression et température) et avec un rapport de vapeur d'eau/méthane varié entre 2 et 6. Sous ces conditions, les résultats obtenus montrent que la conversion du méthane augmente avec l'augmentation du rapport S/C. De plus, un effet négatif de l'eau avec l'emploi des faibles masses du catalyseur a été observé, même pour des valeurs de S/C (rapport molaire) sont inférieures à 2. D'après Comas *et al.* [20], cet effet est probablement dû au nombre limite de sites actifs présents dans la masse catalytique utilisée. Ils ont montrés aussi que la production de l'hydrogène et du dioxyde de carbone augmente avec l'augmentation du rapport S/C tandis que la production du CO diminue. La vitesse de réaction de reformage proprement dite ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}+3\text{H}_2$) a une dépendance non monotone de la pression partielle de l'eau, tandis que la dépendance de la réaction globale ($\text{CH}_4+2\text{H}_2\text{O}=\text{CO}_2+4\text{H}_2$) de la pression partielle est une fonction monotone. Cela signifie qu'il y aurait une concentration optimale de la vapeur d'eau à l'entrée qui donne des performances maximales en termes d'hydrogène et de sélectivité en CO_2 et par conséquent une sélectivité minimale en CO.

Les catalyseurs de nickel supportés sont les plus utilisés en industrie, bien que ces catalyseurs exigent un rapport molaire S/C élevé dans l'alimentation (entre 3 et 3.5) afin de favoriser la gazéification des espèces carbonées et d'éviter la réaction responsable de la formation de carbone ($C+H_2O=CO+H_2$), ce qui conduit à la désactivation du catalyseur [21]. D'autres métaux tels que le Rh, le Ru, le Pd, le Pt et le Co sont aussi actifs pour la réaction de vaporéformage [22]. Lucrédio *et al.* [23] ont étudié cette réaction en lit fixe dans un microréacteur tubulaire en quartz avec un catalyseur de cobalt. L'emploi de ce catalyseur a montré une bonne stabilité ainsi qu'une bonne activité lorsque le rapport molaire S/C=2:1, W/F = 0.35g h mol⁻¹ et T=750°C. Sous ces conditions, le catalyseur présente une composition molaire typique (moyennement acceptable) de H₂/CO. Des quantités de carbone sont formées après un temps de réaction de 6 heures avec l'emploi d'un rapport de S/C=2, ainsi que des rapports élevés de H₂/CO ont été obtenus.

Pour améliorer les performances de la réaction de vaporéformage en terme de conversion, les catalyseurs à base de nickel sont souhaitables [6, 24]. Ming *et al.* [25] ont étudié cette réaction (MSR) en utilisant un catalyseur de nickel (12wt% Ni/Al₂O₃). Ils ont montré qu'avec une température de T=750°C et avec un rapport molaire vapeur d'eau/méthane de l'ordre de 3, une conversion presque complète est obtenue, tandis que elle est de l'ordre de 30% lorsque la température employée est petite (550°C). Du faite que le méthane est le composé majeur constituant le gaz naturel, il est probablement nécessaire d'utiliser une température d'environ 750°C pour avoir une conversion complète. A cette température, la concentration de l'hydrogène à l'équilibre est de l'ordre de 77%, la composition à l'équilibre pour le CO et le CO₂ sont de 14 et 8.5% respectivement. Cependant, le vaporéformage du gaz naturel à T=760°C avec un rapport de S/C égale à 3 et P=1atm montre que la concentration de gaz produit correspond à la composition d'équilibre. Aucune formation de carbone n'a été observée sur les catalyseurs utilisés. En général, il n'est pas possible d'obtenir des conversions satisfaisantes de méthane à des températures modérées, parce que la réaction de reformage est endothermique et thermodynamiquement favorisée par des température élevées et des basses pressions [11]. Par conséquent, le développement des procédés de séparation membranaires pourrait ouvrir une telle voie pour augmenter la conversion du méthane dans le procédé de vaporéformage [26]. Donc, par l'utilisation des réacteurs membranaires, il est possible de libérer cette réaction des limitations thermodynamiques et d'atteindre ainsi une conversion élevée en méthane à basse température [8]. Les réacteurs membranaires pouvant aussi être

utilisés pour surmonter les limitations d'équilibre et ceci par l'élimination d'une manière sélective l'hydrogène à partir de la zone réactionnelle [27]. La membrane élimine en continu l'hydrogène produit dans la zone réactionnelle, poussant ainsi l'équilibre chimique en conduisant à une conversion élevée à basse température [10]. Donc, l'utilisation des réacteurs membranaires semble être une voie possible pour améliorer les performances de la réaction de vaporéformage à basse température et surtout en termes d'hydrogène, car l'hydrogène récupéré du milieu réactionnel empêche la réalisation de l'équilibre [28]. Les membranes utilisées dans les réacteurs catalytiques sont généralement caractérisées par une perméabilité élevée, une bonne sélectivité de séparation et elles sont stables à la température de la réaction en particulier en présence de gaz. Parmi les membranes sélectives à l'hydrogène, les membranes de Pd restent les plus promoteurs. Les réacteurs membranaires à base de palladium ont été largement étudiés, ceci est justifié par leur aptitude de produire l'hydrogène pur, simplifiant ainsi l'opération classique qui consiste en de nombreuses étapes de purification d'hydrogène [19].

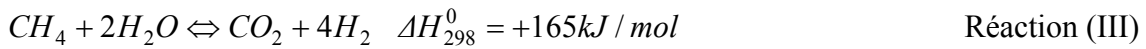
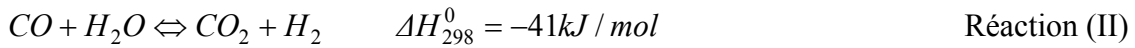
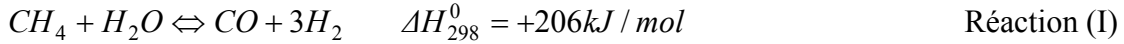
Fabiano et Soares [26] ont étudié la réaction de vaporéformage dans un réacteur membranaire à base de palladium. L'étude numérique a montré que l'épaisseur de la membrane joue un rôle important sur la variation de la conversion du méthane et sur le rapport H_2/CO . Une épaisseur inférieure à $1\mu m$ et avec une pression de 29atm font augmenter la conversion même à une température modérée. Les travaux d'Ortel *et al.* [29] ont montré qu'une conversion de 90% pourrait être atteinte sous une température de $850^\circ C$ en utilisant une membrane de palladium de $50\mu m$ d'épaisseur.

En revanche, le concept de réacteur membranaire est très complexe et dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment la pression de réaction, le gaz vecteur utilisé, la pression dans la zone de perméation et les propriétés d'alimentation (rapport vapeur d'eau/méthane) [30]. L'objectif de cette contribution est d'analyser le comportement de la réaction de vaporéformage du méthane dans un réacteur membranaire à lit fixe sous des températures et de pressions modérées. En précisant les paramètres de fonctionnement adéquat, ce qui permet le déplacement de l'équilibre vers le sens de la production d'hydrogène, où ce dernier est immédiatement évacué à travers la membrane.

III. 4. MODELE MATHEMATIQUE

III. 4. 1. Cinétique de la réaction

Le reformage du méthane à la vapeur d'eau consiste en deux réactions réversibles : celle du reformage (I) et du water-gas-shift (II) ; la troisième est la réaction globale (III). Les réactions I et III sont endothermiques, la réaction de water gas shift est exothermique. Le schéma réactionnel que nous avons étudié [7, 11, 13, 30-35] est le suivant :



Le modèle mathématique établi repose sur le mécanisme réactionnel de Langmuir-Hinshelwood dont les expressions de vitesses données par Froment [36] sont les suivantes :

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad \text{(III. 1)}$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CH_4} P_{H_2} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad \text{(III. 2)}$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad \text{(III. 3)}$$

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

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

$$k_j = k_{0j} \exp(-E_j / RT) \quad \text{(III. 4)}$$

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

$$K_j = K_{0j} \exp(-\Delta H_j / RT) \quad (\text{III. 5})$$

K_i ($i = CH_4, H_2O, H_2, CO$ and CO_2) sont les constantes d'adsorption définies pour chaque espèce réactionnelle i par :

$$K_i = K_{0i} \exp(-\Delta H_i / RT) \quad (\text{III. 6})$$

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 :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{III. 7})$$

$$\text{et } X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{III. 8})$$

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

$$F_{CH_4} = F_{CH_4}^0 (1 - X_{CH_4}) \quad (\text{III. 9})$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 - F_{CH_4}^0 X_{CH_4} - F_{CH_4}^0 X_{CO_2} \quad (\text{III. 10})$$

$$F_{CO} = F_{CO}^0 + F_{CH_4}^0 X_{CH_4} - F_{CH_4}^0 X_{CO_2} \quad (\text{III. 11})$$

$$F_{H_2} = F_{H_2}^0 + 3F_{CH_4}^0 X_{CH_4} + F_{CH_4}^0 X_{CO_2} - F_{H_2,p} \quad (\text{III. 12})$$

$F_{H_2,p}$, est le flux d'hydrogène traversant la membrane

$$F_{CO_2} = F_{CO_2}^0 + F_{CH_4}^0 X_{CO_2} \quad (\text{III. 13})$$

Le flux total dans le réacteur est donné par :

$$F_T = \sum F_i \quad (\text{III. 14})$$

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

En absence de CO et de CO_2 à l'entrée du réacteur ($F_{CO}^0 = F_{CO_2}^0 = 0$), le flux total s'écrit :

$$F_T = \sum F_i = F_{CH_4}^0 \left(1 + \frac{F_{H_2O}^0}{F_{CH_4}^0} + \frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} + 2X_{CH_4} - Y_{H_2} \right) \quad (\text{III. 15})$$

Y_{H_2} , est la quantité d'hydrogène perméée (dans la zone de perméation) par rapport au flux initiale du méthane donnée par :

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,p}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{III. 16})$$

On note le rapport molaire vapeur d'eau/méthane (S/C), par :

$$m = \frac{F_{H_2O}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{III. 17})$$

Donc, l'expression précédente (III. 15) devient :

$$F_T = F_{CH_4}^0 \left(1 + m + \frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} + 2X_{CH_4} - Y_{H_2} \right) \quad (\text{III. 18})$$

Les pressions partielles figurants dans les expressions de vitesses (III. 1, III. 2 et III. 3) sont calculées comme suite :

$$P_i = P_r \frac{F_i}{F_T} \quad (\text{III. 19})$$

Avec, P_r est la pression totale dans le réacteur.

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

$$P_{CH_4} = \frac{(1 - X_{CH_4})}{\sigma} \quad (\text{III. 20})$$

$$P_{CO} = \frac{(X_{CH_4} - X_{CO_2})}{\sigma} \quad (\text{III. 21})$$

$$P_{CO_2} = \frac{X_{CO_2}}{\sigma} \quad (\text{III. 22})$$

$$P_{H_2O} = \frac{(m - X_{CH_4} - X_{CO_2})}{\sigma} \quad (\text{III. 23})$$

$$P_{H_2} = \frac{\left(\left(\frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} \right) + 3X_{CH_4} + X_{CO_2} - Y_{H_2} \right)}{\sigma} \quad (\text{III. 24})$$

Avec

$$\sigma = \frac{\left(1 + m + \left(\frac{F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} \right) + 2X_{CH_4} - Y_{H_2} \right)}{P_r} \quad (\text{III. 25})$$

III. 4. 2. Description du réacteur membranaire

La membrane utilisée [6] est une membrane dense à base de Pd d'épaisseur 20 μ m ; elle est perméable seulement à l'hydrogène. Le réacteur étudié (Figure III. 2) est de dimensions suivantes : diamètre intérieur $ID = 0.851$ cm, et de longueur $l = 5.1$ cm. Ce réacteur consiste en deux tubes concentriques, le tube extérieur est en acier inoxydable, le tube intérieur constitué de la membrane inerte, et le catalyseur constitué de Ni (12%)

γ Al₂O₃ dont la masse est W=11g, le catalyseur est arrangé d'une façon régulière dans le tube intérieure constitué par des parois membranaires. Le mode d'alimentation des réactifs est effectué à travers le catalyseur. Après l'acte catalytique, l'hydrogène diffuse à travers la membrane, ce dernier est récupéré dans le tube extérieur et évacué par un courant de gaz inerte. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction utilisée [36] dans cette étude sont présentés dans le Tableau III. 1.

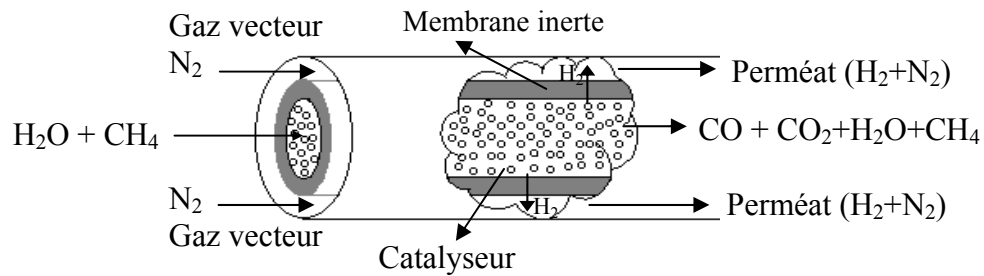


Figure III. 2 Représentation schématique du réacteur membranaire

Tableau III. 1 Constantes thermodynamiques et cinétiques de la réaction [36]

Constantes	Facteurs Pré-exponentiel	ΔE ou ΔH (kJ/mol)
k_1 (kmol.kPa ^{0.5} /kg.h)	4.225×10^{16}	240.1
k_2 (kmol/ kPa.kg.h)	1.955×10^4	67.13
k_3 (kmol. kPa ^{0.5} /kg.h)	1.02×10^{16}	243.9
K_1 (kPa ²)	4.70×10^{16}	224.0
K_2 (-)	1.14×10^{-2}	-37.3
K_3 (kPa ²)	5.37×10^{14}	186,7
K_{CO} (kPa ⁻¹)	8.23×10^{-7}	-70.65
K_{H_2} (kPa ⁻¹)	6.12×10^{-11}	-82.90
K_{CH_4} (kPa ⁻¹)	6.64×10^{-6}	-38.28
K_{H_2O} (-)	1.77×10^5	88.68

Le modèle que nous avons établi repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes : le régime stationnaire est établi, la réaction se déroule dans les conditions isothermes et isobares et la désactivation par déposition du coke est négligeable. Pour la membrane, on suppose que cette dernière soit seulement perméable à l'hydrogène, et il n'y a pas de couche limite à la surface de la membrane.

III. 4. 3. Transport de l'hydrogène à travers la membrane de palladium

La perméabilité de l'hydrogène à travers la membrane à base de Palladium d'épaisseur δ suit un mécanisme particulier de dissociation de l'hydrogène moléculaire et de diffusion sous forme atomique. Cette perméabilité ne dépend pas uniquement des propriétés de la membrane, mais aussi de la force motrice en amont et en aval de la membrane [37]. L'étape limitant est la diffusion atomique de l'hydrogène dans la membrane dense et le flux de perméation suit la loi de Sieverts. Le flux de perméation d'hydrogène peut être exprimé en fonction de la différence de la racine carré des pressions partielles des deux côtés de la membrane. Une loi de perméabilité résulte d'un mécanisme habituel de solution-diffusion [26], nous a permis ainsi la mise en équation de la perméabilité.

Tout d'abord, le flux de perméation de l'hydrogène à n'importe quelle distance dans la membrane s'écrit comme suit :

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dl} = 2\pi r_m J_{H_2} \quad (\text{III. 26})$$

Avec J_{H_2} est le flux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane donnée par :

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta} (P_{H_2,r}^{0.5} - P_{H_2,p}^{0.5}) \quad (\text{III. 27})$$

D'autre part, on a :

$$F_{H_2,p} = Y_{H_2} F_{CH_4}^0$$

Donc, on obtient : (III.28)

$$\frac{F_{CH_4}^0 dY_{H_2}}{dl} = \frac{2\pi r_m}{\delta} Q (P_{H_2,r}^{0.5} - P_{H_2,p}^{0.5}) \quad (\text{III. 29})$$

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

$$Q = Q_0 \exp(-E_p / RT) \quad (\text{III. 30})$$

En introduisant la forme adimensionnelle z avec ($dz = dl/l$), on obtient

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \frac{2\pi r_m l}{\delta F_{CH_4}^0} Q_0 \exp(-E_p / RT) (P_{H_2,r}^{0.5} - P_{H_2,p}^{0.5}) \quad (\text{III. 31})$$

La pression de l'hydrogène dans la zone de perméation ($P_{H_2,p}$) et le rapport d'inerte (I) sont respectivement définis par :

$$P_{H_2,p} = \frac{Y_{H_2} P_P}{Y_{H_2} + I} \quad (\text{III. 32})$$

$$\text{Avec, } I = \frac{F_I^0}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{III. 33})$$

Il est évident que la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation est fonction du rapport d'inerte (I), chaque augmentation de ce dernier conduit à une diminution de la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation.

III. 4.4. Bilans massiques

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

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho \Omega \sum_{j=1}^{N_R=3} \eta_j \nu_{ij} r_j \quad (\text{III. 34})$$

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

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = \rho \Omega (-\eta_1 r_1 - \eta_3 r_3) \quad (\text{III. 35})$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho \Omega (+\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3) \quad (\text{III. 36})$$

Avec Ω est la section 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 (bulk fluid conditions en absence de résistances externes).

Ces facteurs d'efficacité peuvent être utilisés pour évaluer la vitesse de réaction effective.

L'expression de η la plus couramment utilisée est la suivante :

$$\eta_j = \frac{\int_0^V r_j(P_{s,i}) \rho_s \frac{dV}{V}}{r_j(P_s^r) \rho_s} \quad (\text{III. 37})$$

Les variations des taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone selon la longueur du réacteur sont :

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{\rho \Omega (\eta_1 r_1 + \eta_3 r_3)}{F_{CH_4}} \quad (\text{III. 38})$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{\rho \Omega (\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3)}{F_{CH_4}} \quad (\text{III. 39})$$

avec, $X_{CH_4} = X_{CO_2} = 0$ à $z = 0$

Les résistances de transfert de masse internes sont prises en compte. La réaction chimique et la diffusion dans un pellet catalytique symétrique et isotrope sont décrites par l'expression suivante :

$$\nabla N_i = \sum_{j=1}^3 \nu_{i,j} r_{s,j} \quad (\text{III. 40})$$

i est le numéro d'espèce réactionnelle et $j = 1, 2, 3$ et le numéro de réaction.

N_i est le flux de l'espèce i , exprimé par le model de Fick :

$$N_i = -\frac{D_{e,i}}{RT} \frac{dP_i}{dr} \quad (\text{III. 41})$$

Donc, le bilan de matière dans le solide catalytique est donné par :

$$D_{e,CH_4} \frac{d^2 P_{s,CH_4}}{d\xi^2} + \rho R T (-r_1 - r_3) = 0 \quad (\text{III. 42})$$

$$D_{e,CO_2} \frac{d^2 P_{s,CO_2}}{d\xi^2} + \rho R T (+r_2 + r_3) = 0 \quad (\text{III. 43})$$

ξ , est la position radiale adimensionnelle dans la particule solide.

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\frac{d^2 P_{s,CH_4}}{d\xi^2} = \frac{d^2 P_{s,CO_2}}{d\xi^2} = 0 \quad \text{à } \xi = 0 \quad (\text{III. 44})$$

$$P_{s,CH_4} = P_{CH_4} \quad \text{et} \quad P_{s,CO_2} = P_{CO_2} \quad \text{à } \xi = 1 \quad (\text{III. 45})$$

Il est bien connu que la diffusion interne n'est pas seulement dépendante de la porosité (ε_s), mais elle dépend également de la tortuosité (τ_s) [38]. Cette dernière est souvent utilisée pour corriger le gradient de concentration et d'exprimer la topologie du réseau de pores [36-39]. Le facteur de tortuosité devrait avoir une valeur d'environ $\sqrt{3}$ pour certaines structures de pores, mais des valeurs de 1,5 jusqu'à 10 ou plus ont été également trouvées. Satterfield [40] a rapporté que de nombreux matériaux catalytiques possèdent une tortuosité de 3 à 4. En écoulement turbulent, la contribution de la diffusion moléculaire est généralement négligeable [39]. Ainsi, en utilisant la valeur moyenne de la diffusivité de Knudsen, la diffusivité effective ($D_{e,i}$) s'exprime sous la forme suivante [41-42]:

$$D_{e,i} = \frac{4 \varepsilon_s r_p}{3 \tau_s} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (\text{III. 46})$$

r_p : est le rayon des pores ; M_i est la masse molaire de l'espèce i .

Les pressions partielles des espèces H_2 , CO and H_2O sont reliées à la pression de CH_4 et de CO_2 par les relations suivantes :

$$D_{e,H_2} \frac{d^2 P_{s,H_2}}{d\xi^2} = 3D_{e,CH_4} \frac{d^2 P_{s,CH_4}}{d\xi^2} - D_{e,CO_2} \frac{d^2 P_{s,CO_2}}{d\xi^2} \quad (\text{III. 47})$$

$$D_{e,CO} \frac{d^2 P_{s,CO}}{d\xi^2} = -D_{e,CH_4} \frac{d^2 P_{s,CO}}{d\xi^2} - D_{e,CO_2} \frac{d^2 P_{s,CO_2}}{d\xi^2} \quad (\text{III. 48})$$

$$D_{e,H_2O} \frac{d^2 P_{s,H_2O}}{d\xi^2} = -D_{e,CH_4} \frac{d^2 P_{s,CH_4}}{d\xi^2} - D_{e,CO_2} \frac{d^2 P_{s,CO_2}}{d\xi^2} \quad (\text{III. 49})$$

Par intégration des équations (III. 41, III. 42 et III. 43) on obtient :

$$D_{e,H_2} (P_{s,H_2} - P_{H_2}) = 3D_{e,CH_4} (P_{CH_4} - P_{s,CH_4}) - D_{e,CO_2} (P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) \quad (\text{III. 50})$$

$$D_{e,CO} (P_{s,H_2} - P_{H_2}) = D_{e,CH_4} (P_{CH_4} - P_{s,CH_4}) - D_{e,CO_2} (P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) \quad (\text{III. 51})$$

$$D_{e,H_2O} (P_{s,H_2} - P_{H_2}) = D_{e,CH_4} (P_{CH_4} - P_{s,CH_4}) + D_{e,CO_2} (P_{CO_2} - P_{s,CO_2}) \quad (\text{III. 52})$$

Les conditions opératoires de simulation sont présentées dans le Tableau III. 2.

