

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية :

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie chimique**

**Par**

**M<sup>me</sup> NENI Amira**

**THÈME**

**Etude numérique de la production d'hydrogène par le vaporeformage du méthane avec capture *in situ* de CO<sub>2</sub> dans un réacteur catalytique à lit fixe**

Soutenue le 10./04./2021 devant le Jury:

Nacerddine HADDAOUI	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Djafer BENACHOUR	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
Yacine BENGUERBA	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur de thèse
Abdelhamid BOUKERROUI	Professeur	Univ Béjaia	Examinateur
Slimane MEROUANI	Professeur	Univ-Constantine 3	Examinateur
Moussa OUCHEFOUNE	Professeur	Univ-Annaba	Examinateur

# Remerciements

*Je dois tout d'abord remercier et me prosterner devant **ALLAH**, Dieu Le Tout Puissant, qui M'aide et m'offre tout ce que j'ai aujourd'hui.*

*Mes premiers remerciements vont, bien entendu Au Professeur **Djafer Benachour** le directeur de cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée et son aide inestimable qui m'a permis de développer mes capacités scientifiques et de réaliser ce travail; je lui transmets toutes les expressions de mes profonds respects et de mes distinguées considérations.*

*Au Professeur **Yacine Benguerba** le co- directeur de cette thèse pour sa disponibilité, son soutien et ses conseils qui ont été nombreux et importants.*

*Je les remercie vivement et j'espère que l'on sera amené à collaborer à nouveau ensemble dans le futur.*

*Je présente mes remerciements les plus distingués au Professeur **Naccerrdine Haddaoui** pour m'avoir honoré de présider le jury. Je souhaite aussi remercier les Professeurs **Abdelhamid Boukerroui** Université de Béjaia, **Slimane Merouani** Université de Constantine 3 et **Moussa Ouchefoune** Université de Annaba pour leurs amabilité et leurs commentaires constructifs de la thèse.*

***AMarco Balsamo**, **Alessandro Erto**, professeurs à l'Université degli Studi di Napoli Italy, Et **Barbara Ernst** professeur à l'Université de Strasbourg en France pour les qualités de leurs orientations et de leurs connaissances.*

*Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail et plus particulièrement mes chers parents et mon mari.*

# DEDICACES

*A mes chers parents.*

*A la mémoire de mon beau père.*

*A mon mari.*

*A mes enfants Lina, Yanis et Yahia.*

*A mes frères et sœurs.*

*A mes nièces Dina et Tina.*

*A ma belle mère et mes belles sœurs.*

*Et à tous ceux qui me sont chers.*

# **Sommaire**

Sommaire	i
Nomenclature	v
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Introduction générale	1

# Chapitre I: Etude bibliographique

I.1 Introduction	11
I.2. L'hydrogène :	14
I.2.1. Pouvoir énergétique :	14
I.2.2. Propriétés générales de l'hydrogène	14
I.2.3. Transport et Stockage de l'hydrogène	16
1.2.4 Production de l'hydrogène	16
I.2.4.1 Production de l'hydrogène à partir de la biomasse	18
1.2.4.2 Production d'hydrogène à partir du méthane	18
Définition du méthane	18
Source du méthane	18
A. Vaporeformage de méthane (MSR)	19
B. Oxydation partielle du méthane (POX)	22
C. Le reformage autotherme du méthane (ATR)	22
D. Reformage sec du méthane (DRM)	22
E. La décomposition thermique du méthane	23
F. L'électrolyse	23
G. La gazéification de la biomasse	24
H. La photobiologie	24
J. La production à partir de l'énergie nucléaire	24
I.3. Le choix du support	25
II.3.1. Le choix du catalyseur	26
I.3.1.1. Les méthodes de préparation de catalyseur	27
I.3.1.2. La désactivation des catalyseurs	28
A. Empoisonnement	28
B. Cokéfaction	29
C. Le frittage	29
D. Transformation de phases	29
I.4. Le choix de l'adsorbant	30

1.4.1 le procédé du reformage à la vapeur d'eau de méthane avec adsorption du CO <sub>2</sub>	30
1.4.2 Procédé à base de CaO	32
1.4.3 Procédé à base d'hydrotalcite	32
1.5 Réacteurs chimique	38
1.5.1 Réacteurs à lit fixe	39
1.5.2 Réacteurs à lit fluidisé	40
1.5.3 Réacteur à membrane	41
I.6. Principales utilisations de l'hydrogène	44
1.6.1. La pile à combustible (PAC) :	45
1.6.1.1. Types de piles à combustible	46
1.6.1.2 Exemple : La pile à membrane polymère	47

## **Chapitre II Partie numérique**

II.1 Introduction	58
II.2 Définition de la CFD	58
II.2.1 Historique de la CFD	59
II.2.2 L'objectif de la CFD	59
II.2.3 La CFD et la résolution des équations différentielles	60
II.3 Les nombres adimensionnels	61
II.3.1 Définition des nombres adimensionnels	61
II.3.2 Le nombre de Reynolds	62
II.3.3 Le nombre de Prandtl	63
II.3.4 Le nombre de Schmidt	64
II.3.5 le nombre de Biot	65
II.3.6 Le nombre Sherwood	66
I.3. 7Le nombre Nusselt	67
II.3.8 Le nombre de Rayleigh	67
II.4 Les équations de Navier-Stokes	69
II.5. Méthodes de la simulation numérique	72
II.5.1 méthode du volume de fluide	72
II.5.1.1 Présentation	72
II.5.1.2 Méthodologie	72

11.5.2 Le model multiphase eulérien-eulérien	72
11.5.2.1 Présentation	72
11.5.2.2 Méthodologie	73
II.5 Approche de résolution des équations différentielles de deuxième ordre	73
II.5.1 La collocation orthogonale	74
II.5.2 Méthode des Différences Finis (MDF)	74
II.5.3 La méthode des éléments finis (MÉF)	74
II.5.4 Méthode des Volumes Finis (MVF)	75
II.5.4.1 Méthode de conservation du volume fini	77
II.5.4.2 L'approche de la méthode des volumes finis	78
II.5.4.3 Maillage	78
A. Le choix de maillage:	79
B. Indépendance du maillage:	79
II.6 Logiciels de la CFD	80
II.6.1 Le logiciel libre OpenFOAM	80
II.6.2 Le logiciel Comsol	81
1.6.3 Le logiciel Simulink	81
1.6.4 le logiciel FLUENT	82
1.5.4.1 Historique	82
1.5.4.2 Utilisation	83

## **Chapitre III Résultats et discussion**

III.1 Introduction	90
II.2. Matériels et méthodes	93
II.2.1. Appareil de référence et conditions de fonctionnement	93
II.2.2 Modèles cinétiques	94
II.2.3. Simulation d'un réacteur à lit fixe	97
a. Une. Équations gouvernantes	97
b. Méthodes numériques et outils de calcul	99
III.3 résultats et discussion	100
III.4. Conclusion	112
Conclusion	119



# **Nomenclatures**

## *Nomenclature*

C	Coefficient de perte inertielle ( $m^{-1}$ )
$D_p$	Diamètre moyen des particules (m)
$D_r$	Diamètre interne du réacteur (m)
$D_{j,m}$	Coefficient de diffusion dans le mélange de j-ème espèce ( $m^2 s^{-1}$ )
$D_{jk}$	Coefficient de diffusion de masse binaire de j-ème espèce ( $m^2 s^{-1}$ )
$E_{a_i}$	Énergie d'activation de la i-ème réaction ( $J mol^{-1}$ )
$F_i$	Composant de force corporelle externe ( $kg m^{-2} s^{-2}$ )
g	Accélération gravitationnelle ( $m s^{-2}$ )
$h_f$	Enthalpie du fluide ( $kJ kg^{-1}$ )
$h_s$	Enthalpie du solide ( $kJ kg^{-1}$ )
$k_j$	Constante de vitesse de la j-ème réaction
$J_j$	Flux de diffusion de la j-ème espèce ( $kmol m^{-2} s^{-1}$ )
$K_i$	Constante d'équilibre i-ème réaction ( $bar^{-1}$ )
$K_{ji}$	Constante d'adsorption de la j-ème espèce dans la i-ème réaction
L	longueur du réacteur (m)
$M_i$	Poids moléculaire de la i-ème espèce ( $kg kmol^{-1}$ )
$p_i$	Pression partielle de la i-ème espèce (Pa)
P	Pression (Pa)
R	Constante du gaz universel ( $kJ kmol^{-1} K^{-1}$ )
$R_i$	vitesse de la réaction de la i-ème espèce ( $kmol m^{-3} s^{-1}$ )
T	Température (K)
$T_{in}$	Température du gaz d'alimentation (K)
$T_0$	Température initial du solide (K)
$T_w$	Température du mur (K)
$T_f$	Température du fluide (K)
U	Vitesse du gaz (m/s)
x	Coordonnée du réacteur (m)
$X_{max}$	Degré maximum de la conversion du CaO (-)
$Y_j$	Les fractions masique des espèces j (-)

## Lettres grecques

$\alpha$	Coefficient de perméabilité ( $m^2$ )
$\varepsilon$	Fraction de vide à lit fixe (-)
$\Delta G_{0i}$	Énergie libre de Gibbs pour la i-ème réaction ( $kJ\ kmol^{-1}$ )
$\Delta H_i$	Chaleur de la i-ème réaction ( $kJ\ kmol^{-1}$ )
$\Delta H_{ji}$	Chaleur d'adsorption pour la j-ème espèce impliquée dans la i-ème réaction ( $kJ\ kmol^{-1}$ )
$\eta$	Facteur d'efficacité (-)
$\lambda_{eff}$	Coefficient de conduction thermique efficace moyen ( $J\ s^{-1}\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
$\lambda_f$	Coefficient de conduction thermique du gaz ( $J\ s^{-1}\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
$\lambda_s$	Coefficient de conduction thermique solide ( $J\ s^{-1}\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
$\mu$	Viscosité (Pa s)
$\rho_f$	Densité du fluide ( $kg\ m^{-3}$ )
$\rho_{cat}$	Densité du catalyseur ( $kg\ m^{-3}$ )
$\rho_{CaO}$	Densité du CaO ( $kg\ m^{-3}$ )
$\rho_s$	Densité du solide ( $kg\ m^{-3}$ )
$\tau_{ij}$	Tenseur de stress ( $kg\ m^{-1}\ s^{-2}$ )

# Listes des figures

## Listes des figures

<b>Figure I.1,</b> présente les principales sources d'énergie dans le monde.	12
<b>Figure I.2:</b> les différentes sources d'énergie dans le monde sans CO <sub>2</sub>	13
<b>Figure I.3</b> procédés de production de l'hydrogène	17
<b>Figure I. 4 :</b> Bloc reformeur dans le procédé de vaporeformage	19
<b>Figure I.5 :</b> (a) : Ni et (b) : Co catalyseurs utilisés après la réaction CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub>	27
<b>Figure I.6</b> montre une représentation schématique des phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.	28
<b>Figure I.7</b> schéma définit le cycle carbonisation/ calcination	34
<b>Figure I.8</b> Distribution des particules du catalyseur et l'adsorbant	35
<b>Figure I.9</b> schéma des trois structures de la distribution du catalyseur et l'adsorbant	35
<b>Figure I.10</b> Schéma générale de la production de l'hydrogène	36
<b>Figure I.11</b> schéma détaillé d'un réacteur à lit fixe	40
<b>Figure I.12</b> Réacteur à lit fluidisé	41
<b>Figure I.13:</b> schéma du réacteur membranaire.	42
<b>Figure I.14 :</b> Schéma d'une cellule de pile à combustible à membrane polymère.	47
<b>Figure II.1</b> schéma d'un système de n équations	76
<b>Figure II.2</b> maillage structurés	79
<b>Figure II.3</b> maillage non structurés	79
<b>Figure III. 1-</b> Configuration géométrique du module réacteur	97
<b>Figure III.2-</b> Profils de température dynamiques	101
<b>Figure III.3</b> Distribution de la cinétique de réaction le long du réacteur à différents moments: R1 (a), R2 (b), R3 (c), R4 (d), R5 (e), R6 (f), R7 (g)	102
<b>Figure III.4-</b> Profils de concentration molaire des espèces axiales: a) CH <sub>4</sub> , b) H <sub>2</sub> O, c)CO <sub>2</sub>	103
<b>Figure III. 5-</b> Profils dynamiques de sortie: a) Concentrations d'espèces, b) Rendement d'hydrogène, c) Conversion de méthane et rapport H <sub>2</sub> / CO	105
<b>Figure III. 6-</b> Comportement dynamique de la conversion CaO	109

**Figure III.7-** Diagrammes de dynamique dans le réacteur à différentes positions axiales (L)  
(a) Nombre de Reynolds, (b) Densité du mélange gazeux, (c) Vitesse, (d) Pression totale, (e)  
Nombre de Prandtl moléculaire 112

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

<b>Tab I. 1</b> - Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène	15
<b>Tab II.1</b> Quelques exemples de valeurs pour le nombre de Schmidt	65
<b>Tab II.2</b> Comparaison entre les méthodes différences finies, éléments finis et volumes finis	79
<b>Tab. II.3</b> - Caractéristiques de Fluent par rapport aux autres logiciels lors des modélisations de l'adsorption	83
<b>Tab III.1-</b> Caractéristiques du réacteur et conditions de fonctionnement	94
<b>Tab III.2:</b> Paramètres cinétiques et d'équilibre des réactions SE-MSR [kmol, bar, s]	96



# **Introduction générale**

# Introduction

---

Il y a suffisamment de preuves scientifiques pour dire qu'il y a une relation entre la production d'énergie et les combustibles fossiles ; le réchauffement climatique, la consommation des réserves de pétrole et de gaz ont amélioré la disponibilité des produits ainsi que notre style de vie. L'émission de quantités massives de gaz à effet de serre a entraîné un phénomène appelé réchauffement climatique, menaçant l'avenir de l'humanité, du moins telle que nous la connaissons actuellement. En plus de problème d'environnement, l'économie de la production d'énergie est également en train de changer. Les réserves de pétrole et de gaz disponibles jusqu'à présent seront épuisées dans quelques années et les nouvelles réserves qui ont été trouvées ces dernières années sont plus difficiles et coûteuses à extraire.

Les problèmes économiques et environnementaux sont des conditions limites qui devraient être contournés en développant de nouvelles voies pour produire énergie. Il a été suggéré que l'hydrogène pourrait dominer l'énergie matrice dans un proche avenir pour résoudre les problèmes de durabilité. L'hydrogène peut être utilisé pour le stockage et la production d'énergie [1] et comme combustible, raison pour laquelle appelé vecteur d'énergie. L'hydrogène peut être produit par des sources fossiles ou renouvelables et l'un des avantages fondamentaux est qu'il n'émet pas de dioxyde de carbone lorsqu'il est utilisé.

Le principal inconvénient de l'utilisation réelle de l'énergie est sa faible densité volumétrique par rapport aux produits chimiques d'origine fossile.

Une autre question importante à aborder dans la production de l'énergie est le coût de production. L'hydrogène est désormais une matière première dans l'industrie chimique, ne représentant qu'une très petite partie du marché d'énergie et de carburants. La capacité mondiale de production d'hydrogène en raffineries en janvier 2008 était de  $3,81 \times 10^8 \text{ Nm}^3/\text{jour}$  [2].

## 1.1 Hydrogène - statut et avenir

L'hydrogène est l'espèce chimique la plus légère et la plus abondante, constituant environ 75% de la masse élémentaire de l'univers. En tant que gaz, il est incolore, inodore et sans goût. Le  $\text{H}_2$  est une matière première vitale dans les industries chimiques et pétrochimiques.

## Introduction

---

La grande majorité de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde est utilisée dans la synthèse de l'ammoniac, la synthèse du méthanol et dans divers procédés d'hydrotraitement des raffineries [4–6].

La majeure partie de l'hydrogène est produite pour fournir la demande des industries existantes, même si tout cet hydrogène était utilisé pour remplacer les énergies fossiles, il ne représente que 2% de l'énergie exigées [3].

Le  $H_2$  peut être pratiquement produit à partir de diverses ressources, notamment des combustibles fossiles tels que le charbon et le gaz naturel, la biomasse et d'autres sources renouvelables telles que l'énergie éolienne, solaire, géothermique et hydroélectrique [7]. La demande de plus de  $H_2$  dans l'industrie pétrochimique devrait augmenter à mesure que davantage de procédés d'hydrotraitement sont mis en œuvre pour nettoyer les pétroles bruts lourds à haute teneur en soufre. Jusqu'à présent, le gaz naturel est la source la plus courante de production de  $H_2$ .

Il existe plusieurs technologies utilisées pour convertir le gaz naturel en  $H_2$  [8]: le vaporeformage, l'oxydation partielle et le reformage auto-thermique. Le reformage à la vapeur du  $CH_4$  est considéré comme le processus le plus important; environ 50% du total de  $H_2$  produit dans le monde est obtenu par reformage à la vapeur [6]. Il s'agit d'un processus de reformage endothermique en plusieurs étapes fonctionnant à haute température (800–950 °C) et haute pression (20–40 bar) pour convertir le méthane en un mélange de gaz de synthèse ( $H_2$  et CO) et de  $CO_2$ . L'oxydation partielle et l'oxydation partielle catalytique du méthane avec de l'oxygène permettent d'obtenir un rapport de produit  $H_2$  /CO de 1 à 1,8. Le reformage autothermique utilise de l'oxygène et de la vapeur pour générer un rapport  $H_2$  / CO d'environ 2. Actuellement, les processus d'oxydation partielle catalytique et de reformage autothermique sont soumis à des coûts plus élevés en raison de l'oxygène requis, en particulier pour la production de  $H_2$  à faible volume.

Un rapport vapeur / méthane en excès d'environ 3 est utilisé dans le procédé de reformage à la vapeur standard pour obtenir une conversion élevée du combustible et pour réduire la formation de carbone. Une composition typique d'un gaz de synthèse de sortie de reformeur est (74% en volume  $H_2$ , 18% en volume de CO, 6% en volume de  $CO_2$  et 2% en volume de  $CH_4$ ) [9,10]. Après deux étapes de conversion eau-gaz (WGS) haute et basse, la concentration

## Introduction

---

de CO chute à 0,4% vol. Le gaz passe par d'autres unités de purification pour éliminer le CO<sub>2</sub> en vrac et le CO<sub>2</sub> résiduel. La pureté moyenne de H<sub>2</sub> après ces étapes est de 97% vol. Une pureté élevée de H<sub>2</sub> à 99,99% peut être obtenue par une purification supplémentaire avec une unité d'adsorption à pression variable. Six étapes majeures du procédé sont impliquées, le reformage, deux étapes WGS, la séparation et la régénération du PSA avec lavage aux amines ou stripping à la vapeur et élimination du CO [8–10]. Le procédé est très énergivore, car il fonctionne à haute température; l'énergie libérée par la réaction exothermique WGS n'est pas utilisée efficacement. Le procédé conventionnel de reformage à la vapeur est limité dans la productivité de H<sub>2</sub> et la conversion de la matière première CH<sub>4</sub> en raison des limites thermodynamiques sur les réactions de reformage à la vapeur réversibles. A une telle température élevée, le catalyseur subit une désactivation due à la formation de carbone, ce qui entraîne également le blocage des tubes du reformeur et une augmentation des chutes de pression [10]. Des tubes de reformage en alliage coûteux doivent être utilisés pour résister aux conditions de réaction difficiles. La température, la pression et la composition du gaz doivent être soigneusement contrôlées pour éviter les dépôts de carbone et les taches chaudes. De plus, le processus de reformage à la vapeur est associé à d'énormes émissions de CO<sub>2</sub>. Les émissions totales moyennes de CO<sub>2</sub> issues de ce procédé se rapprochent de 0,42 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> / m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> produit [11].

Par conséquent, il sera extrêmement souhaitable que des concepts intelligents de production de H<sub>2</sub> par reformage à la vapeur puissent être développés, qui réduisent le coût d'investissement par rapport à la voie conventionnelle. L'amélioration de la réaction, obtenue en éliminant le CO<sub>2</sub> par l'ajout d'un adsorbant SE (MSR), le capturer de CO<sub>2</sub> peut être mis en œuvre de différentes manières dans un processus SMR peut permettre une température de fonctionnement, qui à son tour peut atténuer les problèmes associés à l'encrassement du catalyseur, aux besoins énergétiques élevés du procédé et à la mauvaise intégration d'énergie dans l'environnement de l'usine. Cependant, le H<sub>2</sub> est également considéré comme un vecteur d'énergie sans pollution et peut devenir une alternative prometteuse dans les centrales électriques et comme carburant de transport [12]. Compte tenu de l'application attrayante des piles à combustible alimentées au H<sub>2</sub> pour la production d'énergie à petite échelle, le H<sub>2</sub> est essentiellement converti en eau sans émission de CO<sub>2</sub>. Ainsi, s'il est produit à partir d'un carburant non fossile, il peut être considéré comme un véritable carburant vert sans pollution. Les prévisions actuelles pour une économie basée sur le H<sub>2</sub> suggèrent une augmentation spectaculaire de la production de H<sub>2</sub> en raison des développements croissants de la

# Introduction

---

technologie des piles à combustible. D'autres voies de production d' $H_2$  telles que le reformage du  $CO_2$ , le reformage à la vapeur avec captage du  $CO_2$ , la décomposition du  $CH_4$ , la conversion de la biomasse, l'électrolyse de l'eau et la photocatalyse, sont toutes des techniques importantes pour une économie future basée sur l' $H_2$  [6].

Accomplir une augmentation de la capacité de production des commandes de magnitude d'une manière durable, des technologies nouvelles et plus efficaces devrait être mis en œuvre. L'objectif principal de cette thèse est l'étude d'une voie innovante de production d'hydrogène par réaction combinée et la séparation in situ du  $CO_2$  pour favoriser la formation supplémentaire de ses produits.

## 1.2 Captage et stockage du $CO_2$

L'augmentation de la température moyenne de l'air à proximité de la surface de la terre est aujourd'hui définie comme le réchauffement climatique. Le  $CO_2$  est caractérisé comme un gaz à effet de serre majeur qui est responsable de l'effet de réchauffement climatique en raison de l'augmentation des niveaux de cette concentration de gaz dans l'atmosphère. La concentration de  $CO_2$  a augmenté de 36% depuis la révolution industrielle pour atteindre 388 ppm en v 2010 [14] du fait de l'activité humaine représentée principalement par la combustion de combustibles fossiles et la déforestation ou l'utilisation des terres [15].

Les Scientifiques qui ont élaboré sur la théorie d'Arrhenius du réchauffement climatique sont très préoccupés par le fait que de telles émissions énormes de  $CO_2$  dans l'atmosphère provoquent une augmentation sans précédent de la température mondiale avec des conséquences potentiellement néfastes sur la santé humaine et l'environnement. Les prévisions d'émissions de carbone résultant principalement des centrales énergétiques et de l'industrie du ciment atteignent aujourd'hui environ 9 milliards de tonnes par an, le captage et stockage (ou séquestration) du carbone (CSC) est récemment présenté comme une technique d'atténuation de la contribution des émissions de combustibles fossiles au niveau mondial le réchauffement en captant le  $CO_2$  à partir de grandes sources ponctuelles de  $CO_2$  telles que les centrales électriques et les grands processus industriels. Certaines de ces sources pourraient également fournir directement du carburant décarbonné tel que le  $H_2$  pour réduire les émissions de  $CO_2$ . Le CSC implique simplement l'utilisation de la technologie pour collecter

## Introduction

---

et concentrer le CO<sub>2</sub> produit dans le processus industriel ou énergétique, transporter le CO<sub>2</sub> vers un lieu de stockage approprié et finalement le stocker sur une base à long terme.

Globalement les trois principaux composants de la technologie CSS. Pour les procédés de combustion de carburant tels que les centrales électriques, la technologie de séparation du CO<sub>2</sub> peut être appliquée en tant qu'étape de post-combustion ou pour décarbonner le carburant en tant qu'étape de pré-combustion. Le CO<sub>2</sub> capturé doit d'abord être comprimé à une densité élevée dans l'usine pour faciliter son transport. Par la suite, le CO<sub>2</sub> est stocké dans l'une des méthodes de stockage actuellement disponibles; injection dans une formation géologique profonde, océan profond ou fixation industrielle dans des carbonates minéraux inorganiques [15]. Dans le stockage géologique, le CO<sub>2</sub> est généralement injecté sous forme supercritique dans les formations géologiques telles que les champs pétrolifères, les champs gaziers et les formations salines.

Un mécanisme de piégeage physique et géochimique empêcherait le CO<sub>2</sub> de s'échapper dans l'atmosphère. Le CO<sub>2</sub> peut également être injecté dans les champs pétrolifères en déclin pour améliorer la récupération du pétrole. Le stockage en mer présente un risque sérieux en raison d'une mauvaise compréhension des effets environnementaux associés. Une forte concentration de CO<sub>2</sub> dans l'océan tue les organismes vivants et l'acidité de l'océan augmente à mesure que le CO<sub>2</sub> forme de l'acide carbonique lorsqu'il réagit avec l'eau. De plus, le CO<sub>2</sub> dissous finirait par s'équilibrer avec l'atmosphère, et donc aucun stockage permanent n'est réalisé. La séquestration du carbone dans les minéraux tels que ceux contenant du Mg et du Ca présente des avantages uniques. Les carbonates produits ont une énergie inférieure à celle du CO<sub>2</sub>, donc la carbonatation minérale est thermodynamiquement favorable et se produit naturellement. La matière première telle que les minéraux à base de Mg est abondante dans la nature. Les carbonates produits sont stables et il est donc peu probable que le CO<sub>2</sub> s'échappe dans l'atmosphère.

Cependant, le stockage à long terme du carbone est un nouveau concept. La première application commerciale est une centrale électrique CCS intégrée qui a commencé à fonctionner en 2008 dans la centrale électrique allemande Schwarze Pumpe dirigée par Vattenfall [14]. Comme la technologie CCS réduit les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère de 80 à 90%, elle nécessite également beaucoup d'énergie. Ainsi, le coût de l'énergie d'une centrale électrique avec CSC devrait augmenter d'au moins 21%. Cependant, le CO<sub>2</sub> capturé

## Introduction

---

peut trouver plusieurs applications de réutilisation utiles. Le CO<sub>2</sub> peut être potentiellement converti en hydrocarbures où il peut être réutilisé comme carburant ou comme matière première dans l'industrie du plastique. Le méthanol peut être synthétisé assez facilement à partir du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>. À haute température d'environ 2400 °C, le CO<sub>2</sub> peut être divisé en CO et en oxygène.