Tableau III. 2 Conditions opératoires de simulation

Paramètres	Valeurs
Température (°C)	500-600
Pression dans la zone réactionnelle (kPa)	140-600
Pression dans la zone de perméation (kPa)	101
Longueur du réacteur (m)	0.036
Rayon du tube intérieur (m)	0.475×10^{-2}
Rayon du tube extérieur (m)	0.85×10^{-2}
Rayon de la membrane (m)	0.475×10^{-2}
Epaisseur de la membrane (m)	20×10^{-6}
Flux du méthane (kmol/h)	1.07×10^{-4}
Rapport H ₂ O/CH ₄	1-4
Rapport H ₂ / CH ₄	0.001
Rapport N ₂ / CH ₄	1-4
Masse du catalyseur (g)	11
Densité du catalyseur (g/m ³)	2355
Diamètre du pore (m)	30×10^{-10}
Diamètre de particule (m)	7.5×10^{-3}

III. 5. RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement de la réaction de vaporéformage dans un réacteur membranaire (Pd/SS) décrit précédemment à des températures et pressions modérées. Les performances de ce réacteur sont évaluées à travers les paramètres suivants : la conversion du méthane, la quantité d'hydrogène récupérée à travers la membrane et le rapport de contrôle H₂/CO. La procédure suivie concerne essentiellement le calcul de la quantité d'hydrogène récupérée à travers la membrane de palladium en utilisant l'équation (Eqs. III. 31, III.32 et III.33), et le calcul de la conversion du méthane

en utilisant les équations obtenues à partir des bilans de masse dans la phase gazeuse (Eqs. III. 38 et III. 39). Ces équations ont été résolues numériquement par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 [43] avec les conditions initiales suivantes :

$$\text{à } z = 0 : X_{CH_4} = X_{CO_2} = Y_{H_2} = 0 .$$

La solution numérique nécessite la connaissance des facteurs d'efficacité, où ces derniers sont calculés en utilisant l'équation III. 37 et à partir des équations de bilans de masse dans la phase solide catalytique (Eqs. III. 42 et III. 43) en utilisant la méthode de collocation orthogonale symétrique [43]. Cette méthode nous a permis de réduire les équations (III. 42) et (III. 43) à des équations algébriques non linéaires. La routine DNEQBF (IMSL package/Fortran) est utilisée pour la résolution du système d'équations non linéaires et la méthode des différences finies est utilisée pour estimer le Jacobien.

La cinétique de la réaction de vaporéformage présente un paramètre critique, qui est la pression partielle de l'hydrogène. Ce paramètre est ajustable, et il peut être calculé en donnant des valeurs arbitraires de zéro à certaines valeurs limitées par des contraintes industrielles. En raison de limitations cinétiques, nous ne pouvons pas prendre la pression partielle de l'hydrogène à l'entrée égale à zéro (cinétique infinie). Pour surmonter ce problème numérique, nous avons utilisé une petite quantité d'hydrogène en tenant compte des valeurs arbitraires de faible rapport $F_{H_2}^0 / F_{CH_4}^0$.

III. 5. 1. Effet du rapport molaire vapeur d'eau/méthane (S/C)

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'effet de ce rapport molaire sur les performances de cette réaction a été examiné pour des valeurs variées de 1 à 4 pour des différentes conditions. Pour des valeurs fixes de température, de pression et de gaz inerte (rapport d'inerte), il est évident que la conversion du méthane augmente avec l'augmentation du rapport molaire (S/C) ainsi que le rapport H_2/CO augmente avec l'augmentation de (S/C), mais la quantité de l'hydrogène récupérée ne change pas d'une façon monotone avec l'accroissement du rapport S/C. L'effet du rapport molaire S/C est très notable sur la quantité d'hydrogène récupéré quelque soit la température (ici de 500°C-600°C), la pression et le gaz inerte utilisé (rapport d'inerte). D'une manière générale, la quantité de l'hydrogène récupérée est fonction du rapport molaire S/C. La Figure III. 3, montre qu'un rapport molaire optimal (S/C) devrait être employé pour avoir un maximum de l'hydrogène

récupéré. Nous avons trouvé que dans les conditions exploitées, ce maximum correspond à la valeur de S/C égale à 3. D'un autre côté, la quantité d'hydrogène récupérée augmente avec l'augmentation de la température, ceci est bien illustré dans la Figure III. 3 avec les conditions suivantes : rapport d'inerte =3 et la pression =140kPa. A partir de ces résultats, on peut dire que la valeur optimale de S/C est de l'ordre de 3. Le choix de ce paramètre (S/C) est indépendant de la température. D'autres résultats sont obtenus avec autres conditions montrent que l'hydrogène récupéré dépend fortement du rapport S/C. Dans le même contexte, la Figure III. 4, montre qu'avec des valeurs fixes de température, de gaz inerte et de pression, la conversion du méthane augmente avec l'accroissement du rapport S/C. Le rapport de contrôle H₂/CO augmente aussi, lorsque S/C augmente. Par ailleurs, ce rapport (H₂/CO) décroît lorsque la pression est variée entre 140-600kPa, la température et le rapport d'inerte sont maintenues fixes.

Sous les conditions opératoires (I=3 et P=140kPa), des performances limitées ont été obtenus à basse température (500°C) : la conversion maximale du méthane obtenue pour un rapport de S/C =3 est de 50%, cependant un rapport élevé en H₂/CO est obtenu (17.01). Il est à noter que la conversion prédite dans ces conditions est en accord avec la valeur obtenu par [6]. Dans les mêmes conditions (I=3, P=140kPa, S/C=3), une conversion plus au moins importante (84%) est obtenue à une température de T=600°C. Dans ce cas, le rapport H₂/CO est réduit à 5.84 (Figure III. 5). Ce rapport augmente lorsque le rapport S/C augmente, et diminue avec l'augmentation de la température.

Afin d'éviter la formation de carbone, des rapports molaires élevés de S/C sont recommandés [44]. Le rapport S/C a un effet positif sur la réaction de reformage proprement dite et celle de water-gas-shift : l'effet est plus prononcé dans le cas où la vitesse spatiale (space velocity) est fixe, en raison de l'augmentation du débit d'entrée, et par conséquent une réduction du temps de séjour [12, 28]. Un effet parallèle de l'augmentation de S/C est capable de réduire la pression partielle de l'hydrogène dans la zone réactionnelle, et par conséquence, un flux d'hydrogène important serait récupéré. Ceci est évident si le flux molaire du méthane à l'entrée du réacteur est maintenu fixe (1.07x10⁻⁴kmol/h) et le rapport molaire S/C est varié de 1 à 4. Sous les conditions (T=500°C, I=3 et P=140kPa), la conversion du méthane change de 31% à 54%. En revanche, la quantité de l'hydrogène récupérée augmente de 0.99 à 1.20 pour des valeurs de S/C : 1 à 3 et diminue jusqu'à 1.17 lorsque le rapport S/C=4. Ceci, peut être dû à l'existence d'un gradient radiale de la concentration d'hydrogène [6].

L'augmentation du rapport S/C au-delà de 3 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, en empêchant ainsi la formation du coke dans la zone réactionnelle. Shu *et al.* [6] ont rapporté que la réaction de vaporéformage est habituellement se déroulait en présence d'un excès d'eau pour empêcher le dépôt de carbone sur la surface du catalyseur.

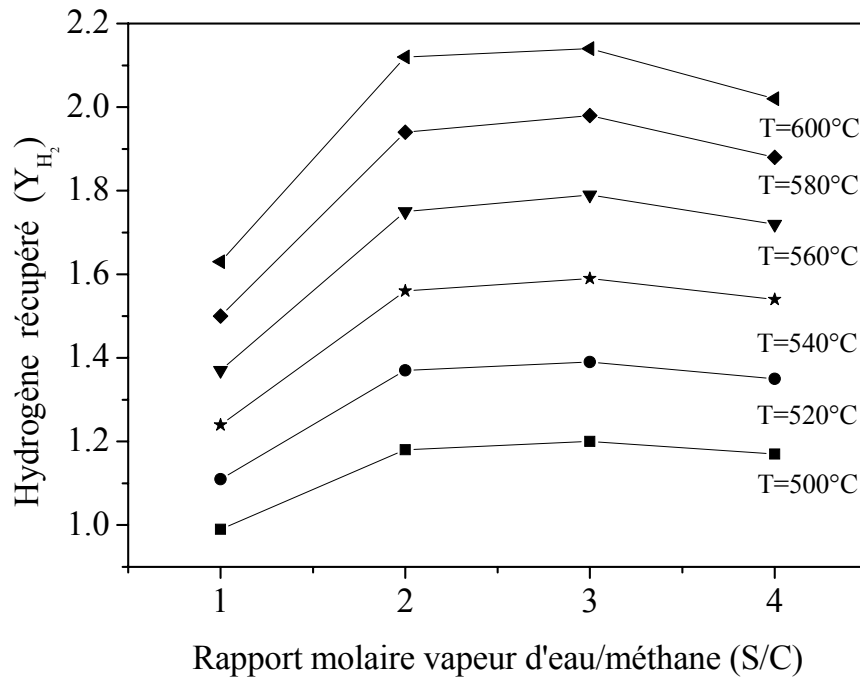


Figure III. 3 Effet du rapport molaire S/C sur la quantité de l'hydrogène récupérée
Conditions opératoires : I=3, P=140kPa, Pp =101kPa

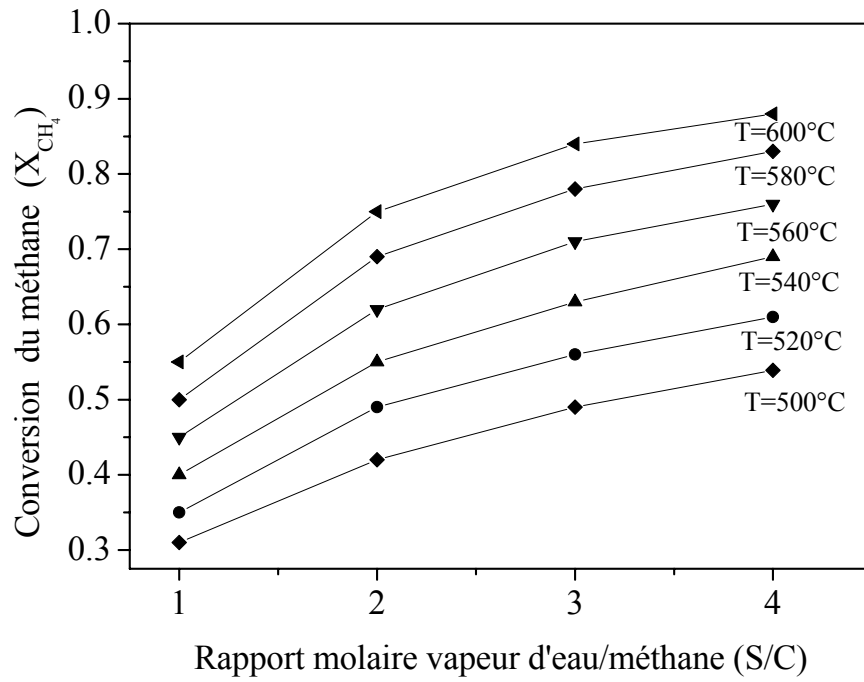


Figure III. 4 Effet du rapport molaire S/C sur la conversion du méthane

Conditions opératoires : I=3, P=140kPa, Pp=101kPa

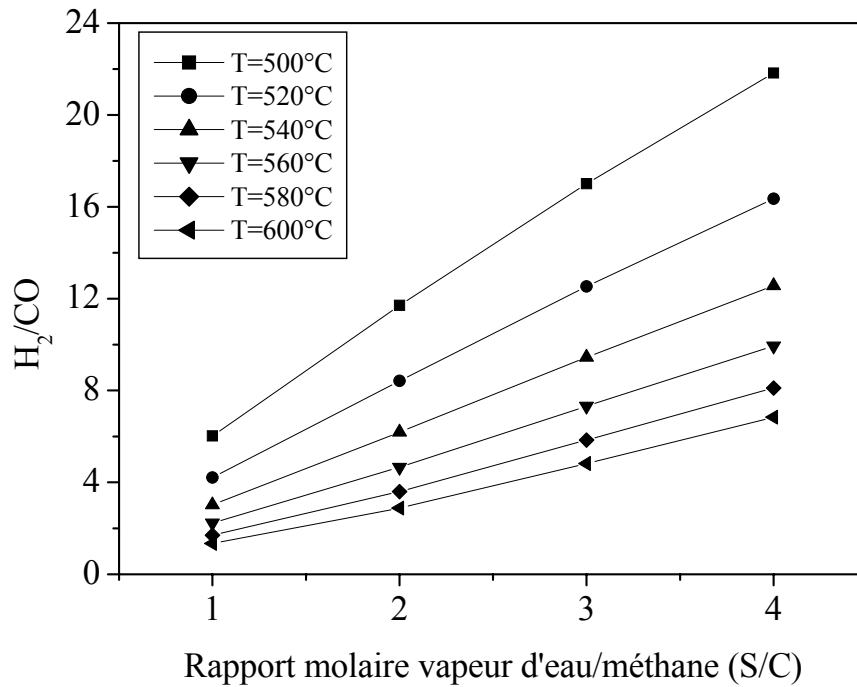


Figure III. 5 Effet du rapport molaire S/C sur le rapport H_2/CO

Conditions opératoires : I=3, P=140kPa, Pp=101kPa

III. 5.2. Effet du gaz vecteur

Le débit de gaz vecteur utilisé ayant un effet significatif sur les performances du réacteur membranaire, l'augmentation de celui-ci devrait améliorer la conversion du méthane par l'abaissement de la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation. Dans ce travail, l'effet du débit de ce gaz est examiné par l'emploi d'un rapport (I) défini comme étant le débit molaire du gaz vecteur rapporté au débit molaire du méthane à l'entrée (débit constant du méthane à l'entrée). Les principaux résultats sont montrés dans les Figures III. 6 à III. 8. Si la température, la pression réactionnelle, la pression de perméation et le rapport molaire S/C sont constantes ; la conversion du méthane et l'hydrogène récupéré augmentent, par ailleurs, le rapport de contrôle H_2/CO diminue quand le gaz vecteur et la température augmentent. Par exemple, à une température et une pression modérées ($T=500^\circ C$ et $P=140kPa$) et avec un rapport $S/C=3$, la conversion du méthane est seulement de 50%, la quantité d'hydrogène récupérée est de 1.2 et un rapport élevé de H_2/CO est obtenu (17.01). Les résultats montrent que l'augmentation du rapport du gaz vecteur de 1 à 4 et sous une pression de perméation et une température constantes ($P_p=101kPa$ et $T=500^\circ C$) fait augmenter la conversion du méthane de 37% à 53% et la quantité d'hydrogène récupérée de 0.5 à 1.46. Selon De Falco *et al.* [28], 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 [12]. Les mêmes résultats ont été obtenus avec d'autres conditions ($P=200-600kPa$, $S/C=1-2$). Ainsi, des résultats satisfaisants ont été retrouvés sous une pression et un rapport de gaz vecteur élevés. Par exemple, à une température de $580^\circ C$, un rapport $S/C=3$ et avec un rapport de gaz vecteur égale à 4, la conversion du méthane est presque complète (97%) et un faible rapport de H_2/CO (2.73) ont été aussi obtenu. Sous les mêmes conditions, la quantité de l'hydrogène récupéré est de 3.72, ceci peut être expliqué par l'effet favorable de la pression sur les performances de la réaction. En outre, des résultats importants (Tableau III. 3) ont été obtenus dans les conditions suivantes ($S/C=3$, $T=580^\circ C$, $I=4$ et $P=400-600kPa$). Une conversion presque complète et des quantités importantes d'hydrogène récupérées ont été obtenues. Le rapport de contrôle H_2/CO obtenu est satisfaisant. Il est à signaler que la valeur optimale de ce rapport est comprise entre 0.7 et 3 [26].

Tableau III. 3 Performance de la réaction sous les conditions : S/C=3, T=580°C, I=4

Pression dans la zone réactionnelle	Conversion du méthane	Hydrogène récupéré	H ₂ /CO
400	0.94	3.48	3.10
500	0.96	3.63	2.87
600	0.97	3.72	2.73

Selon Tong et Matsumura [13], le flux d'hydrogène transmembranaire dépend de la différence de pression entre la zone réactionnelle et celle de perméation. Une plus grande quantité de gaz de balayage fait diminuer la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation et provoque ainsi une séparation d'hydrogène et par conséquent l'obtention d'une conversion élevée. Une conversion du méthane extrêmement élevée pourrait être obtenue à une température de 580°C. Toutefois, cette conversion élevée (94%-97%) pourrait être atteinte seulement avec l'emploi d'un rapport de gaz vecteur élevé (égale à 4) et avec une pression comprise entre 400-600kPa. Quoique l'emploi d'une grande quantité de gaz de balayage est économiquement défavorable pour les procédés industriels [6, 45] et cause des problèmes [28] de séparation de l'hydrogène de gaz vecteur (problèmes de dilutions)

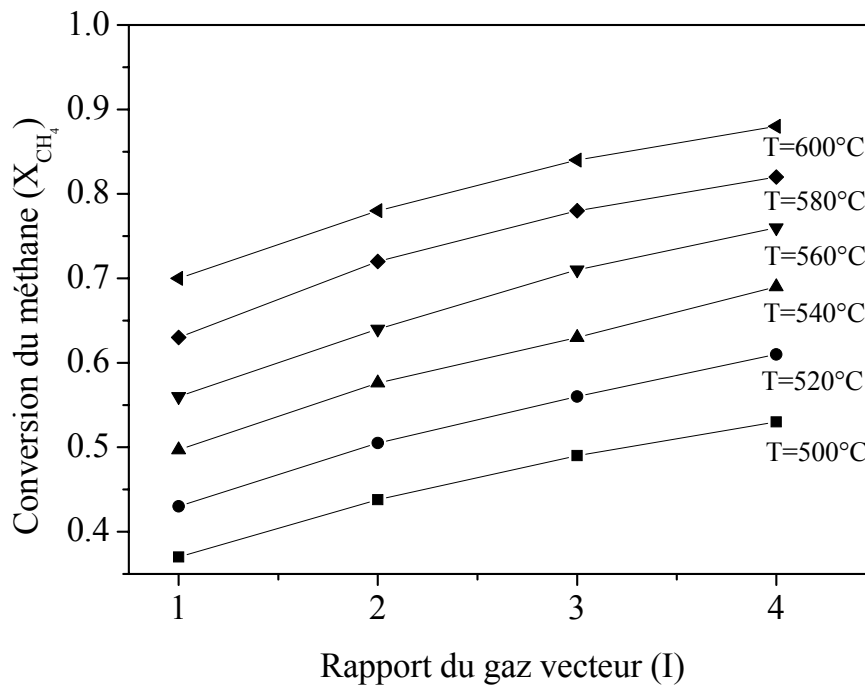


Figure III. 6 Effet du gaz vecteur sur la conversion du méthane
Conditions opératoires : S/C=3, P=140kPa, P_p=101kPa

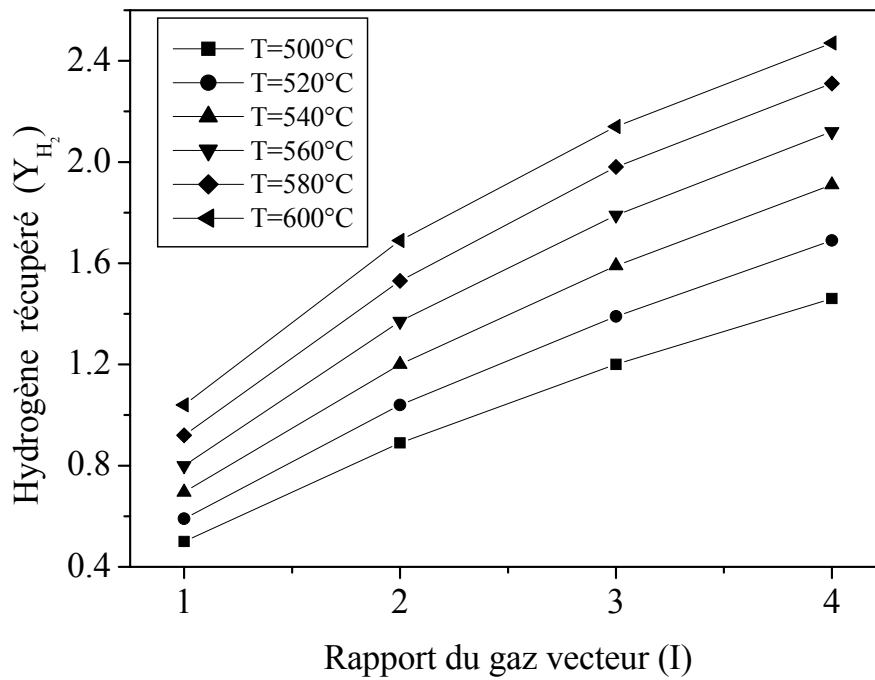


Figure III. 7 Effet du gaz vecteur sur la quantité d'hydrogène récupérée
 Conditions opératoires : S/C=3, P=140 kPa, Pp=101kPa

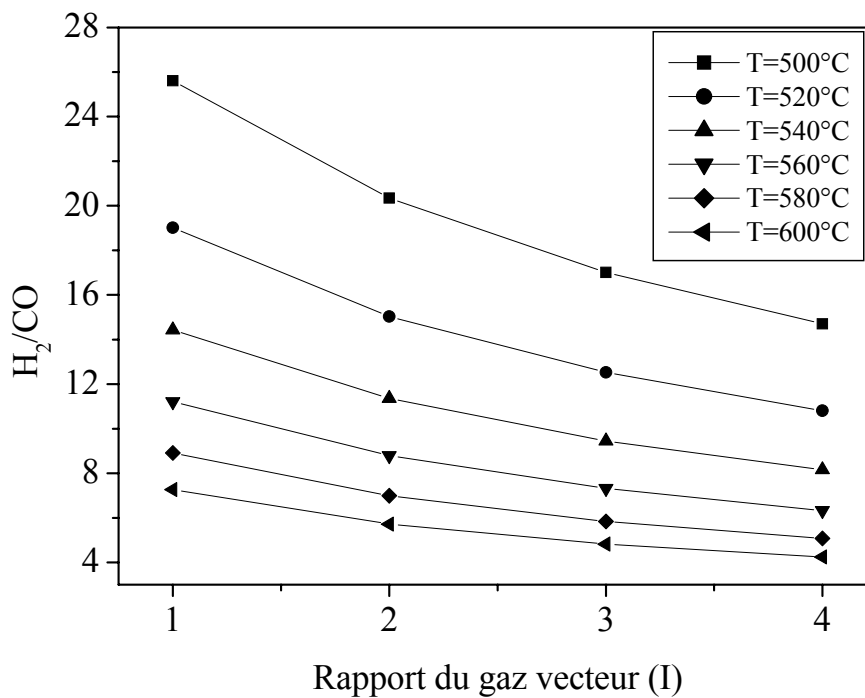


Figure III. 8 Effet du gaz vecteur sur H₂/CO
 Conditions opératoires : S/C=3, P=140kPa, Pp=101kPa

III. 5. 3. Effet de la température

La température de réaction joue un rôle important sur les performances de la réaction via la thermodynamique et la cinétique de la réaction. Pour des valeurs fixes de pression, de rapport de S/C et de gaz vecteur, la conversion du méthane et la quantité de l'hydrogène récupérée augmentent avec l'augmentation de la température. Le rapport H_2/CO diminue avec l'augmentation de la température (Figure III. 9 à III. 12). A une température de 500°C, la réaction de reformage ne peut pas atteindre un niveau de conversion satisfaisant (la conversion obtenue est de l'ordre de 50%), ceci est dû à la faible cinétique de la réaction de vaporéformage. La quantité d'hydrogène récupérée est de l'ordre de 1.20 dans les conditions (S/C=3, I=3 and P=140). L'hydrogène enlevé à travers la membrane de palladium ne peut déplacer l'équilibre de la réaction de reformage que légèrement.

Quand la température augmente, le taux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane et les vitesses de réactions augmentent en résultant une augmentation de la conversion du méthane. A des températures variées de 520°C à 600°C, la séparation membranaire peut entraîner une grande amélioration de l'équilibre de vaporéformage. Par exemple, à une pression totale de 140Kpa, une température de 520°C et avec un rapport molaire S/C de 3, la conversion du méthane achevé est de 56%. Sous ces conditions opératoires (S/C=3, P=140Kpa and T=540°C-600°C) la conversion du méthane est entre 63%-84% et le rapport de contrôle H_2/CO est réduit de 9.45 to 4.82.

Nam *et al.* [12] ont montré que lorsque la température augmente, le taux d'hydrogène à travers la membrane ainsi que les vitesses de réactions augmentent, ce qui entraîne une augmentation de la conversion du méthane. A 600°C, la conversion du méthane dans un réacteur à membrane est de 84%. Les résultats montrent que dans le cas du réacteur (Pd/SS), la température ne permet pas de haute performance. Les membranes à base de palladium ont des limitations qui rendent leurs utilisations restreintes à savoir la fragilisation. Selon Galuszka *et al.* [46] et Chen [32], les membranes de palladium ne sont pas appropriées pour ce genre de réaction à haute température, car la formation de filaments de carbone lors de la réaction fait détruire la couche métallique.

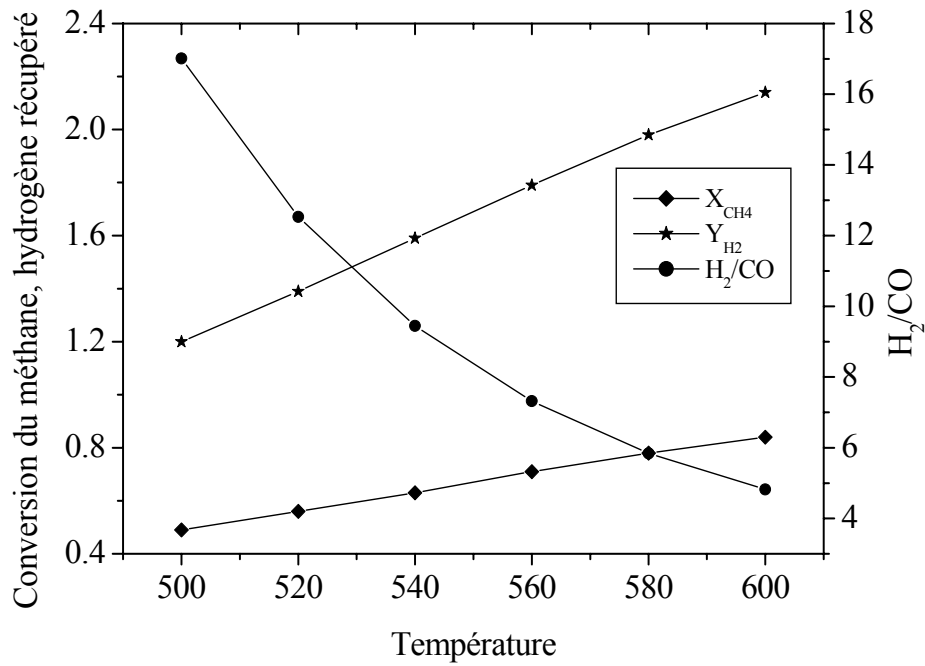


Figure III. 9 Effet de la température sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=140 kPa, P_p=101kPa

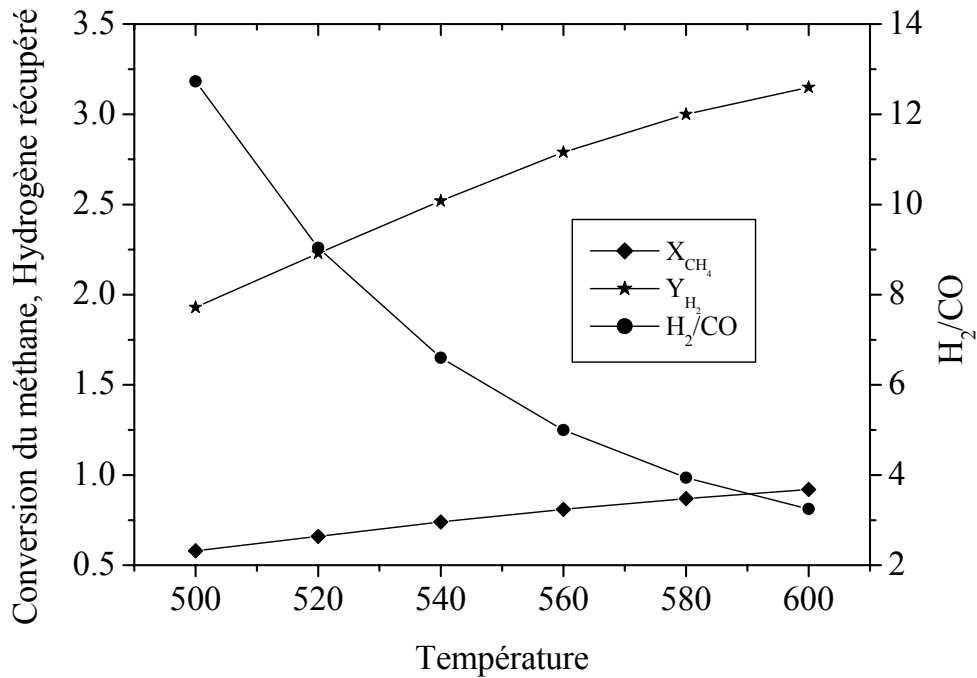


Figure III. 10 Effet de la température sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=300 kPa, P_p=101kPa

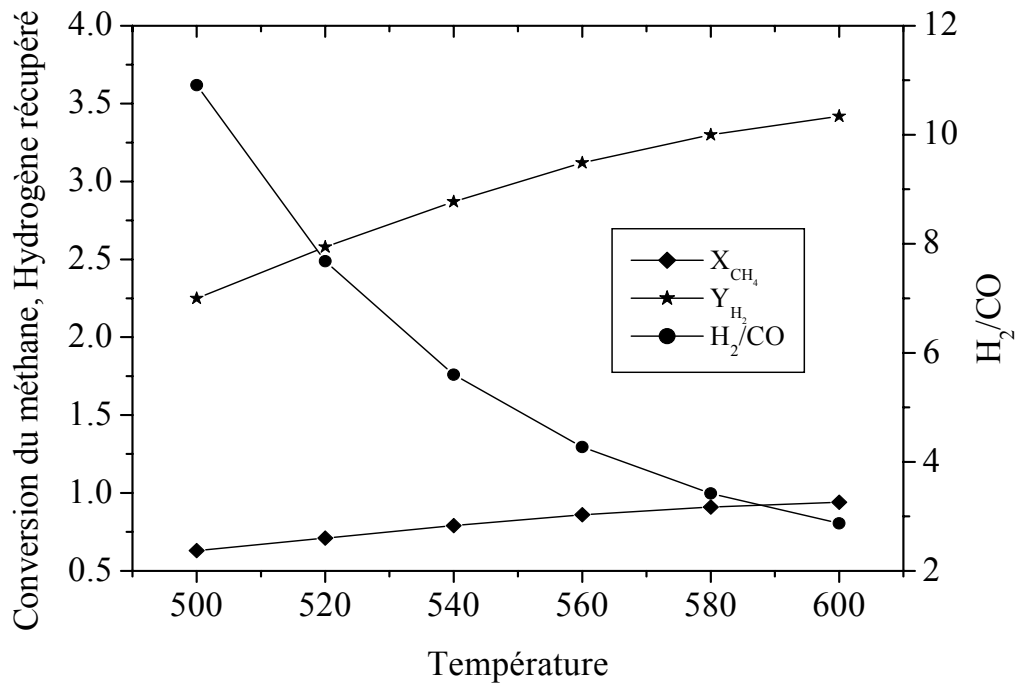


Figure III. 11 Effet de la température sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=400 kPa, P_p=101kPa

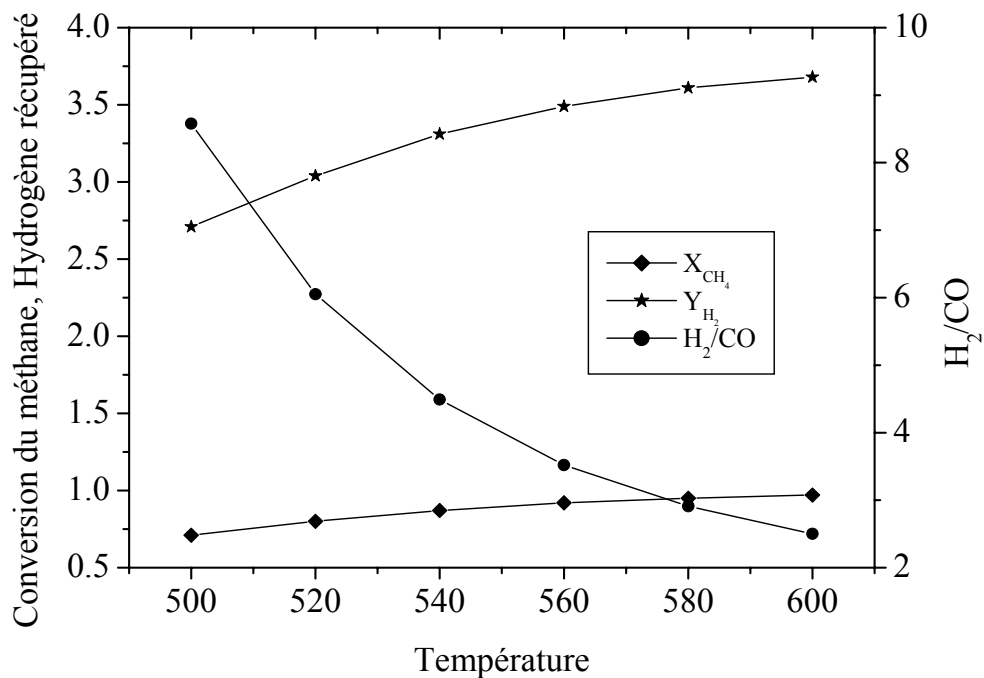


Figure III. 12 Effet de la température sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=3, S/C=3, P=600 kPa, P_p=101kPa

L'étude de la réaction de reformage du méthane menée à basse température (500°C) et sous les conditions : S/C=3, I=3, P=140kPa montre une forte limitation pour l'obtention des bonnes performances essentiellement en terme de conversion. Il est à noter que la conversion obtenue dans les conditions citées préalablement n'est que de 50%. Ainsi il est à signaler, que la conversion obtenue dans un réacteur conventionnelle équivalent et opérant sous les mêmes conditions est de 30%. Donc, il est très clair que dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir une conversion du méthane satisfaisante à une température inférieure ou égale à 500°C.

On peut expliquer cette inefficacité de la réaction de reformage du méthane dans le réacteur membranaire via les facteurs d'efficacité : L'évolution des différents facteurs d'efficacité est montrée dans la Figure III. 13. Le facteur d'efficacité de la réaction de Water-Gas-Shift (η_2) montre un comportement différent par rapport aux réactions I et III. On constate qu'à l'entrée du réacteur, la variation du facteur d'efficacité est une droite verticale dont la valeur de η_2 change de valeurs négatives aux valeurs positives. Ceci peut être expliqué par le fait que la réaction à l'intérieur de la particule catalytique est inversée de la formation du dioxyde de carbone et de l'hydrogène vers la formation du monoxyde de carbone et de l'eau. Ensuite, on constate une diminution des valeurs de η_2 tout le long du réacteur chimique jusqu' à 20% du réacteur avec des valeurs positives où η_2 est de l'ordre de 0.0082. Au-delà de cette valeur, l'allure montre une continuité et une stabilité avec des petites variations et la valeur finale est de l'ordre de 0.01. Les valeurs d'efficacité de la réaction η_1 et η_3 augmentent tout les deux d'une façon monotone tout le long du réacteur (valeurs finales sont respectivement 0.01, 0.009), en favorisant légèrement la réaction dans le sens de production d'hydrogène.

Pour mieux apprécier le comportement et la composition de la réaction, l'évolution de la pression partielle des différentes espèces réactionnelles le long du réacteur a été déterminée (Figure III. 14). Sous les conditions d'étude, la pression des espèces réactionnelles est courbée uniquement à l'entrée du réacteur (environs 20% du réacteur), ensuite elle évolue très lentement. Ceci est peut être dû à l'enlèvement de l'hydrogène via la membrane de palladium. Il convient de noter que dans les mêmes conditions, la quantité d'hydrogène récupéré est de 1.2. Il est évident que les différents profils de pression progressent lentement dans le sens de production d'hydrogène.

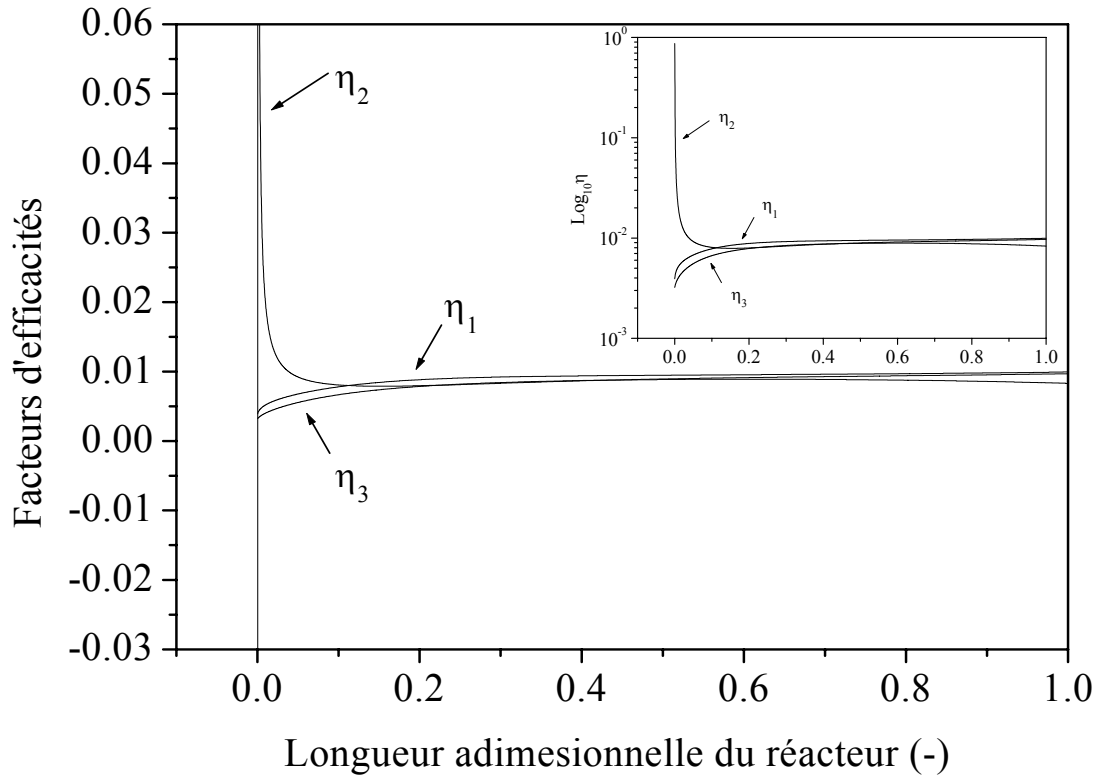


Figure III. 13 Evolution des facteurs d'efficacité le long du réacteur
Conditions opératoires : T=500°C, I=3, S/C=3

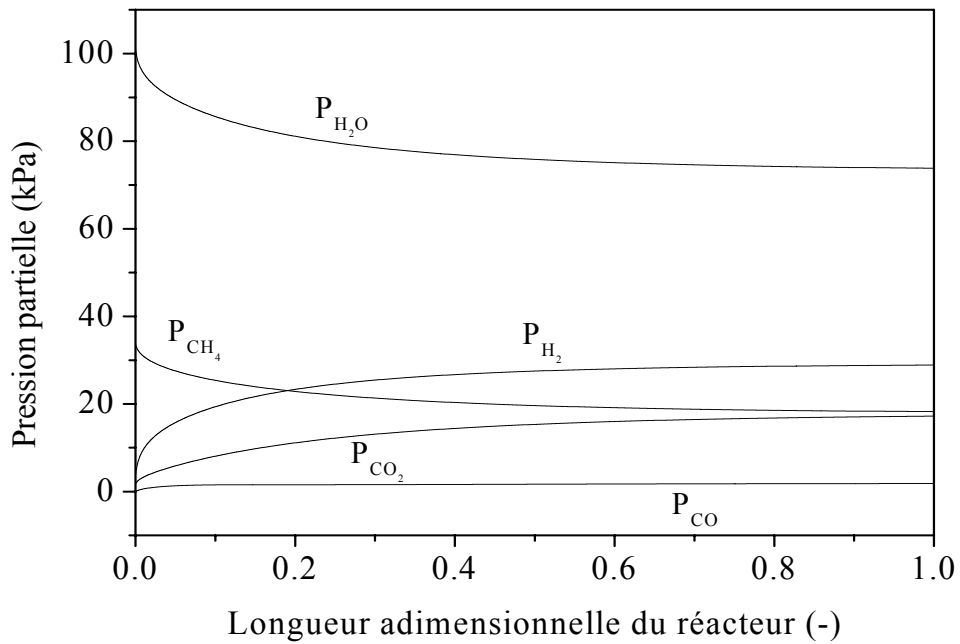


Figure III. 14 Profils de pression partielle des différents composés le long du réacteur
Conditions opératoires : T=500°C, I=3, S/C=3

III. 5. 4. Effet de la pression

L'effet de la pression est examiné pour des valeurs constantes de température, de rapport S/C et de rapport de gaz vecteur, une augmentation de la conversion du méthane est obtenue lorsque la pression augmente. La quantité d'hydrogène récupérée augmente aussi, par contre le rapport H₂/CO diminue. Une conversion presque complète a été observée avec les conditions suivantes : S/C=3, I=3, P=140–600kPa et T=580°C. Dans ces conditions, la conversion du méthane change de 78% jusqu'à 95%, la quantité d'hydrogène récupérée change de 1.98 à 3.61 et le rapport de contrôle H₂/CO est réduit de 5.84 à 2.91 (Figure III. 15). Le rapport de contrôle H₂/CO est d'une manière générale acceptable pour P=500kPa et T=600°C (respectivement 3.11, 2.91). Ainsi, la Figure III. 16 montre l'influence de la pression sur les performances de la réaction avec les conditions : S/C=3, I=3, T=600°C. Une augmentation de la pression de P=140-600kPa entraîne une amélioration monotone de la conversion du méthane de 84% à 97%, la quantité de l'hydrogène récupérée est changé de 2.14 à 3.68 et le rapport H₂/CO est diminuée de 4.82 à 2.50. Il est à noter que le rapport de contrôle H₂/CO est satisfaisant pour P=400, 500 et 600kPa (respectivement 2.87, 2.64 et 2.53). 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 [47].

Lorsque le rapport S/C=3, I=4, P=140-600kPa et T=580°C, une conversion quasi complète (Figure III. 17) est obtenue (82%-97%), la quantité d'hydrogène récupérée augmente de 2.31 à 3.72 et une réduction du rapport H₂/CO de 5.08 à 2.73. Ce rapport est acceptable pour P=400, 500 et 600kPa (respectivement 3.10, 2.87 et 2.73).

Les résultats obtenus montrent également que la pression a un effet positif sur les performances du réacteur membranaire. L'emploi des pressions croissantes permet un taux plus élevé d'hydrogène qui pourrait être récupéré dans la zone de perméation. La conversion du méthane est stimulée de 88% à 98% (conversion complète) par exemple dans les conditions : S/C=3, I=4, P=140-600kPa et T=600°C (Figure III. 18), la quantité d'hydrogène récupérée est aussi améliorée de 2.47 à 3.76 et le rapport H₂/CO est réduit de 4.23 à 2.38. Notons que les rapports de contrôle H₂/CO obtenus pour P=300, 400, 500 et 600kPa sont respectivement de 2.95, 2.66, 2.49 et 2.38.

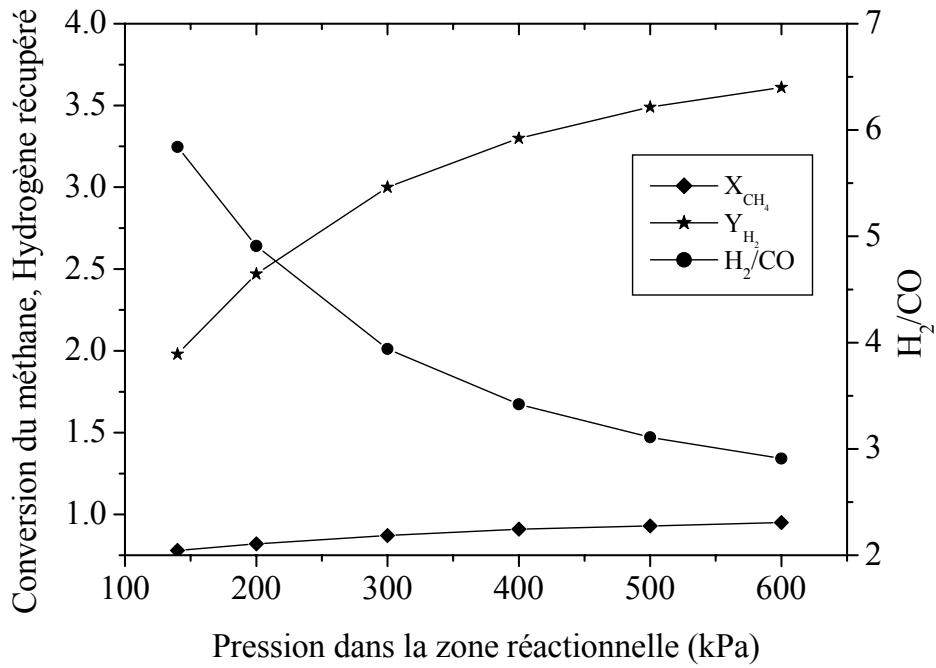


Figure III. 15 Effet de la pression sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=3, S/C=3, T=580°C, P_P=101kPa

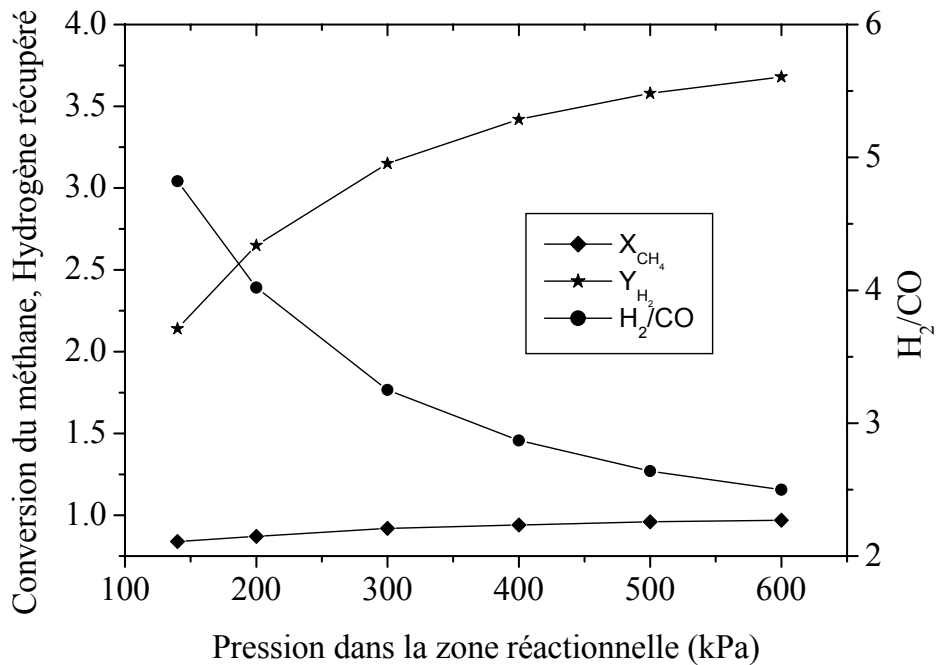


Figure III. 16 Effet de la pression sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=3, S/C=3, T=600°C, P_P=101kPa