### 1.3 Technologie de reformage par sorption améliorée SE (MSR)

Les nouveaux concepts de captage du CO<sub>2</sub> dans les étapes de précombustion associées à une centrale électrique sont classés comme processus assisté par membrane, technologie de boucle chimique et technologie améliorée par sorption. Le reformage à la vapeur amélioré par sorption et le reformage autothermique du gaz naturel sont un concept innovant de technologie de décarbonisation pré-combustion pour convertir le combustible (gaz naturel) en un pouvoir calorifique plus élevé et un combustible de haute pureté (H<sub>2</sub>) avec captage in situ du CO<sub>2</sub>. Cela transforme le processus standard de reformage à la vapeur qui dépend du gaz naturel en une technologie propre. Les émissions de CO<sub>2</sub> impliquées dans le processus modifié sont presque égales à celles produites par des processus basés sur les énergies renouvelables tels que l'électrolyse éolienne ou hydraulique [6].

L'idée clé du processus est de déplacer l'équilibre thermodynamique imposé sur les réactions de reformage à la vapeur vers le H<sub>2</sub> direction du produit par adsorption sélective du CO<sub>2</sub> co-généré sur un adsorbant approprié et efficace [16,17]. La réaction est effectuée sur un lit de mélange d'un certain rapport catalyseur / adsorbant. Plusieurs avantages peuvent être tirés de ce concept tels que (1) des températures de fonctionnement plus basses (400-500 °C) que celles des reformeurs à vapeur conventionnels, (2) le procédé est supposé atteindre une conversion supérieure à 95% même à des températures relativement plus basses, (3) production de H<sub>2</sub> de haute pureté (> 95%) à une pression de gaz d'alimentation de 4 à 20 bar, (4) coûts d'investissement inférieurs, (5) minimisation des réactions secondaires défavorables, (6) élimination des étapes de purification de H<sub>2</sub> en aval, (7) réduction de l'excès de vapeur utilisé dans les reformeurs à vapeur conventionnels, et (8) réduction du CO dans l'effluent gazeux à des niveaux de ppm, et (9) le CO<sub>2</sub> adsorbé est purement obtenu pour la séquestration dans la formation géologique. Un matériau adsorbant de CO<sub>2</sub> typique doit avoir (1) une sélectivité élevée, (2) une capacité d'adsorption élevée, (3) une cinétique d'adsorption /

## Introduction

---

désorption adéquate dans les conditions de fonctionnement, (4) une bonne stabilité après des cycles d'adsorption / désorption répétés, (5) une bonne résistance mécanique après exposition cyclique à des courants à haute pression [13]. Les composés de type hydrotalcite (HTC) et les solides de zirconate de lithium (LZC) semblent être des adsorbants potentiels du CO<sub>2</sub> dans une famille qui comprend également les adsorbants à base de carbone, les adsorbants à oxyde métallique et les zéolites [18]

On a constaté que les matériaux de type hydrotalcite avaient une capacité de sorption de travail adéquate du CO<sub>2</sub> (0,45 à 1,0 mol / kg) à une température de 400 à 450 °C [17,18], sélectivement infiniment pour le CO<sub>2</sub> même en présence de vapeur, la vapeur a été déterminée pour améliorer la capacité et la stabilité de sorption, une très bonne stabilité cyclique, une cinétique de sorption rapide et des taux de désorption relativement faciles en raison de chaleurs de chimisorption faibles à modérées dans la région de la loi de Henry (faible liaison au CO<sub>2</sub>) [18]. Par conséquent, ces matériaux sont considérés comme des adsorbants prometteurs pour la production de H<sub>2</sub> de haute pureté pour le reformage à la vapeur amélioré par sorption du méthane.

Cependant, la composition de l'adsorbant et les méthodes de préparation détermineront finalement les propriétés finales du matériau. Jusqu'à présent, à l'exclusion de nos travaux, tous les procédés de reformage à sorption améliorée qui sont en cours de développement utilisent le catalyseur conventionnel à base de Ni. Ding et Alpay [16] ont obtenu 75% de conversion de CH<sub>4</sub> et une pureté de H<sub>2</sub> > 90% dans un lit fixe à l'échelle du laboratoire en utilisant un rapport vapeur / carbone de 6 à une température de 450 °C et une pression de 4,45 bar. Hufton et coll. [18] ont obtenu un flux de produit H<sub>2</sub> avec une pureté de 95% et une conversion de carburant CH<sub>4</sub> de 80% et une concentration de CO + CO<sub>2</sub> inférieure à 50 ppm à 450 °C et 4,7 bar.

Cette thèse présente un travail de modélisation et de simulation en utilisant la CFD pour un concept innovant de production d'H<sub>2</sub> à partir de vaporeformage du gaz naturel avec captage in situ du CO<sub>2</sub> dans des conditions opérationnelles relativement douces de température et de pression dont :

**Chapitre I :** résume une étude bibliographique sur l'hydrogène destiné comme un nouveau vecteur énergétique ainsi les différentes méthodes de sa production, le choix du catalyseur et



## Introduction

---

du meilleur adsorbant dans le procédé de vaporeformage du méthane avec capture de CO<sub>2</sub> est illustré dans quelques travaux de littératures sans oublié de citer les différents types de réacteurs, et en terminant ce chapitre avec la nouvelle technologie de ce vecteur.

**Chapitre II :** contient une approche sur la mécanique numérique des fluides CFD; définitions de quelques nombres adimensionnels et les équations de Navier-stockes, avec un aperçus sur la résolution des équations différentielles de deuxième ordre et les différents logiciels utilisé dans la CFD.

**Chapitre III :** les différents résultats de notre travail de simulation par CFD de la production de l'hydrogène a partir de la réaction de vaporeformage du méthane avec adsorption de CO<sub>2</sub> en utilisant le Ni /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme catalyseur et le CaO comme adsorbant dans un réacteur à lit fixe sont présenté dans ce chapitre.

Et en termine par une conclusion générale qui conclut le résumé de notre travail et perspectives.

# Introduction

---

## Références

- [1] Padró, C. E. G.; Keller, J. O. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Hydrogen Energy. Online ed, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [2] Twigg, M. V. Catalyst Handbook. Second Edition ed, Wolfe Publishing Ltd, England, 1989.
- [3] Baade, W. F.; Parekh, U. N.; Raman, V. S. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Hydrogen. Online ed, John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [4] Armor, J.N., Catalysis and the hydrogen economy, Catalysis Letters 101 (2005) 131–135.
- [5] Barreto, L., Makihira, A., Riahi, K., The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, Int. J. Hydrogen Energy 28 (2003) 267–84.
- [6] Ewan, B.C.R., Allen, R.W.K., A figure merit assessment of the routes to hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 809–819.
- [7] Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y., An overview of hydrogen production technologies, 139 (2009) 244–260.
- [8] Rostrup-Nielsen, J.R. Production of synthesis gas. Catal. Tod. 18 (1993) 305–324.
- [9] Pena M.A.; Gómez, J.P.; Fierro, J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production, App. Catal A, 144 (1996) 7–57.
- [10] Dybkjaer, I., Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas—an overview of available processes, Fuel Process Tech. 42 (1995) 85–107.
- [11] Aasberg-Petersen, K., Christensen, T.S., Nielsen, C.S., and Dybkjaer, I., Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications, Fuel Processing Tech. 83 (2003) 253–261.

## Introduction

---

[12] Rostrup-Nielsen, J.R. Fuels and energy for the future: The role of catalysis. *Catal. Rev.* 46 (2004) 247–270.

[13] Kyoto Protocol, United Nations Framework Convention On Climate Change, 1999

[14] E. Ochoa-Fernandez, H.K. Rusten, H.A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  as sorbent: sorption kinetics and reactor simulation, *Catal. Today*, 106 (2005) 41–46.

[15] Rubin, E., Meyer, L., Coninck, H., carbon dioxide capture and storage. (2010) IPCC Special report.

[16] Ding, Y., Alpay, E. Adsorption-enhanced steam-methane reforming. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3929–3940.

[17] Lee, K. B.; Beaver, M. G.; Caram, H. S.; Sircar, S. Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential application. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8048–8062.

[18] Hufton, J. R., Mayorga, S., Sircar, S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE J.* 45 (1999) 248–256.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## I.1 Introduction

Le pétrole, le gaz, le charbon ainsi que toutes les énergies non renouvelables génèrent actuellement de multiples problèmes à tous les pays du monde, notamment ceux qui en dépendent et qui, hypothèquent considérablement leurs développements économique et industriel futurs. Le réchauffement climatique, les émissions de gaz à effet de serre et la raréfaction de ces énergies font qu'aujourd'hui il est vital de rechercher à les substituer par d'autres énergies propres, moins polluantes et durables, tels que les éoliennes, l'énergie solaire et notamment l'hydrogène, qui serait une excellente alternative énergétique pour le long terme [1-3]

L'hydrogène gazeux est de plus en plus étudié comme un remplacement potentiel des combustibles fossiles car les approvisionnements en combustibles fossiles s'épuisent rapidement et les impacts environnementaux dévastateurs de leur utilisation ne peuvent plus être ignorés. H<sub>2</sub> est une molécule de stockage d'énergie de remplacement prometteuse car il a la densité d'énergie la plus élevée de tous les carburants courants en poids [4].

Une question se pose alors : que faire pour contrer l'évolution dangereuse de l'effet de serre ?

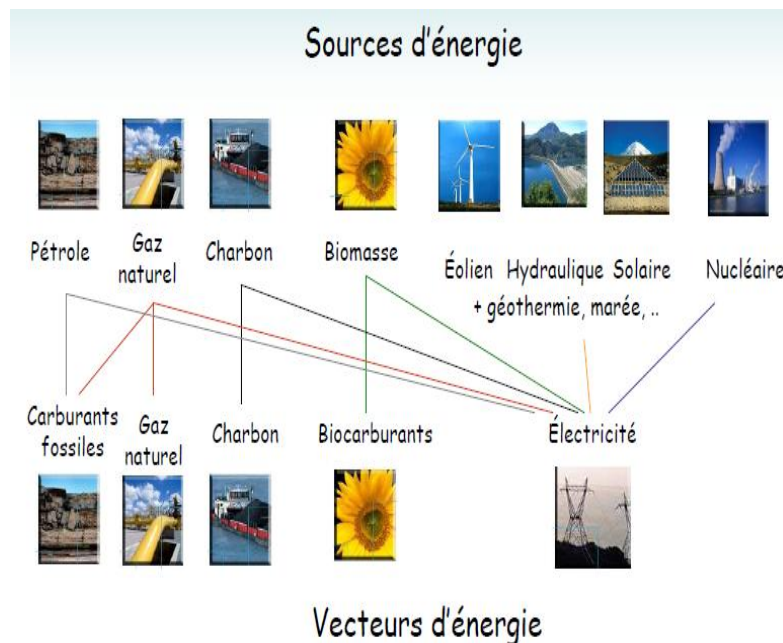
Avant toute chose il faudrait baisser les émissions de CO<sub>2</sub> à un niveau tel que notre machine terrestre pourrait gérer [6].

Le dioxyde de carbone joue un rôle prépondérant dans l'effet de serre. Les émissions du CO<sub>2</sub> proviennent schématiquement de deux niveaux : sources de pollution diffuse (transports, chauffage domestique ...) et sources de pollution concentrée (industries). La demande en énergie va continuer d'accroître dans les prochaines décennies avec l'émergence des pays en voie de développement. L'Agence Internationale de l'Energie estime que la consommation mondiale d'énergie devrait augmenter de 70% entre 2000 et 2030. Les énergies renouvelables, à elles seules, ne pourront procurer, du moins à moyen terme, les besoins énergétiques indispensables au monde. Les combustibles fossiles devraient répondre à 90% de ces besoins en 2030. Les émissions de CO<sub>2</sub> anthropogéniques devraient passer de 23 milliards de tonnes en 2000 à 38 milliards de tonnes en 2030. En l'absence de mesures visant à limiter les émissions de CO<sub>2</sub>, la concentration de ce gaz dans l'atmosphère pourrait doubler à l'horizon 2100 [5].

Pour lutter contre le réchauffement climatique, il faut limiter ces émissions. L'efficacité thermique des industries et des bâtiments doit être améliorée pour réduire leur consommation énergétique. Mais, étant donné l'urgence de la situation, il faudra aussi capter le CO<sub>2</sub> avant son émission vers l'atmosphère pour le stocker à long terme dans des réservoirs souterrains. Une façon de valoriser le CO<sub>2</sub> capté est de l'injecter dans des réservoirs d'hydrocarbures, l'injection de CO<sub>2</sub> est deux à trois fois plus efficace que l'injection de vapeur [5]. Le pétrole s'écoule plus rapidement vers le puits de production car le CO<sub>2</sub> se dissout dans le pétrole en le faisant gonfler et en diminuant sa viscosité.

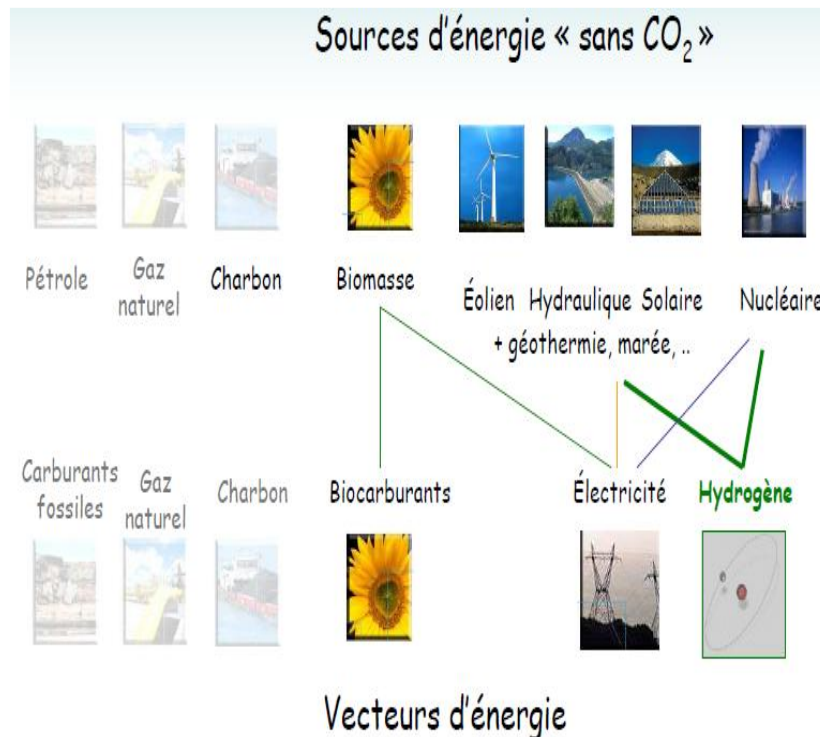
Les efforts doivent se concentrer sur les industries, qui sont les plus grandes émettrices de CO<sub>2</sub>. Les centrales thermiques alimentées au gaz naturel et au charbon constituent la principale cible car elles émettent à elles seules 40% des émissions mondiales de dioxyde de carbone d'origine anthropogénique. La part croissante du charbon au détriment du gaz naturel comme combustible impliquera une émission plus importante de CO<sub>2</sub>. Si l'accroissement des rendements thermiques permet de diminuer les rejets de CO<sub>2</sub> pour chaque kilowattheure produit, il est nécessaire de concevoir, dans le même temps, des procédés permettant de réduire de façon significative les émissions de ce gaz à effet de serre.

La figure I.1, présente les principales sources d'énergie dans le monde.



**Figure (I.1) :** les différentes sources d'énergie dans le monde [6].

A cause de l'augmentation des gaz à effet de serre et réchauffement climatique ; il faudrait éliminer quelques sources d'énergie et la figure I.1 devient :



**Figure (I.2) :** les différentes sources d'énergie dans le monde sans CO<sub>2</sub> [6]

L'évolution du système énergétique mondial vers des formes de production et de consommation plus performantes est lente. L'hydrogène pourra-t-il aider à relever les défis énergétiques de demain, Ses qualités intrinsèques justifient que l'on y regarde de près [7].

H<sub>2</sub> est bien perçu comme un vecteur d'énergie sans pollution pour les transports futurs.

Cette thèse vise à approfondir l'analyse de la faisabilité du procédé de vaporeformage du méthane avec adsorption du CO<sub>2</sub> (SE-MSR) afin de produire l'hydrogène dans un réacteur à lit fixe avec un catalyseur Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en effectuant des simulations de dynamique des fluides par calcul (CFD) Plus précisément, on va étudier l'effet de la capture du CO<sub>2</sub> sur un adsorbant CaO sur les performances du procédé SE-MSR. Un élément innovant du présent travail repose sur la prise en compte d'une conductivité efficace du milieu pour le cas de l'équilibre thermique entre le solide (adsorbant + catalyseur) et la phase gazeuse, ce qui n'a jamais été envisagé dans la littérature au meilleur de nos connaissances. Ceci est jugé crucial pour une analyse correcte de l'évolution de l'énergie transitoire dans le lit fixe, qui affecte significativement les vitesses

de réaction, et par conséquent, la composition de la phase gazeuse obtenue. Dans l'ensemble, l'analyse numérique proposée permet de déterminer les paramètres nécessaires à la conception et au développement du système supposé proposer pour un reformage à la vapeur de méthane efficace dans des conditions d'autosuffisance énergétique.

## **I.2. L'hydrogène :**

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants de la planète mais contrairement aux hydrocarbures, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. C'est un gaz incolore et inodore, et doté d'excellentes propriétés physico-chimiques, lui conférant la qualité de combustible universel. En effet, cet élément se trouve dans la nature presque systématiquement combiné avec d'autres atomes : l'oxygène dans le cas de l'eau ou le carbone dans le cas du gaz naturel [6-12].

### **I.2.1. Pouvoir énergétique :**

L'hydrogène a un haut pouvoir énergétique de 120MJ/kg comparé au pétrole (45MJ/Kg). Cependant c'est aussi le gaz le plus léger (2.016g/mol d'H<sub>2</sub>), d'où son faible pouvoir volumétrique : 10.8MJ/m<sup>3</sup> ; ce qui pose un grand problème de stockage et de transport. La densité énergétique volumétrique de l'hydrogène n'est intéressante qu'à l'état liquide ou comprimé (700 bars) [6-8]

### **I.2.2. Propriétés générales de l'hydrogène**

L'hydrogène est le principal constituant du soleil et de la plupart des étoiles, dont l'énergie provient de la réaction de fusion thermonucléaire de l'hydrogène. Le nom Hydrogène est composé du préfixe « hydro », du grec (hudôr) signifiant « eau », et du suffixe « gène », du grec (gennan), « engendrer ». Ce nom a été inventé par Lavoisier pour désigner le gaz appelé à l'époque « air inflammable » et qui avait été mis en évidence par Cavendish en 1766. Il s'agit du gaz de formule chimique (H<sub>2</sub>) dont le nom scientifique est désormais dihydrogène [6].

Dans le langage courant, le dihydrogène est appelé encore très fréquemment « hydrogène ».

L'hydrogène est un métal (cristallise et forme des liaisons métalliques) solide à basse température (< 14 K). Il est d'ailleurs, situé dans la colonne des métaux alcalins dans la



classification périodique. Toutefois, comme à l'état naturel il est gazeux, il n'est pas considéré en chimie (ni dans cet ouvrage) comme métallique.

Les caractéristiques les plus importantes qui font de l'hydrogène un important vecteur énergétique pour le futur, sont :

- Il est un élément chimique simple, léger (plus que l'air), stable, peu réactif à température ambiante ;
- Il est facile à transporter et il peut être produit en quantités presque illimitées. L'hydrogène est un gaz très volatil, incolore, inodore, insipide et non-polluant ;
- L'hydrogène, du fait de sa légèreté, est caractérisé par une diffusivité élevée et de ce fait il présente moins de risques d'accumulation qu'un gaz « lourd » comme le gaz naturel (rappelons que la limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air).

Le tableau 3 rassemble les principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène.

**Tableau I. 1** - Principales caractéristiques chimiques et physiques de l'hydrogène

Propriété	Valeur Numérique
Masse atomique	1,0079 g/mol
Température de solidification	14 K
Température d'ébullition	20,3K
Température critique	33,3 K
Densité gazeuse à 20,3 K	1,34 kg/Nm <sup>3</sup>
Densité gazeuse à 273 K	0,08988 kg/m <sup>3</sup>
Densité Liquide à 20,3 K	70,79 kg/m <sup>3</sup>
PCI	120 MJ/kg
PCS	142 MJ/kg
Energie d'évaporation	445 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg
C <sub>p</sub>	14,3 kJ/kg K
C <sub>v</sub>	10,3 kJ/ kg K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K
Limites d'inflammation dans l'air	4-75 (%vol)
Limites de détonation dans l'air	13-65 (%vol)
Energie d'inflammation	0,02 MJ
Coefficient dans l'air	0,61 cm/s
Vitesse de la flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s

### 1.2.3. Transport et Stockage de l'hydrogène

Le stockage et le transport de l'hydrogène limitent son émergence sur le marché international. 14 fois plus léger que l'air, H<sub>2</sub> renferme à volume égal plus de 2 fois l'énergie contenue dans le gaz naturel et presque 3 fois celle du pétrole. Ce gaz soulève des questions de sécurité, car il s'enflamme facilement en présence de l'oxygène. On peut comprimer l'hydrogène (250 à 700 bars) dans des bombones ou des réservoirs souterrains [7], ce qui est d'ailleurs la forme de stockage la plus fréquente. Mais mettre un gaz sous pression nécessite un apport énergétique et un volume des cuves trop important. La liquéfaction à -253°C, sous pression atmosphérique apporte une solution à la question du volume de l'hydrogène. Mais le stockage de l'hydrogène à l'avenir pourrait bien être solide [9,10]: les ions d'hydrogène peuvent remplir les interstices d'alliages de métal léger, formant un hydrure. Cette réaction d'absorption étant exothermique, il faudrait ensuite chauffer le matériau-hôte pour libérer l'hydrogène.

Le transport de l'hydrogène serait assuré par des pipelines qui conviendraient le mieux pour le transport de grandes quantités de gaz sur les courtes et les longues distances.

### 1.2.4 Production de l'hydrogène

La production de l'hydrogène représente aujourd'hui 630 milliards de Nm<sup>3</sup> [7] utilisé essentiellement pour produire des acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, ...) et de l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>).

Cette production devra considérablement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques. La demande mondiale en énergie primaire était de 443 kJ en 2003, dominée majoritairement par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui-ci atteigne une part significative (surtout en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance). L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources.

Actuellement, il est produit en majeure partie (97%) à partir du reformage d'hydrocarbures. Le choix du procédé de fabrication de l'hydrogène se fait en fonction de nombreux paramètres : type d'énergie primaire disponibilité, pureté, débits, etc.

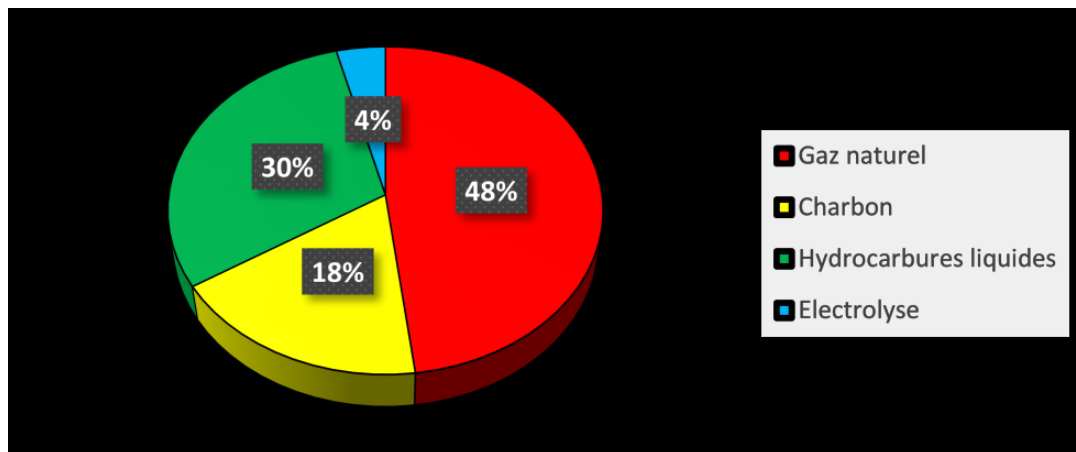
C'est ainsi qu'au XIX<sup>-ème</sup> siècle, pour produire de l'hydrogène, on chauffait de l'eau et on envoyait ensuite la vapeur d'eau obtenue dans un tonneau rempli de limailles et de copeaux de

fer. La vapeur d'eau attaquait le métal créant de l'oxyde de fer et libérant les molécules d'hydrogène. L'hydrogène, sortant donc du tonneau, était filtré dans un autre tonneau rempli d'eau. Ce dispositif permettait à l'armée française de gonfler n'importe où et en quelques heures un ballon d'observation très utile pour connaître les positions des ennemis.

L'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire. L'atome d'hydrogène lié à l'oxygène est très abondant sous forme d'eau ou lié au carbone dans la biomasse. Les molécules d'hydrogène, ne se trouvent pas à l'état pur. Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de le produire. [9-15]. Il existe de nombreuses méthodes de production d'hydrogène qui demandent un important apport énergétique.

Les méthodes traditionnelles comprennent principalement :

- ✓ L'électrolyse de l'eau ;
- ✓ Le vaporeformage du gaz naturel ;
- ✓ L'oxydation partielle des hydrocarbures ;
- ✓ Le craquage du gaz naturel ;
- ✓ La vapo-gazéification du charbon.



**Figure I.3** procédés de production de l'hydrogène [4]

48% de l'hydrogène est produit à partir de gaz naturel, de charbon, de pétrole. Ce type de procédé entraîne la libération de CO<sub>2</sub>, Il n'est donc valable sur le plan environnemental que si le CO<sub>2</sub> est stocké.

### **1.2.4.1 Production de l'hydrogène à partir de la biomasse**

Les technologies de production d'hydrogène à partir de la biomasse regroupent essentiellement la conversion biologique et la conversion thermochimique. Les procédés thermochimiques sont classés selon l'humidité de la biomasse à traiter [12,15] :

- ✓ Voie sèche : gazéification de la biomasse à haute température (HTG) (la pyrolyse et la gazéification) ;
- ✓ Voie humide : gazéification hydrothermale de la biomasse.

Le choix des méthodes de production change selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène [9].

### **1.2.4.2 Production d'hydrogène à partir du méthane**

#### ***Définition du méthane :***

Le méthane est le constituant principal du gaz naturel, combustible d'origine fossile, se composant de molécules de quatre atomes d'hydrogène et d'un atome de carbone. Il est libéré dans l'atmosphère quand la matière organique se décompose dans des environnements avec de faibles niveaux d'oxygène. Il contribue fortement à l'effet de serre tandis que sa durée de vie dans l'atmosphère est de l'ordre de la décennie [12].

Ces propriétés : Gaz sans couleur, inodore, non-toxique ayant un pouvoir énergétique gravimétrique de (50MJ/Kg), et un pouvoir volumétrique de (39.77MJ/m<sup>3</sup>) [6].