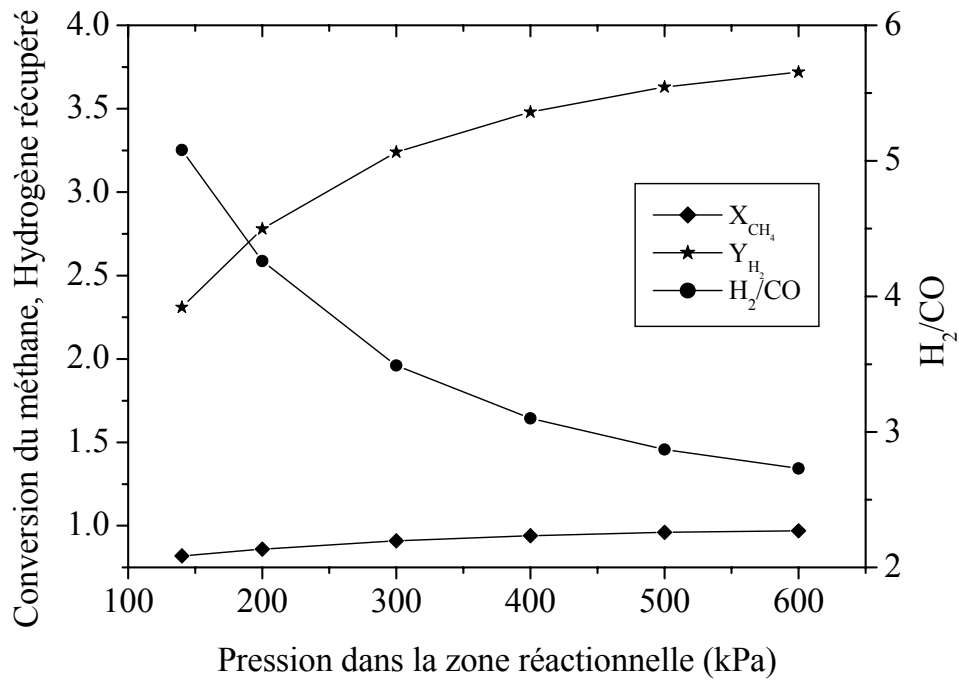


Figure III. 17 Effet de la pression sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=4, S/C=3, T=580°C, P_P=101kPa

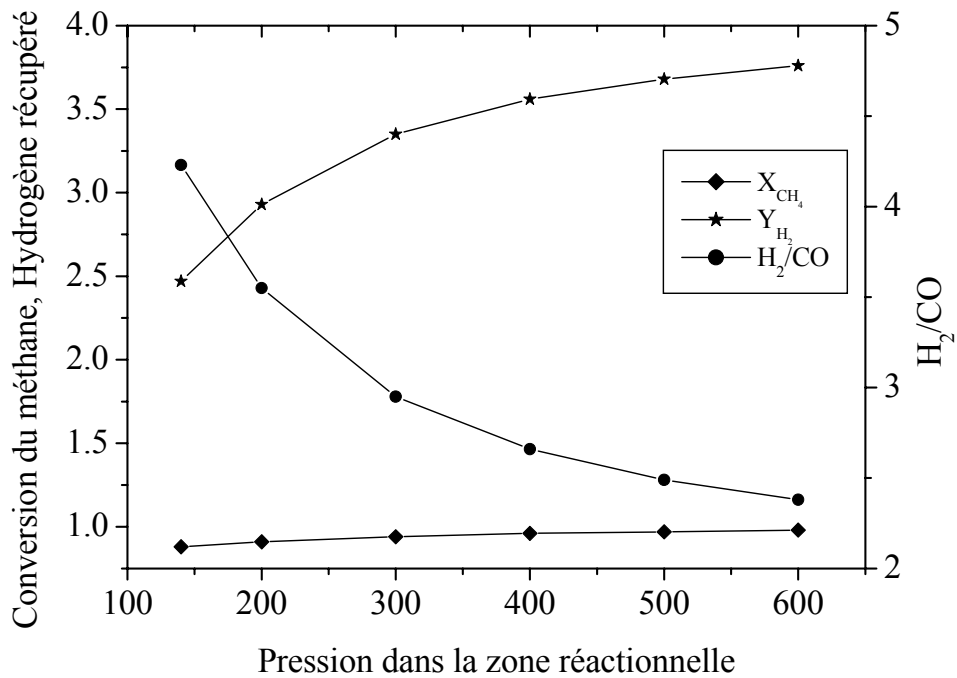


Figure III. 18 Effet de la pression sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : I=4, S/C=3, T=600°C, P_P=101kPa

III. 6. CONCLUSION

Une approche mathématique pour la simulation d'un réacteur membranaire à lit fixe a été menée. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet de certains paramètres que nous semble affectant les performances de la réaction de vaporéformage.

Les principaux résultats montrent qu'une conversion entre (50%-71%) est obtenue à basse température (500°C), une pression variée de 140-600kPa, avec un rapport molaire de S/C= 3 et un rapport de gaz vecteur I=3. Bien que, le réacteur fonctionne à basse température donne une perméabilité d'hydrogène significative, mais de trouver de nouveaux matériaux plus perméables à l'hydrogène et moins coûteux que le palladium serait une solution pour le développement d'un réacteur membranaire concurrent. Les résultats obtenus montrent également que de faibles taux de conversion ainsi que des valeurs élevées de H₂/CO ont été obtenus. Cette conversion peut être améliorée jusqu'à 78% en utilisant une température de 580°C. Sous la même température et avec une pression de 600kPa, les performances suivantes sont possibles : une conversion presque complète (95%), une quantité d'hydrogène récupéré importante aussi qu'un rapport H₂/CO relativement faible (2.91). D'un autre côté, ces performances peuvent être aussi obtenues en augmentant la température de 580°C à 600°C et en diminuant la pression de 600kPa à 400kPa. D'autres résultats acceptables ($X_{CH_4}=92\%$, $Y_{H_2}=3.15$ et $H_2/CO=3.25$) sont aussi espérés avec les conditions suivantes : S/C=3, I=3, P=300kPa and T=600°C.

Une autre alternative peut être utilisée pour l'amélioration de la conversion du gaz naturelle (méthane) dans des conditions de température et de pression modérés serait faisable par l'ajout d'une quantité de l'oxygène pur (ou de l'air) à l'entrée du réacteur. Cela pourrait améliorer la conversion du méthane du fait qu'une quantité de méthane se transforme par oxydation ou combustion avec l'oxygène de l'air, et une autre quantité réagisse via les réactions de vaporéformage. Ce procédé est appelé l'oxydation partielle du méthane qui fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, X. Jin, G. Xiong, "Hydrogen production from liquid hydrocarbon fuels for PEMFC applications", *Fuel Processing Technol.*, **87** 971-978 (2006).
- [2] J. Xu, G. F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE J.*, **35** 88-96 (1989).
- [3] J. R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic steam reforming" in *Catalysis science and technology*, J.R. Anderson and M. Boudart, eds. Springer-Verlag, Berlin, pp 3-110 (1984).
- [4] G. F. Froment, K. B. Bischoff, Fixed bed catalytic reactors, in "Chemical reactors analysis and design", second edition, John Wiley and Sons, pp 392-508 (1990).
- [5] F. Gallucci, M. Van Sintannaland, J. A. M. Kuipers, "Theoretical comparison of packed bed and fluidized bed membrane reactors for methane reforming", *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 7142-7150 (2010).
- [6] J. Shu, A. Grandjean, S. Kaliaguine, "Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors", *Appl. Catal. A: Gen.*, **119** 305-325 (1994).
- [7] K. Aasberg-petersen, C. S. Nielson, S. L. Jorgensen, "Membrane reforming for hydrogen", *Catal. Today*, **46** 193-201 (1998).
- [8] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, "A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane", *Appl. Catal. A: Gen.*, **170** 13-22 (1998).
- [9] J. Galuszka, R. N. Pandey, S. Ahmed, "Methane conversion to syngas in Palladium membrane reactor", *Catal. Today*, **46** 83-98 (1998).
- [10] H. J. M. Bouwmeester, "Dense ceramic membranes for methane conversion", *Catal. Today*, **82** 141-150 (2003).
- [11] 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).

- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] E. M. Assaf, C. D. F. Jesus and J. M. Assaf, "Mathematical modelling of methane steam reforming in a membrane reactor: an isothermal model". *Braz. J. Chem. Eng.*, **15** 160-166 (1998).
- [15] Z. Chen, P. Prasad, Y. Yan, S. S. E. H. Elnashaie, "Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer", *Fuel Processing Technol.*, **83** 235-252 (2003).
- [16] G. Marigliano, G. Barbieri, E. Drioli, "Equilibrium conversion for a Pd-based membrane reactor, dependence on the temperature and pressure", *Chem. Eng. Process*, **42** 231-236 (2003).
- [17] A. M. Dehkordi, M. Memari, "Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor", *Int. J. Hydrogen Energy* **34** 1275-1291 (2009).
- [18] P. Bernardo, G. Barbieri, E. Drioli, "Evaluation of membrane reactor with hydrogen-selective membrane in methane steam reforming", *Chem. Eng. Sci.* **65** 1159-1166 (2010).
- [19] J. N. Armor, "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery product", *J. Membr. Sci.*, **147**, 217-233 (1998).
- [20] J. Comas, M. L. Dieuzeide, G. Baronetti, M. Laborde, N. Amadeo, "Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides", *Chem. Eng. J.*, **118** 11-15 (2006).
- [21] O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto, "Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio", *Appl. Catal. A: Gen.*, **136** 49-56 (1996).
- [22] M. P. Makoá, N. J. Coville, V. D. Sokolovskii, "Characterisation of Co/Mg/Al₂O₃ high pressure partial oxidation catalysts", *Catal. Today*, **49** 11-16 (1999).

- [23] A. F. Lucrédio, E. M. Assaf, “Cobalt catalysts prepared from hydrotalcite precursors and tested in methane steam reforming”, *J. Power Sources*, **159** 667-672 (2006).
- [24] X. Zhai, S. Ding, Z. Liu, Y. Jin, Y. Cheng, “Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity”, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 482-489 (2011).
- [25] Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving, “Steam reforming of hydrocarbon fuels”, *Catal. Today*, **77** 51-64 (2002).
- [26] F. A. N. Fernandes, A. B. Soares Jr, “Methane steam reforming modelling in a palladium membrane reactor”, *Fuel*, **85** 569-573 (2006).
- [27] 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)
- [28] M. De Falco, L. Di paola, L. Marrelli, P. Nardella, “Simulation of large-scale membrane reformers by two- dimensional model”, *Chem. Eng. J.*, **128** 115-125 (2007).
- [29] M. M. Ortel, J. Schmitz, W. Weirich, D. Jendrysek-Neumann and R. Schulten, “Steam reforming of natural gas with integrated hydrogen separation for hydrogen production”, *Chem. Eng. Technol.*, **10** 248-255 (1987).
- [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 modelling”, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 11514-11524 (2010).
- [31] M. A. El-Boussif, D. J. Gunn, “A dynamic study of steam-methane reforming”, *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **50** 723-733 (2007).
- [32] Y. Chen, Y. Wang , H. Xu, G. Xiong, “Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor”, *Appl. Catal. B: Env.*, **80** 283-294 (2008).
- [33] M. De Falco, “Pd-based membrane steam reformers: A simulation study of reactor performance”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** 3036-3040 (2008).

- [34] S. Rawadieh, V. G. Gomes, “Steam reforming for hydrogen generation with in situ adsorptive separation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** 343-355 (2009).
- [35] 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).
- [36] G. F. Froment, “Production of synthesis gas by steam reforming of natural gas”, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, **163** 147-156 (2000).
- [37] 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).
- [38] L. F. Melo, Biofilm physical structure, internal diffusivity and Tortuosity, *Water Science & Technology* **52** 77-84 (2005).
- [39] G. F. Froment, K. B. Bischoff, Chemical reactor analysis and design, (1979), John Wiley & Sons. Inc.
- [40] C. N. Satterfield, Mass Transfer in heterogeneous catalysis, MIT Press, Cambridge, Mass. (1970).
- [41] M. N. Pedernera, J. Pina, D. O. Borio, “Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming”, *Chem. Eng. J.* **134** 138-144 (2007).
- [42] B. Krishna, R. Nair, M. P. Harlod, “Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: Productivity effects during methanol steam reforming”, *Chem. Eng. Sci.* **61** 6616-6636 (2006).
- [43] B. A. Finlayson, “Nonlinear analysis in chemical engineering”, McGraw-Hill pp 60-171 (1980).
- [44] S. Lægsgaard, P. Højlund-Nielsen, P. Lehrmann, “Steam reforming of methane in a membrane reactor”, *Catal. Today*, **25** 303-307 (1995).
- [45] Y. Matsumura, M. Uragami, T. Nakamori, S. Morimoto, “A proposal of new hydrogen production process employing equilibrium-shift technology”, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46** 166-171 (2003).

- [46] J. Galuszka, R. N. Pandey, S. Ahmed, “Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor”, *Catal. Today*, **46** 83-89 (1989).
- [47] 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).

CHAPITRE IV:

ETUDE DU PROCEDE DE

L'OXYDATION PARTIELLE DU

METHANE

Chapitre

4

ETUDE DU PROCÉDE DE L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE

VI. 1. OBJECTIF

L'objectif consiste à étudier la réaction de l'oxydation partielle du méthane dans un réacteur membranaire en vue d'améliorer ses performances, en particulier en termes de production d'hydrogène. Pour ceci, un modèle mathématique est développé afin de simuler les paramètres opératoires clés du procédé, tel que le couple (vapeur d'eau/méthane, oxygène/méthane)=(S/C, O/C). Dans un premier temps, l'étude est menée vers la détermination du couple optimal (S/C, O/C) conduisant aux meilleures performances à l'état stationnaire. En deuxième lieu, la possibilité d'améliorer ces performances par rapport à l'état stationnaire en utilisant le concept de modulation pour certains variables d'entrées (régime forcé) est étudiée. Les critères d'évaluation des performances sont les quantités adimensionnelles suivantes (calculées au régime forcé rapportées à celles de l'état stationnaire): conversion du méthane, perméabilité de l'hydrogène (hydrogène récupéré) et le rapport de contrôle H₂/CO.

VI. 2. INTRODUCTION

La réaction de l'oxydation partielle du méthane apparaît comme un procédé alternatif pour la production d'hydrogène. Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux de littérature [1, 14-17], elle présente un faible coût énergétique et permet une production du rapport hydrogène/oxyde de carbone (H₂/CO) favorable. Selon Dong *et al.* [1] et Lu *et al.* [2], un

faible rapport de H_2/CO présente une stoechiométrie parfaite pour le processus de Fischer-Tropsch. De Groot et Froment [16] rapportent que l'avantage de cette réaction (POM) 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 [16]. Basile *et al.* [15] ont montré que le rapport molaire H_2/CO à la sortie du réacteur peut être ajusté par le rapport molaire O/C. La température de la réaction joue un rôle important sur les performances du réacteur par l'intermédiaire de la thermodynamique et de la cinétique. La thermodynamique globale de l'oxydation partielle de méthane a été étudiée par Christian *et al.* [18], tout en analysant l'effet de la température et de la pression sur un mélange stoechiométrique du méthane et de l'oxygène (O/C=0.5). Ils ont constaté qu'en présence des pressions croissantes, des températures plus élevées sont exigées pour obtenir une conversion élevée, et une sélectivité élevée de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. Il est à noter que ces résultats sont seulement valables dans le cas d'un réacteur conventionnel. Cependant la mise en oeuvre de la réaction sous des pressions et des températures beaucoup plus élevées dans le cas du réacteur membranaire ne sont pas favorables en raison de certains inconvénients que possède une membrane à base de palladium à savoir la fragilisation et les risques de changement de morphologie et de structure. Selon Galuszka *et al.* [19] et Chen *et al.* [20], les membranes de palladium ne sont pas appropriées aux réactions qui se déroulent à hautes températures, en raison de la formation des filaments de carbone durant la réaction détruisant ainsi la couche métallique.

Une autre voie pour le perfectionnement des performances du réacteur membranaire est par l'emploi d'un gaz vecteur afin d'accélérer le transport de l'hydrogène à travers la membrane. Cependant, l'emploi d'une grande quantité de ce gaz est économiquement indésirable dans le processus industriel [4, 26], et pose des problèmes de séparation d'hydrogène du gaz vecteur (problèmes de dilution) [24]. Afin d'améliorer les performances de la réaction, une autre nouvelle voie pourrait être appliquée en utilisant la méthode de perturbation ultrasonique. Cette technique présente certains avantages; citons entre autres, les bons rendements, la sélectivité améliorée de la réaction et les temps de réaction courts [27]. Généralement les ondes ultrasoniques de pression sont caractérisées par des amplitudes faibles et des fréquences élevées [28].

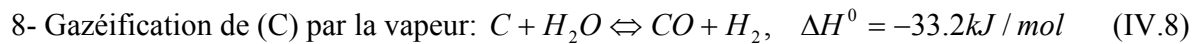
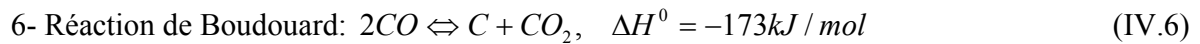
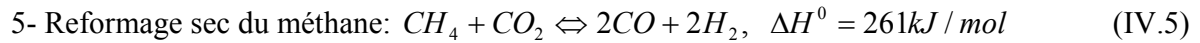
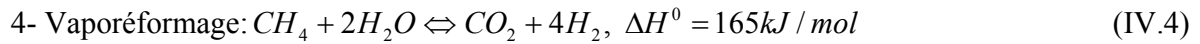
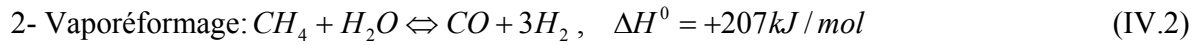
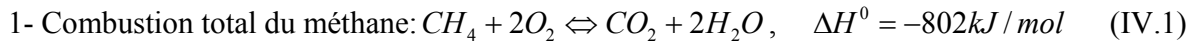
Les opérations périodiques sont considérées principalement comme un outil technologique employé pour le contrôle de la conversion ou de sélectivité dans un réacteur chimique [29]. Dans ce contexte, notre travail est orienté à intégrer ce concept d'opération périodique ou de modulation d'une variable manipulable (ou plus) à des basses fréquences. L'attraction des opérations périodiques est liée au fait que les performances moyennes de processus correspondant à l'opération périodique peuvent être supérieures à celles de l'optimum de l'état stationnaire [30]. Plusieurs façons existent afin de mettre en œuvre un réacteur en marche périodique. Une entrée du réacteur est une variable manipulable et presque toutes les entrées peuvent être forcées périodiquement. La modulation de la pression totale peut être également employée pour améliorer les performances du réacteur. En outre, la variation périodique de la température peut augmenter la vitesse de réaction par rapport aux conditions de température stationnaires [31]. D'autres avantages de fonctionnement d'un réacteur catalytique par le forçage de la composition incluent l'amélioration de la conversion, de la sélectivité et la réduction de la désactivation du catalyseur [29].

Le fonctionnement périodique des réacteurs chimiques à membrane utilisés pour la production d'hydrogène est un nouveau concept et les effets d'amplitude n'ont été pas explorés dans des réacteurs en marche périodique. Notre attention est concentrée vers l'amélioration des performances d'un réacteur membranaire à base de Pd utilisé pour la production d'hydrogène pur à partir de la réaction d'oxydation partielle du méthane. La présente étude est limitée dans les conditions où la composition initiale en entrée de réacteur et le gaz vecteur sont en fonctionnement périodique.

VI. 3. MODELE MATHEMATIQUE

IV. 3.1. Schéma réactionnel et cinétique

Dans cette étude, l'oxydation partielle du méthane est effectuée dans un réacteur membranaire à base de Pd où se réalisent de nombreuses réactions et dont leurs vitesses dépendent fortement des conditions de reformage. Le schéma réactionnel est le suivant [15], incluant la combustion complète d'une fraction du méthane (exothermique) suivie par la réaction de reformage du méthane à la vapeur (endothermique) ainsi que d'autres réactions :



Afin de réduire la complexité de développement mathématique du modèle et de sa solution, seulement les réactions ayant des vitesses significatives sont prises en considération. Parmi l'ensemble de réactions possibles citées précédemment, il s'avère que la réaction de combustion (IV.1), les réactions de reformage (IV.2) et (IV.4) et la réaction de water-gas-shift (IV.3) possèdent des vitesses significatives [32]. Les autres réactions (réaction (IV.5) jusqu'à la réaction (IV.9)) sont négligeables. Dans cette étude, nous considérons seulement les quatre premières réactions, étant donné que le dépôt de coke est censé être négligeable en raison de la stabilité la plus élevée de catalyseur et de la température plus basse [15]. Par conséquent, l'activité catalytique est un facteur important dans les réactions membranaires [33].

Dans le présent travail, le modèle de Langmuir-Hinshelwood [34] a été choisi pour la réaction de l'oxydation complète du méthane (réaction (IV.1)). Les expressions de vitesses des réactions de reformage et de water-gas-shift (réactions (IV.2), (IV.3) et (IV.4)) ont été basées sur l'analyse de Xu et de Froment [35]. De plus, le Ni/Alumine a été assumé comme un catalyseur pour l'oxydation partielle du méthane. Quelques équations cinétiques pour la réaction de l'oxydation totale du méthane (réaction (IV.1)) ont été rapportées par Trimm et Lam [36], et Ma *et al.* [34]. La cinétique de Trimm et Lam a été également appliquée pour décrire la combustion du méthane dans un réacteur à lit fixe. Cette expression a été

déterminée expérimentalement sur un catalyseur de Pt/Al₂O₃ et corrigée pour un catalyseur de Ni par De Smet *et al.* [37]. Les catalyseurs à base de nickel sont très efficaces pour l'oxydation partielle du méthane pour la production de gaz de synthèse en raison des vitesses de réactions élevées et du faible coût [38]. Les équations cinétiques de vitesses pour les réactions de reformage et de water-gas-shift (r_2 , r_3 and r_4) sont basées sur l'analyse de Xu et Froment [35]. Il est à noter que l'expression cinétique de vitesse de Trimm et Lam [36] a été développée à une température de 557°C. Par contre, le modèle de Xu et Froment développé sur un catalyseur de nickel est considéré plus général du fait qu'il a été examiné sous différentes conditions expérimentales [39], notamment pour des températures allant de 500 à 575°C.

La vitesse de réaction r_j ($j = 1, 2, 3, 4$) des réactions (IV.1), (IV.2), (IV.3), et (IV.4) sont respectivement:

$$r_1 = \frac{k_{1a} P_{CH_4} P_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^c P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}\right)^2} + \frac{k_{1b} P_{CH_4} P_{O_2}}{1 + K_{CH_4}^c P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (IV.10)$$

$$r_2 = \frac{k_2 / P_{H_2}^{2.5} (P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_2)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}\right)^2} \quad (IV.11)$$

$$r_3 = \frac{k_3 / P_{H_2} (P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_3)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}\right)^2} \quad (IV.12)$$

$$r_4 = \frac{k_4 / P_{H_2}^{3.5} (P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2} / K_4)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}\right)^2} \quad (IV.13)$$

Avec k_j ($j=1, 2, 3$ et 4) est la constante de vitesse de la réaction j définie par la loi d'Arrhenius:

$$k_j = k_{0,j} \exp(-\Delta E_j / RT) \quad (IV.14)$$

K_j ($j=2, 3$ et 4) est la constante d'équilibre définie par l'équation de Van't Hoff:

$$K_j = K_{0,j} \exp(-\Delta H_j / RT) \quad (IV.15)$$

K_i^c ($i = \text{CH}_4$ et O_2) dans la (IV.1) est la constante d'adsorption des différentes espèces dans la réaction de l'oxydation définie par:

$$K_i^c = K_{0,i}^c \exp(-\Delta H_i^c / RT) \quad (IV.16)$$

Les constantes d'adsorption des espèces i ($i = \text{CO}$, H_2 , CH_4 et H_2O) dans la réaction (IV.2), (IV.3) et (IV.4) sont définies par l'équation suivante:

$$K_i = K_{0,i} \exp(-\Delta H_i / RT) \quad (IV.17)$$

R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

P_{CH_4} , P_{O_2} , P_{H_2} , P_{CO} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, et P_{CO_2} sont respectivement les pressions partielles de CH_4 , O_2 , H_2 , CO , H_2O et CO_2 calculées par :

$$P_i = P_r \frac{F_i}{F_T} \quad (IV.18)$$

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

$$F_T = \sum F_i \quad (IV.19)$$

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

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}^0 - F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4}^0} \quad (IV.20)$$

$$\text{et } X_{\text{O}_2} = \frac{F_{\text{O}_2}^0 - F_{\text{O}_2}}{F_{\text{O}_2}^0} \quad (IV.21)$$

$$F_{\text{CH}_4} = F_{\text{CH}_4}^0 (1 - X_{\text{CH}_4}) \quad (IV.22)$$

$$F_{\text{O}_2} = F_{\text{O}_2}^0 (1 - X_{\text{O}_2}) \quad (IV.23)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{CO}_2} - (F_{\text{CH}_4}^0 - F_{\text{CH}_4}) + (F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}) + 2(F_{\text{O}_2}^0 - F_{\text{O}_2}) \quad (IV.24)$$

$$F_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2}^0 + F_{\text{CH}_4}^0 X_{\text{CO}_2} \quad (IV.25)$$

$$F_{\text{CO}} = F_{\text{CO}}^0 + (F_{\text{CH}_4}^0 - F_{\text{CH}_4}) - (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_2}^0) \quad (IV.26)$$

$$F_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2}^0 + 3(F_{\text{CH}_4}^0 - F_{\text{CH}_4}) + (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_2}^0) + 2(F_{\text{O}_2} - F_{\text{O}_2}^0) - F_{\text{H}_2,p} \quad (IV.27)$$

$$F_{H_2,p} = F_{CH_4}^0 Y_{H_2} \quad (IV.28)$$

$F_{H_2,p}$, 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 données cinétiques et thermodynamiques utilisées pour la simulation sont récapitulées dans les Tableaux IV.1, IV.2, et IV.3.

Tableau IV.1 Paramètres cinétiques d'Arrhenius

Réaction	$k_{0,j}$	ΔE_j (kJ/mol)
1	$k_{0,1a} = 8.11 \times 10^5 \text{ mol bar}^{-2} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	86.0
	$k_{0,1b} = 6.82 \times 10^5 \text{ mol bar}^{-2} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	86.0
2	$1.17 \times 10^{15} \text{ mol bar}^{0.5} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	240.1
3	$5.43 \times 10^5 \text{ mol bar}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	67.1
4	$2.83 \times 10^{14} \text{ mol bar}^{0.5} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	243.9

Tableau IV.2 Valeurs des paramètres de Van't Hoff pour les constantes d'équilibre

Réaction	$K_{0,j}$	ΔH_j (kJ/mol)
2	$5.75 \times 10^{12} \text{ bar}^{-2}$	95.41
3	1.26×10^{-2}	-38.56
4	$7.24 \times 10^{10} \text{ bar}^{-2}$	179.9

Tableau IV.3 Paramètres de Van't Hoff pour les différentes espèces d'adsorption

Espèces	$K_{0,i}$	ΔH_i (kJ/mol)
CH_4 (combustion)	$K_{0,CH_4}^c = 1.26 \times 10^{-1} \text{ bar}^{-1}$	-27.3
O_2 (combustion)	$K_{0,O_2}^c = 7.78 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$	-92.8
CH_4	$6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$	-38.3
CO	$8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$	-70.7
H_2	$6.12 \times 10^{-9} \text{ bar}^{-1}$	-82.9
H_2O	1.77×10^5	+88.7

IV. 3. 2. Description de la membrane et du réacteur

Dans cette étude, la membrane et le réacteur utilisés sont les mêmes décrites dans le chapitre III. Les dimensions du réacteur (Figure IV.1) étudié sont : diamètre intérieure $D=0.85\text{cm}$ et la longueur $L=0.4\text{m}$. Il est à noter qu'un réacteur possédant un rapport $L/D > 25$ donne des bonnes performances en termes de conversion [40]. Notons que les dimensions du réacteur et du catalyseur sont rapportées par Halabi *et al.* [41]. La masse du catalyseur $Ni/\gamma-Al_2O_3$ est de 11g.

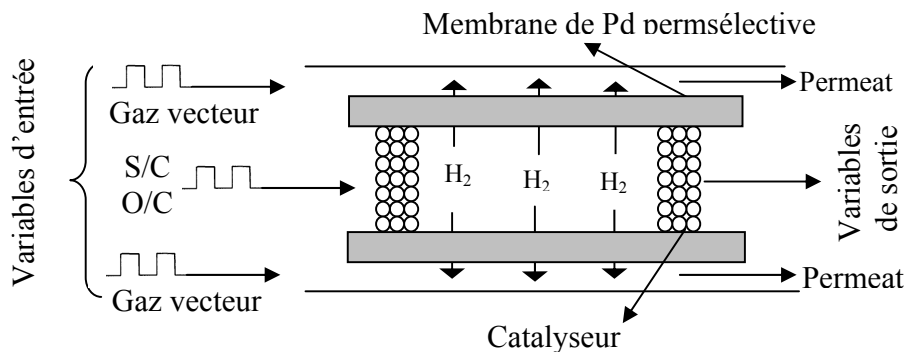


Figure IV.1 Représentation schématique du réacteur membranaire

Pour la simulation, un modèle mathématique est développé pour étudier le comportement de l'oxydation partielle à l'état stationnaire et dans des conditions périodiques (en régime forcé).

L'une des difficultés rencontrées dans certains types de réacteurs est l'accumulation des ondes de chaleur conduisant ainsi à la formation de régions chaudes [42]. Par ailleurs, si la réaction est effectuée dans des conditions de composition forcée, la désactivation du catalyseur serait réduite [29] et la stabilité du processus serait améliorée par le fonctionnement périodique [43]. En plus, afin d'éviter les flashbacks de la flamme et de petites explosions, un rapport de O/C entre 0,5 et 2 est souhaitable [44]. Dans ce travail, un rapport de O/C égal à 0,5 est utilisé. En général, le contrôle de sécurité est basée sur la stabilisation de tous les paramètres (la vitesse d'alimentation de mélange réactionnel, la composition, la température de l'alimentation et la pression de fonctionnement). Le comportement de tel réacteur peut être identifié par l'étude du profil de température dans le lit catalytique. Néanmoins, l'influence des impulsions est d'une grande importance, une impulsion peut éliminer tout écart de température, elle supprime la formation des points chauds dans le lit et améliore également le fonctionnement sécurisé du réacteur [45].

Par ailleurs, la réaction de combustion du méthane (IV.1) est fortement exothermique, les réactions de reformage (IV.2) et (IV.4) sont endothermiques et la réaction de water-gas-shift (IV.3) est légèrement exothermique. Il est à noter que si une réaction exothermique est produite, la composition forcée modulera par conséquence sa chaleur libérée. Cette modulation peut être exploitée afin de contrôler la surchauffe d'un lit de catalyseur et par conséquent le développement des points chauds [46]. La réaction la plus fortement exothermique est celle de l'oxydation complète du méthane indiqué par l'équation (IV.1) qui fournit la grande portion de chaleur pour le processus; cette chaleur est ensuite consommée par les réactions endothermiques de reformage (IV.2) et (IV.4), de telle manière, il se produit un cycle chaud dans lequel la réaction dominante est celle de la combustion du méthane, un cycle froid dans lequel les deux réactions de reformage endothermiques se produisent alternativement ou simultanément [42, 47]. La chaleur produite dans le cycle chaud peut être accumulée en raison de la grande capacité thermique du lit et ensuite consommée pendant le cycle froid [42]. De plus, switcher entre les rapports O/C et S/C se présente comme un moyen pour assurer l'autonomie thermique du processus [44]. Dans notre cas, les fonctions d'onde carré et sinus utilisées pour la modulation sont symétriques telles que celles présentées sur la

Figure IV.2. Ainsi, la chaleur de la réaction est modulée selon le cycle. Dans ce cas, ce dernier est composé par le demi-cycle chaud (de 0 à π) et le demi-cycle froid (de π à 2π). Toutes les entrées alternent régulièrement et instantanément entre deux niveaux d'amplitudes. Notons que, les entrées sont modulées selon les fonctions carrée ou sinus, les fronts montants et descendants de ces fonctions (symétriques) ou sinus assurent approximativement le fonctionnement du procédé à l'état stationnaire (appelée quasi stationnaire) [48-49]. Par conséquent, nous supposons que la valeur intégrale de la chaleur de la réaction en fonctionnement périodique soit égale à celle de l'état stationnaire.

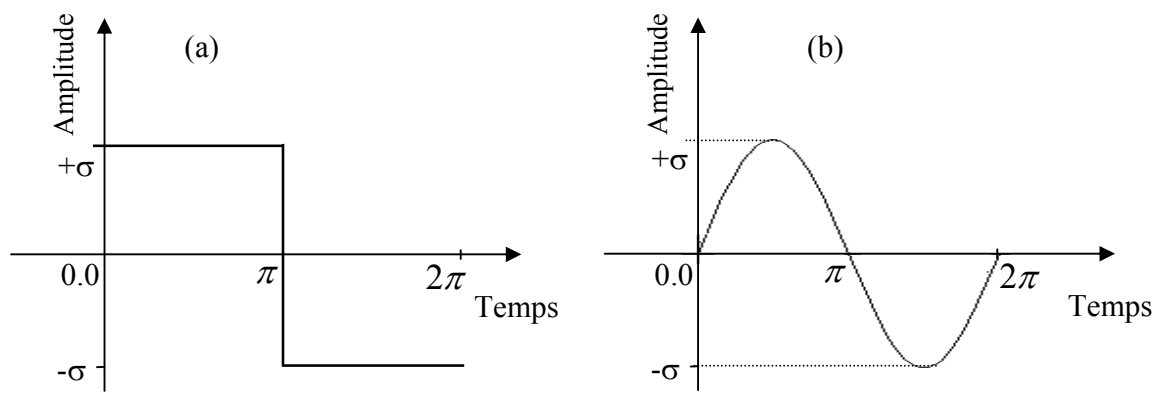


Figure IV.2 Représentation schématique des fonctions de modulations
(a) : fonction carrée, (b): fonction sinusoïdale

Le modèle mathématique utilisé repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Le réacteur opère sous les conditions isotherme et isobare,
- La désactivation du catalyseur par la formation de coke est négligeable,
- Le fonctionnement périodique est imposé seulement pour les rapports molaires: vapeur d'eau/méthane (S/C), oxygène/méthane (O/C) et le rapport gaz vecteur/méthane (I). Les fonctions sinus et carrée sont utilisées.
- Dans les conditions de forçage, nous supposons que la période de changement de la fonction modulée soit beaucoup plus importante que le temps caractéristique du procédé, de telle façon le réacteur opère en régime quasi-stationnaire [29].
- La membrane est seulement perméable à l'hydrogène.

Les conditions de fonctionnement utilisées dans la simulation sont présentées dans le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 Dimensions du réacteur et conditions opératoires de simulation

Conditions opératoires	unité	valeur
Température	°C	500
Pression dans la zone de réaction	bar	1.5
Pression dans la zone de perméation	bar	1.01
Longueur du réacteur	m	0.4
Diamètre intérieur du tube	m	0.85×10^{-2}
Épaisseur de la membrane	m	20×10^{-6}
Flux du méthane	kmol/s	1.07×10^{-4}
Masse du catalyseur	g	11
Rapport vapeur d'eau/méthane (S/C)	-	0.5
Rapport oxygène/méthane (O/C)	-	0.5
Rapport dioxyde de carbone/méthane	-	0
Rapport monoxyde de carbone/méthane	-	0
Rapport de gaz vecteur (I)	-	3

IV. 3. 3. Transport de l'hydrogène dans la membrane de Pd

Les équations gouvernant les phénomènes de transport de l'hydrogène à travers la membrane de palladium sont décrites dans le chapitre précédent.

$$\frac{dY_{H_2}}{dZ} = \frac{2\pi R_m L}{\delta F_{CH_4}^0} Q_0 \exp(-\Delta E_p / RT) (P_{H_2,r}^{0.5} - P_{H_2,p}^{0.5}) \quad (IV.20)$$

L'énergie d'activation apparente est $\Delta E_p = 29.73 \text{ kJ/mol}$ et le facteur pré-exponentiel $Q_0 = 7.7 \times 10^{-5} \text{ mol m/(s m}^2 \text{ kPa}^{0.5})$ [15].

IV. 3.4. Bilans massiques

La vitesse de consommation ou de formation de chaque espèce 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. Ces dernières sont

déterminées en multipliant les vitesses (Eqs. IV.10 à IV.13) respectivement par les divers facteurs d'efficacité : $\eta_1 = 0.05$, $\eta_2 = 0.07$, $\eta_3 = 0.7$ et $\eta_4 = 0.06$ [16]:

$$r_{CH_4} = -\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 - \eta_4 r_4 \quad (IV.23)$$

$$r_{O_2} = -2\eta_1 r_1 \quad (IV.24)$$

$$r_{CO_2} = \eta_1 r_1 + \eta_3 r_3 + \eta_4 r_4 \quad (IV.25)$$

$$r_{H_2O} = 2\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 - \eta_3 r_3 - 2\eta_4 r_4 \quad (IV.26)$$

$$r_{CO} = \eta_2 r_2 - \eta_3 r_3 \quad (IV.27)$$

$$r_{H_2} = +3\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3 + 4\eta_4 r_4 \quad (IV.28)$$

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

$$\frac{dF_i}{dL} = \rho A \sum_{j=1}^4 \eta_j \nu_{ij} r_j \quad (IV.29)$$

Où A est la section du réacteur (m^2), ρ est la densité du catalyseur (kg/m^3), ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique du composé i dans la réaction j et η_j ($j=1, 2, 3$ et 4) est le facteur d'efficacité des réactions (IV.1), (IV.2), (IV.3) et (IV.4) respectivement.

Le bilan de matière relative au méthane peut être écrit comme suit:

$$\frac{dF_{CH_4}}{dL} = \rho A r_{CH_4} \quad (IV.30)$$

Selon la stœchiométrie des réactions, la vitesse de disparition de méthane est égale à la somme de ses vitesses de disparition dans la première, la deuxième et la quatrième réaction. L'équation (IV.30) peut être encore exprimée sous une forme adimensionnelle par l'introduction d'une longueur de réacteur sans dimension Z , avec $dZ = dL / L$. Par conséquent, on obtient:

$$\frac{dX_{CH_4}}{dZ} = \frac{\rho L A}{F_{CH_4}^0} (+r_1 \eta_1 + r_2 \eta_2 + r_4 \eta_4) \quad (IV.31)$$

$$\frac{dX_{CH_4}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (+r_1 \eta_1 + r_2 \eta_2 + r_4 \eta_4) \quad (IV.32)$$

La vitesse de disparition de l'oxygène peut être exprimée comme suit :

$$\frac{dX_{O_2}}{dZ} = \frac{W}{F_{O_2}^0} (+ 2r_1\eta_1) \quad (IV.33)$$

Les vitesses de formations de H_2O , CO_2 , CO , sont données par:

$$\frac{dX_{H_2O}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (2r_1\eta_1 - r_2\eta_2 - r_3\eta_3 - 2r_4\eta_4) \quad (IV.34)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (r_1\eta_1 + r_3\eta_3 + r_4\eta_4) \quad (IV.35)$$

$$\frac{dX_{CO}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_4}^0} (r_2\eta_2 - r_3\eta_3) \quad (IV.36)$$

IV.3.5. Concept utilisé pour la modulation

Pratiquement, le fonctionnement périodique d'un réacteur peut être facilement réalisé au moyen des minuteries électroniques programmables connectés à des contrôleurs de débit pour générer des ondes carrées [44, 50]. Par ailleurs, une cuve de réacteur unique peut être utilisée avec un système de valves pour changer périodiquement la composition de l'alimentation du réacteur. Un tel équipement de ce type de modulation est facile à fabriquer et apparait moins coûteux. Les microréacteurs pourraient être utilisés, ce type de réacteur nécessite des échantillons de catalyseur de l'ordre de milligrammes [29]. Les débits volumétriques des réactifs peuvent être commutés périodiquement entre deux valeurs afin de générer une chaîne de variation qui représente une variation d'onde carrée de la concentration de réactif dans l'alimentation du réacteur [29].

Dans ce travail, nous considérons un fonctionnement périodique de réacteur pour la réaction de l'oxydation partielle du méthane décrite précédemment. Cette réaction est caractérisée par un comportement exothermique moyen et un temps de séjour court [51]. Dans une opération périodique, une entrée qui affecte les performances de système est choisie pour la manipulation par modulation [43]. Nous étudions le concept de réacteur à membrane avec une opération périodique pour améliorer la quantité d'hydrogène récupérée à partir de l'oxydation partielle du méthane. Sous les opérations périodiques, on suppose que la composition (vapeur d'eau et oxygène) et le rapport de gaz vecteur imposé se comportent

comme étant la combinaison d'une composante de l'état stationnaire et une composante dépendante du temps. Le cycle est décrit par une période $\tau = 2\pi$, une amplitude σ variée entre 0 et 0.5 et une fréquence angulaire ω . Les caractéristiques des fonctions de modulation sont résumées dans le Tableau IV.5

Tableau IV.5 Caractéristiques des fonctions de modulation

Amplitude, σ	0.1-0.5
Période, τ (s)	2π
Fréquence, f (Hz)	0.15
Fréquence angulaire, ω (radian/s)	1
Longueur du période, λ (m)	0.22

Les fonctions de modulation à une alimentation constante en méthane ($F_{CH_4}^0 = \text{constant}$) peuvent être écrites en utilisant une fonction sinus et une fonction carrée comme suit :

- L'opération périodique avec une fonction sinus $f_1(t)$:

$$f_1(t) = \sin(\omega t) \quad (IV.37)$$

$$F_{H_2O}^{forced} = F_{H_2O}^{ss} + F_{H_2O}^{ss} \sigma_1 f_1(t), \quad \int_0^{\tau_1} F_{H_2O}^{ss} \sigma_1 f_1(t) dt = 0 \quad (IV.38)$$

$$F_{O_2}^{forced} = F_{O_2}^{ss} + F_{O_2}^{ss} \sigma_2 f_1(t), \quad \int_0^{\tau_2} F_{O_2}^{ss} \sigma_2 f_1(t) dt = 0 \quad (IV.39)$$

$$F_I^{forced} = F_I^{ss} + F_I^{ss} \sigma_3 f_1(t), \quad \int_0^{\tau_3} F_I^{ss} \sigma_3 f_1(t) dt = 0 \quad (IV.40)$$

- L'opération périodique avec une fonction carrée $f_2(t)$:

$$f_2(t) = \begin{cases} +1 & \text{for } 0 \leq t \leq \tau/2 \\ -1 & \text{for } \tau/2 < t < \tau \end{cases} \quad (IV.41)$$

$$F_{H_2O}^{forced} = F_{H_2O}^{ss} + F_{H_2O}^{ss} \sigma_1 f_2(t), \quad \int_0^{\tau_1} F_{H_2O}^{ss} \sigma_1 f_2(t) dt = 0 \quad (IV.42)$$

$$F_{O_2}^{forced} = F_{O_2}^{ss} + F_{O_2}^{ss} \sigma_2 f_2(t), \quad \int_0^{\tau_2} F_{O_2}^{ss} \sigma_2 f_2(t) dt = 0 \quad (IV.43)$$

$$F_I^{forced} = F_I^{ss} + F_I^{ss} \sigma_3 f_2(t), \quad \int_0^{\tau_3} F_I^{ss} \sigma_3 f_2(t) dt = 0 \quad (IV.44)$$

Ainsi, à $t=0$, les valeurs intégrales sous les opérations périodiques (forced) sont égales à ceux de l'état stationnaire (SS).

$$F_{H_2O}^{forced} = F_{H_2O}^{ss}, \quad F_{O_2}^{forced} = F_{O_2}^{ss} \quad \text{et} \quad F_I^{forced} = F_I^{ss} \quad (\text{IV.45})$$

Où σ_1 , σ_2 et σ_3 sont les amplitudes de fonctionnement pour la vapeur d'eau, d'oxygène et du gaz vecteur respectivement. Les fréquences utilisées dans les opérations périodiques sont limitées par les propriétés de produits. Les basses fréquences peuvent être employées si le temps caractéristique du réacteur est constant. D'autre part, les fréquences élevées peuvent forcer le réacteur à un état stationnaire relaxé (relaxed steady state) [43].

τ_1 , τ_2 et τ_3 sont les périodes du changement de la fonction de modulation. Dans cette étude, on suppose que ces périodes sont significativement plus grandes par rapport aux temps caractéristiques du réacteur. Quoique l'opération soit périodique, le temps moyen de réaction est uniquement déterminé par le comportement de l'état stationnaire de la réaction ou du réacteur. L'appellation "quasi steady state" est utilisée généralement pour caractériser ce mode [29]. Puisque la composition affecte les facteurs d'efficacité, et afin d'isoler l'effet des phénomènes périodiques, nous supposons que les facteurs d'efficacité soient constants.

Les performances du réacteur ont été évaluées par les quantités normalisées décrites ci-dessous. Elles sont définies respectivement comme la valeur de conversion du méthane, d'hydrogène récupéré et du rapport H_2/CO calculés sous les conditions de forçage rapportés à leurs valeurs de l'état stationnaire (SS) :

- Conversion normalisée ou facteur d'amélioration de X_{CH_4} :

$$\alpha = \frac{X_{CH_4}^{forced}}{X_{CH_4}^{ss}} \quad (\text{IV.46})$$

- Hydrogène récupéré normalisé ou facteur d'amélioration de Y_{H_2} :

$$\beta = \frac{Y_{H_2}^{forced}}{Y_{H_2}^{ss}} \quad (\text{IV.47})$$

- H_2/CO normalisé ou facteur de réduction de H_2/CO :

$$\chi = \frac{\left(\frac{H_2}{CO}\right)^{forced}}{\left(\frac{H_2}{CO}\right)^{ss}} \quad (\text{IV.48})$$

IV. 4. RESULTATS DE SIMULATION ET DISCUSSION

IV. 4. 1 procédure de solution

Comme il a été mentionné ci-dessus, l'objectif de ce travail est d'étudier l'oxydation partielle du méthane dans un réacteur membranaire à base de palladium sous des conditions de température (500°C) et de pression (1.5bar) modérées 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 quantité d'hydrogène récupérée à travers la membrane de palladium (Eq. IV. 20) et le calcul de la conversion de méthane en utilisant les équations obtenues à partir des bilans de matière dans la phase gazeuse (Eqs. IV. 32 à IV. 36). Dans le cas des opérations périodiques, l'ensemble des équations (Eqs. IV. 37 à IV. 48) est additionné. Ces équations ont été résolues numériquement par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 (en utilisant le logiciel MATLAB R2008b). 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 périodiques (forcées) a été présentée par un modèle mathématique. Ces entrées sont modulées périodiquement autour de leurs valeurs stationnaires (S/C=0.5, O/C=0.5 et I=3).

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 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 [40].