#### ***Source du méthane :***

Les sources naturelles incluent les terres marécageuses, les marais, les termites et les océans. Les sources synthétiques incluent l'exploitation et la brûlure des combustibles fossiles, les processus digestifs chez les ruminants tels que les bétails. Il est produit à grande échelle dans l'industrie pétrochimique, gaz naturel.

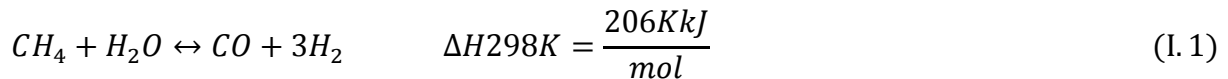
La plus grande partie du méthane émis est décomposée dans l'atmosphère par les réactions avec les radicaux d'hydroxyle (OH). Le méthane est un gaz à effet de serre qui influe sur le climat. Il absorbe une partie du rayonnement infrarouge émis par la terre, et l'empêche ainsi de s'échapper vers l'espace. Ce phénomène contribue au réchauffement de la terre [12].

Le gaz d'hydrogène ( $H_2$ ), peut être obtenu à partir du méthane par différents procédés.

L'oxydation partielle non catalytique et le vaporeformage sont les plus couramment utilisés sur le plan industriel. Par ailleurs, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique sont envisageables [6].

### A. Vaporeformage de méthane (MSR)

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



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

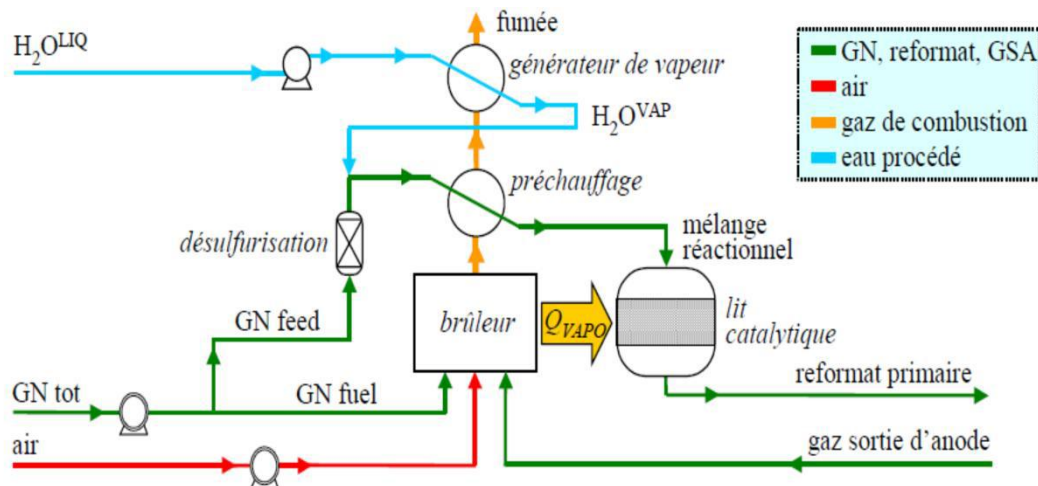
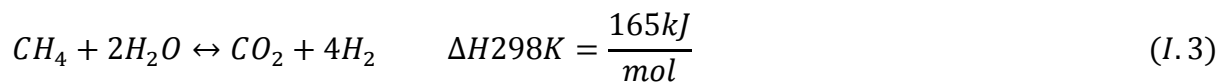
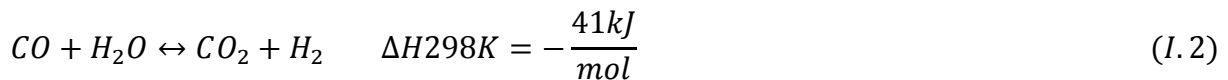


Figure I. 4 : Bloc reformeur dans le procédé de vaporeformage [19]

Le reformage à la vapeur (SR) est un processus industriel bien établi qui convertit un combustible hydrocarboné en gaz de synthèse, un mélange gazeux réactif constitué principalement de  $H_2$  et  $CO$  à haute température de 700 à 850 ° C et pressions de 3 à 25 bar [4]. Le gaz de synthèse est utilisé pour la production d'ammoniac, de méthanol, de carburants synthétiques et autres produits chimiques, ainsi que pour la production de  $H_2$  pur. Réactions majeures impliquées dans le reformage à la vapeur du  $CH_4$ , en tant que composant principal du gaz naturel, De plus, elle nécessite d'être catalysée par des particules métalliques, en général Ni, Pt, Rh ou Ru [12]. Le syngaz présente un ratio  $H_2/CO$  de 3, ce qui est intéressant pour la production d'hydrogène mais un inconvénient pour la production de paraffine par le procédé Fischer – Tropsch [12]. Si la vapeur d'eau est introduite en excès, la réaction de Water Gas Shift a lieu et augmente le rapport  $H_2/CO$  à 5 [13].

Outre le réacteur à proprement parler, c'est à dire la chambre de réaction, un vaporeformeur contient aussi un générateur de vapeur, ou bouilleur, un brûleur et un échangeur de préchauffage. Cet ensemble, nommé "bloc reformeur" est détaillé sur figure I. 4 Le paramètre qui quantifie la performance du réacteur d'un point de vue matière est le taux de conversion de  $CH_4$ , défini comme le rapport de débit de méthane ayant réagi avec la vapeur sur le débit de méthane entrant [16].

Par conséquent, il s'agit d'un processus hautement endothermique. Dans la plupart des établissements, SR a lieu dans des tubes situés à l'intérieur d'un four. La conception des réacteurs est complexe. Chaleur pour les réactions de reformage endothermiques sont assurées par cuisson directe d'un combustible dans le four. Par conséquent, les tubes de reformage sont soumis à des contraintes thermiques très élevées. Il y a également des réactions indésirables telles que la formation de carbone solide qui doit être évitée. Beaucoup de connaissances sont nécessaires pour réussir le choix des dimensions du tube, du four de la température, de la pression de service et du profil de flux thermique. Généralement, les tubes de reformeur sont composés d'acier fortement allié. Le diamètre des tubes est de l'ordre de 70– 160 mm avec une épaisseur de paroi de 10 à 20 mm. La longueur du tube chauffé est de 6 à 15 m, selon le type de four. Les tubes sont remplis de matériau catalytique, généralement fabriqué à partir de nickel et d'un liant inerte. La taille et la forme du catalyseur sont optimisées pour atteindre une activité maximale et un transfert de chaleur maximal tout en minimisant la perte de charge. La désulfuration du carburant est nécessaire car de petites quantités de soufre suffisent à empoisonner le catalyseur. Les paramètres du processus varient dans la plupart des cas ; la

température de sortie du reformeur est comprise entre 700 et 950 °C, la pression de sortie entre 15 et 40 bar et le rapport vapeur/carbone dans la matière première 3.0–6.0. Les réactions de reformage sont rapides et le produit résultant de la composition est généralement proche de l'équilibre thermodynamique.

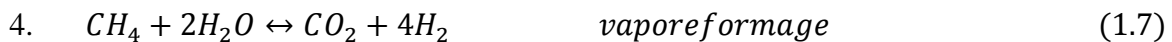
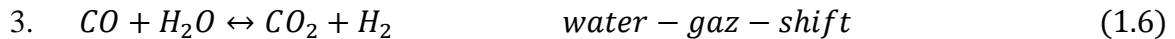
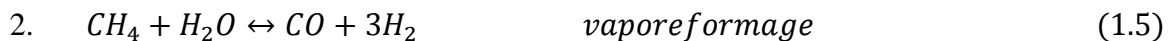
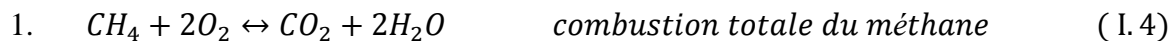
Si H<sub>2</sub> est le produit souhaité, SR est suivi par le déplacement eau-gaz (Water-gas-shift), réaction (2), qui est une réaction exothermique qui transforme le CO et H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Cette réaction a lieu dans une ou deux cuves de réacteur distinctes. Le premier, fonctionne à des températures de l'ordre de 350 à 500 °C et utilise un catalyseur fer/chrome. De la vapeur supplémentaire peut être ajoutée pour améliorer le degré de conversion du CO. Ceci n'est pas nécessaire pour le gaz de reformage de SR car il contient déjà un excès de vapeur. Une concentration de CO typique après une température élevée fait que le transfert eau-gaz est de 3,5% molaire sur une base sèche. Si une concentration de CO inférieure est requise, le réacteur shift à haute température est suivi d'un deuxième réacteur shift fonctionnant à température plus basse. Aujourd'hui, la principale alternative à la purification du H<sub>2</sub> est la pression adsorption (PSA). Cette technologie utilise deux principes physiques de base. Premièrement, les composés hautement volatiles à faible polarité tels que H<sub>2</sub> et qui sont plus ou moins non adsorbable sur les adsorbants conventionnels. Deuxièmement, les mêmes adsorbants sont capables d'adsorber plus de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et autres impuretés à une phase gazeuse élevée. Dans une installation d'adsorption, à pression variable, pour la purification de H<sub>2</sub>, les impuretés sont adsorbées à haute pression, tandis que H<sub>2</sub> ne fait que passer à travers le récipient adsorbant. Lorsque le bateau est plein, il est déconnecté du processus et la pression est diminuée, libérant ainsi la plupart des impuretés. Une petite fraction de H<sub>2</sub> produit est nécessaire pour la purge et la régénération des adsorbants, et la récupération de H<sub>2</sub> est donc limitée à environ 90%. Les effluents gazeux du récipient adsorbant se compose de CO<sub>2</sub>, de purge H<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> non réformé, d'un peu de CO et de fractions mineures d'autres impuretés. Le gaz d'échappement a un pouvoir calorifique important et est généralement recyclé et utilisé comme combustible dans le four de reformage. PSA est un processus par lots, mais en utilisant plusieurs adsorbants, il est possible de fournir des débits constants. La perte de charge pour H<sub>2</sub> est généralement d'environ 0,5 bar. Il n'y a pas besoin d'électricité, de chauffage ou de produits chimiques. H<sub>2</sub> avec une très grande pureté, 99,9% ou plus, est produite. La RS à grande échelle du gaz naturel est pratiquée depuis des décennies et les technologies concernées peuvent être considérées comme assez mature. Par conséquent, le nombre d'articles traitant du sujet est très important. Des revues informatives sont présentées

dans la littérature par Rostrup-Nielsen [29,31], Armor J [26], Barretol et all [27], Ewan et all [28].

### **B. Oxydation partielle du méthane (POX)**

L'oxydation partielle du méthane est un procédé plus aisé à mettre en œuvre par rapport au procédé SMR. Cette réaction est exothermique et permet de synthétiser un mélange H<sub>2</sub> / CO avec un rapport H<sub>2</sub>/CO proche de 2, la valeur idéal pour le procédé Fischer – Tropsch [19].

Par contre, ce procédé de synthès requiert une source d'oxygène pur, ce qui induit des investissements lourds dans des unités cryogéniques de séparation de l'air. L'utilisation d'une membrane permet la séparation simultanée de l'oxygène de l'air et des produits de l'oxydation partielle des matières possibles. Ce processus pourrait avoir comme conséquence une production améliorée de l'hydrogène comparativement aux unités conventionnelles de reformage [22].



### **C. Le reformage autotherme du méthane (ATR)**

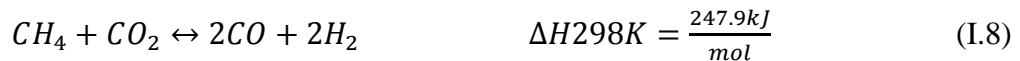
Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et le vaporéformage [18]. Le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle est exothermique, il y aurait un dégagement de chaleur qui serait utilisée ensuite par le vaporéformage qui est une réaction endothermique. Donc, on n'aura pas besoin d'apporter de la chaleur.

Ce procédé permet de contrôler le ratio H<sub>2</sub>/CO en ajustant les conditions opératoires pour obtenir un ratio H<sub>2</sub>/CO = 2 (mélange optimal requis pour la synthèse Fischer – Tropsch

### **D. Reformage sec du méthane (DRM)**



Le reformage du méthane avec l'anhydride carbonique (reformage sec) pour produire les gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) a reçu une attention remarquable dans ces dernières années [21, 22]. La réaction de reformage sec du méthane (DRM) se présente comme une alternative, du fait qu'elle utilise comme réactifs deux gaz essentiellement indésirables pour les réchauffements climatiques [21]. D'autre part, le reformage sec est capable de produire l'hydrogène avec un faible rapport de H<sub>2</sub>/CO sous certaines conditions. Ceci est très souhaité pour le procédé Fisher-Tropsch. Par conséquent, le procédé du reformage sec aura une signification importante de point de vue environnemental et industriel, particulièrement sur les catalyseurs à base de Ni dû au faible coût et à la disponibilité abondante des réactifs. La réaction de dry reforming est fortement endothermique. Elle est également favorable par l'emploi de faibles pressions et de températures élevées [20].



La réaction de reformage sec du méthane et de son caractère endothermique à des températures élevées devrait être employée pour atteindre une importante conversion du méthane. Une voie possible pour libérer cette réaction de ces limitations, ainsi pour atteindre une conversion élevée du méthane à basse température, on a recours aux réacteurs membranaires. Ces réacteurs peuvent être utilisés pour le déplacement d'équilibre par la perméation sélective de l'hydrogène à partir de la zone réactionnelle [7-11].

### ***E. La décomposition thermique du méthane***

La production de l'hydrogène sans émission de CO<sub>2</sub> est obtenue par décomposition thermique du méthane dans un réacteur à colonne de bulles à haute température.

### ***F. L'électrolyse***

Comme les besoins en hydrogène vont probablement exploser dans les décennies à venir, il faudrait le produire massivement de manière « propre ». De nos jours les recherches se focalisent sur l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EHT) car elle demande moins d'énergie que l'électrolyse à basse température, et une partie de cette énergie peut être d'origine thermique, moins chère que l'électricité. La faisabilité technique et économique de ce procédé est actuellement à l'étude en poursuivant un triple but : augmenter les performances, améliorer la durabilité et réduire le coût. En effet, l'électrolyseur décompose la vapeur d'eau en

hydrogène et oxygène sous l'effet d'un courant électrique. Il est constitué d'un empilement de cellules en céramique, chacune d'elles comprenant deux électrodes séparées par un électrolyte. Des inter connecteurs métalliques assurent leur alimentation électrique et fluidique. Le tout fonctionne à haute température (de l'ordre de 800 °C). Et les différents gaz (vapeur d'eau, hydrogène et oxygène) ne doivent ni fuir ni se mélanger.

### ***G. La gazéification de la biomasse***

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décomposent principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Dans ce cas, l'émission de CO<sub>2</sub> est équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération, l'écobilan est de ce fait à peu près nul.

*La gazéification du charbon* – Source principale de l'hydrogène avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud qui produit ainsi du gaz de synthèse destiné à fabriquer du carburant synthétique. Le principe est le suivant: formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse, à 1000°C.



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole. Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone.

### ***H. La photobiologie***

Certains microorganismes (microbes, bactéries) dites photosynthétiques produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse. Cette dernière voie reste très « confidentielle » à l'heure actuelle, mais pourrait être amenée à se développer considérablement dans un avenir proche. Des recherches sont actuellement conduites sur des micro-algues (notamment sur la Chlamydomonas) et les résultats semblent prometteurs.

### ***J. La production à partir de l'énergie nucléaire***

L'énergie nucléaire est déjà une source d'électricité importante pour les réseaux. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter

vers les créneaux suivants : **(i)** électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses ; **(ii)** utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel ; **(iii)** électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires ; **(iv)** production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires. Les points 3 et 4 sont ceux qui connaissent le plus gros effort de recherche actuellement. Autres méthodes : **(a)** craquage du méthanol **(b)** sous-produit de la fabrication du styrène

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de ressource, la quantité d'hydrogène exigée, et la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs [9] et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante.

### I.3. Le choix du support

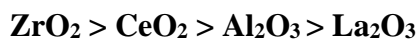
Diverses recherches révèlent que la désactivation des catalyseurs peut être amoindrie voire même inhibée quand le métal est supporté sur des oxydes à faible concentration en sites acides de Lewis et/ou possédant des sites basiques tels que : MgO, CaO, SrO ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui peuvent jouer le rôle du support [22] ou du promoteur.

Le support fournit une grande aire surfacique et stabilise la dispersion des composés actifs. Bien que le support soit souvent considéré comme inerte, ce n'est pas toujours le cas. Les supports peuvent interférer avec le procédé catalytique. Ce sont généralement des matériaux poreux ayant une forte thermo stabilité. La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité catalytique, la stabilité aussi est un paramètre très important [21].

Dans l'étude menée par Brosseau et Zajic [19], les auteurs ont détaillé l'influence du support sur les performances catalytiques en considérant des catalyseurs à base de nickel supporté par ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour ThO<sub>2</sub>. De plus, ils ont trouvé que l'ajout de cobalt diminue la quantité de carbone déposé. Dans la recherche de [22] sur l'activité catalytique des catalyseurs du groupe VIII dans la réaction de vaporeformage du méthane, ils ont trouvé le classement des supports par activité décroissante qui a été obtenu sur le Rhodium :

**ZrO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> >> MgO**

Alors que pour le nickel le classement sera :



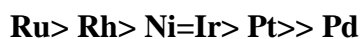
Carlozzi et Lambardi [20] ont étudié l'influence du catalyseur Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> sur la réaction du DRM et la formation du carbone durant la réaction. Le catalyseur est préparé par la méthode dite sol-gel, il a une forte activité en reformage et conduit à une faible formation du carbone. Le catalyseur a été testé à une température de 800°C et une pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe. Ils ont trouvé que Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ni 10% wt.) présente des performances catalytiques très élevées avec des conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> supérieurs à 95.2%, 95.8% respectivement à 800°C. Aucun dépôt de carbone n'a été enregistré pendant la réaction pour ce catalyseur.

### II.3.1. Le choix du catalyseur

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans le procédé CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères avec des températures de réaction trop élevées (entre 650-1000°C). Dans les réactions de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [29].

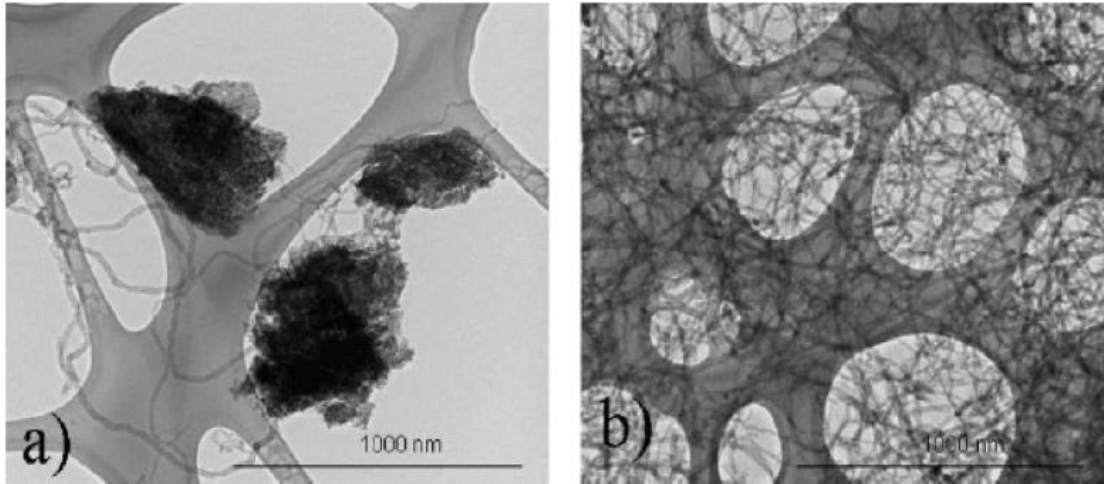
L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de L'osmium sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction du vaporeformage du méthane, parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de Rh est de loin celui qui présente des performances catalytiques intéressantes sans pour autant montrer une forte tendance à la désactivation par dépôt de coke. Cependant, les contraintes économiques ont stimulé et amplifié les recherches sur des systèmes à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour cette réaction.

Inui et collaborateurs [34] ont étudié la réaction sur des métaux du groupe VIII déposés sur MgO. Ils ont constaté que le rhodium et le ruthénium sont plus actifs, sélectifs et résistants à la formation de coke ils ont établi le classement suivant :



D'autre part, Rege et collaborateurs [35] ont classé les catalyseurs à base de Ni, CO, Fe déposé sur l'alumine selon l'ordre décroissant de l'activité :

**Ni > CO >>> Fe**



**Figure I.5** : (a) : Ni et (b) : Co catalyseurs utilisés après la réaction  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$  [35]

### I.3.1.1. Les méthodes de préparation de catalyseur

Les différentes méthodes de préparation des catalyseurs influencent son activité pour la réaction de reformage. La préparation des catalyseurs à base de métaux supportés influence leurs performances par la dispersion de la phase active et les diverses interactions entre les particules de métaux supportés et les autres constituants comme le support ou les ajouts éventuels.

Lee et collaborateurs [23] ont constaté que la technique de préparation des catalyseurs influe principalement sur l'activité catalytique et le dépôt de carbone particulièrement, de la réaction de vaporeformage du méthane. Les catalyseurs  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  préparés par la méthode d'imprégnation humide sont largement étudiés pour cette réaction. Les résultats montrent que ces catalyseurs présentent une activité plus ou moins élevée que celle montrée par les catalyseurs préparés par d'autres méthodes. Elle diminue avec le temps à cause du dépôt de carbone ou le frittage de la phase active.

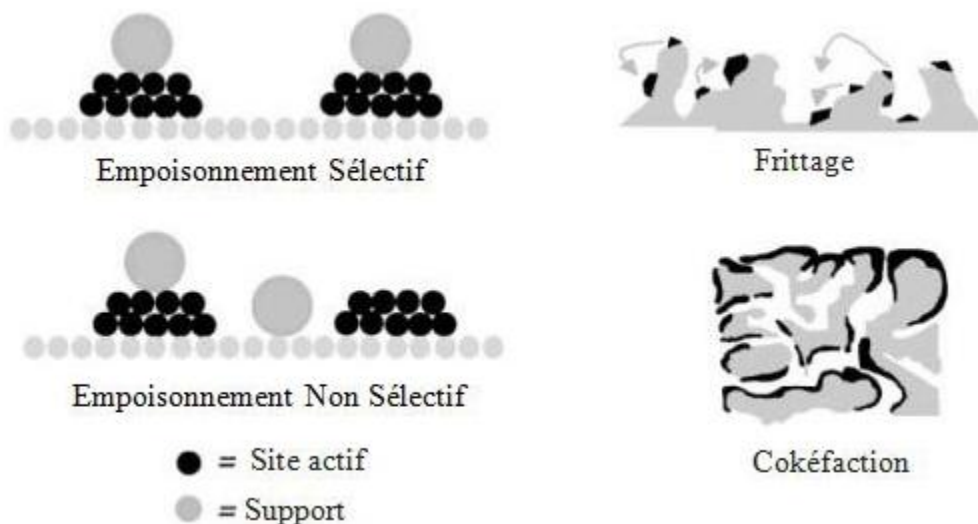
Dans une autre étude, sur des catalyseurs à base de nickel supportés par différents oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{CO}_2$ ) dans la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , l'objectif principal était de développer un catalyseur approprié qui pourrait à la fois permettre de limiter la formation du carbone qui est

un facteur limitant dans cette réaction et également étudier l'effet de la méthode de préparation du catalyseur sur leur stabilité et activité [24]. Ils ont trouvé que parmi tous les catalyseurs testés, le Ni-Zr (Pol) conduit à de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité [24].

### I.3.1.2. La désactivation des catalyseurs

La désactivation peut se produire par un certain nombre de mécanismes, à la fois chimiques et physiques. Ceux-ci sont généralement divisés en quatre classes : l'empoisonnement, la cokéfaction, le frittage et la transformation de phase.

La figure I.6 montre une représentation schématique des phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.



**Figure I.6** : Représentation schématique des phénomènes de désactivation à l'intérieur d'une particule de catalyseur.

#### A. *Empoisonnement*

L'empoisonnement est la perte de l'activité en raison de la forte chimisorption des impuretés du flux sur les sites actifs. Un poison peut agir simplement en bloquant un site actif (effet géométrique), ou peut modifier la capacité d'adsorption d'autres espèces essentiellement par un effet électronique. Les poisons peuvent aussi modifier la nature chimique des sites actifs ou entraîner la formation de nouveaux composés (reconstruction) de sorte que la performance du catalyseur soit définitivement modifiée.

Les poisons peuvent être classés en « sélectif » ou « non sélectif ». Dans ce dernier cas, les sites en surface du catalyseur sont uniformes pour le poison. En conséquence, la chimisorption du poison se produit d'une manière uniforme et l'activité de la surface est une fonction de cette quantité chimisorbée. D'autre part, dans le cas d'empoisonnement « sélectif », il existe une certaine distribution sur les sites actifs et en conséquence les sites les plus actifs seront empoisonnés. Cela peut conduire à diverses relations entre l'activité du catalyseur et la quantité de poison chimisorbée [25].

### ***B. Cokéfaction***

Pour les réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures, des réactions secondaires peuvent se produire sur la surface du catalyseur conduisant à la formation de résidus carbonés (généralement appelé coke ou carbone) qui ont tendance à couvrir physiquement la phase active. Les dépôts de carbone peuvent atteindre les 15% ou même 20% (en masse) du catalyseur et, par conséquent, ils peuvent désactiver le catalyseur soit en couvrant les sites actifs soit par blocage des pores [25].

### ***C. Le frittage***

Parmi les problèmes majeurs posés par les catalyseurs supportés, il y a le frittage de l'espèce active qui désactivent rapidement le catalyseur. Ceci est due soit d'une instabilité intrinsèque de la phase active elle-même, soit d'une interaction trop faible avec le support dispersant. Le frittage correspond à une croissance des particules métalliques ce qui entraîne une diminution de la dispersion de l'espèce active par migration et agglomération des particules métalliques [22]. Ces changements de phases, qui conduisent à des modifications des densités des atomes de surface peuvent conduire à des changements, et généralement des diminutions de l'activité ou de la sélectivité catalytique.

### ***D. Transformation de phases***

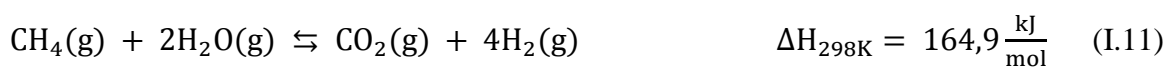
La transformation de phase est un processus de désactivation qui peut être considéré comme une forme extrême de frittage se produisant à des températures plus élevées et qui conduit à la transformation de la phase cristalline en une autre. Dans le cas des métaux supportés on peut observer l'incorporation du métal dans le support alors que dans le cas des catalyseurs d'oxydes de métaux on a une transformation d'une phase cristalline à une autre [25].