IV. 4. 2 Cas de l'état stationnaire

Généralement, l'oxydation partielle du méthane fonctionne sous une condition du rapport d'O/C égal à 0.5 et typiquement aux faibles rapports de S/C [41]. Afin de déterminer l'optimum de S/C correspondant au maximum de la quantité d'hydrogène récupérée à O/C=0.5, une analyse dans les conditions stationnaire est menée. Le rapport molaire O/C apparaît comme le paramètre principal dans cette réaction, parce qu'il détermine et régit la formation de CO. Dans cette contribution, nous avons étudié l'effet de ce rapport sur la variation de la conversion du méthane, sur celle de l'hydrogène récupéré et sur le rapport de H₂/CO. Les résultats obtenus montrent qu'en présence d'un débit molaire de méthane fixe

(1.07×10^{-4} kmol/s), la conversion de méthane augmente avec l'augmentation des rapports molaires de O/C et de S/C. La quantité maximale d'hydrogène récupérée dépend fortement du rapport optimal d'O/C. En présence de plusieurs valeurs des rapports d'O/C et de S/C où tous les deux varient de 0.1 à 1. Il est à noter que la quantité d'hydrogène récupérée augmente avec l'augmentation du rapport S/C. Par conséquent, la réaction possédant un rapport optimal d'O/C permettant de donner le maximum d'hydrogène récupéré. Nos résultats ont montré qu'il est approprié de commuter (Switching) entre le rapport O/C et le rapport S/C afin d'obtenir des meilleures performances en termes d'hydrogène récupéré. Il existe des paires optimales de (O/C, S/C) qui mènent à un maximum d'hydrogène récupéré. Les résultats ont montré également que l'utilisation de faibles rapports de S/C exige l'emploi des rapports élevés de O/C et vice versa.

De plus, il convient de noter que n'importe quelle augmentation du rapport S/C de 0.1 à 1 et ainsi du rapport O/C de 0.1 à 1 provoque une augmentation de la conversion du méthane. Néanmoins, de point de vue production d'hydrogène (hydrogène récupéré), un rapport de O/C plus élevé a permis d'aboutir à une quantité plus élevée en hydrogène récupéré (Y_{H_2}). Cependant, des rapports plus importants de H_2/CO ont été également obtenus. D'une manière générale, ce rapport est réglable par le rapport O/C d'alimentation. Nous avons trouvé aussi qu'avec des faibles valeurs du rapport vapeur d'eau/méthane variant de 0.1 à 0.3, le rapport O/C exigé pour obtenir un maximum en hydrogène change respectivement de 0.7 à 0.6 (Figure IV.3a & IV.3b). En augmentant le rapport S/C de 0.4 à 0.6 (rapports moyens de S/C), les rapports O/C exigés pour obtenir une quantité plus élevée en hydrogène sont variés respectivement de 0.5 à 0.4 (Figure IV.3c & IV.3d). A des rapports de S/C plus élevés, allant de 0.7 à 1, nous avons constaté qu'un rapport de O/C entre 0.3 et 0.2 est satisfaisant pour obtenir une quantité élevée d'hydrogène (Figure IV.3e & IV.3f). A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'emploi des rapports plus élevés de S/C sont favorables pour obtenir une quantité importante en hydrogène, cependant des rapports plus élevés de H_2/CO non souhaitables ont été également obtenus. Le contrôle du rapport molaire H_2/CO est important à la demande de mélange de gaz de synthèse. Par exemple, la synthèse de Fischer-Tropsch exige des faibles rapports de H_2/CO [1-2].

Le maximum d'hydrogène obtenu à $O/C=0.5$ exige l'utilisation d'un rapport de S/C s'étalant de 0.4 à 0.5. Cependant, une grande quantité en hydrogène est obtenue avec le couple $(S/C, O/C) = (0.5, 0.5)$. Dans ces conditions, le rapport de H_2/CO étant égal à 2.62, la conversion du méthane est presque égale à 0.77 et l'hydrogène récupéré est environ égal à un. Les principaux résultats sont récapitulés dans le Tableau IV.6.

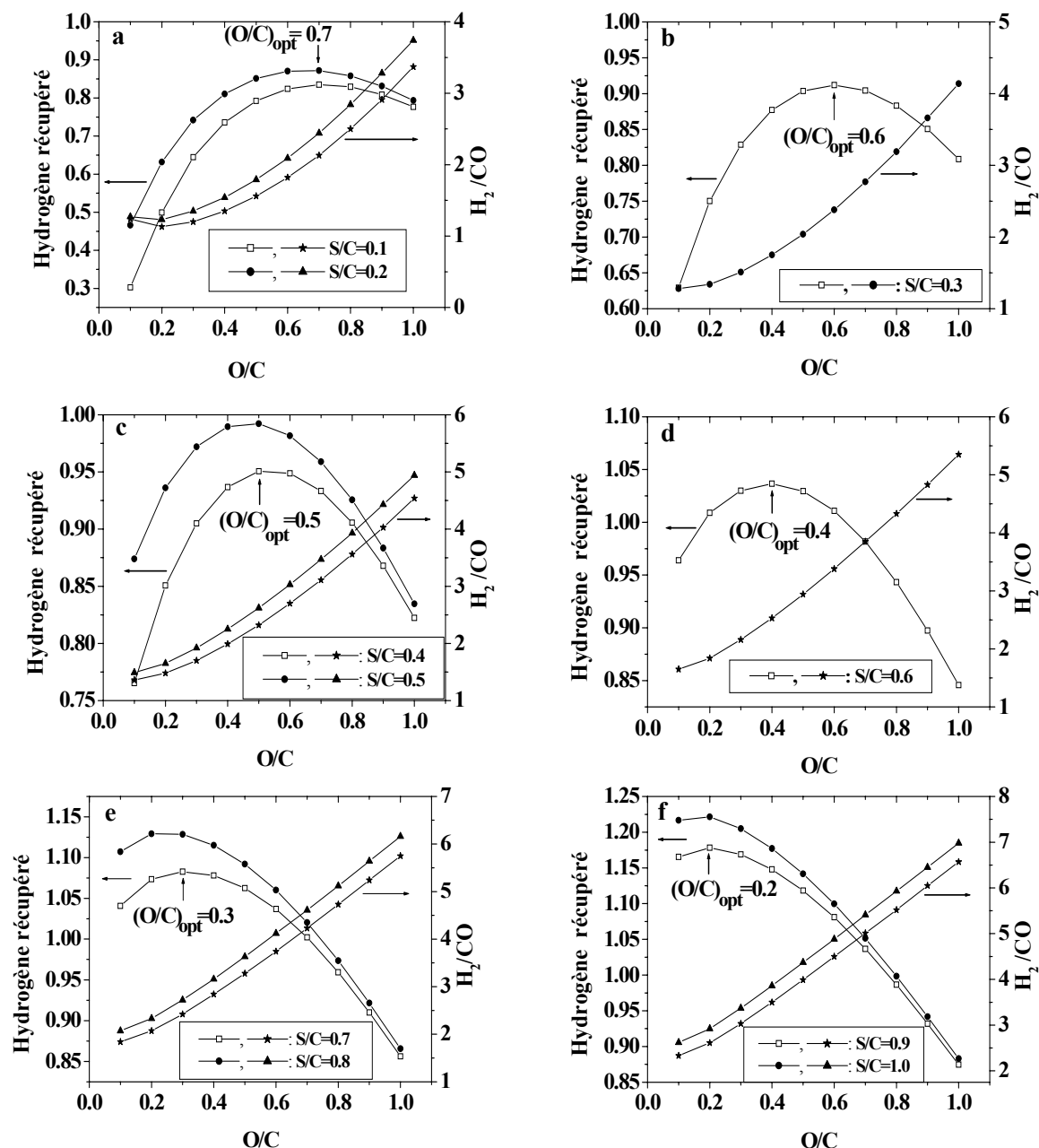


Figure IV.3. Effet des rapports O/C et S/C sur l'hydrogène récupéré et sur le rapport H_2/CO sous les conditions de l'état stationnaire ($T=500^\circ C$, $P_r=1.5$ bar, $P_p=1$ bar, $I=3$).

**Tableau IV.6 Performances du réacteur opérant dans les conditions de l'état stationnaire
($T=500^{\circ}\text{C}$, $P_r=1.5\text{bar}$, $P_p=1\text{bar}$)**

(S/C) entrée	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
(O/C) optimale	0.7	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2
X_{CH_4}	0.80	0.81	0.78	0.75	0.77	0.73	0.70	0.71	0.69	0.70
Y_{H_2}	0.83	0.87	0.91	0.95	1.00	1.00	1.00	1.12	1.17	1.22
H₂/CO	2.13	2.44	2.38	2.32	2.62	2.53	2.42	2.72	2.33	2.92

IV. 4. 3. Cas du fonctionnement en régime périodique

Dans ce travail, toutes les opérations périodiques sont effectuées à un débit d'entrée de méthane fixe. En absence des phénomènes périodiques pour ce dernier, le système réactionnel possédant trois entrées à manipuler : le rapport S/C, le rapport O/C et le rapport de gaz vecteur (I). Dans ce cas, toutes ces entrées sont variées périodiquement. Le flux des entrées dans l'alimentation du réacteur est périodiquement varié d'une manière sinusoïdale ainsi que par une fonction d'onde carrée. La stratégie suivie [29] présente de nombreuses opérations périodiques possibles. La première manipulation consiste à forcer une variable d'entrée et de maintenir les deux autres entrées constantes. Dans la seconde, deux entrées sont en régime forcé tandis que l'une est maintenue constante. La troisième opération consiste à manipuler tous les trois entrées dont les deux cycles variés à la fois en phase tandis que le troisième est en déphasage par 180° , ou bien tous les trois entrées en phase. Dans la présente étude, toutes les entrées étudiées sont modulées périodiquement autour de leurs valeurs de l'état stationnaire, et seulement les résultats les plus significatifs seront présentés.

Dans le cas de la modulation du rapport O/C par une fonction carrée tout en maintenant le rapport S/C et le rapport de gaz vecteur (I) constants, nous avons trouvé que la conversion du méthane augmente légèrement avec l'augmentation d'amplitude jusqu'à 0.06. Lorsqu'on change le mode de modulation par la fonction sinus, nous avons constaté également une légère augmentation de la conversion du méthane avec l'accroissement d'amplitude jusqu'à 0.15. Les facteurs d'amélioration de conversion relative aux deux modes (carrée et sinus) sont respectivement 1.22 et 1.21. Il est évident que le fonctionnement périodique par un signal carré est plus favorable que le fonctionnement avec un signal sinus. Sous ces conditions de

modulation il a une diminution de l'hydrogène récupéré. Ce comportement peut être expliqué par le fait que tout le méthane a réagi avec l'oxygène, et par conséquent les réactions de reformage n'ont pas eu lieu. On peut donc conclure que la modulation du rapport O/C est défavorable pour la réaction d'oxydation partielle du méthane pour la production d'hydrogène. L'effet négatif du rapport O/C peut être expliqué par le fait que l'alimentation du réacteur avec un rapport O/C égale à 0.5 permet une combustion complète du méthane.

Dans une deuxième opération, le rapport S/C est forcé par une fonction carrée et sinus tout en gardant le rapport de gaz vecteur (I) et le rapport S/C constants. A un débit molaire de méthane fixe, le rapport S/C doit suivre la fonction carrée et sinus. Les résultats présentés sur la Figure IV.4 (a & b) montrent l'effet de l'amplitude de modulation sur les performances du réacteur. On constate que pour les deux modes de modulation, la conversion du méthane augmente légèrement lorsque l'amplitude augmente jusqu'à 0.15 et 0.20, respectivement. La conversion reste constante avec l'augmentation de l'amplitude. Par conséquent, il y a une amélioration de la conversion du méthane. Les facteurs d'amélioration de conversion pour le mode carré et sinus sont respectivement 1.20 et 1.18 fois plus élevés que ceux trouvés dans les conditions stationnaires. L'hydrogène récupéré présente un maximum à une amplitude de 0.05 lorsque l'opération périodique est en mode carré, et une amplitude de 0.07 dans le cas de la modulation par sinus. Pour ces valeurs d'amplitudes, la récupération de l'hydrogène est améliorée par un facteur de 1.20 et 1.19, respectivement. A partir de ces résultats, il est à noter que la modulation du rapport S/C est favorable pour l'amélioration de la conversion du méthane. Cependant, de point de vue récupération de l'hydrogène, il existe une amplitude optimale menant à un maximum de l'hydrogène récupéré. A cet optimum, le rapport H_2/CO est réduit par des facteurs de 0.95 et 0.93, respectivement. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la vitesse de la réaction de reformage ($CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$) a une dépendance non monotone de la pression partielle de l'eau, tandis que la dépendance de la vitesse de la réaction globale ($CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$) de la pression partielle de l'eau est une fonction monotone. Ceci permet de dire qu'il y a une amplitude optimale du rapport S/C menant au maximum de performance en termes d'hydrogène récupéré et simultanément un rapport minime de H_2/CO .

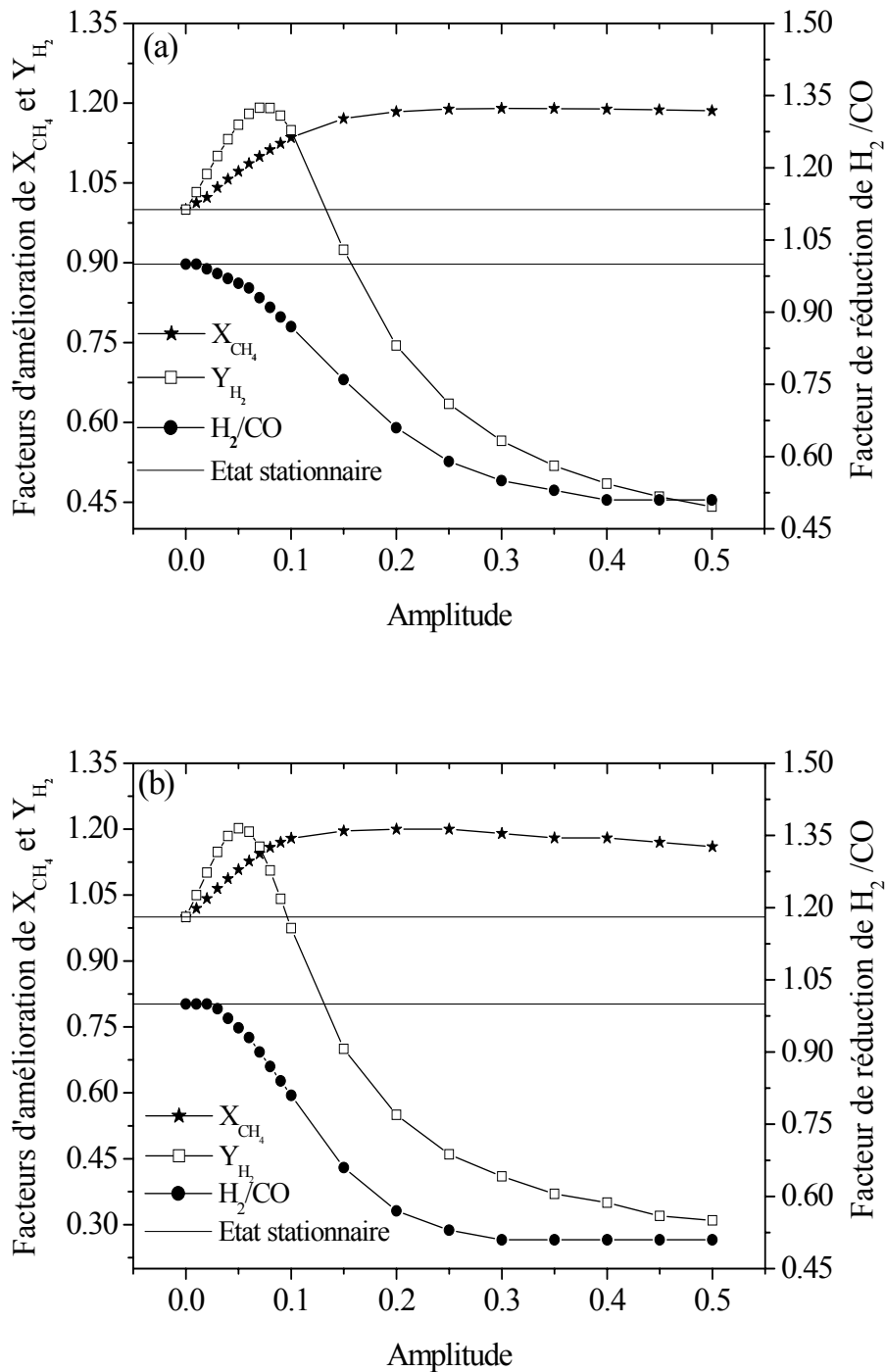
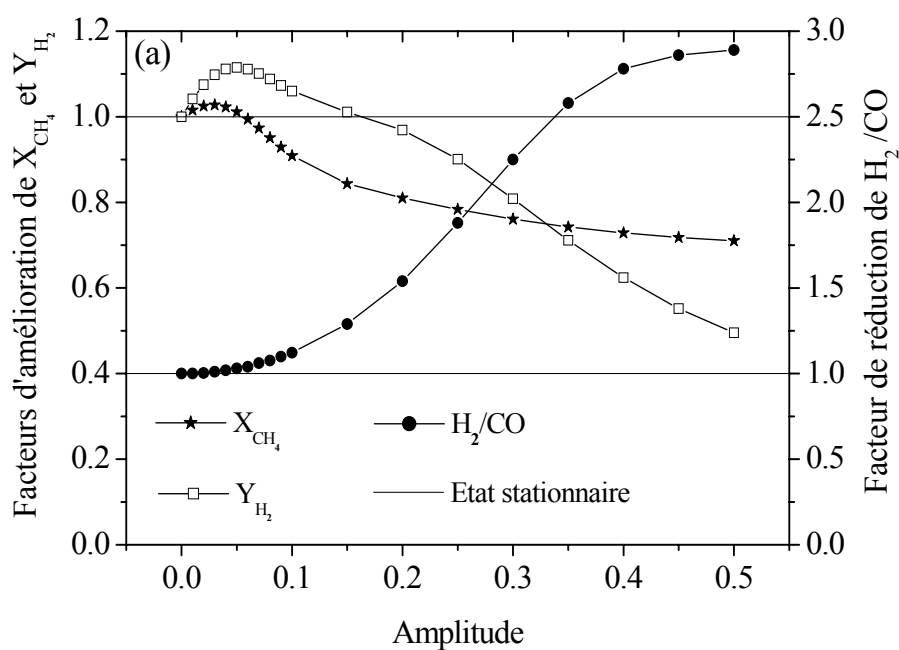


Figure IV. 4. Effet de la modulation du rapport S/C sur les performances du réacteur
 (a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée

Afin de déplacer l'équilibre vers la direction de production d'hydrogène et d'accélérer le pompage à travers la membrane, seulement le rapport de gaz vecteur été forcé. Les résultats obtenus pour les deux modes de modulation (Figure IV. 5a & IV. 5b) montrent qu'il existe une petite amélioration de la quantité d'hydrogène récupérée et ceci seulement en présence de faibles amplitudes. Par ailleurs il n'y a aucune amélioration de la conversion du méthane et des rapports élevés de H_2/CO ont été obtenus. Ceci peut être expliqué par le fait que l'hydrogène produit réagit dans le sens de la réaction inverse. Il est évident que la réaction de water-gas-shift joue un rôle important dans la détermination des performances du réacteur.



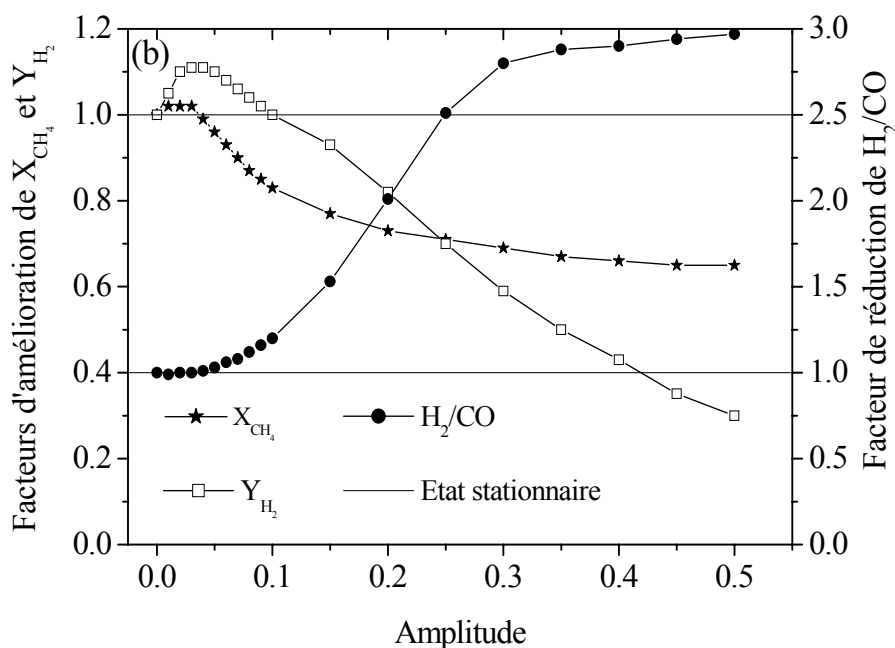


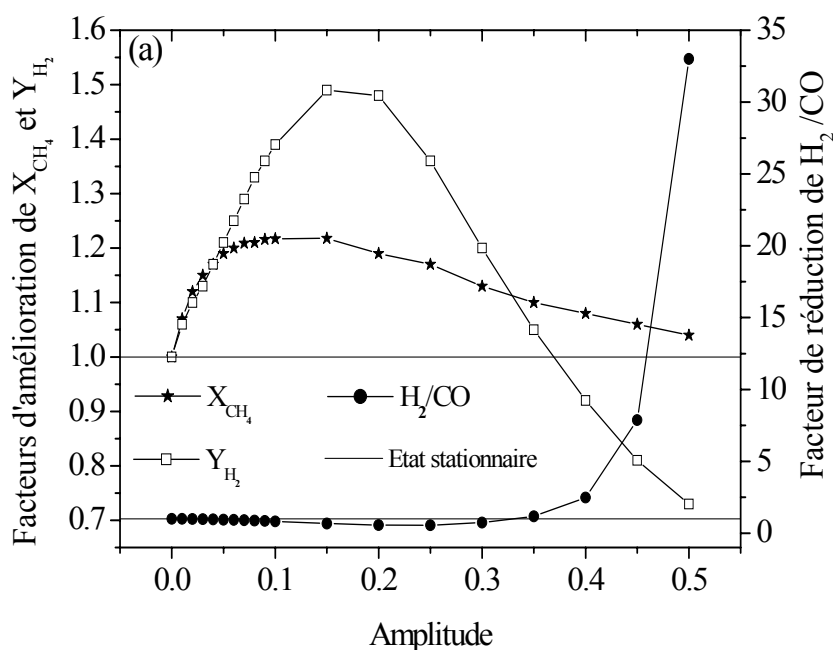
Figure IV.5. Effet de la modulation du rapport I sur les performances du réacteur

(a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée

Pour percevoir l'effet global de la modulation des entrées sur les performances du réacteur, les trois entrées pour toutes les opérations périodiques possibles sont appliquées (opérations périodiques avec modulation de plus d'une entrée). Le système est réalisé avec les rapports S/C et O/C, les deux étant en phase tandis que le rapport de gaz vecteur (I) étant en déphasage par 180° . On a constaté que la variation du gaz vecteur de façon asymétrique par rapport aux rapports S/C et O/C n'a aucun effet sur la quantité d'hydrogène récupérée en raison du retournement de l'effet de pompage. Les mêmes résultats ont été obtenus lorsque le rapport S/C est modulé en opposition de phase alors que le rapport O/C et le gaz vecteur ont été en phase. Dans les deux cas suivants, l'effet de la modulation est apparent. Lorsque l'opération périodique fonctionnant avec toutes les entrées en phase via le mode carré, on a pu constater que les maxima des facteurs d'amélioration de la conversion du méthane et de l'hydrogène récupéré sont de 1.21 et 1.50 obtenus avec des amplitudes de 0.05 et 0.1, respectivement. Dans cet intervalle d'amplitude (de 0.05 à 0.11), le rapport H_2/CO est réduit par un facteur allant de 0.93 à 0.67 par rapport à l'état stationnaire. Approximativement, les

mêmes performances sont obtenues à une amplitude de 0.15 dans le cas de modulation par le mode sinus. Tant que les performances achevées avec le mode carré sont obtenues à des faibles amplitudes par rapport à la voie sinus, on peut conclure donc que la modulation par la voie carrée est meilleure que la voie sinus. Cette amélioration de performances peut être expliquée par la concordance montrée par la modulation des entrées, où les rapports S/C et O/C renforcent le progrès de la réaction de reformage et de la réaction de l'oxydation, respectivement. Par ailleurs, le gaz vecteur améliore le pompage de l'hydrogène à travers la membrane (Figure IV.6a & IV.6b).

Le flux d'hydrogène traversant la membrane de palladium dépend de la différence de pression entre le côté de réaction et le côté de perméation. La modulation du gaz vecteur fait diminuer la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation et aboutit à un flux d'hydrogène (de séparation) et de conversion de méthane élevé. Donc, la modulation du rapport de gaz vecteur est indispensable pour améliorer les performances du réacteur.



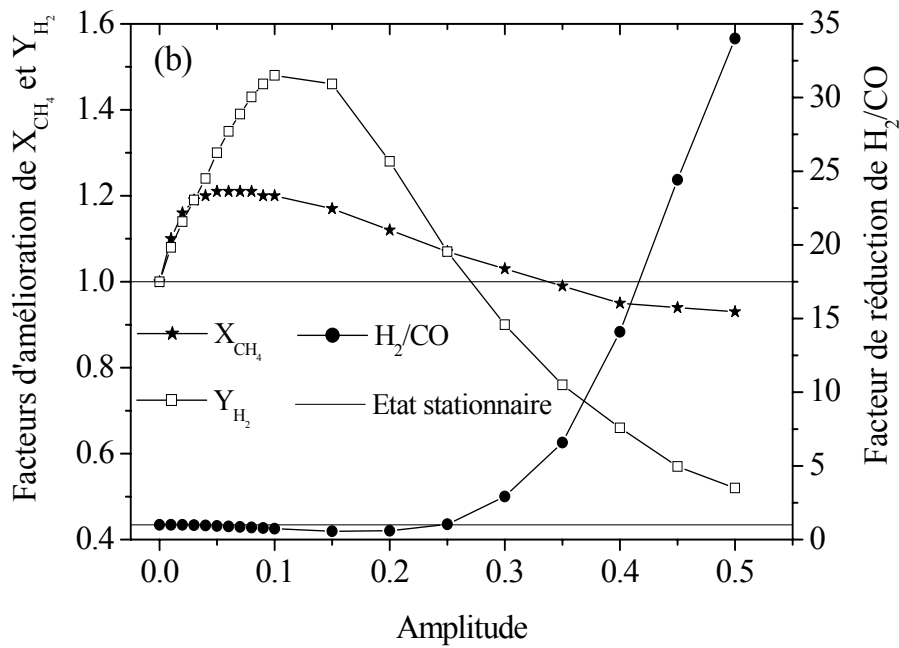


Figure IV. 6. Effet de la modulation des rapports S/C, O/C et I sur les performances du réacteur (les trois rapport sont en phase)

(a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par un signal carré

Lorsque le rapport O/C est varié en déphasage et le rapport S/C et le gaz vecteur sont en phase par une fonction carrée. La conversion maximale obtenue avec une amplitude de 0.1 est 1.20 fois supérieure à celle de l'état stationnaire. Cependant, un facteur d'amélioration élevé de l'hydrogène récupéré (1.85) est obtenu, correspondant à un facteur de réduction du rapport H_2/CO de 0.66 d'environ (Figure IV.7a & IV.7b).

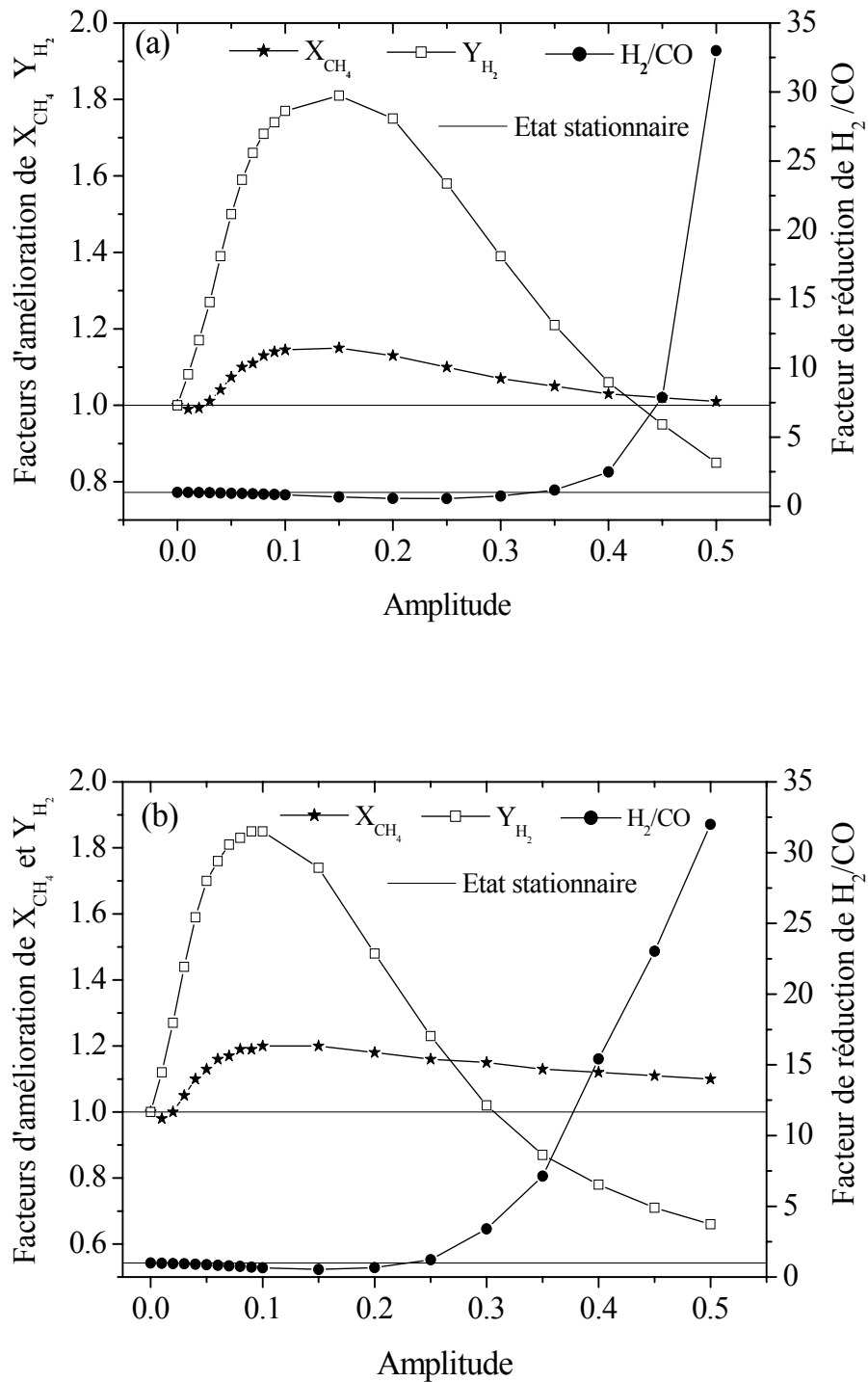


Figure IV. 7. Effet de la modulation des rapports S/C, O/C et I sur les performances du réacteur (S/C et I en phase et O/C en déphasage)

(a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée

Dans le cas où la modulation est effectuée via le mode sinus, les performances suivantes sont obtenues à une amplitude de 0.15 : le facteur d'amélioration de la conversion est seulement 1.15 fois plus élevé que celui obtenu à l'état stationnaire, mais un facteur d'amélioration élevé (1.81) est obtenu pour l'hydrogène récupéré correspondant à un facteur de réduction de H_2/CO d'environ 0.67. Il est évident que le rapport S/C favorise la production d'hydrogène via la réaction de reformage et le gaz vecteur favorisant ainsi son pompage. Le pompage pourrait donc éliminer la distribution radiale de la concentration d'hydrogène à l'intérieure des pores en maintenant le côté de perméation sous une faible pression. Ainsi, une force motrice relativement élevée à travers la membrane de palladium est obtenue. Par conséquent, le flux d'hydrogène à travers la membrane de palladium dépend non seulement de la différence de pression entre le côté de réaction et le côté de perméation, mais également des phénomènes périodiques.

Vu que les performances de la réaction obtenues à l'état stationnaire dépendent fortement des rapports S/C et O/C. Dans ce qui suit ces entrées sont modulées en phase à un débit de gaz vecteur fixe. Dans ces conditions, nous avons constaté qu'il n'y a pas d'amélioration de la quantité de l'hydrogène récupérée, mais un maximum de conversion du méthane est obtenu à une amplitude de 0.05 et 0.1 pour une fonction carrée et sinus, respectivement. A une valeur fixe du rapport S/C, la modulation du rapport O/C et du gaz vecteur via la voie carrée est appliquée. Les résultats obtenus sous cette condition montrent que l'amélioration en hydrogène récupéré n'est pas significative et un maximum est obtenu à une amplitude de 0.10 correspondant à un facteur d'amélioration égale à 1.07. Dans la même amplitude la conversion du méthane est améliorée par un facteur de 1.21. Dans le cas de modulation par la voie sinus, on a pu constater que presque les mêmes résultats sont obtenus, mais à une amplitude de 0.15. Il convient donc de dire que l'opération périodique devrait être opérationnelle par commutation (switching) entre l'alimentation gazeuse contenant O/C=0.5 et S/C=0.5. A cet effet, les cycles asymétriques ont été appliqués dans le cas de la modulation par la fonction carrée et sinus. Les résultats présentés dans la Figure IV.8 (a & b) montrent que le maximum d'hydrogène récupéré achevé dans le cas de modulation par la fonction carrée est obtenu à une amplitude de 0.05, correspondant à un facteur d'amélioration de l'ordre de 1.33.

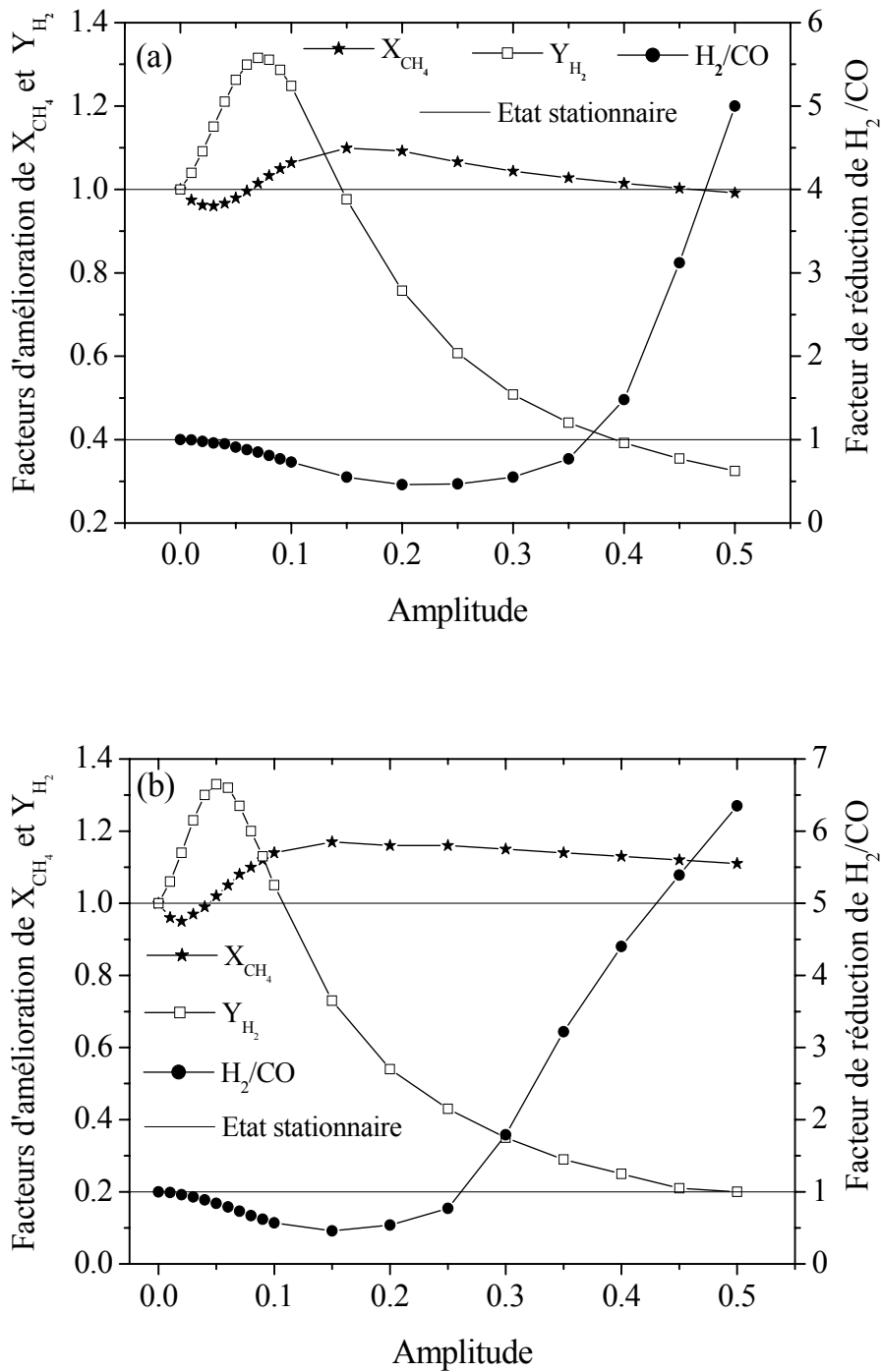


Figure IV. 8. Effet de la modulation des rapports S/C, O/C sur les performances du réacteur (S/C en phase, O/C en déphasage et I=constante)

(a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carrée

D'une manière générale, la conversion du méthane est supérieure à celle trouvée dans les conditions stationnaires par un facteur d'amélioration de 1.17 à une amplitude de 0.15. Le rapport H_2/CO correspondant au maximum d'hydrogène récupéré est réduit à une valeur de 0.84. Lorsque l'opération est réalisée périodiquement par une fonction sinus, un facteur d'amélioration de conversion plus faible (1.09) est obtenu à une amplitude de 0.15. Le maximum d'hydrogène récupéré est obtenu à une amplitude de 0.07 avec un facteur d'amélioration de 1.31. Le rapport H_2/CO est réduit à une valeur de 0.85 seulement lorsque l'amplitude est comprise entre 0.05 et 0.35. Des rapports plus élevés ont été obtenus pour un supplément d'amplitude. Il est à signaler que l'opération sous des conditions périodiques avec la commutation des entrées par une fonction carrée permet de mener à une meilleure performance.

Les résultats obtenus dans le cas de la combinaison entre le forçage de la composition (S/C) et le gaz vecteur (I) sont représentés dans la Figure IV.9 (a & b). Un effet parallèle entre la modulation combiné de ces entrées est observé. Les deux maxima de conversion et d'hydrogène récupéré ont été obtenus dans la même amplitude qui égale à 0.1 dans le cas de la modulation par une fonction carrée et égale à 0.15 pour le cas du sinus. L'amélioration de la conversion et de la quantité d'hydrogène récupérée peut être expliquée par l'effet de pompage provenant de l'efficacité des phénomènes de transport d'hydrogène à travers la membrane, ce qui fait épuiser le côté réactionnelle en hydrogène. Dans ce cas, l'hydrogène se produit d'avantage, et son pompage est provoqué par la différence de pression entre le côté de réaction et celui de perméation, ainsi que par l'effet de la modulation. L'équilibre est déplacé vers la direction de la production d'hydrogène, et la conversion du méthane augmente en conséquence. Il est à noter que les facteurs d'amélioration de la conversion et de l'hydrogène récupéré dans le cas de la modulation par la fonction carrée sont respectivement de 1.21 et 1.84. Pour le mode sinus, ils sont de 1.20 et 1.81, respectivement. Le facteur de réduction du rapport H_2/CO est de 0.97 pour les deux cas de modulation.

Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont récapitulés dans le Tableaux IV. 7. Il est à noter que ces résultats ont été obtenus uniquement pour les amplitudes qui donnent des meilleures performances en termes de l'hydrogène récupéré. Il est évident que le réacteur opérant sous fonctionnement périodique par le biais d'une fonction carrée conduit à une meilleure performance par rapport à la modulation par la fonction sinus.

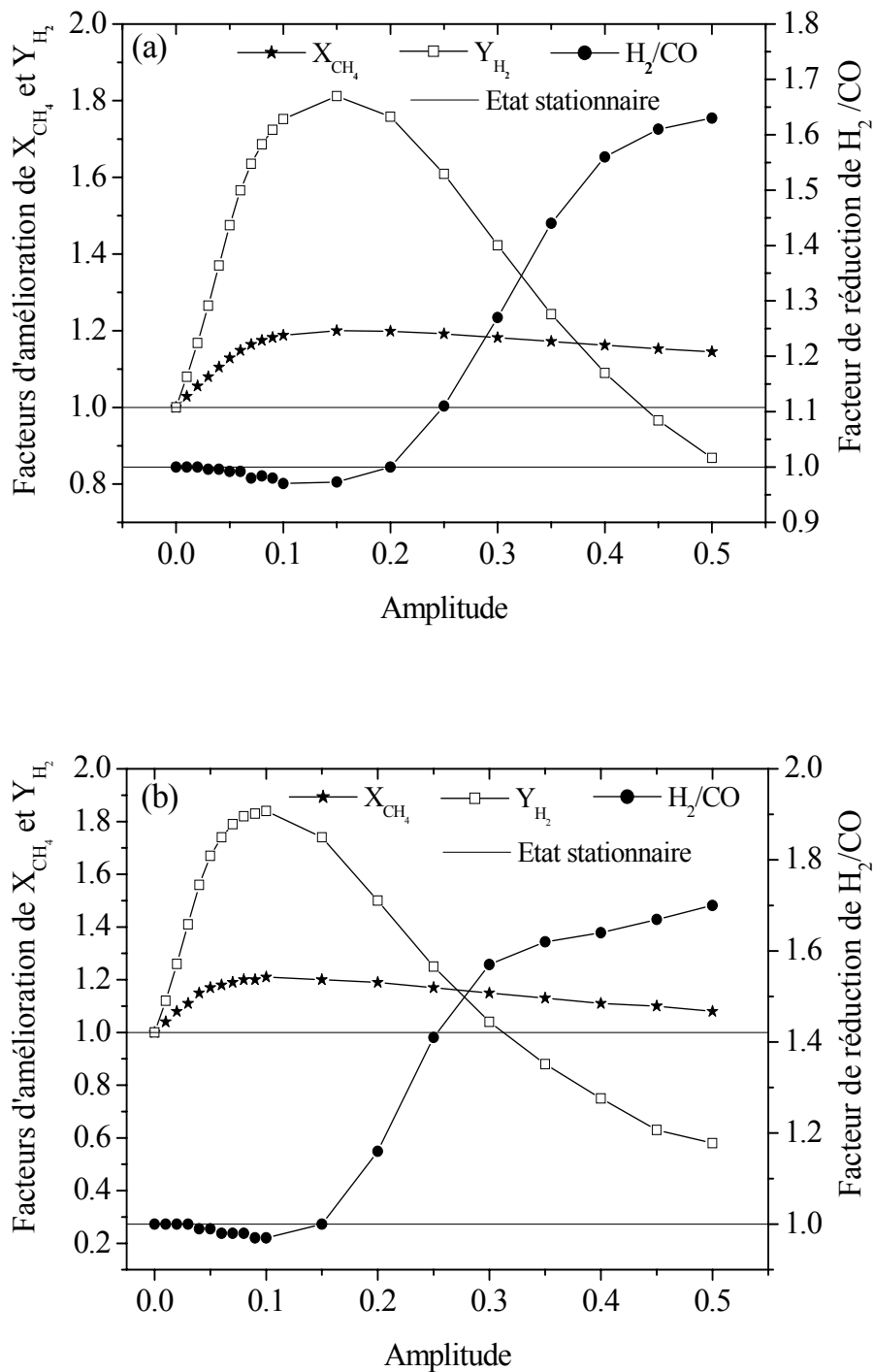


Figure IV.9. Effet de la modulation des rapports S/C et I sur les performances du réacteur (S/C et I en phase, O/C = constante)

(a): modulation par la voie sinus, (b): modulation par la voie carré

Tableau IV. 7 Performances de la réaction pour la modulation des différentes entrées

No	Entrée et mode de modulation	Amélioration des performances							
		Voie carrée				Voie sinus			
		σ	α	β	χ	σ	α	β	χ
1	Rapport vapeur d'eau/méthane (S/C)	0.06	1.12	1.20	0.95	0.07	1.09	1.19	0.93
2	Rapport gaz vecteur/méthane (I)	0.03	1.02	1.11	1.00	0.04	1.02	1.11	1.00
3	(S/C), (O/C) et (I) en phase	0.11	1.19	1.50	0.70	0.16	1.21	1.50	0.65
4	(S/C) et (I) en phase et (O/C) en déphasage	0.10	1.20	1.85	0.66	0.15	1.15	1.81	0.67
5	(S/C) et (O/C) en mode asymétrique	0.05	1.02	1.33	0.84	0.07	1.01	1.31	0.85
6	(S/C) et (I) en phase	0.10	1.21	1.84	0.97	0.15	1.20	1.81	0.97

Vu que les performances excédentaires ont été obtenues dans le cas No 4 avec le mode carré, c'est-à-dire lorsque les fonctions carrées utilisées pour la modulation des rapports S/C et I variées tout les deux en phase tandis que le rapport O/C est en déphasage par 180° . L'effet du temps de modulation a été étudié à l'amplitude optimale uniquement pour ce cas. Les résultats montrent qu'avec l'amplitude optimale de 0.1, les performances du réacteur peuvent être stimulées dans les conditions de forçages. La Figure IV. 10 montre que la modulation de ces entrées autour de leurs valeurs stationnaires provoquent une variation périodique des paramètres de sorties (conversion du méthane et hydrogène récupéré). Par exemple, la courbe représentative de l'hydrogène récupéré est constituée d'une répétition de deux phénomènes : une expansion et une compression, respectivement.

Quand $0 \leq t/\tau \leq 0.5$ ou $(0 \leq t \leq \pi)$, les deux fonctions utilisées pour forcer le rapport S/C et le gaz vecteur fonctionne aussi bien en phase. Ensuite, la conversion du méthane et l'hydrogène produit augmente, conduisant à une augmentation de l'hydrogène récupéré. L'amélioration de la conversion du méthane résulte de la vitesse élevée de réaction en raison de l'enlèvement d'hydrogène à partir de la zone de réaction, ainsi de l'effet positif de la modulation du rapport

S/C, qui est favorable pour la réaction de reformage. Cela est dû aux fronts montants des fonctions carrées utilisées pour la modulation de la vapeur et du gaz vecteur. Cela conduit à une réduction de la pression partielle de l'hydrogène dans le côté de perméation, ce qui fait augmenter la force motrice de perméation et aboutissant à des vitesses plus élevées de l'enlèvement d'hydrogène à partir de la zone de réaction. Il est à noter qu'il y avait une diminution de l'hydrogène récupéré, qui se rapproche à la valeur de 2.2 (Figure IV. 9). Il semble possible que cette chute est due aux fronts descendants des deux fonctions utilisées pour la modulation du rapport S/C et le gaz vecteur. Par conséquent, la partie de la fonction dans laquelle l'onde carrée varie des hautes aux basses valeurs constituant la première partie de la bande de transition caractérisée par la zone de compression.