## I.4. Le choix de l'adsorbant

### I.4.1 le procédé du reformage à la vapeur d'eau de méthane avec adsorption du CO<sub>2</sub> SE(MSR)

Le processus conventionnel de reformage à la vapeur d'eau est limité en productivité de H<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> à une conversion limitée de la matière première due aux limites thermodynamiques de la réaction de reformage. Ainsi, la température de la réaction doit être dans la gamme de 800–900 °C pour obtenir une conversion complète du méthane. À cette température élevée le catalyseur subit une désactivation due à la formation de carbone, ce qui entraîne également un blocage des tubes du reformeur et l'augmentation des chutes de pression [26–30]. La température, la pression et la composition du gaz doivent être soigneusement contrôlées pour éviter la désactivation du catalyseur due à la cokéfaction. Par conséquent, il serait extrêmement souhaitable et intelligent que les concepts de production de l'H<sub>2</sub> par reformage à la vapeur soient développés de telle sorte à réduire le coût et les performances par rapport au procédé conventionnel. L'amélioration de la réaction, obtenu en éliminant H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, peut permettre une température plus basse de l'opération, qui à son tour peut atténuer les problèmes associés au catalyseur.

Le vaporeformage du méthane avec capture du CO<sub>2</sub> est un procédé qui combine le vaporeformage du méthane avec élimination du CO<sub>2</sub> par l'ajout de l'adsorbant [31].



Si on prend en considération la formation du coke





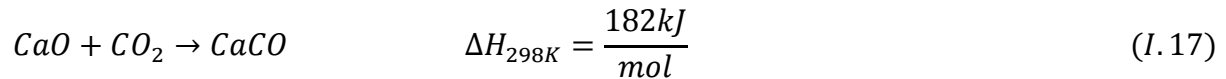


Le concept de reformage catalytique amélioré par sorption présente un potentiel intensifié dans lequel le CO<sub>2</sub>-généré est sélectivement éliminé du produit mélange de gaz par un matériau adsorbant efficace [32,34]. L'adsorbant est alors régénéré par une opération de variation de température ou de pression. Ceci finalement contourne les limitations d'équilibre thermodynamique et implique une grande pureté Production de H<sub>2</sub> (> 95%) et conversion élevée de CH<sub>4</sub> (> 90%) avec de très faibles impuretés de CO et de CO<sub>2</sub> à une température relativement plus basse (400–500 °C). Un adsorbant typique pouvant être utilisé dans ce processus doit répondre à plusieurs exigences [33] (i) sorption sélective du CO<sub>2</sub> à la température du procédé et en présence de vapeur, CH<sub>4</sub>, CO et H<sub>2</sub>, (ii) capacité de travail adéquate en CO<sub>2</sub> au niveau du processus opérationnel de la température, (iii) taux adéquats de sorption et de désorption, et (iv) stabilité thermique et cyclique dans les conditions du procédé. Une variété de matériaux a été étudiés et rapportés dans la littérature pour l'adsorption du CO<sub>2</sub>. Ces matériaux peuvent être classés comme (i) microporeux, mésoporeux et les matières organiques telles que les zéolites [35–37], le gel de silice [32, 38], alumine [39] et charbon actif [40–42], (ii) Matériaux à oxydes mixtes tels que CaO [43–50], (iii) Oxydes de lithium tels que le zirconate de lithium (LZC) [51–58] et orthosilicate de lithium (LOS) [59,60], (iv) matériaux de type hydrotalcite (HTC) [84–90]. Le premier type de matériaux a tendance à montrer un taux d'adsorption physique élevé pour le CO<sub>2</sub> avec une capacité d'adsorption élevée raisonnable à basse température (proche de la température ambiante) [58–60].

Les chaleurs isostériques d'adsorption faibles à modérées de ces matériaux permettent adsorption et désorption réversibles du CO<sub>2</sub> à une température relativement basse [35, 36]. Cependant, ces physisorptions présentent des limitations opérationnelles majeures: (i) la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> diminue considérablement pour être presque négligeable à mesure que la température augmente au-dessus de 250 °C, (ii) les adsorbants polaires tels que le gel de silice, l'alumine et les zéolites montrent une très mauvaise performance en présence de gaz polaires car ils adsorbent sélectivement l'eau sur CO<sub>2</sub>.

### 1.4.2 Procédé à base de CaO

Processus à base de Ca. Il a également été rapporté que CaO montre une forte affinité pour la sorption du CO<sub>2</sub> à des températures supérieures à 500 °C. CaO peut réagir avec le CO<sub>2</sub> dans une carbonatation chimique selon :



CaO offre une capacité de sorption stœchiométrique indépendante de la température très élevée de 17,8 mol CO<sub>2</sub>/kg [32–33]. Cependant, CaO a aussi quelques limitations opérationnelles [32, 34] : (i) la capacité de travail du CO<sub>2</sub> est bien inférieure à la valeur stœchiométrique à moins que le matériau ne soit régénéré à haute température à 900 °C en raison de la désorption thermodynamiquement défavorable du CO<sub>2</sub>, donc (ii) cinétique lente de sorption/désorption à basse température à environ 500 °C, (iii) la stabilité cyclique de CaO en termes de CO<sub>2</sub> est considérablement réduite en raison de l'accumulation de l'irréversible CaCO<sub>3</sub>, et (iv) le frittage de la surface active CaO est également un problème pendant la désorption à haute température. De plus, la régénération par variation de température peut être utilisée uniquement dans un tel processus. Le carbonate de calcium et la dolomite sont peu coûteuses, faciles à trouver et caractérisés par une capacité d'adsorption élevée. Sinon, les sorbants, constitués principalement d'inertes, ont besoin d'une plus grande quantité d'énergie pour leur régénération [61]. La réaction d'adsorption est rapide aux premiers stades, mais subit une transition brusque et devient extrêmement lente avant la conversion complète de CaO. L'efficacité des deux sorptions un reformage à la vapeur amélioré et l'utilisation de l'adsorbant de CO<sub>2</sub> à base de Ca ont été démontrés dans les travaux précédents. Balasubramanian et coll. [42] a montré qu'un gaz avec une teneur en H<sub>2</sub> jusqu'à 95% (base sèche) pourrait être produit dans un seul réacteur contenant un catalyseur de reformage et du CaO formé par calcination de haute pureté CaCO<sub>3</sub>. La conversion de méthane rapportée était de 88%. Pour un oxyde de calcium typique adsorbant, les températures de fonctionnement typiques sont d'environ 500 à 650 °C.

### 1.4.3 Procédé à base d'hydrotalcite

L'hydrotalcite (HTC), est une argile anionique constituée de couches d'oxyde métallique (ou hydroxyde métallique) avec des couches intermédiaires d'anions, telles que le carbonate. Les matériaux de type hydrotalcite se sont avérés ayant une capacité de sorption adéquate du CO<sub>2</sub>

(0,45 à 1,0 mol/kg) à haute température de 400–450°C [62–68], une sélectivité infinie pour le CO<sub>2</sub> même en présence de la vapeur a été déterminée pour améliorer la capacité de sorption et la stabilité [65], une très bonne stabilité cyclique, une cinétique de sorption rapide et un taux de désorption relativement faciles grâce à des chaleurs de chimisorption faibles à modérées dans la région de la loi de Henry (liaison faible au CO<sub>2</sub>). Par conséquent, ces matériaux sont considérés comme des adsorbants prometteurs pour la production de H<sub>2</sub> de haute pureté dans le reformage à la vapeur amélioré par sorption du méthane.

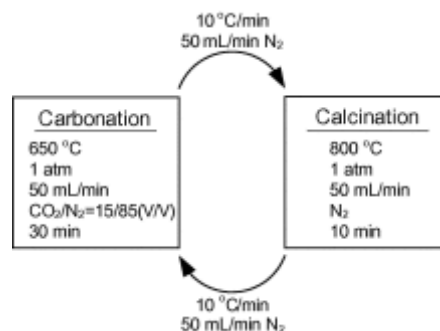
Cependant, la composition de l'adsorbant et les méthodes de préparation déterminent les propriétés finales du matériau [69,70]. La température d'adsorption et de régénération est d'environ 400°C dans son processus. Le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HTC promu a été testé par Hufton et al. [61] et [72] et il en résulte en effet une capacité de CO<sub>2</sub> à l'équilibre stable de 0,3 à 0,45 mmol / g (0,018 gCO<sub>2</sub> / g de l'adsorbant) sur près de 6000 cycles. Bien qu'il est une stabilité élevée lors d'un test multi-cycle, l'adsorption de la capacité est très faible, ce qui limite probablement son potentiel en tant que adsorbant sur un échelle industrielle. Par rapport à la durabilité multi-cycle de l'adsorbant, les activités de recherche se concentrent actuellement sur le développement de nouveaux adsorbants synthétiques à haute stabilité mécanique (certains produits sont indiqués dans le tableau 2 avec capacité d'adsorption et température de régénération), mais leurs coûts de production sont encore trop élevés et les obligent à supporter au moins 10000 cycles pour rivaliser avec les adsorbants naturels [61]. De plus, le taux de réaction rapporté pour ce type des adsorbants sont trop lents pour concurrencer ceux à base de calcium. Hufton et coll. [61] rapporté sur la production de H<sub>2</sub> via SE-SMR en utilisant un adsorbant HTC traité K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bien que la capacité de travail extrêmement faible de CO<sub>2</sub> ci-dessus soit discutée. La pureté moyenne de H<sub>2</sub> était d'environ 96% tandis que les teneurs en CO et en CO<sub>2</sub> étaient inférieures à 50 ppm. la conversion du méthane en produit H<sub>2</sub> atteint 82%. La conversion et la pureté du produit sont sensiblement plus élevées que les limites thermodynamiques pour un réacteur à catalyseur qui fonctionne uniquement dans ces mêmes conditions (28% de conversion, 53% H<sub>2</sub>, 13% CO / CO<sub>2</sub>).

Pratiquement toutes les tentatives expérimentales sur l'utilisation de HTC en sorption améliorent la production de H<sub>2</sub> avec un catalyseur conventionnel à base de Ni de faible activité dans un mélange réacteur à lit fixe [69–76]. Hufton et coll. [61] ont obtenu un flux de produits H<sub>2</sub> avec une pureté de 95% et conversion de carburant CH<sub>4</sub> de 80% et concentration de CO + CO<sub>2</sub> inférieure plus de 50 ppm à 450 °C et 4,7 bar. Ils ont en outre [34] déterminé que le multicycle de l'opération n'a pas réussi à maintenir les mêmes performances d'un processus à cycle unique en raison de la capacité d'absorbant non récupérée pendant la régénération par

oscillation de pression cycles. Ils ont obtenu une conversion  $\text{CH}_4$  et une pureté  $\text{H}_2$  de 54 et 88,7%, respectivement. Ding et Alpay [77] ont obtenu 75% de conversion  $\text{CH}_4$  et une pureté  $\text{H}_2 > 90\%$  dans un lit fixe à l'échelle du laboratoire de 22 cm de longueur utilisant un rapport S / C de 6 à 450 °C et 4,45 bar. Lee et all. [68] ont démontré des performances de processus améliorées à plus grande échelle avec une colonne (2,0 m de longueur et 1,73 cm de diamètre) utilisant la variation de température sur la capacité de l'adsorbant HTC et sa régénération. Ils ont atteint une conversion  $\text{CH}_4$  et Pureté  $\text{H}_2$  de 96 et 99,99%, respectivement à une température de réaction de 490 °C et 1,5 bar. Le lit est régénéré par purge de vapeur à 590 °C. Beaver et all. [69] ont rapporté presque les mêmes performances pour un  $\text{H}_2$  de qualité pile à combustible avec impureté  $\text{CO} < 20$  ppm à une plage de température légèrement plus élevée de 520 à 550 °C et ambiante pression dans un réacteur de 1,73 m de long.

Une étude théorique et expérimentale sur la réaction de vaporeformage du méthane en présence de  $\text{CaO}$  comme adsorbant afin de capté le  $\text{CO}_2$  a été faite par Y. Ding et al[77] dans un réacteur tubulaire avec la Ni comme catalyseur qui est imprégné sur l'adsorbant, une conversion importante du méthane à été expérimentalement démontré sous une grande valeur de pression de 445.7KPa et à température égale à 450°C un rapport molaire  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=6$  , diamètre de particules de catalyseur/ adsorbant et de 0.25-0.5mm mais après presque 3min l'effet de l'adsorbant se minimise a cause de sa saturation.

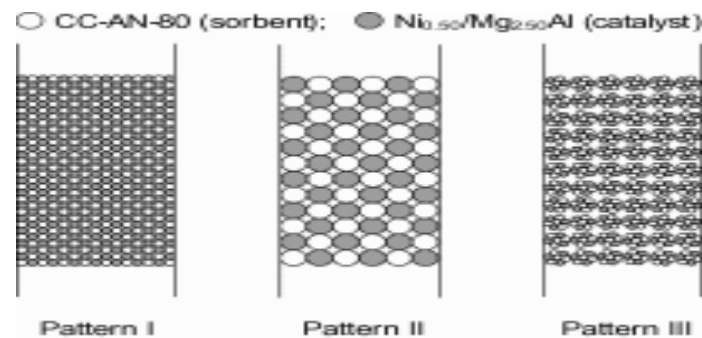
Sur la même réaction une autre étude à été faite par Z., Akbota et al[78] sur différents types d'adsorbant comme le  $\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}\text{-Ca}$  on variant la température de 200-400°C, dont ils ont trouvés que le meilleur adsorbant est le  $\text{CaO}$  qui résiste jusqu'à 20 cycle de carbonations/ calcination figure1.7.



**Figure I.7** schéma définit le cycle carbonisation/ calcination [78]

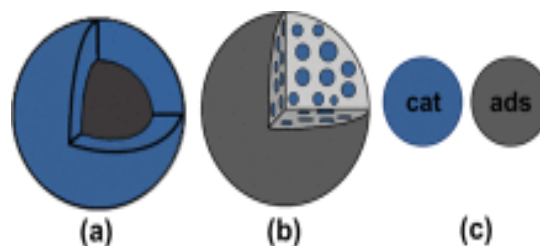
On outre dans ce travail de X., Miaomiao et al [79] ont préparés afin de réaliser la même réaction le MgAl comme catalyseur et CaO-CaAl<sub>6</sub>O<sub>18</sub> comme adsorbant dont les résultats expérimentaux ont montrés une excellence capture de CO<sub>2</sub> avec grande stabilité de l'adsorbant de 83% après 50 cycle de carbonisation/ calcination à 650a°C. L'étude de l'effet des paramètres opératoires ont montrés qu'il suffit de travailler à T=550°C et un flux du CH<sub>4</sub> de 14.7ml/min et un rapport de H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 4.2 et sous une pression de 1 atm pour nous donne une grand pureté d'hydrogène. Ainsi que la capacité de l'adsorbant diminue de 0.58 dans le premier cycle jusqu'à 0.48 aux 50 cycles ce qui montre une excellence capture de CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs l'utilisation des grands particules de catalyseur et l'adsorbant minimise la conversion du méthane alors il est préférable d'utiliser de petites particules afin d'avoir une meilleur conversion il faut maitre le catalyseur sur l'adsorbant figure 2.



**Figure I.8** Distribution des particules du catalyseur et l'adsorbant [79]

En plus une étude comparative entre trois structure de la distribution du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'adsorbant CaO à été faite par Elva L [80] comme est expliqué dans la figure 1.9



**Figure I.9** schéma des trois structures de la distribution du catalyseur et l'adsorbant [80].

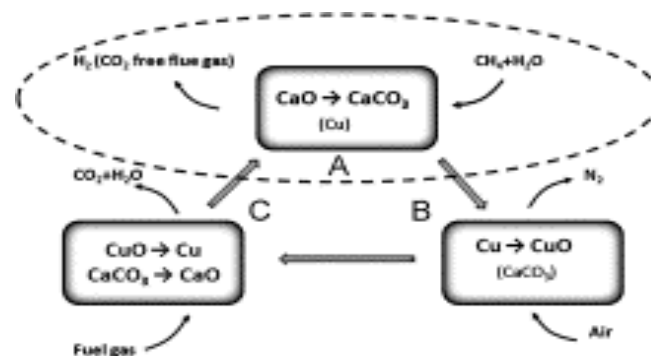
Afin de démontrer comment capter plus de CO<sub>2</sub> les résultats ont montrés que la structure (b) est la plus indiquée.

Une autre étude à été faite par Zhiming Zhou et al [81] sur l'adsorbant CaO supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ . Ils ont été préparés afin de trouver le meilleur capteur de  $\text{CO}_2$  dans le même procédé et où les meilleurs résultats ont été obtenue avec le  $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ , dont la capacité de capture minimise de 0.59 du premier cycle à 0.51 au 28<sup>ème</sup> cycle et la conversion du C minimise de 0.94 à 0.81, ce qui prouve une meilleur stabilité de l'adsorbant pendant un bon moment.

Une autre étude numérique de K.R. Rout et all [82] sur la même réaction et ce pour suivre l'évolution des fractions massiques des espèces réactionnelles, la pression, la viscosité et la densité, et le flux de la diffusion dans les pores sur le mécanisme réactionnel, on utilisant deux model Maxwell- stefan et Dusty gaz dont ils ont trouvés que dans le procédé de vaporeformage du méthane avec l'adsorption du  $\text{CO}_2$  la cinétique chimique est contrôlé et l'efficacité cette dernière égale à 0.02 pour la désorption, la température est uniforme le long du réacteur.

J.R. Fernandez et all [83] ont fait une étude de simulation toujours sur la même réaction dans un réacteur à lit fixe on utilisant la fonction **Ode 15sm** avec le Matlab afin de résoudre les équations différentielles dont les résultats montrent une conversion de 85% du méthane et une pureté de 95% d'hydrogène avec des traces négligeable du  $\text{CO}_2$  sous une température de 923K et une pression de 3.5MP, ainsi qu'un rapport vapeur/C égale à 5. En divisant la zone réactionnelle en trois périodes et dont la première vaut de 0-400s la production de l'hydrogène atteint une valeur maximale et celle du  $\text{CO}_2$  négligeable, la deuxième entre 400-1100 s où la quantité adsorbé du  $\text{CO}_2$  est maximale, et la troisième entre 1100-3000s qui est liée à la saturation de l'adsorbant.

Encore dans la deuxième partie de leur travail J.R. Fernandez [84] ont inclus le Cu dans le phénomène de l'adsorption comme l'indique la figure 4.



**Figure I.10** Schéma générale de la production de l'hydrogène [84]

Sur la même réaction avec le Ni comme catalyseur en étudiant l'effet des différents paramètres opératoires comme la pression, la température, catalyseur/adsorbant le rapport vapeur/C sur cette dernière, dont une meilleure conversion du méthane de 90% et une pureté de 95% d'hydrogène est obtenue sous température de 970K et une pression de 1.5MP pour un temps supérieur à 420s et pour un rapport de cat/ads = 0.3 est suffisant pour avoir une meilleure conversion du méthane.

Cette fois-ci J.R.Fernández et al [85] ont étudiés la calcination ou bien la régénération du  $\text{CaCO}_3$  avec la réduction du CuO en Cu dans un réacteur à lit fixe. Cette dernière nécessite une grande température mais l'avantage de cette étude c'est que la chaleur récupérée de la réduction hors de la réduction du CuO est suffisante pour la calcination du  $\text{CaCO}_3$  et la température réactionnelle atteint 900°C

Dicks et coll. [86] ont déterminé une dépendance de premier ordre au  $\text{CH}_4$  avec un effet positif faible de  $\text{H}_2$  et un effet négatif plus fort de la vapeur sur Ni /  $\text{ZrO}_2$  à 700–1000 °C.

Hou et Hughes [87] ont étudié la cinétique du reformage à la vapeur accompagné d'une réaction inverse de décalage eau-gaz sur un Ni /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  commercial de 475 à 550 °C. Ils ont conclu que le taux de disparition du  $\text{CH}_4$  est proportionnel au  $\text{CH}_4$  partiel pression à de faibles concentrations de produit. L'effet de la pression totale sur les débits initiaux a indiqué que les étapes de détermination de la vitesse du reformage à la vapeur sont des réactions de surface entre les espèces adsorbées. Wei et Iglesia [88] ont enquêté sur le reformage du  $\text{CH}_4$  avec de la vapeur et du  $\text{CO}_2$  sur des clusters Rh dans une plage de température de 600 à 800 °C. Ils ont constaté que l'activation du  $\text{CH}_4$  est la seule étape pertinente et que les vitesses de réaction sont indépendants de toute autre espèce de gaz, que ce soit les réactifs (vapeur ou  $\text{CO}_2$ ) ou les produits. Berman et coll. [89] ont étudié la dépendance de réaction du reformage à la vapeur sur  $\text{CH}_4$  et les pressions partielles de vapeur sur catalyseur Ru /  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  favorisées avec des oxydes de Mn de 500 à 900°C et une pression totale de 1 à 7 bar. Ils ont signalé un ordre de réaction <1 dans  $\text{CH}_4$  à 450–500 °C et proche de 1 à 700–900 °C et a un ordre de réaction négatif dans la vapeur à toutes les températures.

Xu et Froment [90] ont formulé un modèle cinétique relativement étendu pour la vapeur reformage sur Ni /  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  à 500–670 °C. Le modèle dérivé tient compte de l'adsorption des composants en phase gazeuse de CO,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  sur la même adsorption sites occupés par

le CH<sub>4</sub> et la vapeur. Le mécanisme propose que les réactions de surface soient les étapes de détermination de la vitesse avec un ordre de réaction <1 dans CH<sub>4</sub>.

Une conception, une simulation et une optimisation fiables de la vapeur améliorée par sorption le processus de reformage exige un modèle cinétique intrinsèque concret pour le catalyseur employé. Dans nos travaux précédents [91], les aspects mécanistes du reformage du CH<sub>4</sub> avec de la vapeur sont étudiés sur Rh / Ce Zr1-O<sub>2</sub> dans une plage de température de 475 à 700°C et 1,5 bar. Nous avons déterminé que l'ordre de réaction dans CH<sub>4</sub> est <1 et CH<sub>4</sub> l'activation n'est pas une étape de limitation de vitesse dans la plage de température de 475 à 625°C. UN mécanisme de réaction moléculaire basé sur une surface de catalyseur avec adsorption sur deux sites est postulé.

## 1.5 Réacteurs chimique

Les réacteurs chimiques occupent une place centrale dans les entreprises du secteur de la chimie et des sciences de la vie. Par la mise en présence de réactifs dans des conditions adaptées, ils permettent de combiner et de transformer par réaction(s) chimique(s) les matières premières en produits utiles. Leur rôle prépondérant est à la hauteur des besoins énergétiques nécessaires pour permettre aux réactions d'avoir effectivement lieu et ce, de manière efficace. Les importantes consommations d'électricité, de chaleur et de froid qui en découlent, représentent naturellement un poids important sur la facture énergétique et l'impact environnemental de chaque entreprise du secteur. Dès lors, il s'avère utile pour chacune d'entre elles de s'interroger sur les optimisations énergétiques éventuelles qui pourraient être mises en place au niveau de leurs réacteurs chimiques. Agir sur les variables opératoires L'optimisation du rendement d'une réaction chimique est liée à deux facteurs : Un facteur cinétique dépendant principalement de la température, de la pression, des concentrations, du temps de séjour dans le réacteur et de l'usage éventuel d'un catalyseur [92-93], et un facteur d'équilibre thermodynamique dépendant principalement de la température et de la pression (pour les réactions avec variation de volume) Dans la plupart des cas, le procédé chimique mis en œuvre pour la synthèse d'un produit est figé de longue date par l'ingénierie de l'entreprise. Il semble donc a priori immuable et il est assez rare que l'on pense à remettre en cause les paramètres «process ». Toutefois, il reste suffisamment de degrés de liberté à l'opérateur pour optimiser dans une certaine mesure les différentes variables opératoires dont la valeur peut avoir un impact substantiel sur le bilan énergétique de la réaction. Se poser la question de l'optimisation de ces paramètres, au



démarrage mais aussi après plusieurs années de fonctionnement ou encore à l'occasion d'un nouvel investissement, peut donc toujours valoir la peine.

### **1.5.1 Réacteurs à lit fixe**

Les réacteurs à lit fixe sont particulièrement adaptés aux opérations de mise en contact avec des combustibles solides qui nécessitent un contrôle étroit de la température, un fonctionnement simple et une érosion minimale du corps du réacteur. Ils peuvent également être construits en petites tailles à faible coût, ce qui est l'une de leurs principales attractions. C'est pourquoi un grand nombre de petits réacteurs à lit fixe sont utilisés dans le monde [94]. Les réacteurs à lit fixe peuvent avoir un débit massique à contre-courant ou à co-courant.

Dans le débit massique à contre-courant, le carburant et le fluide gazéifiant s'écoulent en sens inverse, tandis que dans le débit massique co-courant, le carburant et le fluide gazéifiant s'écoulent dans la même direction. Il peut être en amont ou en aval selon la direction du milieu gazéifiant [95].

Les conceptions des réacteurs à lit fixe sont souvent réalisées avec quelques simplifications, telles qu'hypothèse d'écoulement piston et de porosité également répartie sur l'ensemble du lit fixe [96]

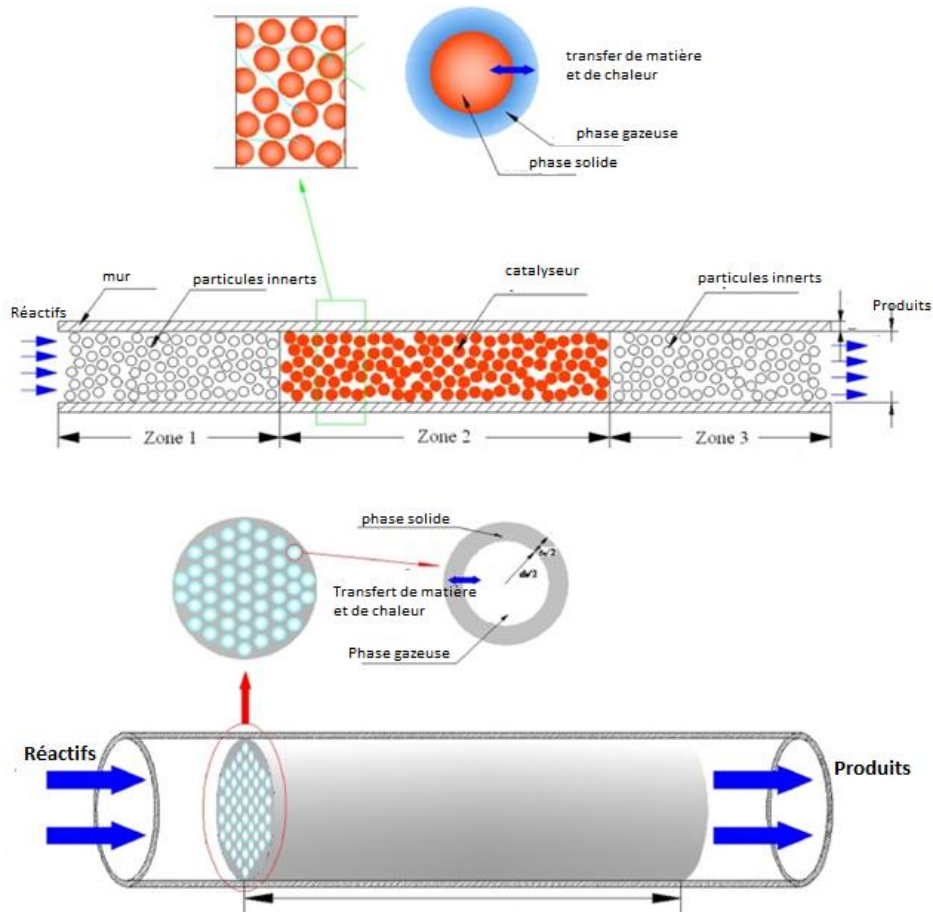
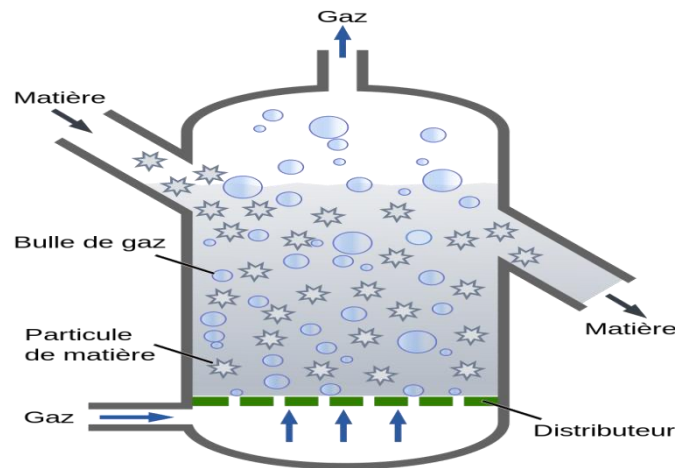


Figure I.11 schéma détaillé d'un réacteur à lit fixe

### 1.5.2 Réacteurs à lit fluidisé

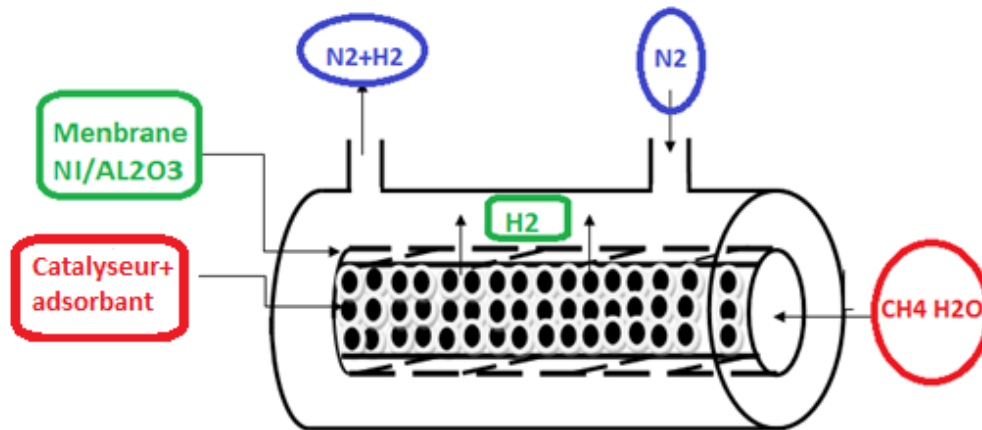
Les réacteurs à lit fluidisé, contrairement aux réacteurs à lit fixe, n'ont pas de zones de réaction distinctes. Séchage, la pyrolyse et la gazéification se produisent simultanément en lit fluidisé en raison de leur excellent mélange et l'uniformité de la température. Les réacteurs à lit fluidisé peuvent être classés par configuration et vitesse du milieu de gazéification sous forme de lit fluidisé bouillonnant. [97].



**Figure I.12** Réacteur à lit fluidisé [97]

### 1.5.3 Réacteur à membrane

Les réacteurs à membrane utilisant une membrane poreuse inerte ou une membrane catalytique dense sont parmi les concepts de réacteur les plus prometteurs employés pour la production de l'hydrogène [98]. Habituellement, une sélectivité élevée envers la production de  $H_2$  peut être obtenue dans un réacteur à membrane en raison de sa perméabilité. Dans le réacteur à membrane à lit garni poreux, une quantité élevée simultanée de conversion de méthane et de rendement en  $H_2$  a été obtenue. De plus, la formation de points chauds est réduite en utilisant une membrane poreuse par rapport à un réacteur à lit fixe en raison de la politique d'alimentation et de sa faible valeur issue du rapport méthane / hydrogène local. Bien que la performance observée du réacteur à lit fluidisé presque isotherme n'ait pas été atteinte dans un réacteur à membrane poreuse, la sélectivité et le rendement en  $H_2$  observés étaient plus élevés que dans le lit fluidisé. Selon nos observations expérimentales, le réacteur à membrane à lit garni poreux montre un rendement en  $H_2$  supérieur de 4 à 6% à celui du réacteur à lit fixe.



**Figure 1.13:** schéma du réacteur membranaire.

Un modèle mathématique est développé pour simuler la production de gaz de synthèse par un procédé de reformage à la vapeur de méthane dans un réacteur à lit fixe rempli de particules de catalyseur. En raison de la nature endothermique des réactions de reformage, la chaleur est fournie dans le réacteur au moyen d'un chauffage électrique, par conséquent, le réacteur et les particules de catalyseur sont exposés à des gradients de température axiaux et radiaux significatifs. Un modèle pseudo hétérogène est utilisé pour représenter exactement les phénomènes de diffusion à l'intérieur du tube du réacteur. Les équations de transfert de chaleur et de masse sont couplées à des mécanismes de réaction détaillés et résolues à la fois pour la phase d'écoulement et dans les pastilles du catalyseur. La réaction a été étudiée du point de vue de la modélisation en considérant l'effet de différentes températures allant de 873 à 1073 (K) sur la conversion du méthane et les rendements en hydrogène. Le résultat fournit une distribution de température et de concentration le long des coordonnées axiales et radiales du réacteur et de forts gradients de température radiaux particulièrement proches de l'entrée du réacteur [99].

Une enquête expérimentale a été menée dans laquelle du dioxyde de carbone a été capturé afin de modifier l'équilibre de reformage à la vapeur pour la production d'hydrogène. Un réacteur à lit fluidisé bouillonnant à pression atmosphérique (BFBR) de diamètre 100 mm a été

mis en fonctionnement de manière cyclique et discontinue, en alternant entre des conditions de reformage / carbonatation et des conditions de calcination à température plus élevée pour régénérer l'adsorbant. Une concentration en H<sub>2</sub> à l'équilibre de 98% sur une base sèche a été atteinte à 600 ° C et 1,013.10<sup>5</sup> Pas, avec de la dolomite en tant que CO<sub>2</sub> comme accepteur. La concentration d'hydrogène est restée à 98–99% vol (base sèche) après quatre cycles de reformage / calcination. Le temps de production total diminuait avec un nombre croissant de cycles en raison de la perte de capacité d'absorption de CO<sub>2</sub> de la dolomite, mais la vitesse de réaction ne semblait pas affectée. La variation de la vitesse superficielle du gaz dans le régime du lit bouillonnant a montré que la vitesse de réaction globale était suffisamment rapide pour atteindre l'équilibre, ce qui rend les réacteurs à lit bouillonnant attractifs pour ce processus [100].

Un réacteur à lit fluidisé circulant et fonctionnant en mode continu a été simulé dans deux ensembles de coordonnées cylindriques 3D pour le downer et le riser. Le système de simulation a été utilisé pour étudier le reformage de méthane à la vapeur amélioré par sorption (SE-SMR) et la régénération de l'adsorbant simultanément, tels qu'ils sont réalisés dans le downer et le riser d'un réacteur à lit fluidisé circulant. Les comportements hydrodynamiques du downer et du riser ont été illustrés. L'analyse du comportement des procédés chimiques a été comparée à celle des simulations opérées avec les solides en mode batch pour les deux procédés. Les similitudes et les différences des opérations de réacteur en mode continu et en mode discontinu ont été discutées. Il a été conclu qu'une capacité élevée de l'adsorbant favorise le fonctionnement en mode discontinu pour la sorption de CO<sub>2</sub> dans le procédé SE-SMR. Dans le fonctionnement continu des SE-SMR et des unités de régénération, seule une petite partie de la capacité de l'adsorbant a été utilisée. Une étude de modélisation et de simulation du reformage catalytique à la vapeur du méthane est présentée dans cet article. Un modèle pseudo-hétérogène bidimensionnel est développé pour simuler un réacteur à lit fixe conventionnel (FBR) ainsi qu'un réacteur à membrane à lit fixe (FBMR) avec un gaz de balayage ajouté dans les deux modes co-courants pour les deux configurations de réacteur. Le modèle développé est basé sur des équations de bilan massique et énergétique pour la phase catalytique et la phase gazeuse dans les réacteurs FBR et FBMR. Tout d'abord, une étude est réalisée pour décrire que les profils de température des phases gazeuses et solides atteignent un état stable ainsi que les distributions des composants dans les deux réacteurs FBR et FBMR. Le modèle couvre l'aspect de la pression partielle d'hydrogène

dans le réacteur à membrane avec la perméation d'hydrogène à travers une membrane à base de Pd. La conversion du méthane est significativement améliorée par l'élimination partielle de l'hydrogène du côté de la coquille en raison de la diffusion à travers la membrane à base de Pd. Les résultats de la simulation ont démontré qu'une conversion de méthane de 97,21% peut être obtenue dans le FBR à une température de fonctionnement de 1250 K par rapport à une conversion de méthane de 99,79% à 923 K dans le FBMR. Le rendement en hydrogène atteint un niveau de 2,154 en FBR à la température de fonctionnement de 1250 K tandis que le rendement en hydrogène atteint un niveau de 3,731 avec une épaisseur de 1,7  $\mu\text{m}$  en réacteur FBMR [102].

## I.6. Principales utilisations de l'hydrogène

À l'heure actuelle, l'  $\text{H}_2$  est principalement utilisé dans l'industrie pétrochimique, notamment pour :

- produire de l'ammoniaque. Suivant la réaction [2]:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
- la synthèse du méthanol suivant les réactions :  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$



- Dans la synthèse OXO
- dans l'industrie du raffinage du pétrole comme l'hydrocraquage : qui peut être définie par la conversion d'hydrocarbures en composés de poids moléculaire plus faible.

Suivant la réaction :  $\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}' + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{R-CH}_3 + \text{R}'\text{-CH}_3$ , hydrosulfuration des coupes pétrolière, hydrogénation des hydrocarbures [3].

L'hydrogène peut être utilisé pour produire différents types d'énergie. L'énergie thermique qui implique la combustion de l'hydrogène dans une chaudière est la plus aisée à obtenir.

L'énergie chimique de l'hydrogène peut également servir à produire de l'énergie électrique grâce à une pile à combustible.

Pour utiliser l'hydrogène dans notre vie courante, l'option la plus prometteuse et la plus étudiée est sa conversion en énergie électrique via la pile à combustible. Le rendement de ces

systèmes de conversion d'énergie est élevé (60 à 80 %) comparé au rendement des moteurs thermiques (25 à 30 %) sujets aux limitations du cycle de Carnot [2].

L'importante différence entre les batteries conventionnelles et les piles à combustible est que les premières fournissent de l'énergie électrique qu'elles ont préalablement stockée pendant un temps de chargement tandis que les secondes produisent instantanément de l'énergie électrique dès qu'elles sont approvisionnées en hydrogène, donc, plus besoin de disposer d'une prise électrique pour retrouver l'usage de son appareil portable, ni de patienter des heures pour recharger la batterie. Aussi, les technologies de batteries actuelles ne pourront plus faire face, tant en autonomie qu'en matière de coût, à la demande croissante en énergie électrique des dispositifs amovibles. La plus prometteuse des piles à combustible est celle à membrane échangeuse de proton opérant à basse température. Elle est constituée de deux électrodes, la cathode et l'anode, séparées par une membrane polymérique qui bloque le passage des électrons et laisse circuler les ions. Au niveau de l'anode, un catalyseur en platine incite l'hydrogène à libérer son unique électron. pendant que les ions d'hydrogène s'écoulent à travers les pores microscopiques de la membrane, les électrons sont amenés dans un circuit externe pour fournir de l'énergie électrique assez pour éclairer une maison et animer une voiture. Lorsque les ions d'hydrogène atteignent la cathode, ils se recombinent avec les électrons et réagissent avec l'oxygène de l'air pour laisser échapper de l'eau et de la chaleur.

Au cours de la dernière décennie, on a été témoin d'une évolution rapide des technologies de la pile à combustible chose qui a motivé le secteur industriel à investir et à mettre en place des programmes pour le développement de la pile à hydrogène. Cela a permis d'accélérer encore le progrès de ces batteries qui, aujourd'hui, se déclinent sous de nombreuses formes et des tailles extrêmement variables : d'une dizaine de tonnes pour les installations industrielles, à quelques grammes pour la micro-technologie ou de la taille d'un moteur de voitures. Les constructeurs automobiles tels que Renault, Nissan et Ford proposent déjà leurs prototypes, ainsi, dans le secteur d'aviation, Boeing a fait voler en 2008 un aéronef avec une pile à combustible [104]

### **I.6.1. La pile à combustible (PAC) :**

C'est un énorme potentiel et qui constitue une solution aux problèmes d'indépendance énergétique et de réchauffement climatique. Comme toute Pile, la PAC convertit de l'énergie

chimique en énergie électrique. Le combustible considéré est l'hydrogène qui est fourni en continu, ce qui peut permettre d'obtenir du courant de façon continue [104].

De l'électricité et de la chaleur sont produites simultanément par recombinaison électrochimique de l'oxygène avec l'hydrogène. Le seul produit de réaction étant de l'eau. Plusieurs types de pile à combustible sont à distinguer en fonction de la nature de leur électrolyte. Les deux technologies les plus prometteuses sont les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et les piles à oxydes solides (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) à membranes échangeuses d'anions. Leurs applications sont complémentaires et leurs contraintes très différentes [103]. De l'énergie mécanique peut ainsi être produite indirectement, soit par la combustion directe de l'hydrogène dans un moteur thermique ou dans une turbine, soit par l'utilisation de l'électricité produite avec une pile à combustible dans un moteur électrique. Le rendement de cette seconde méthode est beaucoup plus efficace pour la production d'énergie mécanique

Mais on envisage à l'avenir de l'employer en tant que vecteur d'énergie, comme l'électricité. [2], l'application la plus importante de l'hydrogène :

#### **I.6.1.1. Types de piles à combustible :**

Il existe différents types de pile à combustible selon la nature des matériaux utilisés dans la construction (en particulier la nature de l'électrolyte) et des conditions de fonctionnement (en particulier la température nominale). Les piles peuvent se ranger en deux familles : celles dites « à hautes températures » (de 650 à 1050°C) et celles dites à « basses températures » (de 60 à 220°C) [105].

a)- piles à combustible à basse température :

- Les piles à combustible alcalines (AFC) ; température de fonctionnement 80-90°C
- Les piles à membrane échangeurs de protons (PEMEC) : (80-90°C)
- Les piles à acide phosphorique (PAFC) : (200°C)

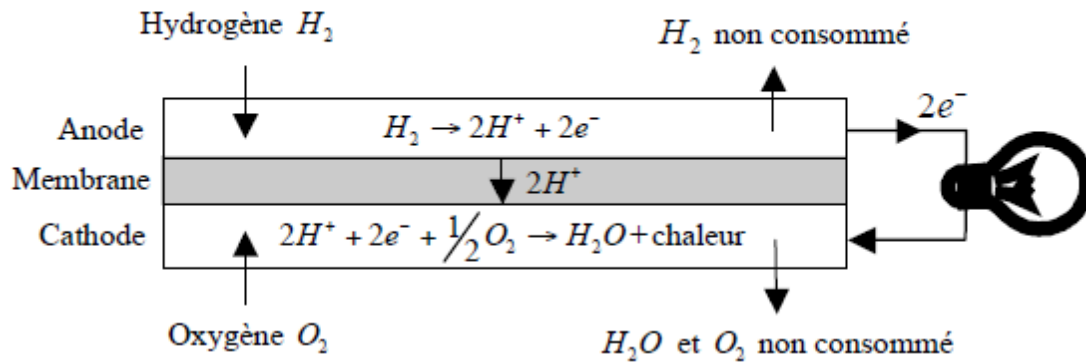
b)- piles à combustible à haute température :

- Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) (650°C)
- Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) (800-950°C) [105].



### I.6.1.2 Exemple : La pile à membrane polymère

La pile à combustible d'électrolyte à membrane polymère convertit l'hydrogène et oxygène en énergie électrique. Cette réaction d'oxydoréduction correspond à l'électrolyse de l'eau inversée :



**Figure I.14 :** Schéma d'une cellule de pile à combustible à membrane polymère.

L'électricité est produite par les deux électrons libérés par la molécule d'hydrogène. Les protons d'hydrogène  $H^+$  traversent la membrane séparant l'anode de la cathode et se recombinent à la cathode avec les électrons et les atomes d'oxygène. Idéalement, les seuls produits secondaires de la réaction sont l'eau et la chaleur [105].

- Autres applications : Agroalimentaire, Verrerie, Construction mécanique/métallique

Semi-conducteurs, Sidérurgie [5].

---

**Références**

- [1] Seth Dunn: 'Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System'. World Watch Paper 157, August 2001, Worldwatch Institute, Washington.
- [2] A. Taylor, J. Row et M. Winfield: 'Cadre budgétaire pour une économie des piles à combustible et de l'hydrogène : Politiques et programmes ailleurs dans le monde– Exemples et précédents'. Pembina Institute for Appropriate Development, Juillet 2002.
- [3] A. Ferriere et G. Flamant : 'Captation, transformation et conversion de l'énergie solaire par les technologies à concentration'. IMP-CNRS, Centre du Four Solaire, 2004.
- [4] D.J. Durbin, C. Malardier-Jugroot Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, 2013, International journal of Hydrogen Energie 14595-14617
- [5] Jensen M., Musich M., Ruby J., Steadman E., Harju J.: Carbon separation and capture, Plains CO2 reduction 2005 (PCOR) Partnership, EERC-UND.
- [6] C. RAIMBAULT « L'hydrogène industriel : synthèse, purification », L'actualité chimique, Mai 1997.
- [7] G. BOURBONNEUX, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation » par P. LEPRINCE, Technip, 1998.
- [8] A.S. Tsygankov, L.T. Serebryakova, D.A. Sveshnikov, K.K. Rao, I.N. Gogotov and D.O. Hall, 'Hydrogen Photoproduction by Three Different Nitrogenases in Whole Cells of Anabaena Variabilis and Dependence on pH', International Journal Hydrogen Energy, Vol. 22, N°9, pp. 859 - 867, 1997.
- [9] D. Vyas and H.D. Kumar, 'Nitrogen Fixation and Hydrogen Uptake in Four Cyanobacteria', International Journal Hydrogen Energy, Vol. 22, N°2, pp. 163 - 168, 1995.
- [10] G.D. Smith, G.D. Ewart and W. Tucker, 'Hydrogen Production by Cyanobacteria', International Journal Hydrogen Energy, Vol. 17, N°9, pp. 695 - 698, 1992.

- [11] W.D.P. Stewart and P.E Rowell, 'Ects of *L*-methionine D,L-sulfoximine on the Newly Fixed NH<sub>3</sub>, Acetylene Reduction and Heterocyst Production in *Anabaena Cylindrica*', *Biochem. Biophy. Res. Commun.*, Vol. 65, pp. 846 - 856, 1975.
- [12] H. Spiller, E. Ernst, W. Kerkin and P. Boyer, 'Increase and Stabilization of Photoproduction of Hhydrogen in *Nostoc Micorum* by Photosynthetic Electron Transport Inhibitors Z', *Naturforsch.*, Vol. 33, pp. 541 - 547, 1978.
- [13] D. Tigreat, « Les Techniques de Production de L'hydrogène et les Risques Associés », DRA-08-95313-07833B, (2008).
- [14] E. Juste, « Elaboration de Réacteurs Catalytiques Membranaires à Microstructures et Architectures Contrôlées », Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges, chap.1, pp. 4-13, (2008).
- [15] J. H. Lunsford, « Catalytic Conversion of Methane to more Useful Chemicals and Fuels : a Challenge for the 21st Century », *Catalysis Today*, **63**, 2-4, 165-174 (2000).
- [16] C-E. Hubert, « Etude du Fonctionnement et Optimisation de la Conception d'un Système Pile à Combustible PEM Exploite en Cogénération dans Le Bâtiment », thèse de doctorat en Energétique, Ecole des Mines de Paris, chap.1, pp. 20-21, (2005).
- [17] M. Batat et G. Ayar, Biomass energy in the world, Use of biomass and potential trends., *Energy Sources*, vol. 27, no. 10, p. 28–30, 2005.
- [18] J. O. Bockris, The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, p. 731-740, 2002.
- [19] J. D. Brosseau et J. E. Zajic, Continuous microbial production of hydrogen gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 8, p. 623–628, 1982.

- [20] P. Carlozzi et M. Lambardi, Fed-batch operation for bio-H<sub>2</sub> production by *Rhodospseudomonas palustris* (strain 42OL), *Renewable Energy*, vol. 34, no. 12, p. 2577-2584, 2009.
- [21] H. S. Jayasinghearachchi, P. M. Sarma, S. Singh, A. Agnihotri, A. K. Mandal, et B. Lal, Fermentative hydrogen production by two novel strains of *Enterobacter aerogenes* HGN-2 and HT 34 isolated from sea buried crude oil pipelines, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 17, p. 7197-7207,
- [22]. Y. Matsumura, Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan, *Energy Conversion and Management*, vol. 43, no. 9-12, p. 1301-1310, 2002.
- [23] Lee KB, Beaver MG, Caram HS, Sircar S. Effect of reaction temperature on the performance of thermal swing sorption enhanced reaction process for simultaneous production of fuel-cell-grade H<sub>2</sub> and compressed CO<sub>2</sub> from synthesis gas. *Ind Eng Chem Res* 2008; 47:6759-64.
- [25] Xu JG, Froment GF. Methane steam reforming, methanation and water gas shift 1. Intrinsic kinetics. *AIChE J* 1989; 35:88-96.
- [26] Armor, J.N., Catalysis and the hydrogen economy, *Catalysis Letters* 101 (2005) 131–135.
- [27]. Barreto, L., Makihira, A., Riahi, K., The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 267–84.
- [28]. Ewan, B.C.R., Allen, R.W.K., A figure merit assessment of the routes to hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 809 – 819.
- [29] Rostrup-Nielsen, J.R. Production of synthesis gas. *Catal. Tod.* 18 (1993) 305- 324.
- [30] Rostrup-Nielsen, J.R. Fuels and energy for the future: The role of catalysis. *Catal. Rev.* 46 (2004) 247–270.
- [31] Rostrup-Nielsen JR. Production of synthesis gas. *Catal Today* 1993;18:305e24.

- [33] Di'az, E.; Muñoz, E.; Vega, A.; Ordo'n̄ez, S. Enhancement of the CO<sub>2</sub> retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments. *Chemosphere* 70 (2008) 1375–1382.
- [34] Inui, T.; Okugawa, Y.; Yasuda, M. Relationship between properties of various zeolites and their CO<sub>2</sub>-adsorption behaviors in pressure swing adsorption operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988)1103–1109.
- [35] Rege, S. U.; Yang, R. T.; Buzanowski, M. A. Sorbents for air prepurification in air separation. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 4827–4838.
- [36] Keller, G. E.; Anderson, R. A.; Yon, C. M. Adsorption In Handbook of Separation Process Technology; Rousseau, R. W., Ed.; Wiley Interscience: New York, 1987; Chapter 12, pp 644-696.
- [37] Cao, D. V.; Sircar, S. Heats of Adsorption of Pure SF<sub>6</sub> and CO<sub>2</sub> on Silicalite Pellets with Alumina Binder. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40,
- [38] Sircar, S. Gas Separation and Storage by Activated Carbons. In *Adsorption by Carbons*; Bottani, E., Tascon, J., Eds.; Elsevier: New York, 2008; Chapter 22, pp 565-592.
- [39] Yong, Z.; Mata, V. G.; Rodrigues, A. E. Adsorption of Carbon Dioxide on Chemically Modified High Surface Area Carbon-Based Adsorbents at High Temperature. *Adsorption* 2001, 7, 41.
- [40] Abanades, J. The Maximum Capture Efficiency of CO<sub>2</sub> Using a Carbonation/Calcination Cycle of CaO/CaCO<sub>3</sub>. *Chem. Eng. J.* 2002, 90, 303.
- [41] Lopez, A.; Harrison, D. P. Hydrogen Production Using Sorption Enhanced Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 5102.
- [42] Balasubramanian, B.; Lopez, A.; Kaytakoglu, S.; Harrison, D. P. Hydrogen From Methane in a Single-Step Process. *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 3543.
- [43] Yi, K. B.; Harrison, D. P. Low Pressure Sorption Enhanced Hydrogen Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 1665.

- [44] Bandi A.; Specht, M.; Sichler, P.; Nicoloso, N. In Situ Gas Conditioning on Fuel Reforming for Hydrogen Generation. Proceedings of the 5th International Symposium on Gas Cleaning, Pittsburgh, PA, Sept. 2002.
- [45] Grasa, G. S.; Abanades, J. C. CO<sub>2</sub> Capture Capacity of CaO in Long Series of Carbonation/Calcination Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006,45, 8846.
- [46] Sun, P.; Lim, C.; Grace, J. R. Cyclic CO<sub>2</sub> Capture of Limestone-Derived Sorbent During Prolonged Calcination/Carbonation Cycling. *AIChEJ.* 2008, 54, 1668.
- [47] Hughes, R. W.; Lu, D.; Anthony, E. J.; Wu, Y. Improved Long-Term Conversion of Limestone Derived Sorbents for In-Situ Capture of CO<sub>2</sub> in a Fluidized Bed Combustor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 5529.
- [48] Manovic, V.; Anthony, E. J. Steam Reactivation of Spent CaO-Based Sorbent for Multiple CO<sub>2</sub> Capture Cycles. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1420.
- [49] Ida, J.-I., Lin, Y.S. Mechanism of high-temperature CO<sub>2</sub> sorption on lithium zirconate, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1999.
- [50] Xiong, R., Ida, J., Lin, Y., Kinetics of carbon dioxide sorption on potassiumdoped lithium zirconate, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377-4385.
- [51] Ida, J., Xiong, R., Lin, Y.S., Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption properties of pure and modified lithium zirconate, *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 41-51.
- [52] Fauth, D.J., Frommell, E.A., Hoffman, J.S, Reasbeck, R.P., Pennline, H.W., Eutectic salt promoted lithium zirconate: novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1503-1521.
- [53] Wang, Y.-J., Qi, L., Wang, X.-Y., The study of Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> used for absorption of CO<sub>2</sub> at high temperature, *Chin. J. Inorg. Chem.* (2003), 19 531.
- [54] Nair, B.N., Yamaguchi, T., Kawamura, H., Nakao, S., Processing of lithium zirconate for applications in carbon dioxide separation: structure and properties of the powders, *J. Am. Ceram. Soc.* (2004) 87, 68.