Lorsque $t/\tau = 0.5$ ou ($t = \pi$), il y a un demi cycle de la fonction carrée. A ce moment, l'hydrogène récupéré (Y_{H_2}) est approximativement égale à 2.2. Les coordonnées $(t/\tau, Y_{H_2}) = (0.5, 2.2)$ constituent un point commun entre la fin de la compression et le début de l'expansion. Ceci pourrait être expliqué par la bande de transition du signal carré causée par les phénomènes périodiques, en particulier les fronts montants et descendants. En raison de l'effet dominant des rapports S/C et O/C, l'absence de la bande de transition pour la conversion du méthane est observé.

Lorsque $0.5 < t/\tau < 1$ ou ($\pi < t < 2\pi$), la deuxième partie de la bande de transition est observée. Il y a un changement de polarité de valeurs positives aux négatives des deux fonctions de modulations utilisées pour la vapeur et le gaz vecteur. D'autre part, le front ascendant du rapport O/C commence avec le front positif. Ensuite la production d'hydrogène est compensée par la réaction d'oxydation du méthane, ce qui fait augmenter la pression partielle d'hydrogène dans le côté de réaction. La force motrice entre le côté de perméation garantit le déficit de pompage de l'hydrogène de la zone réactionnelle, qui est normalement assuré par le gaz vecteur. La fin de la bande de transition est suivie par une diminution de l'hydrogène récupéré. Cette descente (compression) est justifiée par le fait que les deux fonctions carrées utilisées respectivement pour la vapeur et le gaz vecteur ont des amplitudes négatives. Par conséquent, la conversion du méthane est diminuée et l'hydrogène produit est réduit, ce qui mène à une diminution de pompage de l'hydrogène.

En générale pour le cycle complet, un véritable gain en termes d'hydrogène pur récupéré est obtenu. Ceci peut être expliqué par le fait que le pompage de l'hydrogène est stimulé par l'effet des opérations périodiques. L'effet de la différence de pression entre le côté réactionnel et de perméation est également impliqué.

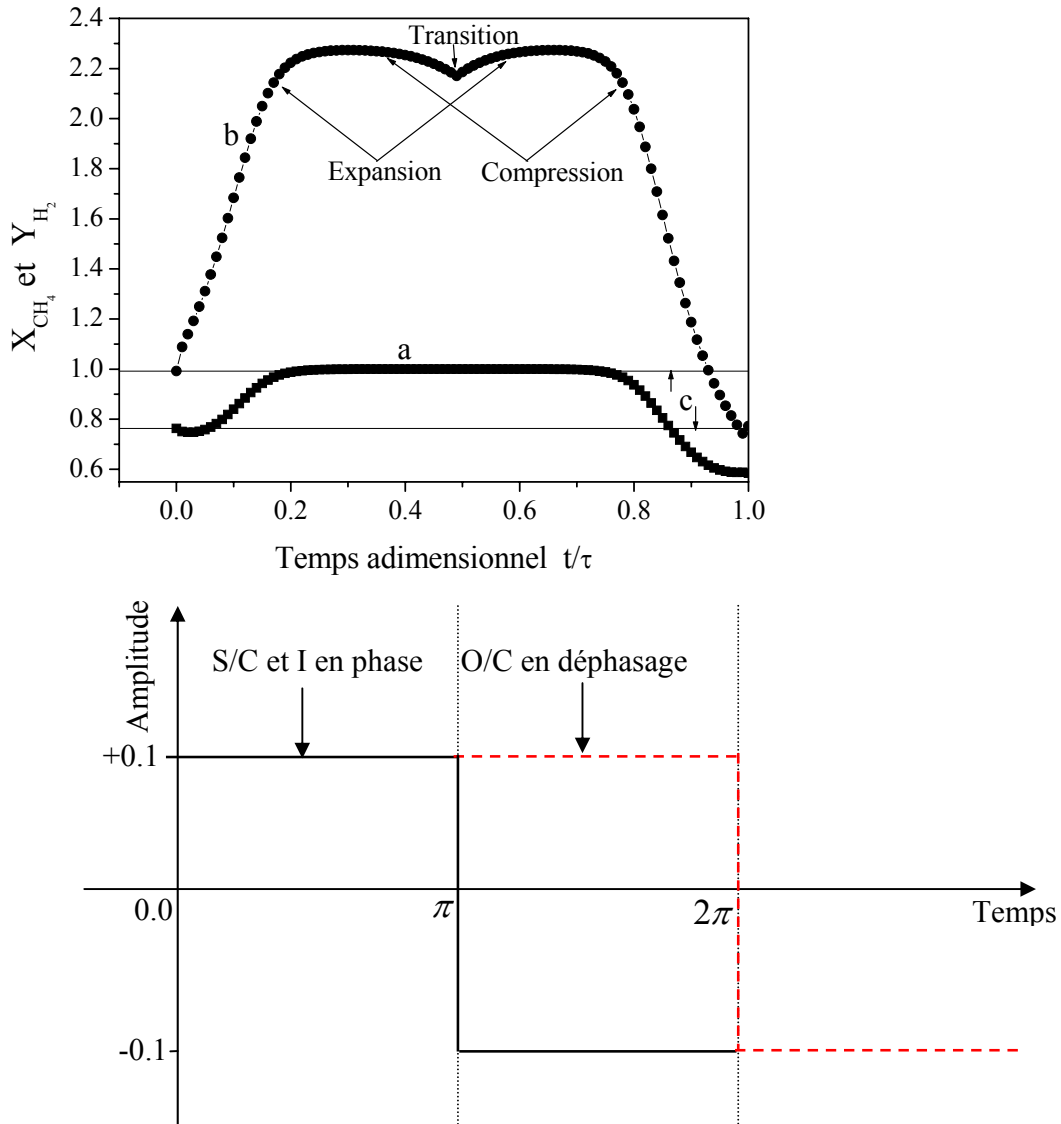


Figure IV. 10. Effet du temps de modulation via la fonction carrée à l'amplitude optimale $\sigma = 0.1$. Cas où S/C et I sont en phase et O/C est en déphasage
(a): conversion du méthane (X_{CH_4}), (b): hydrogène récupéré (Y_{H_2}), (c): état stationnaire

IV. 5. CONCLUSION

L'effet de la modulation de certaines entrées sur le comportement du réacteur étudié a été examiné. Une analyse de l'effet de ces entrées à l'état stationnaire et avec des conditions de forçage a été présentée par un modèle mathématique. Le modèle peut prédire les performances de la réaction de l'oxydation partielle du méthane quand elle est mise dans un réacteur à membrane à base de palladium et sous une température et une pression modérées avec la modulation de la composition et du gaz vecteur.

L'étude numérique a pu montrer que la variation du rapport S/C et du gaz vecteur en phase tandis que le rapport O/C est en déphasage par 180° par l'intermédiaire d'une fonction carrée et avec une amplitude de modulation de 0.1 peut améliorer les performances particulièrement en termes d'hydrogène pur récupéré. Dans ces conditions, les valeurs des facteurs d'amélioration de l'hydrogène récupéré et de la conversion du méthane obtenues sont respectivement de 1.85 et 1.20 fois plus élevées que celles trouvées dans les conditions stationnaires. Dans les mêmes conditions, le rapport H_2/CO est diminué par un facteur de 0.66.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] 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).
- [2] H. Lu, J. Tong, Y. Cong, W. Yang, "Partial oxidation of methane in $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane reactor at high pressures", *Catal. Today*, **104** 154-159 (2005).
- [3] G. V. Nirmal, B. V. Reddy, M. A. Rosen, "Feasibility of an energy conversion system in Canada involving large-scale integrated hydrogen production using solid fuels", *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** 4788-4807 (2010).
- [4] M. N. Eisler, "Getting power to the people: Technological dramaturgy and the quest for the electrochemical engine", *History and Technology*, **25** 49-68 (2009).
- [5] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: State of the art and technological perspectives", *J. Power Sources*, **100** 171-187 (2001).
- [6] J. Shu, B. P. A. Grandjean, S. Kaliaguine, "Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors", *Appl. Catal. A: Gen.*, **119** 305-325 (1994).
- [7] G. F. Froment, "Production of synthesis gas by steam - and CO_2 - reforming of natural gas", *J. Molec. Catal. A. Chem.*, **163** 147-156 (2000).
- [8] Z. Chen, P. Prasad, Y. Yan, S. S. E. H. Elnashaie, "Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer", *Fuel Process. Technol.*, **83** 235-252 (2003).
- [9] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, X. Jin, G. Xiong, "Hydrogen production from liquid hydrocarbon fuels for PEMFC application", *Fuel Process. Technol.*, **87** 971-978 (2006).
- [10] Y. Chen, H. Xu, Y. Wang, G. Xiong, "Hydrogen production from the steam reforming of liquid hydrocarbons in membrane reactor", *Catal. Today*, **118** 136-143 (2006).

- [11] A. Houtiet, H. Mahzoul, P. Ehrburger, P. Bernhardt, P. Legare, F. Garin, "Production of hydrogen by steam reforming of methanol over copper-based catalysts: The effect of cesium doping", *Appl. Catal. A: Gen.*, **306** 22-28 (2006).
- [12] I. K. Kapdan, F. Kargi, "Bio-hydrogen production from waste materials", *Enzyme Microbiol. Technol.*, **38** 569-582 (2006).
- [13] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen-a review", *Solar Energy*, **78** 603-615 (2005).
- [14] A. Basile, L. Paturzo, "An experimental study of multilayered composite palladium membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas", *Catal. Today*, **67** 55-64 (2001).
- [15] 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).
- [16] A. M. De Groote, G. F. Froment, "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *Appl. Catal. A: Gen.*, **138** 245-264 (1996).
- [17] Z. Rui, K. Zhang, Y. Li, Y. S. Lin, "Simulation of methane conversion to syngas in a membrane reactor. Part I: A model including product oxidation", *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** 2246-2253 (2008).
- [18] E. B. Christian, R. Lodeng, A. Holmen, "A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts", *App. Cat. A. Gen.*, **346** 1-27 (2008).
- [19] J. Galuszka, R. N. Pandey, S. Ahmed, "Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor", *Catal. Today*, **46** 83-89 (1998).
- [20] Y. Chen, Y. Wang, H. Xu, G. Xiong, "Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor", *Appl. Catal. B: Environ.*, **81** 283-294 (2008).

- [21] J. S. Oklany, K. Hou, R. Hughes, "A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane", *Appl. Catal. A: Gen.*, **170** 13-22 (1998).
- [22] 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).
- [23] H. J. M. Bouwmeester, "Dense ceramic membranes for methane conversion", *Catal. Today*, **82** 141-150 (2003).
- [24] M. De Falco, L. Di Paola, L. Marrelli, , P. Nardella, "Simulation of large-scale membrane reformers by two-dimensional model", *Chem. Eng. J.*, **128** 115-125 (2007).
- [25] J. N. Armor, "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products", *J. Membr. Sci.*, **147** 217-233 (1998).
- [26] Y. Matsumura, M. Uragami, T. Nakamori, S. Morimoto, "A proposal of new hydrogen production process employing equilibrium-shift technology", *J. Jpn. Pet. Inst.*, **46** 166-171 (2003).
- [27] W. Bonrath, "Ultrasound supported catalysis", *Ultrasonics Sonochemistry*, **12** 103-106 (2005).
- [28] P. L. Silveston, R. R. Hudgins, "Periodic pressure forcing of catalytic reactions", *Chem. Eng. Sci.*, **59** 4055-4064 (2004).
- [29] P. L. Silveston, R. R. Hudgins, A. Renken, "Periodic operation of catalytic reactors-introduction and overview", *Catal. Today*, **25** 91-112 (1995).
- [30] M. Petkovska, D. Nikolic, A. Markovic, M. A. Seidel, "Fast evaluation of periodic operation of a heterogeneous reactor based on non linear frequency response analysis", *Chem. Eng. Sci.*, **65** 3632-3637 (2010).
- [31] Y. Benguerba, B. Djellouli, "Enhancement of the catalytic performances in the case of a consecutive-parallel reaction scheme", *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **8 A64**, (2010).
- [32] S. H. Chan, H. M. Wang, "Thermodynamic analysis of natural gas fuel processing for fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, **25** 441-449 (2000).

- [33] 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).
- [34] L. Ma, D. L. Trimm, C. Jiang, "The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen - I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons", *Appl. Catal. A: Gen.*, **138** 275-283 (1996).
- [35] J. Xu, G. F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE J.*, **35** 88-96 (1989).
- [36] D. L. Trimm, C. W. Lam, "The combustion of methane on platinum-alumina fiber catalysts-I: kinetics and mechanism", *Chem. Eng. Sci.*, **35** 1405-1413 (1980).
- [37] C. R. H. De Smet, M. H. J. M De Croon, R. J. Berger, G. B. Marin, J. C. Schouten, "Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells", *Chem. Eng. Sci.*, **56** 4849-4861 (2001).
- [38] Y. Zhang, G. Xiong, S. Sheng, W. Yang, "Deactivation studies over NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane to syngas", *Catal. Today*, **63** 517-522 (2000).
- [39] G. H. Xiu, P. Li, A. E. Rodrigues, "Sorption-enhanced reaction process with reactive regeneration", *Chem. Eng. Sci.*, **57** 3893-3908 (2002).
- [40] D. L. Hoang, S. H. Chan, "Effect of reactor dimensions on the performance of an O₂ pump integrated partial oxidation reformer: a modeling approach", *Int. J. Hydrogen Energy*, **31** 1-12 (2006).
- [41] M. H. Halabi, M. H. J. M. De Croon, J. Van der Schaaf, P. D. Cobden, J.C. Schouten, "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer", *Chem. Eng. J.* **137** 568-578 (2008).
- [42] K. Gosiewski, "Mathematical simulations of reactors for catalytic conversion of methane to syngas with forced concentration cycling", *Chem. Eng. Process.* **39** 459-469 (2000).
- [43] T. Aida, P. L. Silveston, *Periodic operation in "cyclic separating reactors"*, Blackwell publishing Ltd., pp 12-23 (2005).

- [44] K. O. Gyamfi, A. A. Adesina, "Forced composition cycling of a novel thermally self-sustaining fluidized-bed reactor for methane reforming", *Chem. Eng. Sci.* **54** 2575-2583 (1999).
- [45] J. Hanika, V. Jiricn, P. Karnetova, J. Kolena, J. Lederer, D. Skala, V. Stanek, V. Tukac, "Trickle bed reactor operation under forced liquid feed rate modulation", *CI&CEQ* **13** 192-198 (2007).
- [46] P. L. Silveston, J. Hanika, "Challenges for the periodic operation of trickle-bed catalytic reactors", *Chem. Eng. Sci.* **57** 3337-3385 (2002).
- [47] K. Gosiewski, "Simulation of non-stationary reactors for the catalytic conversion of methane to synthesis gas", *Chem. Eng. Sci.* **56** 1501-1510 (2001).
- [48] V. V. Andreev, "Increasing the productivity of a porous catalyst granule with respect to the target compound for an arbitrary chemical reaction in a non-stationary regime", *Mendeleev Commun.* **7** 35-37 (1997).
- [49] V. V. Andreev, "Conditions required to maximize the productivity of porous catalyst granules with a controlled activity profile", *Mendeleev Commun.* **8** 77-79 (1998).
- [50] A. Ayude, T. Rodriguez, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Fabregat, F. Stuber, "Effect of gas feed flow rate and gas composition modulation on activated carbon performance in phenol wet air oxidation", *Chem. Eng. Sci.* **62** 7351-7358 (2007).
- [51] D. A. Hickman, L. D. Schmidt, "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths", *J. Catal.*, **138** 267-282 (1992).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif de ce travail a consisté de produire de l'hydrogène pur à partir du gaz naturel par des procédés thermochimiques à savoir le vaporéformage et l'oxydation partielle du méthane dans des conditions favorables, ceci en utilisant le concept de réacteur membranaire opérant à l'état stationnaire ou en régime de fonctionnement périodique. Les points essentiels développés lors de cette étude sont :

- Une analyse des informations disponibles dans la littérature concernant les réacteurs membranaires a été réalisée. Ces réacteurs présentent certaines performances économiques et chimiques par rapport aux réacteurs conventionnels. Ces performances sont le résultat d'une combinaison entre le procédé de l'activation et celui de la séparation. Ce couplage en une seule unité améliore la conversion de certaines réactions grâce à l'utilisation d'une membrane et notamment dans le cas de production d'hydrogène.
- Un aperçu général des procédés de production de l'hydrogène ont été aussi présentés. Quelque soit la source primaire d'énergie, deux vecteurs qui sont l'électricité et les combustibles sans carbones fossiles sont probablement utilisés dans le futur. La biomasse de différentes origines peut être considérée pour assurer une disponibilité continue du carburant. Les combustibles seront les biocarburants et l'hydrogène, vecteur compatible avec toutes les sources d'énergie. En cas d'applications de pile à combustible, l'hydrogène de grande pureté est requis, tandis que des limites moins rigoureuses sont nécessaires dans les moteurs à combustion interne ou pour les mélanges hydrogène-méthane. L'utilisation des différents procédés cités précédemment

en combinaison avec les réacteurs membranaires à base de palladium, permet de produire l'hydrogène de grande pureté.

- L'étude de simulation relative au procédé de vaporéformage nous a permis de conclure que la réaction de vaporéformage mise dans le réacteur membranaire (Pd/SS) a certaines limites en termes de performances. Une conversion entre 50% et 71% est obtenue à basse température (500°C) et sous les conditions suivantes : une pression variée de 140-600kPa, un rapport molaire vapeur d'eau/méthane : S/C= 3 et un rapport de gaz vecteur : I=3. Bien que le réacteur fonctionnant à basse température donne une perméabilité d'hydrogène significative, il est indispensable de trouver un nouveau matériau plus perméable à l'hydrogène et moins cher que le palladium. Ceci constitue une solution pour le développement d'un réacteur membranaire concurrent. Nos résultats obtenus à 500°C ont pu montrer les limites de ce procédé en termes de conversion, de plus des valeurs élevées de H₂/CO non souhaitables sont obtenus.
- En ce qui concerne le procédé de l'oxydation partielle du méthane, l'étude mathématique relative à l'état stationnaire montre que le couple (vapeur d'eau/méthane, oxygène/méthane) se présente comme le paramètre déterminant des performances de cette réaction. Pour obtenir ces performances à une température modérée, il est nécessaire de switcher entre les rapports S/C et O/C. Ce résultat notoire nous a orienté d'étudier ce procédé en régime de fonctionnement périodique. L'étude du procédé de l'oxydation partielle du méthane en régime périodique est assuré par modulation de certaines variables d'entrées autour de leurs valeurs stationnaires et sous des conditions de température et de pression modérées. Les résultats obtenus montrent que le fonctionnement périodique serait donc un outil utile pour améliorer les performances de cette réaction. D'une manière générale pour les mêmes conditions opératoires, les résultats obtenus dans le cas de fonctionnement périodique par la voie carrée sont meilleurs que ceux trouvés dans le cas de l'utilisation de la voie sinus.

Les meilleures performances sont obtenues dans le cas où la variation du rapport S/C et de gaz vecteur en phase et le rapport O/C est en déphasage de 180° par l'intermédiaire d'une fonction carrée et avec une amplitude de modulation de 0.1. Pour cette amplitude ces performances sont améliorées par rapport à l'état stationnaire par des facteurs d'amélioration de 1.85 et 1.20 pour l'hydrogène récupéré et pour la conversion du méthane. Sous les mêmes conditions de fonctionnement, le report H₂/CO est diminué par un facteur de 0.66. Donc, le fonctionnement dans des conditions périodiques pourrait

être favorable. Il correspond à une augmentation de la conversion et de la quantité d'hydrogène pur récupéré et une réduction du rapport H_2/CO . Cet objectif peut être atteint par l'utilisation d'un équipement approprié pour le fonctionnement périodique tel que des minuteries électroniques programmables connectées à des contrôleurs de débit pour générer une fonction carrée.

- En perspective, pour une meilleure compréhension des opérations périodiques, certaines études complémentaires et subséquentes à ce travail pourraient être réalisées :
 - Etudier l'effet thermique, pour pouvoir vérifier la stabilité du réacteur lors du fonctionnement avec modulation de la composition ou avec autres variables.
 - Etudier l'effet de la modulation de la température et la pression.
 - En outre, une étude expérimentale de tel réacteur est recommandée.

ANNEXE

Productions scientifiques

I. Publications internationales

1. **Lemnouer Chibane**, Brahim Djellouli "Enhancement of hydrogen recovery from partial oxidation of methane under periodic operation conditions" *I.R.E.Ch.E.*, **2 (2010) 820-831**.
2. **Lemnouer Chibane**, Brahim Djellouli "On the behavior of partial oxidation of methane in a Pd-membrane reactor under periodic operation conditions" *Int. J. Chem. R. Eng.*, **9 (2011) A76 1-24**.
3. **Lemnouer Chibane**, Brahim Djellouli "Methane Steam Reforming Reaction Behaviour in Packed Bed Membrane Reactor" *International Journal of Chemical Engineering and Applications (IJCEA)* **2 (2011) 147-156**.
4. **Lemnouer Chibane**, Brahim Djellouli, Yacine Benguerba, "Forced composition cycling of a Pd-membrane reactor for pure hydrogen production from the reaction of partial oxidation of methane", *Chem. Eng. J.* **178 (2011) 398-406**.
5. **Lemnouer Chibane**, Brahim Djellouli "Role of Periodic Input Composition and Sweeping Gas for Improvement of Hydrogen Production in a Palladium Membrane Reactor by Partial Oxidation of Methane" *Chinese J. Chem. E.* in press. **(2012)**.

II. Communications nationales et internationales

1. **L. Chibane**, Y. Benguerba, B. Djellouli "Etude d'un réacteur membranaire à lit fixe pour la production de l'hydrogène à partir de l'oxydation du méthane" conférence internationale sur le génie des procédés, 28-30 octobre **2007** Bejaia- Algérie.
2. **L. Chibane**, Y. Benguerba, B. Djellouli "L'hydrogène: nouveau vecteur énergétique produit dans un réacteur membranaire a base de palladium". Conférence internationale sur les matériaux émergents, CIME 2008, Sétif **2008** (Algérie).
3. **L. Chibane**, Y. Benguerba, B. Djellouli "Etude du procédé de dry reforming du méthane pour la production d'un nouveau vecteur énergétique" 3^{èmes} journées de chimie, Bordj El Bahri 30-31 Mars **2009** Alger (Algérie).
4. **L. Chibane**, B. Djellouli "methane steam reforming behaviours in packed bed membrane reactor at moderate temperature" 8^{ème} congrès de la société Algérienne de chimie 'SAC' Béjaia 26-29 Mai **2009**. (Algérie).
5. **L. Chibane**, Brahim Djellouli, François Garin "Methane Steam Reforming Behaviour In Packed Bed Membrane Reactor At Moderate Temperature And Pressure" 9th Novel Gas Conversion Symposium, Lyon - France - 30 May-3 June **2010**.
6. **L. Chibane**, Brahim Djellouli "Enhancement of hydrogen recovery from partial oxidation of methane under periodic operation conditions" 2nd International Conference on Chemical Engineering and Advanced Materials *CEAM 2010-VF November 15th - 26th*, **2010-Naples Italy**.