- [55] Ochoa-Fernandez, E., Rusten, H.K., Jakobsen, H.A, Rønning, M., Holmen, A., Chen, D., Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> as sorbent: sorption kinetics and reactor simulation, *Catal. Today*, 106 (2005) 41-46.
- [56] Essaki K, Nakagawa K, Kato M, Uemoto H. CO<sub>2</sub> absorption by lithium silicate at room temperature. *J. Chem Eng Jpn* 2004;37(6):772e7.
- [57] Kato M, Nakagawa K, Essaki K, Maezawa Y, Takeda S, Kogo R, et al. Novel CO<sub>2</sub> absorbents using lithium-containing oxide. *Int J Appl Ceramic Technol.* 2005;2(6):467e75.
- [58] Kato, M., Yoshikawa, S., Nakagawa, K., Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations, *J. Mater. Sci. Lett.* (2002) 21, 485.
- [59] Ebner, A. D.; Reynolds, S. P.; Ritter, J. A. Non-equilibrium kinetic model that describes the reversible adsorption and desorption behavior of CO<sub>2</sub> in a K-promoted hydrotalcite-like compound. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1737– 1744.
- [60] Ebner, A. D.; Reynolds, S. P.; Ritter, J. A. Understanding the Adsorption and Desorption Behavior of CO<sub>2</sub> on a K-Promoted HTLC Through Non- Equilibrium Dynamic Isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 6387.
- [61] Hufton, J. R., Mayorga, S., Sircar, S. Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production. *AIChE J.* 45 (1999) 248–256.
- [62] Ding, Y., Alpay, E. High temperature recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases using hydrotalcite adsorbent. *Trans IChemE.* 79-B1 (2001) 45–51.
- [63] Ding, Y., Alpay, E. Equilibrium and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3461–3474.
- [63] Lee, K. B.; Verdooren, A.; Caram, H. S.; Sircar, S. Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 308, 30–39.
- [64] Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. CO<sub>2</sub> Sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 62, 137–147.

- [65] Leon, M.; Diaz, E.; Bennici, S.; Vega, A.; Oronez, S.; Auroux, A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2010) 3663–3671.
- [66] Yang, J.; Kim, J.-N. Hydrotalcite for adsorption of CO<sub>2</sub> at high temperature. *Korean J. Chem.Eng.* 23 (2006) 77-80.
- [67] Ding, Y., Alpay, E. Adsorption-enhanced steam-methane reforming. *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3929–3940.
- [68] Lee, K. B.; Beaver, M. G.; Caram, H. S.; Sircar, S. Novel Thermal Swing Sorption Enhanced Reaction Process Concept for Hydrogen Production by Low Temperature Steam-Methane Reforming. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 5003.
- [69] Beaver, M. G.; Caram, H. S.; Sircar, S. Sorption enhanced reaction process for direct production of fuel-cell grade hydrogen by low temperature catalytic steam-methane reforming. *J. Power Sour.* 195 (2010) 1998-2002.
- [70] Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and oxygen—application for chemical looping combustion. *Energy Fuels* 2003;17:643–51.
- [71] Waldron, W. F.; Hufton, J. R.; Sircar, S. Production of hydrogen by cyclic sorption enhanced reaction process. *AIChE J.* 47 (2001) 1477–1479.
- [72] Yong, A., Mata, V., Rodrigues, A.E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 204-209.
- [73] Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multi-cycle reduction and oxidation of different types of iron oxide particles—application to chemical-looping combustion. *Energy Fuels* 2004;18:628–37.
- [74] Cho P, Mattisson T, Lyngfeldt A. Comparison of iron, nickel, copper and manganese based oxygen carriers for chemical looping combustion. *Fuel* 2004;83:1215–25.
- [75] Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a novel chemical looping combustion: synthesis of a solid looping material of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:126–32.



- [76] Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle recirculation at 1200 °C. *Energy Conversion Manage* 2002;43:1469–78.
- [77] Y. Ding, E. Alpay, Adsorption-enhanced steam-methane reforming, 2000, *Chemical Engineering Science* 55 3929-3940
- [78] Akbota Zhenissova, Francesca Michelib,\* , Leucio Rossic, Stefano Stendardod, Pier Ugo Foscolob, Katia Gallucci Experimental evaluation of Mg- and Ca-based synthetic sorbents for CO<sub>2</sub> capture *chemical engineering research and design* 9 2 ( 2 0 1 4 ) 727–740
- [79] Miaomiao Xie, Zhiming Zhou, Yang Qi, Zhenmin Cheng, Weikang Yuan, Sorption-enhanced steam methane reforming by in situ CO<sub>2</sub> capture on a CaO–Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> sorbent *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 142–150
- [80] Elva L. Lugo, Benjamin A. Wilhite, A theoretical comparison of multifunctional catalyst for sorption-enhanced reforming process *Chemical Engineering Science* 150 (2016) 1–15
- [81] Zhiming Zhou, Yang Qi, Miaomiao Xie, Zhenmin Cheng, Weikang Yuan, Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO<sub>2</sub> capture performance *Chemical Engineering Science* 74 (2012) 172–180
- [82] K.R. Rout, J. Solsvik, A.K. Nayak, H.A. Jakobsen A numerical study of multicomponent mass diffusion and convection in porous pellets for the sorption-enhanced steam methane reforming and desorption processes *Chemical Engineering Science* 66 (2011) 4111–4126
- [83] J.R. Fernandez, J.C. Abanades, R. Murillo Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor *Chemical Engineering Science* 84 (2012) 1–11
- [84] J.R. Fernandez, J.C. Abanades, G. Grasa .2012 Modeling of sorption enhanced steam methane reforming—Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production *chemical Engineering Science* 84 12–20
- [85] J.M Alarcón, J.R. Fernández 2015. CaCO<sub>3</sub> calcination by the simultaneous reduction of CuO in a Ca/Cu chemical looping process *Chemical Engineering Science* 137 254–267

- [86] A.L. Dicks, K.D. Pointon, A.Siddle, 2000 Intrinsic reaction kinetics of methane steam reforming on a nickel/zirconia anode, *J. Power Sources* 86 523- 530.
- [87] Hou, K., Hughes, R., The kinetics of methane steam reforming over a Ni/\_ - Al<sub>2</sub>O catalyst, *Chem.Eng. J.* 82 (2001) 311-328.
- [88]. Wei, J., Iglesia, E., Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, *J. Catal.* 225 (2004) 116-127.
- [89]. Berman, B., Karn, R.K., Epstein, M., Kinetics of steam reforming of methane on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted with Mn oxides, *App. Catal. A* 282 (2005) 73- 83.
- [90]. Xu, J., Froment, G.F., Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics, *AIChE J.* 35 (1989) 88-96.
- [91] Halabi, M.H., de Croon, M.H.J.M, van der Schaaf, J., Cobden, P.D., Schouten, J.C., 2010 Low temperature catalytic methane–steam reforming over ceria–zirconia supported rhodium, *App. Catal. A*.09.004.
- [92] Ringer, M., Putsche, V. and Scahill, J., (2006). Large-scale pyrolysis oil production: A technology assessment and economic analysis. NREL/TP-510-377779. Available from National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
- [93] Basu, P., (2010). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory, 2nd Ed. Academic Press, San Diego, USA.
- [94] Basu, P., (2010). Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory,
- [95] Warnecke, R., (2000). Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifiers. *Biomass and bio-energy*. Vol. 18; pg. 489-497. 2nd Ed. Academic Press, San Diego, USA.
- [96] Eppinger, T., Seidler, K., Kraume, M., (2011). DEM-CFD simulations of fixed bed reactors with small tube to particle diameter ratios. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 166; pg. 324-331.

[97] Radmanesh, R., Chaouki, J., Guy, C., (2006). Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: experiments and modelling. *Aiche Journal*. Vol. 52; pg. 4258-72.

[98] Analysis of oxidative coupling of methane in membrane reactors 2009, H.R.Godini H.Arellano-Garcia,M.R.Omidkhah,G.Wozny *Computer Aided Chemical Engineering Volume 26*, Pages 123-128

[99] Pseudo heterogeneous modeling of catalytic methane steam reforming process in a fixed bed reactor 2013 *Journal of Natural Gas Science and Engineering V 11*, Pages 46-51

[100] K.Johnsen, H.J,RyuJ. R.Grace ,C.J.Lim Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO<sub>2</sub>-acceptor. 2006 *Chemical Engineering Science V 61* , 1195-1202

[101] W.Jianfeng, W.Yuef Hugo A.Jakobsen. The modeling of circulating fluidized bed reactors for SE-SMR process and sorbent regeneration2014 *Chemical Engineering Science V 108*, 57-65

[102] M.Bruno, J.Cruza A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the Production of hydrogen 2017 *International Journal of Hydrogen Energy*

23670-23690

[103] Wang, L., Weller, C.L., Jones, D.D., Hanna, M.A., (2008). Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production. *Biomass and Bio-energy*. Vol. 32; pg. 573-81.

[104]: Bernard. J, Véhicules hybrides à pile à combustible : dimensionnement et stratégie de commande, thèse de doctorat n° 07-37, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Décembre (2007).

[105] : Büchi. F.N, Paganelli. G, Dietrich. P, Laurent. D, Tsukada. A, Varenne. P, Delfino. A, Kötz. R, Freunberger S.A, Magne P.A, Walser. D, Olsommer. D, Consumption and Efficiency of a Passenger Car with a Hydrogen/Oxygen PEFC based Hybrid Electric Drivetrain Fuel Cells Vol.7, pp. 329-335, 2007.



# **Chapitre II**

## **Partie numérique**

## II.1 Introduction

Actuellement, la technique CFD " Computational fluid dynamics" est devenu un outil largement utilisé dans l'industrie pour étudier les écoulements d'un fluide par la résolution numérique des équations régissant le fluide [1-4]. Le présent chapitre présente les définitions des nombres adimensionnels ainsi que l'équation de Navier-stokes avec une approche de résolution des équations différentielles de deuxième ordre ensuite un aperçu sur les logiciels utilisés dans la CFD. Il est important de comprendre les phénomènes physiques d'écoulement des fluides et la façon dont ils sont modélisés dans les CFD.

## II.2 Définition de la CFD

La mécanique des fluides numérique (MFN), plus souvent désignée par le terme anglais computational fluid dynamics (CFD), consiste à étudier les mouvements d'un fluide, ou leurs effets, par la résolution numérique des équations régissant le fluide. En fonction des approximations choisies, qui sont en général le résultat d'un compromis en termes de besoins de représentation physique par rapport aux ressources de calcul ou de modélisation disponibles, les équations résolues peuvent être les équations d'Euler, les équations de Navier-Stokes, etc.[5-7]

La CFD (Computational Fluid Dynamics ) est simplement le calcul numérique appliqué à la mécanique de fluides. Cela consiste à résoudre dans une géométrie donnée les équations fondamentales de la mécanique des fluides, que l'on peut éventuellement coupler aux équations de transfert thermique ou de réaction chimique. Historiquement, la CFD a commencé à se développer en génie mécanique, pour étudier les écoulements autour d'un objet afin de mieux le profiler (ailes d'avions, automobiles). Dans le domaine du génie chimique, les problèmes sont, en général, beaucoup plus complexes de par, en particulier, le caractère multiphasique des écoulements, les réactions chimiques et le comportement rhéologique des fluides.

Le résultat d'une opération unitaire est souvent sous-tendu par la qualité des écoulements qui sont produits dans l'appareil, car l'intensité des transferts en dépend fortement (mise en contact d'espèces, de fluides, de phases, d'internes, de parois) [8]. La connaissance des écoulements dans une installation, et des grandeurs locales ou globales que l'on peut en déduire (champs de concentration, de dissipation énergétique, de température, puissance dissipée, perte de charge, distribution de temps de séjour, etc.), aide alors l'ingénieur de

procédé à mieux définir la géométrie de son équipement et à régler avec pertinence ses paramètres opératoires [7].

### II.2.1 Historique de la CFD

Les équations qui forment le fondement théorique de toute la science de la mécanique des fluides ont été dérivées il y a plus d'un siècle par Navier (1827) sur la base d'hypothèses moléculaires. Plus tard, les mêmes équations ont été dérivées par Stokes (1845) sans utiliser une telle hypothèse. Ces équations sont communément appelées équations de Navier-Stokes. Malgré le fait que ces équations sont connues depuis plus d'un siècle, aucune solution analytique générale des équations de Navier-Stokes n'est connue. Cet état de l'art est dû à la nature mathématique complexe de ces équations [16]. Au cours de la première moitié du XIXe siècle, un développement spectaculaire de la théorie des couches limites a eu lieu, principalement motivé par les besoins de la communauté aérodynamique. Cependant, jusqu'en 1970, la capacité de stockage et la vitesse des ordinateurs numériques générèrent pas suffisantes pour permettre un calcul efficace des champs d'écoulement tridimensionnels complets autour des avions. Cette situation a définitivement changé avec les excellentes capacités de calcul disponibles. De nos jours, la CFD est véritablement interdisciplinaire car elle touche toutes les disciplines où l'analyse de l'écoulement des fluides et des phénomènes associés est importante.

Ces jours-ci, avec les capacités de calcul croissantes, la dynamique des fluides computationnelle (CFD) est devenue un outil de modélisation assez robuste non seulement pour les systèmes de réacteurs à lit fixe, mais aussi pour de nombreux types de systèmes réactifs ou non réactifs en génie chimique tels que comme réservoirs agités, extrudeuses et tours de séparation. CFD peut nous fournir des informations détaillées sur les processus d'écoulement et les processus de transfert de chaleur et de masse [9]. C'est un énorme avantage par rapport aux méthodes traditionnelles d'obtention de flux et les données de transfert de chaleur dans des lits fixes, qui sont généralement limités à quelques points d'échantillonnage et sont principalement intrusifs.

### II.2.2 L'objectif de la CFD

Dans des études antérieures, il a été montré que la CFD est une méthode précise, fiable et non intrusive qui peut fournir une mine de données dans des lits fixes. En ce qui concerne les

informations introductives exprimées jusqu'ici, l'objectif principal de cette recherche serait de combiner les méthodologies de la CFD et de l'ingénierie réactionnelle, pour obtenir une meilleure compréhension et modélisation approches pour les réacteurs à lit fixe pour les réactions hautement endothermiques telles que le reformage à la vapeur de méthane (MSR). À ce jour,[10-14] les codes CFD n'ont pas été développés pour inclure la réaction à l'intérieur des catalyseurs solides, et par conséquent, l'interaction entre la chimie qui se déroule à l'intérieur des particules de catalyseur et les processus de transport qui les entourent n'a pas été étudiée. Pour cette raison, coupler la convection de flux à la conduction thermique, à la diffusion de masse et à la réaction à l'intérieur des particules de catalyseur via CFD serait une méthode efficace pour évaluer la réaction à l'intérieur des particules dans les conditions correctes, en particulier dans la région de la paroi proche où les processus de transport sont fortement influencés par la présence du mur et par le transfert de chaleur à travers le mur.

Avec CFD, l'ingénieur peut construire un modèle pour étudier en détail les caractéristiques d'écoulement, de turbulence et de transfert de chaleur et de masse des réacteurs ou d'autres équipements de processus [13]. Pour les systèmes à températures ou pressions élevées, ou ayant une corrosivité élevée ou un degré de risque élevé, les modèles CFD pourraient bien être les seuls bons outils disponibles pour étudier la dynamique des fluides. La CFD implique la résolution numérique d'équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans la géométrie de flux d'intérêt, ainsi que des ensembles supplémentaires d'équations reflétant le problème en cours.

### II.2.3 La CFD et la résolution des équations différentielles

La théorie CFD implique l'analyse de l'écoulement de fluide et des phénomènes connexes tels que le transfert de chaleur et / ou de masse, le mélange et la réaction chimique en utilisant des méthodes de solution numérique. Les codes CFD disponibles dans le commerce utilisent l'une des trois méthodes de discrétisation spatiale de base: différences finies (FD), volumes finis (FV) ou éléments finis (FE). Les codes CFD antérieurs utilisaient les méthodes FD et FV. La méthode CFD la plus abordée est la méthode FV [15]. Dans cette méthode, le domaine d'intérêt est divisé en un grand nombre de volumes de contrôle (ou cellules ou éléments de calcul) qui ont une taille relativement petite en comparaison avec le volume macroscopique du domaine d'intérêt. Pour chaque volume de contrôle, une représentation discrète des équations de conservation pertinentes est faite, après quoi une procédure de solution itérative



est invoquée pour obtenir la solution des équations non linéaires. Les méthodes FV et FE prennent en charge les grilles structurées et non structurées et peuvent donc être appliquées à des géométries plus complexes. Cependant, la méthode FD est limitée aux grilles structurées, qui sont difficiles à appliquer aux géométries complexes [4]. La grille non structurée peut être constituée d'éléments de formes variées telles que des quadrilatères et des triangles pour les simulations 2D, et des hexaèdres, tétraèdres, polyèdres, prismes et pyramides pour les simulations 3D. Pour plus de détails, reportez-vous à la section 1.2.3. Au cours de la dernière décennie, une autre méthode CFD, connue sous le nom de méthode Lattice-Boltzman (LBM), a été fréquemment appliquée aux problèmes d'écoulement de fluide dans des géométries très complexes. L'idée de base du LBM est la simulation numérique de la dynamique moléculaire simplifiée du fluide. Cela se fait en évaluant une équation discrète de temps et d'espace. Des valeurs macroscopiques telles que la pression et la vitesse peuvent être obtenues à partir des distributions de densité de fluide des automates. Le nombre de chercheurs préfèrent les méthodes LBM aux méthodes FV. Parce que dans ce dernier, les équations macroscopiques déstructurées sont directement résolues, qui sont généralement non linéaires, et il est donc relativement difficile de résoudre ces équations. Alors que, dans le LBM, on considère une analogie avec la théorie cinétique des gaz, qui forme l'équation cinétique (réseau de Boltzmann), et le terme différentiel de cette équation est sous forme linéaire simple. Par conséquent, pour les problèmes d'écoulement de fluide complexes, on pense que la LBM est préférable. D'autre part, il existe certaines limites du LBM, telles que les simulations de turbulence sont plus coûteuses que les méthodes FV, et il est difficile d'inclure le transfert de chaleur. Les équations d'écoulement laminaire et turbulent ainsi que les méthodes FV utilisées pour les résoudre ont été largement présentées dans la littérature [8, 15]

## II.3 Les nombres adimensionnels

### II.3.1 Définition des nombres adimensionnels

Une grandeur sans dimension, ou grandeur adimensionnelle, est une grandeur physique dont l'analyse dimensionnelle aboutit à un produit où tous les exposants des grandeurs de base sont nuls. Elle est constituée du produit ou rapport de grandeurs à dimensions, de telle façon que le rapport des unités équivaut à un. L'analyse dimensionnelle permet de définir ces grandeurs sans dimension [17]. On trouve parmi ces grandeurs l'indice de réfraction ou la densité par exemple. Ces grandeurs sans dimension interviennent particulièrement en mécanique des fluides et pour la description de phénomène

de transfert lorsqu'on utilise la similitude de modèles réduits ou théorie des maquettes et construit l'interprétation des résultats d'essais. Elles portent le nom de nombres sans dimension, nombres adimensionnels, ou encore de nombres caractéristiques.

Ci-dessous vous trouverez une liste courte des nombres adimensionnels utilisés dans les TPs avec une courte explication de leur signification. La liste n'est pas complète, mais donne une révision brève des nombres le plus utilisés !

### II.3.2 Le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds est le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses et est un paramètre commode pour prédire si une condition d'écoulement sera laminaire ou turbulent [18-20]. On peut interpréter que lorsque les forces visqueuses sont dominantes (flux lent, Re faible) elles sont suffisantes pour maintenir toutes les particules de fluide en ligne, alors le flux est laminaire. Même un très faible Re indique un mouvement de fluage visqueux, où les effets d'inertie sont négligeables. Lorsque les forces d'inertie dominent sur les forces visqueuses (lorsque le fluide s'écoule plus rapidement et que Re est plus grand), l'écoulement est turbulent.

Il s'agit d'un nombre sans dimension comprenant les caractéristiques physiques de l'écoulement. Un nombre de Reynolds croissant indique une turbulence croissante de l'écoulement.

Il est défini comme:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot V \cdot X}{\mu} = \frac{V \cdot X}{\nu} \quad \text{II. 1}$$

$V$  est la vitesse d'écoulement,

$X$  est une dimension linéaire caractéristique, (longueur parcourue du fluide; diamètre hydraulique, etc.)

$\rho$  densité du fluide ( $\text{kg} / \text{m}^3$ ),

$\mu$  viscosité dynamique (Pa.s),

$\nu$  viscosité cinématique ( $\text{m}^2 / \text{s}$ );  $\nu = \mu / \rho$ .

#### Écoulement laminaire:

- **Re <2000**
- vitesse «faible»
- Les particules fluides se déplacent en ligne droite

- Les couches d'eau s'écoulent les unes sur les autres à différentes vitesses sans pratiquement aucun mélange entre les couches.
- Le profil de vitesse d'écoulement pour un flux laminaire dans des tuyaux circulaires est de forme parabolique, avec un débit maximal au centre du tuyau et un débit minimal au niveau des parois des tuyaux.
- La vitesse d'écoulement moyenne correspond à environ la moitié de la vitesse maximale.
- Une analyse mathématique simple est possible.
- Rare en pratique dans les systèmes d'eau.

#### Écoulement turbulent:

- **Re > 4000**
- 'vitesse élevée
- L'écoulement est caractérisé par le mouvement irrégulier des particules du fluide.
- Le mouvement moyen est dans le sens de l'écoulement
- Le profil de vitesse d'écoulement pour un écoulement turbulent est assez plat sur la section centrale d'un tuyau et tombe rapidement extrêmement près des parois.
- La vitesse d'écoulement moyenne est approximativement égale à la vitesse au centre du tuyau.
- L'analyse mathématique est très difficile.
- Type d'écoulement le plus courant [18].

#### II.3.3 Le nombre de Prandtl

Le nombre de Prandtl est un nombre sans dimension, du nom de son inventeur, l'ingénieur allemand Ludwig Prandtl, qui a également identifié la couche limite. Le nombre de Prandtl est défini comme le rapport de la dynamique diffusivité de la diffusivité thermique. La diffusivité du moment, ou comme on l'appelle normalement, la viscosité cinématique, indique la résistance du matériau aux flux de cisaillement (différentes couches du flux se déplacent avec des vitesses différentes dues par exemple à des vitesses différentes des parois adjacentes) en relation avec la densité [19]. C'est-à-dire que la formule du nombre de Prandtl est donnée par:

$$P_r = \frac{\gamma}{\alpha} = \frac{\mu \cdot C_p}{k} \quad \text{II. 2}$$

$\gamma$  est la diffusivité du moment (viscosité cinématique) [ $\text{m}^2 / \text{s}$ ]

$\alpha$  est la diffusivité thermique [ $\text{m}^2 / \text{s}$ ]

$\mu$  est la viscosité dynamique [ $\text{Ns} / \text{m}^2$ ]

$k$  est la conductivité thermique [ $\text{W} / \text{mK}$ ]

$C_p$  est la chaleur spécifique [ $\text{J} / \text{kg.K}$ ]

De petites valeurs du nombre de Prandtl,  $Pr \ll 1$ , signifient que la diffusivité thermique est prépondérante. Alors qu'avec de grandes valeurs,  $Pr \gg 1$ , la diffusivité du moment domine le comportement. Par exemple, la valeur typique pour le mercure liquide, qui est d'environ 0,025, indique que la conduction thermique est plus importante que la convection, de sorte que la diffusivité thermique est dominante. Lorsque  $Pr$  est petit, cela signifie que la chaleur diffuse rapidement par rapport à la vitesse.

Comparé au nombre de Reynolds, le nombre de Prandtl ne dépend pas de la géométrie d'un objet impliqué dans le problème, mais dépend uniquement du fluide et de son état. En tant que tel, le nombre de Prandtl se trouve souvent dans les tableaux de propriétés, aux côtés d'autres propriétés telles que la viscosité et la conductivité thermique.

### II.3.4 Le nombre de Schmidt

Le nombre de Schmidt est un nombre sans dimension, du nom de l'ingénieur allemand Ernst Heinrich Wilhelm Schmidt (1892-1975). Le nombre de Schmidt est défini comme le rapport de la diffusivité du moment (viscosité cinématique) et de la diffusivité de la masse. Il est utilisé pour caractériser les écoulements de fluide dans lesquels se produisent simultanément des processus de convection par diffusion du moment et de la masse [21]. Le nombre de Schmidt décrit le transfert de masse en masse, et les équations peuvent être vues ci-dessous:

$$S_c = \frac{\gamma}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad \text{II. 3}$$

- $\gamma$  est la diffusivité du moment (viscosité cinématique) [ $\text{m}^2 / \text{s}$ ]
- $\mu$  est la viscosité dynamique [ $\text{Ns} / \text{m}^2$ ]
- $D$  est la diffusivité de masse [ $\text{m}^2 / \text{s}$ ]
- $\rho$  est la densité [ $\text{kg} / \text{m}^3$ ]

Il relie physiquement l'épaisseur relative de la couche hydrodynamique et de la couche limite de transfert de masse. Le nombre de Schmidt correspond au nombre de Prandtl en transfert de chaleur. Un nombre d'unité de Schmidt indique que le transfert de masse et d'impulsion par diffusion sont comparable, et que les couches limitent de vitesse et de concentration coïncident presque les unes avec les autres. La diffusivité de masse ou le coefficient de diffusion est une constante de proportionnalité entre le flux molaire dû à la diffusion moléculaire et le gradient de concentration de l'espèce (ou la force motrice de diffusion).

La diffusion de masse dans les liquides augmente avec la température, variation de viscosité inversement proportionnelle à la température, de sorte que le nombre de Schmidt,  $Sc = \nu / D$ , diminue rapidement avec la température. Par exemple, le coefficient de diffusion de l'éthanol dans l'eau est  $D_{\text{éthanol, eau}} = 1,6 \times 10^{-9}$  et donne le nombre de Schmidt  $Sc = 540$ , ce qui est typique pour les liquides.

Espèce diffusant dans l'air	Sc à 25°C	Espèce diffusant dans l'eau	Sc à 25°C
Hydrogène	0,37	Hydrogène	185
Vapeur d'eau	0,59	Oxygène	558
Dioxyde de carbone	0,93	Dioxyde de carbone	468
n-octane	2,5	Chlorure de sodium	745

**Tab II.1** Quelques exemples de valeurs pour le nombre de Schmidt [22]

### II.3.5 le nombre de Biot

Le paramètre caractéristique du problème qui permet de vérifier la validité de l'approximation du milieu à température uniforme est un nombre sans dimension, appelé nombre de Biot défini comme étant le rapport entre deux résistances thermiques [23].

$$Bi = \frac{R_{\text{int}}}{R_{\text{ext}}} \quad \text{II. 4}$$

$R_{int}$  = résistance interne (liée à la bille)  $R_{int} = \frac{\Delta T_{int}}{\phi_{int}}$  :

$R_{ext}$  = résistance externe (liée au fluide) :  $R_{ext} = \frac{\Delta T_{ext}}{\phi_{ext}}$

Ainsi :  $Bi \ll 1$ : température uniforme dans le solide (très bons conducteurs).

En général, on considère que l'approximation est valide si **Bi < 0.1**.

$Bi \gg 1$  si: le fluide impose sa température à la surface du solide.

Soit  $\delta$  la dimension caractéristique du système solide considéré (par exemple le rayon  $R$  pour une sphère).

$$Bi = \frac{h \cdot \delta}{\lambda} \quad \text{II.5}$$

$h$  est le coefficient de transfert de chaleur par convection [ $W/(m^2 \cdot K)$ ] et  $\lambda$  est la conductivité du solide [ $W/(m \cdot K)$ ]. Le nombre de Biot est donc le rapport entre la résistance thermique de conduction et la résistance thermique de convection. Si le nombre de Biot est plus petit que 0.1 la variation de température dans le solide est inférieure à 5% et donc négligeable. L'approche de comportement en bloc est alors justifiée.

### II.3.6 Le nombre Sherwood

Le nombre Sherwood est un nombre sans dimension, nommé d'après Thomas Kilgore Sherwood. Le nombre de Sherwood est défini comme le rapport entre le transfert de masse par convection et la diffusivité de masse [24].

Les nombres de Nusselt et de Sherwood représentent l'efficacité de la convection de chaleur et de masse à la surface. Le nombre de Sherwood est à la couche limite de concentration ce que le nombre de Nusselt est à la couche limite thermique.

Le numéro Sherwood est défini comme suit:

$$Sh = \frac{k_m}{D/L} \quad \text{II.6}$$

Où:  $k_m$  est le coefficient de transfert de masse par convection [ $m / s$ ]  $L$  est une longueur caractéristique [ $m$ ]  $D$  est la diffusivité de masse [ $m^2 / s$ ]

### I.3.7 Le nombre Nusselt

Le nombre Nusselt est un nombre sans dimension, nommé d'après un ingénieur allemand Wilhelm Nusselt. Le nombre de Nusselt est étroitement lié au nombre de Péclet et les deux nombres sont utilisés pour décrire le rapport de l'énergie thermique convertie au fluide à l'énergie thermique conduite dans le fluide [24]. Le nombre de Nusselt est égal au gradient de température sans dimension à la surface, et il fournit une mesure du transfert de chaleur par convection se produisant à la surface. La composante conductrice est mesurée dans les mêmes conditions que la convection thermique mais avec un fluide stagnant. Le numéro de Nusselt est à la couche limite thermique ce que le coefficient de frottement est à la couche limite de vitesse. Ainsi, le nombre de Nusselt est défini comme:

$$N_u = \frac{h \cdot L}{K_f} \quad \text{II. 7}$$

$K_f$  est la conductivité thermique du fluide [W /mK]

$L$  est la longueur caractéristique

$h$  est le coefficient de transfert de chaleur par convection [W / m<sup>2</sup> .K]

À titre d'illustration, considérons une couche fluide d'épaisseur  $L$  et de différence de température  $\Delta T$ . Le transfert de chaleur à travers la couche de fluide se fera par convection lorsque le fluide implique un certain mouvement et par conduction lorsque la couche de fluide est immobile.

### II.3.8 Le nombre de Rayleigh

Le nombre de Rayleigh est un nombre sans dimension, nommé d'après Lord Rayleigh. Le nombre de Rayleigh est étroitement lié au nombre de Grashof et les deux chiffres sont utilisés pour décrire la convection naturelle ( $Gr$ ) et le transfert de chaleur par convection naturelle ( $Ra$ ) [25]. Le nombre de Rayleigh est simplement défini comme le produit du nombre Grashof, qui décrit la relation entre la flottabilité et la viscosité dans un fluide, et le nombre de Prandtl, qui décrit la relation entre la diffusivité du moment et la diffusivité thermique.

$$Ra_x = Gr_x \cdot Pr \quad \text{II. 8}$$

Le **nombre de Grashof** est défini comme le rapport entre la force de flottabilité et la force visqueuse agissant sur un fluide dans la couche limite de vitesse. Son rôle dans la convection naturelle est à peu près identique à celui du nombre de Reynolds en convection forcée. La convection naturelle se produit si ce mouvement et ce mélange sont causés par des variations de densité résultant de différences de température dans le fluide. Habituellement, la densité diminue en raison d'une augmentation de la température et entraîne la montée du fluide. Ce mouvement est provoqué par la force de flottabilité. La force majeure qui résiste au mouvement est la force visqueuse. Le nombre Grashof est un moyen de quantifier les forces en présence.

Le nombre de Rayleigh est utilisé pour exprimer le transfert de chaleur en convection naturelle. La magnitude du nombre de Rayleigh indique bien si la couche limite de convection naturelle est laminaire ou turbulente. Les corrélations empiriques simples pour le nombre moyen de Nusselt,  $Nu$ , en convection naturelle sont de la forme:

$$Nu_x C. Ra_x^n \quad \text{II. 9}$$

Les valeurs des constantes  $C$  et  $n$  dépendent de la géométrie de la surface et du régime d'écoulement, qui est caractérisé par la plage du nombre de Rayleigh. La valeur de  $n$  est généralement  $n = 1/4$  pour un écoulement laminaire et  $n = 1/3$  pour un écoulement turbulent. Le nombre de Rayleigh est défini comme suit:

$$Ra_L = Gr_L \cdot Pr = \frac{g \cdot \beta (T_{\text{mur}} - T_{\infty})}{\gamma \cdot \alpha} \quad \text{II. 10}$$

où:

$g$  est l'accélération due à la gravité de la Terre

$\beta$  est le coefficient de dilatation thermique

$T_{\text{mur}}$  est la température du mur

$T_{\infty}$  est la température globale

$L$  est la longueur verticale

$\alpha$  est la diffusivité thermique

$\gamma$  est la viscosité cinématique.



Pour les gaz  $\beta = 1 / T$  où la température est en K. Pour les liquides,  $\beta$  peut être calculé si la variation de densité avec la température à pression constante est connue. Pour une plaque plane verticale, le flux devient turbulent pour une valeur de :

$$Ra_x = Gr_x \cdot Pr > 10^9 \quad \text{II. 11}$$

Comme dans la convection forcée, la nature microscopique des corrélations d'écoulement et de convection est distinctement différente dans les régions laminaires et turbulentes .

## II.4 Les équations de Navier-Stokes

Les équations de Navier-Stokes sont un système d'équations aux dérivées partielles non-linéaires qui décrivent le mouvement des fluides dans un milieu continu [18,22]. Ces équations sont :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^n u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \nu \Delta u_i - \frac{\partial p}{\partial x_i} + f_i(x, t) \quad \text{II. 12}$$

$$\text{div}(u) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad \text{II. 13}$$

$$u(x, 0) = u^0(x) \quad \text{II. 14}$$

où :

- $u(x, t)$  est la vitesse en  $x$  de  $\mathbf{R}^n$  à l'instant  $t > 0$ ;
- $p(x, t)$  est la pression en  $x$  de  $\mathbf{R}^n$  à l'instant  $t > 0$ ;
- $\nu$  est le coefficient de viscosité du fluide;
- les  $f_i(x, t)$  sont les composantes d'une force extérieure (par exemple, la gravité) appliquée au fluide.
- $u^0$  est une fonction  $C^\infty$  de divergence nulle.

L'équation (1) est simplement l'expression de la loi de Newton pour un fluide soumis à une force externe et aux forces issues de la pression et des frottements. L'équation (2) signifie que le fluide est incompressible. L'équation (3) est la condition initiale.

Ces équations aux dérivées partielles sont extrêmement difficiles à résoudre dans l'espace (pour  $n=3$ ). Ainsi, même si  $f$  est nul, on ne sait pas s'il existe pour toute donnée initiale  $u_0$  des fonctions solutions  $(p,u)$  définies pour tout  $t>0$  qui sont de classe  $C^\infty$  et telles que l'énergie soit bornée, c'est-à-dire

$$\int_{\mathbb{R}} |u(x,t)|^2 \leq C \text{ pour tout } t > 0. \quad \text{II.15}$$

C'est un problème si difficile à résoudre et si important (car ses équations gouvernent l'écoulement de l'eau dans un tuyau, les courants océaniques, les mouvements de l'air dans l'atmosphère) qu'il a été choisi en l'an 2000 par l'institut Clay comme l'un des sept problèmes du millénaire. Sa résolution vaut 1 million de dollars...

Le principe de conservation de masse conduit à l'équation de continuité de masse définie comme suit:

$$\frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad \text{II.16}$$

Où  $\rho_f$  est la masse volumique;  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sont les coordonnées cartésiennes et  $u_i$  sont les composantes de la vitesse. L'équation de conservation de l'impulsion dans la direction  $i$  et un référentiel non accélérateur est donnée comme suit:

$$\frac{\partial(\rho_f u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho_f g_i + F_i \quad \text{II.17}$$

Dans cet équilibre,  $P$  est la pression statique,  $\tau_{ij}$  est le tenseur des contraintes et  $g_i$  est la force gravitationnelle du corps.  $F_i$  est une composante de force corporelle externe; il peut inclure des forces issues de l'interaction entre les phases, les forces centrifuges, la force de Coriolis et les forces définies par l'utilisateur. La force corporelle  $F$  définie pour la zone poreuse (zone catalyseur / adsorbant) est donnée par:

$$F = -\left(\frac{\mu U}{\alpha}\right) + C \frac{\rho_f \|U\|U}{2} \quad \text{II.18}$$

$F$  vaut 0 pour les zones gazeuses. Dans l'équation ci-dessus, la perméabilité,  $\alpha$  et le coefficient de perte d'inertie,  $C$ , ont été calculés par l'équation de Blake-Kozeny comme suit:

$$\alpha = \frac{D_p^2}{150} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad \text{II.19}$$

$$\text{et} \quad C = \frac{3.5}{D_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad \text{II.20}$$

Dans le cas de l'équilibre thermique entre le milieu poreux et le flux de fluide, une conductivité effective est considérée, et le terme transitoire comprend l'inertie thermique de la région solide sur le milieu. La conservation de l'énergie pour un réacteur adiabatique est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f h_f + (1-\varepsilon) \rho_s h_s)}{\partial t} + \frac{\partial(u_i \rho_f h_f)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \sum_{i=1}^{N_r} (\Delta H_i \eta_i R_i) \quad \text{II.21}$$

où  $h_f$  est l'enthalpie totale du fluide;  $h_s$  est l'enthalpie totale du milieu solide;  $\rho_s$  est la densité du milieu solide;  $\Delta H_i$  est l'enthalpie de réaction;  $\lambda_{eff}$  est la conductivité thermique effective du milieu, exprimée par:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad \text{II.22}$$

dans laquelle  $\lambda_f$  est la conductivité thermique du gaz et  $\lambda_s$  est la valeur correspondante du solide. La conservation des espèces chimiques est donnée par les équations suivantes:

$$\frac{\partial(\rho Y_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i Y_j)}{\partial x_i} = - \frac{\partial}{\partial x_j} (J_{j,i}) + \sum_{i=1}^{N_r} (\alpha_{ji} \eta_i R_i) \quad \text{II.23}$$

$$J_{ji} = -\rho D_{jk} \frac{\partial Y_j}{\partial x_j} \quad \text{II.24}$$

$J_{ji}$  est le flux de diffusion des espèces  $j$ ;  $R_i$  est la  $i$ -ème vitesse de réaction,  $Y_j$  est la fraction massique de la  $j$ -ème espèce dans le mélange ( $Y_j = \frac{m_j}{m}$ ) étant  $m$  la masse totale et  $D_{jk}$  le coefficient de diffusion de masse binaire de la  $j$ -ème composante dans la  $k$ -ème composante. La densité du fluide a été calculée à partir de l'équation du gaz réel de Peng-Robinson pour un mélange à plusieurs composants.

## II.5. Méthodes de la simulation numérique

### II.5.1 méthode du volume de fluide

#### II.5.1.1 Présentation

Méthode du volume de fluide (en anglais *volume of fluid*, VOF) est une méthode utilisée en mécanique des fluides numérique pour le traitement des écoulements diphasiques. C'est l'une des méthodes standard dans ce domaine et elle est presque exclusivement utilisée avec la discrétisation en volumes finis.

#### II.5.1.2 Méthodologie

On examine l'écoulement laminaire d'un milieu diphasique sans échanges entre phases. Le milieu est décrit par la fraction volumique  $C$  de l'une des phases. La valeur de  $C$  dans chaque cellule de calcul est une variable du problème qui est advectée avec la vitesse  $\mathbf{V}$ . [46]

### II.5.2 Le model multiphase eulérien-eulérien

#### II.5.2.1 Présentation

- Utilisé pour modéliser des gouttelettes ou des bulles de phase (s) secondaire (s) dispersé en phase fluide continue (phase primaire).
- Permet le mélange et la séparation des phases.
- Résout les équations de moment, d'enthalpie et de continuité pour chaque phase et suit les fractions de volume.
- Utilise un seul champ de pression pour toutes les phases.
- Utilise le coefficient de traînée interphase.
- Permet un effet de masse virtuel et des forces de portance.
- Plusieurs espèces et réactions homogènes dans chaque phase.
- Permet le transfert de chaleur et de masse entre les phases.
- Peut résoudre des équations de turbulence pour chaque phase.
- Eulerian-Eulerian est le modèle d'écoulement multi phase le plus général.
- Champ de flux séparé pour chaque phase.
- Applicable à toutes les échelles de temps de relaxation des particules.

- Comprend l'échange de chaleur / masse entre les phases.
- Disponible en formulations structurées et non structurées

### 11.5.2.2 Méthodologie

- Un système multiphase général se compose de phases en interaction dispersés au hasard dans l'espace et le temps. Interpénétrant continua.
- Méthodes:
  - Utilisation de la théorie du continuum et des principes thermodynamiques pour formuler les équations constitutives (ASMM).
  - Utilisation d'un modèle microstructural dans lequel le comportement macroscopique est déduit de l'interaction des particules: Eulerian-Granular.
  - Utilisation de techniques de moyennage et d'hypothèses de clôture pour modéliser quantités inconnues:
    - Moyenne spatiale sans moyenne temporelle.
    - Moyennage temporel sans moyennage spatial.
    - Moyennage d'ensemble sans moyennage spatial.
    - moyennage espace / temps ou ensemble / espace: eulérien-eulérien.[40]

## II.6 Approche de résolution des équations différentielles de deuxième ordre

Les modèles mathématiques des sciences et des techniques se présentent très souvent sous la forme de systèmes d'équations différentielles qui lient des fonctions inconnues à leurs dérivées partielles. Des conditions initiales et des conditions limites sont en général requises pour compléter le modèle. Par exemple, la loi physique de la conservation de l'énergie peut s'exprimer comme une équation différentielle de la température, fonction de la position et du temps. Pour tirer une information pertinente sur le processus physique modélisé, il est essentiel de trouver la fonction satisfaisant l'équation différentielle et les conditions aux limites. Il s'agit donc de résoudre un problème différentiel aux conditions aux limites.

### II.6.1 La collocation orthogonale

La collocation orthogonale est une méthode de résolution numérique d'équations aux dérivées partielles. Il utilise la collocation aux zéros de certains polynômes orthogonaux pour transformer l'équation différentielle partielle (PDE) en un ensemble d'équations différentielles ordinaires (ODE). Les ODE peuvent alors être résolues par n'importe quelle méthode. Il a été montré qu'il est généralement avantageux de choisir les points de collocation comme les zéros du polynôme de Jacobi correspondant (indépendant du système PDE).

### II.6.2 Méthode des Différences Finis (MDF)

La méthode des différences finies, présente une technique de résolution des équations aux dérivées partielles, par l'approximation de dérivées par des différences finies. Cette méthode consiste à subdiviser le domaine d'étude en un nombre déterminé de noeuds et à représenter la fonction recherché en chacun des noeuds du domaine par un développement limité en série de Taylor. Ainsi, l'équation différentielle est transformée en équation algébrique pour chaque noeud. La résolution du système d'équations algébriques permet d'obtenir la distribution de la fonction étudiée dans le domaine d'étude.

La méthode de différence finie ne permet pas la prise en compte des conditions de passage d'un milieu physique à un autre et des non-linéarités, cela nécessite un traitement spécifique. D'autre part, elle s'adapte mal aux objets de la géométrie complexe à cause de la rigidité du maillage.

### II.6.3 La méthode des éléments finis (MÉF)

La méthode des éléments finis (MÉF)<sup>1</sup> est une manière numérique de résoudre certains des problèmes de physique. C'est une méthode qui permet de déterminer une solution approchée sur un domaine spatial, c'est-à-dire qui permet de calculer un champ (de scalaires, de vecteurs, de tenseurs) qui correspond à certaines équations et à certaines conditions imposées.

La méthode consiste à découper le domaine spatial en petits éléments, également appelés mailles, et à rechercher une formulation simplifiée du problème sur chaque élément, c'est-à-dire à transformer le système d'équations quelconque en un système d'équations linéaires. Chaque système d'équations linéaires peut se représenter par une matrice. Les systèmes

d'équations pour tous les éléments sont ensuite rassemblés, ce qui forme une grande matrice ; la résolution de ce système global donne la solution approchée au problème.

La résolution se déroule en plusieurs étapes :

- l'analyse mathématique du problème de départ avec, en particulier, son écriture sous forme variationnelle et l'étude des propriétés :
  - existence de la solution
  - unicité de la solution
  - propriétés de convergence
- l'implémentation
  - la création de la triangulation (le maillage, noté  $T_h$ ) du domaine à considérer ;
  - la définition du ou des éléments finis c'est-à-dire la construction de l'espace de dimension finie  $V_h$ ;
  - la génération des tableaux élémentaires correspondants à la contribution de chaque élément  $\mathbf{T}$  de  $T_h$ , i.e. à la (aux) matrice(s), au second membre du système et aux contraintes ;
  - la formation du système à résoudre (ou assemblage) ;
  - la prise en compte de conditions aux limites *essentiels* ou *non naturelles*;
  - la résolution du système, i.e. le calcul du champ approchant la solution cherchée ;
  - la présentation et l'exploitation des résultats.

#### II.6.4 Méthode des Volumes Finis (MVF)

La méthode des volumes finis est une version spéciale de la méthode des résidus pondérés où la fonction de projection égale à l'unité [40]. Cette méthode consiste à subdiviser le domaine d'étude en volumes élémentaires de telle manière que chaque volume entoure un nœud principal  $P$ . Chaque volume est délimité par : deux interfaces dans le cas monodimensionnel noté  $(e,w)$ , quatre interfaces dans le cas bidimensionnel  $(e,w,s,n)$  et six interfaces dans le cas tridimensionnel  $(e,w,s,n,t,b)$ . Chaque nœud principal  $P$  est limité par des nœuds voisins  $(E,W)$  dans le cas monodimensionnel,  $(E,W,S,N)$  dans le cas bidimensionnel, et  $(E,W,S,N,T,B)$  dans le cas tridimensionnel.

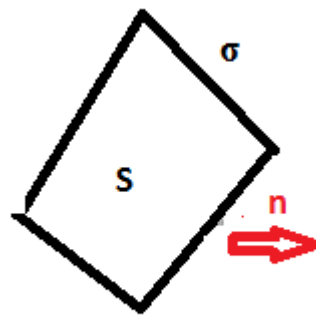
L'équation différentielle est intégrée dans chaque volume élémentaire fini. Pour calculer l'intégrale dans ce volume élémentaire l'inconnue est représentée à l'aide d'une fonction d'approximation (linéaire, parabolique, exponentielle, de puissance etc.) entre deux nœuds consécutifs. Ensuite, la forme intégrale est discrétisée dans le domaine d'étude. Le résultat de discrétisation donne une équation algébrique qui est constituée par les valeurs nodales.

Différentes approches : principalement deux familles de méthodes VF

- Formulation « node-centered »
  - inconnues aux sommets du maillage
  - volumes de contrôle à reconstruire
- Formulation « cell-centered »
  - volumes de contrôle
  - cellules du maillage
  - inconnues « à positionner adéquatement » absence de recouvrement ou zone découverte
  - remaillage nécessaire
  - risque de recouvrement

Principes de la méthode

- Soit un système de  $n$  équations transitoires mises sous forme conservative



**Fig II.1** schéma d'un système de  $n$  équations

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} = b$$

II .25

- Intégration sur une surface de contrôle, théorème de Green



$$\oint_{\sigma} (\vec{n} \cdot \vec{\Omega}) \cdot dS = \int \nabla \cdot \vec{\Omega} \, dV \quad \text{II.26}$$

$$\iint_S \frac{\partial S}{\partial t} \cdot dS + \iint_S \left( \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{dg}{dy} \right) dS = \iint b dS \quad \text{II.27}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \iint S dS + \oint (f \cdot n_x + g \cdot n_y) d\sigma = \iint b dS \quad \text{II.28}$$

- Valeur moyennée sur le volume pour  $s$  et  $b$ ,

$$S \frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{c=1}^n (f \cdot n_x + g n_y) \Delta \sigma_c = S b \quad \text{II.29}$$

#### II.6.4.1 Méthode de conservation du volume fini

Si nous utilisons l'approche des différences finies et les éléments finis pour l'équation de Navier-Stokes discrétisée, nous devons contrôler manuellement la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Mais avec la méthode des volumes finis, nous pouvons facilement découvrir que, si l'équation de Navier-Stokes est satisfaite dans chaque volume de contrôle, elle sera automatiquement pour l'ensemble du domaine. En d'autres termes, si la conservation est satisfaite dans chaque volume de contrôle, elle sera automatiquement satisfaite dans tout le domaine.

C'est la raison pour laquelle le volume fini est préféré dans la dynamique des fluides computationnelle. L'approche de la méthode des volumes finis consiste à diviser le domaine de calcul en plusieurs petits volumes qui ne se chevauchent pas et dont la somme fait exactement le volume du domaine de calcul à étudier. C'est très important pour assurer le principe de conservation et surtout la conservation des flux entre l'entrée et la sortie du domaine de calcul.

Pour simplifier les équations de Navier-Stokes, nous pouvons les réécrire sous la forme générale.

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho U_i \phi - \Gamma_{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) = q_{\phi} \quad \text{II.30}$$

Quand:  $\phi = 1$ ,  $U_j$ ,  $T$  nous pouvons respectivement obtenir l'équation de continuité, l'équation du moment et l'équation de l'énergie.

### II.6.4.2 L'approche de la méthode des volumes finis

Cette méthode basant sur l'intégration de la forme générale de l'équation de Navier- Stokes sur un volume de contrôle et appliquez la théorie de Gauss

$$\int_V \frac{\partial}{\partial x_i} \phi dV = \int_S \phi n_i dS \quad \text{II.31}$$

Nous pouvons obtenir la forme intégrale de l'équation de Navier-Stokes

$$\int_V \partial \left( \frac{\rho \phi}{\partial t} \right) dV + \int_S \left( \rho U_i \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) n_i dS = \int_V q_\phi dV \quad \text{II.32}$$

Pour approximer l'intégrale du volume, nous pouvons multiplier le volume et la valeur au centre du volume de contrôle.

### II.6.4.3 Maillage

La distance entre deux points du maillage n'est pas obligatoirement constante. Si cette distance est constante, on parle de maillage régulier, si non de maillage irrégulier. Il existe trois types de maillages: les maillages structurés, les maillages non structurées et les maillages structurés en blocs. Le plus simple est le maillage structuré figure II.2, II.3

Dans ce type de maillage, tous les nœuds ont le même nombre d'éléments voisins. Nous pouvons les décrire et les stocker facilement. Mais ce type de maillage ne concerne que le domaine simple. Si nous avons un domaine complexe, nous pouvons utiliser un maillage non structurée. La structure de la surface portante est très complexe. Les gradients des différents grandeurs telles que la vitesse, la pression et la température a proximité de l'objet sont très important et complexe, nous avons besoin d'un maillage raffine très fin dans cette région.

Loin du profil aérodynamique, le gradient est relativement simple, nous pouvons donc utiliser un maillage grossier. Généralement, la maillage non structurée convient a toutes les géométries. Il est très populaire dans les CFD. L'inconvénient est que, la structure des données étant irrégulière, Il est plus difficile de décrire et de stocker. La maillage de structure en blocs est un compromis entre le maillage structurée et non structurée. L'idée est tout d'abord de diviser le domaine en plusieurs blocs, puis d'utiliser différentes maillages structurées dans les différents blocs.

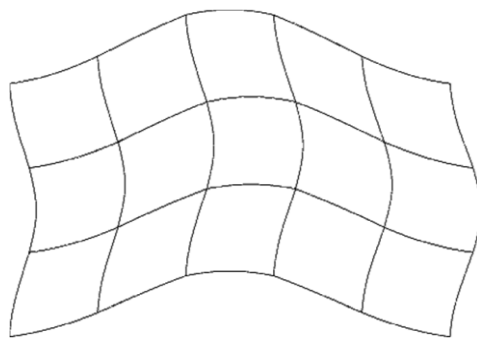


Figure II.2 maillage structurés

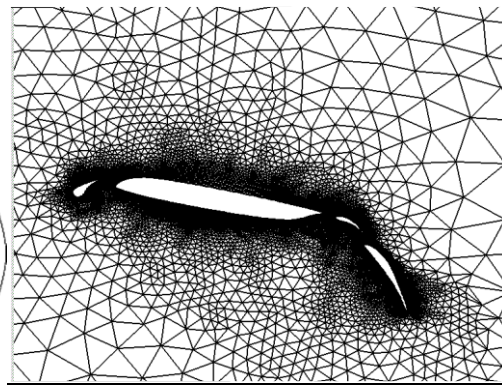


figure II.3 maillage non structurés

### A. Le choix de maillage:

Le choix du maillage dépend du problème pose ; dans une zone ou  $\Phi$  varie fortement, il sera nécessaire d'employer des maillages fins, tandis que des maillages plus larges pourront être utilisés dans des zones de variations plus faibles. Bien qu'il n'existe pas de règle stricte, il ne faut pas passer brusquement d'une maillage très fine a une maillage beaucoup plus large. En pratique, le rapport des dimensions entre deux mailles voisines doit être compris entre 1/3 et 3.

### B. Indépendance du maillage:

Si l'on ne connaît pas à l' avance les zones de fort gradient, une méthode consiste à faire un premier calcul avec un maillage grossier, puis si nécessaire a raffiner localement le maillage. il faut par ailleurs toujours s'assurer que la solution est indépendante du maillage.

Différences finies	Eléments finis	Volumes finis
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Discrétisation des équations sur grid structuré cartésien</li> <li>• Méthode simple et rapide</li> <li>• Facilité de calcul des dérivées</li> <li>• Pas de solution « faible »</li> <li>• Pas de souplesse de maillage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Discrétisation des équations intégrées sur des éléments</li> <li>• Existence d'une solution faible</li> <li>• Robustesse et souplesse (maillage quelconque) de la méthode</li> <li>• Coûteuse en temps de calcul (inversion de matrices)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Existence d'une solution faible</li> <li>• Maillage quelconque</li> <li>• Méthode explicite, calculs moins coûteux qu'EF</li> </ul>

Tab II.2 Comparaison entre les méthodes : différences finies, éléments finis et volumes finis

## II.7 Logiciels de la CFD

Utiliser un logiciel de CFD devient l'outil indispensable pour les industriels afin de réduire les coûts de développement tout en permettant aux ingénieurs de prendre en compte plus rapidement des phénomènes physiques réalistes sur des géométries réelles

Ces logiciels de simulation permettent de prédire les performances avant de procéder à des expériences physiques sur des modèles réels. Ces outils peuvent donc être utilisés très tôt dans la phase de conception d'un produit, ainsi qu'aider au choix de concepts préliminaires. La simulation permet également de prédire les performances de produits pour lesquels il est difficile d'effectuer des mesures expérimentales [26]. De plus, les logiciels de simulation CFD peuvent aussi être utilisés pour visualiser des phénomènes invisibles tels que l'écoulement d'un fluide ou un échange thermique. Outre une meilleure compréhension de l'ingénierie, cette méthode représente aussi un vecteur de communication de ces connaissances à des non-experts parmi les logiciels de la CFD on cite :

### II.7.1 Le logiciel libre OpenFOAM

OpenFOAM (Open Field Operation and Manipulation) est un logiciel libre, open source, multiplateforme et multiphysique spécialement destiné à la Dynamique des Fluides Numérique (CFD). OpenFOAM est codé en C++, utilise une approche orientée objet et est principalement dédié à la résolution des équations aux dérivées partielles par la méthode Volumes Finis. Ses principaux avantages sont qu'il est gratuit, performant, parallélisable et personnalisable, c'est-à-dire que des modules complémentaires peuvent être développés car sa source est accessible [27].

OpenFOAM, entre autres capable de résoudre des problèmes multiphysiques, comporte de nombreux solveurs : écoulements incompressibles, écoulements compressibles, écoulements multiphasiques, transferts thermiques, écoulements particuliers, combustion, finance...

Outre sa performance en écoulement laminaire, OpenFOAM permet aussi de traiter des écoulements turbulents avec plusieurs modèles de turbulence : Large Eddy Simulation (LES) : résout les grandes échelles de l'écoulement, Reynolds-averaged Navier-Stokes (RANS) : résout les équations de Navier-Stokes moyennées, Detached Eddy Simulation (DES) : modèle hybride entre la LES et le RANS, Direct Numerical Simulation (DNS) : résout d'équation de Navier-Stokes directement sans modèle de turbulence.

### II.7.2 Le logiciel Comsol

Comsol Multiphysics est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreuses physiques et applications en ingénierie, et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques. Pour toutes les Applications impliquant un Ecoulement Le CFD Module constitue la plateforme de simulation de composants et de systèmes impliquant des écoulements, des plus simples aux plus complexes.

A l'instar de tous les autres modules de la suite de produits COMSOL, le CFD Module propose des interfaces physiques prêtes à l'emploi, où l'utilisateur précise les données d'entrée de son modèle, avant de lancer le calcul. Les interfaces physiques propres au CFD Module vous permettent de modéliser la plupart des écoulements, comme les écoulements compressibles et incompressibles, isothermes et non-isothermes, newtoniens et non-newtoniens, monophasiques et diphasiques et en milieu libre ou poreux, le tout dans les régimes d'écoulement laminaire ou turbulent.

Vous pouvez vous servir du CFD Module comme d'un outil de simulation en mécanique des fluides (plus couramment CFD, de l'anglais Computational Fluid Dynamics) ou en association avec les autres modules de la suite de produits COMSOL dans le cadre de simulations multiphysiques où l'écoulement des fluides intervient [28-30].

### 1.7.3 Le logiciel Simulink

Simulink est une plateforme de simulation multi-domaine et de modélisation de systèmes dynamiques. Il fournit un environnement graphique et un ensemble de bibliothèques contenant des blocs de modélisation qui permettent le design précis, la simulation, l'implémentation et le contrôle de systèmes de communications et de traitement du signal. Simulink est intégré à MATLAB, fournissant ainsi un accès immédiat aux nombreux outils de développement algorithmique, de visualisation et d'analyse de données de MATLAB.

L'environnement Simulink peut modéliser un système, simuler son comportement, décomposer le design avant son implémentation. Avec Simulink, il est possible de créer des diagrammes hiérarchiques de blocs pour la modélisation haut niveau d'un système, comme des Blocs Diagrammes de Fiabilité, de construire des simulations complètes, d'intégrer des

composants comme un signal analogique, des communications numériques ou des logiques de contrôle.

La simulation permet de s'assurer que le système correspond aux spécifications. La simulation est paramétrée de manière à optimiser les performances.

Simulink peut modéliser des données simples ou multicanaux, des composants linéaires ou non. Simulink peut simuler des composants numériques, analogiques ou mixtes. Il peut modéliser des sources de signaux et les visualiser.

Simulink se lance sous MATLAB par la commande `simulink`. Il faut ensuite créer un nouveau modèle, implémenter des composants et les simuler. Simulink permet de visualiser les signaux créés [31-33].

#### **1.7.4 le logiciel FLUENT**

##### **1.7.4.1 Historique**

Un projet modeste financé par une société du New Hampshire, États-Unis appelé Creare Inc. a conduit à l'élaboration d'un code de logiciel de Simulations Dynamiques de Fluides (CFD) facile à utiliser et interactif pour les ingénieurs. Dr Ferit Boysan fut l'un des premiers chercheurs à expérimenter cette technologie à l'Université de Sheffield au Royaume-Uni à l'époque. Il a collaboré avec Bart Patel, chef de service à Creare Inc. Dans le même temps, Michael Engelman mis en place Fluid Dynamics International (IDE) à Chicago, Illinois, USA. IDE a été un acteur majeur dans la simulation de ce type. Cette collaboration entre l'Université de Sheffield et Creare Inc. a développé un produit interactif, facile à utiliser pour la communauté de l'ingénierie au sens large.

Appelé FLUENT, la première version de ce logiciel a été lancé en Octobre 1983, le terme «FLUENT» a son origine technique dans le travail du brillant physicien anglais, Isaac Newton au 17ème siècle, qui a utilisé l'expression dans l'un de ses traités techniques sur les écoulements.

FLUENT a été un tel succès que le commerce des logiciels CFD a eu un essor très rapide, ce qui engendrait la séparation du groupe Creare en plusieurs sociétés distinctes, dont le siège

de l'une d'entre elles est devenu au New Hampshire, en 1988. En Août 1995, FLUENT Inc. A été acquise par Aavid Thermal Technologies, Inc., une société basée dans le New Hampshire, spécialisée dans la gestion thermique des systèmes électroniques. En mai 2006, FLUENT Inc. a été acquise par ANSYS, Inc., une société de logiciels basée à Canonsburg, Pennsylvanie, cette dernière s'est spécialisée dans l'ingénierie assistée par ordinateur. ANSYS a été formé au début des années 1970 [34, 35].

#### 1.7.4.2 Utilisation

FLUENT est devenu l'un des logiciels commerciaux les plus utiliser dans les simulations dynamiques de fluides. Les domaines de l'utilisation de Fluent sont variés et vont de l'automobile au biomédical en passant par l'aérospatial, les procédés chimiques et de matériaux ou l'électronique. Fluent est un outil moderne bien adapté à la modélisation de l'écoulement de fluides et de transfert thermique dans des géométries complexes. Les types de maillages supportés sont de géométries bidimensionnelles à maille triangulaire/quadrilatérale, et tridimensionnelle à maille tétraédrale/hexaédrale/pyramide/prisme et les maillages mixtes. Fluent est programmé en langage (C) et offre toute la flexibilité et la puissance de ce langage.

Fluent utilise la méthode des volumes finis pour simuler la dynamique des écoulements compressibles ou incompressibles. Les méthodes des volumes finis sont une classe de schéma de discrétisation qui a prouvé son efficacité dans l'approximation de la solution de systèmes de lois de conservation. Elles sont très utilisées en mécanique des fluides, météorologie, électromagnétisme et beaucoup d'autres domaines de l'ingénierie gouvernés par des systèmes conservatifs qui peuvent être écrits sous la forme d'intégrales volumiques [36-39].

**Tab. II.3** - Caractéristiques de Fluent par rapport aux autres logiciels lors des modélisations de l'adsorption [36]

Logiciel	FLUENT	COMSOL	SIMULINK
Méthode Numérique	Volume de contrôle fini	Elément fini	ODEs paramètres
Géométries	1D 2D 3D	1D 2D 3D	0 D ou niveau du système
	UDF	Expressions, tables	composants

Approche de Programmation		et fonction	modules
Avantages	Précis	flexibles	rapide
Inconvénients	Temps important	dépend des mathématiques	sans détails de la distribution de champ
Durée de calcul	Des heures	des minutes	secondes
Champs de vitesses	Equation de conservation de quantité de mouvement	expression explicite de la vitesse par la loi de Darcy	selon la conductivité thermique effective
Champs de températures	Trouver la façon de considérer la capacité de l'hydrogène absorbé	Facilité de quantifier la capacité thermique, la progression de la pression et la chaleur lors de l'absorption	seulement une température représentative dans une seule zone



**Références**

- [1] Dixon, A., G., Nijemeisland, M., and Stitt, E., H. (2003), CFD simulation of reaction and heat transfer near the wall of a fixed bed. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1, A22.
- [2] Dixon, A., G., Nijemeisland, M., and Stitt, E., H. (2006), Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics. *Advances in Chemical Engineering*, 31, 307-389
- [3] Dixon, A., G., Nijemeisland, M., and Stitt, E., H. (2005), CFD study of heat transfer near and at the wall of a fixed bed reactor tube: effect of wall conduction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6342-6353.
- [4] Dixon, A., G., Nijemeisland, M., and Stitt, E., H. (2006), Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics. *Advances in Chemical Engineering*, 31, 307-389
- [5] Nijemeisland, M., and Dixon, A., G.(2004), CFD study of fluid flow and wall heat transfer in a fixed bed of spheres. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 50, 906-921.
- [6] Ohta, M., Yamamoto, M., and Suzuki, M. (1995), Numerical analysis of a single drop formation process under pressure pulse condition. *Chemical Engineering Science*, 50, 2923.
- [7] Owoyemi, O., Mazzei, L., and Lettieri, P. (2007), CFD modeling of binary-fluidized suspensions and investigation of role of particle-particle drag on mixing and segregation. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 53, 1924-1940.
- [8] Patankar, S., V. (1980), *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere, Washington, D.C References 201
- [9] Dalman, M., T., Merkin, J., H., and McGreavy, C. (1986), Fluid flow and heat transfer past two spheres in a cylindrical tube. *Computers & Fluids* 14, 267-281.

- [10] Deans, H., A., and Lapidus, L. (1960), a computational model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors: I. Derivation of model for nonreactive systems. American Institute of Chemical Engineers Journal, 6, 656-663.
- [11] Derkx, O., R., and Dixon, A., G. (1996), Determination of the fixed bed wall heat transfer coefficient using computational fluid dynamics. Numerical Heat Transfer Part A, 29, 777-794.
- [12] Dixon, A., G., and Cresswell, D., L. (1979), Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. American Institute of Chemical Engineers Journal, 25, 663-676
- [13] Dixon, A., G. (1988), Wall and particle shape effects on heat transfer in packed beds. Chemical Engineering Communications 71, 217-237.
- [14] Dixon, A., G., and Nijemeisland, M. (2001), CFD as a design tool for fixed-bed reactors. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 5246-5254
- [15] Ranade, V. (2002), Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering, Academic Press, New York.
- [16] Kuijpers, J., A., M. And van Swaaij, W., P., M. (1998), Computational fluid dynamics applied to chemical reaction engineering. Advances in Chemical Engineering, 24, 227-328
- [17] V. A. F. Costa, Double diffusive natural convection in a square enclosure with heat and mass diffusive walls, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 40, pp. 4061-4071, 1997.
- [18] Kefeng Shi and Wen-Qiang Lu, Time evolution of double-diffusive convection in a vertical cylinder with radial temperature and axial solutal gradients, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 49, pp. 995-1003, 2006.
- [19] H. Beji, R. Bennacer and R. Duval, Double-diffusive natural convection in a vertical porous annulus, Numerical Heat Transfer, Part A, Vol. 36, pp. 153-170, 1999.

- [20] K.C. KARKI and P.S. SATHYAMURTHY. Laminar mixed convection in a horizontal semi-circular duct with axially. *Int. J. Heat and Mass Transfer*. Vol. 25, pp. 171-189, 1994.
- [21] S.V. PATANKAR., Numerical heat transfer and fluid flow, Mc Graw *Hill*, London, 197p, 1980.
- [22] L. Landau & E. Lifshitz (1989) "Mécanique des fluides 2 ed MIR.
- [23] A. Leontiev (1985) "Théorie des échanges de chaleur et de masse" ed. MIR.
- [24] B. Lucquin & O. Pironneau (1996) "Introduction au calcul scientifique", Masson.
- [25] J.F. Sacadura (1993) "Initiation aux transferts thermiques", Lavoisier Tec & Doc.
- [26] P. Blanc, R. Eymard, R. Herbin, A staggered finite volume scheme on general meshes for the generalized Stokes problem in two space dimensions, *Int. J. Finite Volumes*, 2 (2005), n°1, 31 pp.
- [27] H. Brézis, Analyse fonctionnelle ; théorie et applications, Masson, 1987.
- [28] P.G. Ciarlet, Introduction à l'analyse matricielle et à l'optimisation, Dunod, 5ème édition, 2007.
- [29] A. Ern, J.L. Guermond, Éléments finis : théorie, applications, mise en oeuvre, Mathématiques et Applications, Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [30] L.C. Evans, Partial differential equations, 1998.
- [31] R. Eymard, T. Gallouët, R. Herbin, The finite volume method, Handbook for Numerical Analysis, Ph. Ciarlet J.L. Lions eds, North Holland, 2000, 715-1022.

- [32] R. Eymard, R. Herbin, A staggered finite volume scheme on general meshes for the Navier-Stokes equations in two space dimensions, *Int. J. Finite Volumes*, 2 (2005), n°1, 19 pp.
- [33] R. A. Horn, Ch. R. Jonhson, *Topics in Matrix Analysis*. Cambridge University Press, New York, 1991.
- [34] P. Lascaux, R. Théodor, *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur*, Dunod, 2004.
- [35] R.J. Leveque, *Finite volume methods for hyperbolic problems*, 2002.
- [36] I. Mishev, *Finite Volume Methods on Voronoï Meshes*, *Num. Meth. P.D.E*, vol. 14, p.193-212, 1998.
- [37] Protter, Weinberger, *Maximum principle in differential equations*, 1967.
- [38] A. Quarteroni, R. Sacco, F. Saleri, *Méthodes Numériques : Algorithmes, analyse et applications*, Springer Milan, 2008.
- [39] A. Quarteroni, A. Valli, *Numerical Approximation of Partial Differential Equations*, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [40] M. Renardy, R.C. Rogers, *An introduction to partial differential equations*, 1993.
- [41] AKAI, TERRENCE J., *Applied Numerical Methods for Engineers*, 410 pages (Wiley, 1994), ISBN 0-471-57523-2.
- [42] R.BURDEN, ICHARD L. et J. DOUGLAS FAIRES, *2005 Numerical Analysis*, 847 pages (Thompson, Brooks/Cole), huitième édition, ISBN 0-534-40499-5.
- [43] DEMAILLY, J.-P., *Analyse numérique et équations différentielles*, 350 pages (EDP Sciences, 2006), troisième édition, ISBN 978-2-86883-891-9.

[44] GUILPIN, CH., Manuel de calcul numérique appliqué, 577 pages (EDP Sciences, 1999), ISBN 2-86883-406-X.

[45] RAPPAZ, JACQUES et MARCO PICASSO, Introduction à l'analyse numérique, 268 pages (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010), ISBN 978-2-88074-851-7

[46] C. W. Hirt et B. D. Nichols, « Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries », *Journal of Computational Physics*, vol. 1, n° 39, 1981, p. 201-225

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

### III.I Introduction

L'hydrogène est une matière première principale pour les principales industries pétrochimiques et a été considéré comme une alternative d'énergie renouvelable pour des applications à venir. La demande croissante de la production de l' $H_2$  et une politique stricte de la réduction des émissions de  $CO_2$  sont des moteurs de recherche ces dernières années. Le reformage catalytique à la vapeur avec sorption amélioré du gaz naturel est une précombustion prometteuse technologie de décarbonisation pour la génération de  $H_2$  de haute pureté avec captage in situ du  $CO_2$  [1–3].

Le concept de reformage amélioré par sorption nécessite généralement un faible fonctionnement en température afin de maintenir une capacité d'adsorption de  $CO_2$  élevée avec l'utilisation d'un adsorbant. Le procédé de reformage à la vapeur conventionnel est exécuté à température relativement élevée (700–900 °C) en raison de la nature hautement endothermique de la réaction [4–6]. Par conséquent, un catalyseur actif qui peut fournir un reformage élevé et des vitesses de réaction à basse température (<550 °C) sont nécessaires. Rh est l'un des plus actifs VIII métaux nobles qui peuvent catalyser le reformage du  $CH_4$  avec de la vapeur ou du  $CO_2$ .

L'hydrogène est l'un des plus efficaces parmi les vecteurs énergétiques potentiels actuellement exploitables [1, 2]. Pourtant, sa production génère de grandes quantités de dioxyde de carbone, ce qui est un problème à prendre en compte avec soin pour la production d'énergie durable. En fait, les émissions de  $CO_2$  liées aux activités humaines contribuent de manière significative au changement climatique mondial [3,4].

De nouveaux systèmes de production d'énergie très efficaces avec des processus intégrés de captage du  $CO_2$  sont en cours de développement dans le monde entier, avec une attention particulière pour minimiser les impacts environnementaux négatifs du dioxyde de carbone [5]. Le reformage à la vapeur de méthane (MSR) est le principal processus industriel de production de  $H_2$ . Pour atténuer les émissions de  $CO_2$  liées au MSR et augmenter la productivité de l'hydrogène, le reformage à la vapeur de méthane par sorption améliorée (SE-MSR) a été proposé comme une technique innovante consistant en un processus de précombustion pour convertir le carburant (gaz naturel) en un chauffage plus -combustible de

haute pureté (H<sub>2</sub>) avec captage in situ du CO<sub>2</sub> [6-10]. Dans un procédé MSR conventionnel, trois réactions principales se produisent comme suit [11]:



La première réaction, appelée réaction de reformage à la vapeur (MSR), décrit la conversion du méthane en monoxyde de carbone. La troisième, appelée réaction de changement de gaz de l'eau, régule la composition en termes de rapport de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Cette réaction est exothermique et est plus favorisée thermodynamiquement que la réaction MSR (Eq. (1)) à des températures inférieures à 723 K [5]. La réaction (2) est prise en compte car le CO<sub>2</sub> peut également être produit directement à partir de la réaction du méthane avec la vapeur d'eau [6]. Les réactions MSR (Eq. 1) et Global MSR (Eqs. 1-2) sont hautement endothermiques, comme indiqué par l'enthalpie molaire des valeurs de réaction.

La formation du coke est donnée par les trois réactions suivantes [12-17]:



Les avantages du couplage de systèmes réactionnels avec une certaine forme de séparation in situ pour un ou plusieurs produits réactionnels indésirables ont été largement rapportés dans la littérature, principalement à travers des travaux de modélisation [8,9]. L'utilisation de l'adsorbant à base de CaO pour capturer le CO<sub>2</sub> est devenue d'un intérêt particulier ces dernières années car il s'agit de l'une des méthodes les plus prometteuses et les plus économiques pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> des gaz de combustion [18]. De nombreux chercheurs ont signalé des capacités élevées de capture du CO<sub>2</sub> pour les adsorbants à base



d'oxyde de calcium [19,20], et le processus de carbonatation (hautement exothermique) est décrit par la réaction chimique suivante :



La réaction inverse (calcination) permet de récupérer du dioxyde de carbone sous une forme concentrée, réalisant la régénération simultanée de CaO. Dans la littérature, les adsorbants à base de CaO testés dans la littérature ont été sélectionnés sur la base de plusieurs paramètres dont une sélectivité et une capacité de capture de CO<sub>2</sub> élevées, un taux de capture élevé, une capacité stable pour un fonctionnement cyclique, une bonne résistance mécanique notamment pour les lits fluidisés fonctionnant à haute pression. En présence de vapeur.

Pour le procédé MSR, le catalyseur le plus couramment utilisé dans la pratique industrielle est le nickel disponible dans le commerce supporté sur alumine (Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en raison de son faible coût et de son support à haute porosité couplé à de grands pores, ce qui permet un processus de diffusion rapide [21- 23]. Des études spécifiques ont également été menées pour étudier l'effet de la forme des particules de catalyseur sur l'activité catalytique, mesurée en termes de conversion du méthane, mais toute différence significative entre un simple cylindre, un anneau Raschig, un cylindre à 7 trous et un 7- des trous sphériques ont été observés [24].

Les opérations SMR haute pression sont couramment adoptées dans les applications à grande échelle pour réduire la taille du réacteur et les coûts de production de H<sub>2</sub> [25]. Les réacteurs catalytiques à lit fixe représentent une alternative possible aux lits fluidisés car ils fonctionnent plus facilement à des pressions élevées, sans la nécessité de l'étape de séparation gaz / solide, et en raison des problèmes de fonctionnement causés par l'attrition et l'élutriation du matériau solide sont négligeables [26,27].

Balasubramanian et coll. [28] ont observé qu'un flux de gaz H<sub>2</sub> de haute pureté (rendement sec de H<sub>2</sub> ~ 95%) pouvait être obtenu à partir d'un procédé SE-MSR utilisant un réacteur à lit fixe. Barelli et coll. [29] ont évalué les performances d'un nouveau adsorbant basé sur l'incorporation de particules de CaO dans des aluminates de calcium dans le cadre d'un procédé SE-MSR réalisé pendant plusieurs cycles dans un réacteur à lit fixe. Les auteurs ont affirmé que le nouveau sorbant déterminait une pureté H<sub>2</sub> et une adsorption de CO<sub>2</sub> plus élevées que les matériaux conventionnels. Dans l'étude numérique réalisée par Fernandez et

al. [6] Concernant la carbonatation / reformage de SE-MSR en lit fixe autothermique, les auteurs ont obtenu une fraction molaire  $H_2$  en sortie et une conversion de méthane de 95% et 85%, respectivement.

Cet article vise à approfondir l'analyse de la faisabilité du procédé SE-MSR dans un réacteur à lit fixe avec un catalyseur Ni /  $Al_2O_3$  en effectuant des simulations de dynamique des fluides par calcul (CFD) pour mieux comprendre les interactions entre la masse et le transport de chaleur et des réactions chimiques dans un réacteur catalytique adiabatique, basées sur un schéma à lit fixe [30,31].

Plus précisément, l'effet de la capture de  $CO_2$  sur un adsorbant CaO sur les performances du procédé SE-MSR a été étudié. Un élément innovant du présent travail repose sur la prise en compte d'une conductivité efficace du milieu pour le cas de l'équilibre thermique entre le solide (adsorbant + catalyseur) et la phase gazeuse, ce qui n'a jamais été envisagé dans la littérature au meilleur de nos connaissances.

Ceci est jugé crucial pour une analyse correcte de l'évolution de l'énergie transitoire dans le lit fixe, qui affecte significativement les vitesses de réaction, et par conséquent, la composition de la phase gazeuse obtenue. Dans l'ensemble, l'analyse numérique proposée permet de déterminer les paramètres nécessaires à la conception et au développement du système supposé proposer pour un reformage à la vapeur de méthane efficace dans des conditions d'autosuffisance énergétique.

## II.2. Matériels et méthodes

### II.2.1. Appareil de référence et conditions de fonctionnement

Les données relatives aux conditions opératoires, au réacteur, à l'adsorbant et au catalyseur utilisé dans les simulations sont reportées dans le tableau 1. Le réacteur de référence, avec ses paramètres ( $L$ ,  $D_r$ ,  $\varepsilon$ , etc.) sont issus de la littérature [6]. Dans les conditions opératoires de l'étape de carbonatation, la valeur du flux massique de gaz d'entrée permet d'atteindre une vitesse superficielle d'environ 0,5 m / s, ce qui est proche de la plage de fonctionnement normal couramment adoptée dans les SMR industriels [6]. Le solide formant

le lit fixe est composé de 30% en poids de catalyseur à base de Ni et de 70% en poids de l'adsorbant à base de CaO, comme dans un réacteur SE-MSR typique [6,28].

**Table III.1-** Caractéristiques du réacteur et conditions de fonctionnement [6]

Paramètre	Valeurs
Température du gaz d'alimentation, $T_{in}$	923 K
Température du solide initial, $T_0$	923 K
Pression totale, $P$	3.5 MPa
Rapport molaire vapeur / carbone (S / C)	5
Flux massique de gaz d'entrée	3.5 kg/m <sup>2</sup> s
Conversion maximale de CaO, $X_{max}$	0.4
Facteur d'efficacité, $\eta$	0.3
Densité apparente du catalyseur, $\rho_{cat}$	330 kg/m <sup>3</sup>
Densité apparente de l'adsorbant, $\rho_{cao}$	1100 kg/m <sup>3</sup>
Densité du solide, $\rho_s$	1675 kg/m <sup>3</sup>
Diamètre des particules de catalyseur, $D_p$	0.01 m
Longueur du réacteur, $L$	7 m
Diamètre du réacteur, $D_r$	0.3 m
Fraction de vide de lit, $\varepsilon$	0.5
Conductivité thermique du solide, $\lambda_s$	1.75 W/m K
Conductivité thermique du fluide, $\lambda_f$	0.0454 W/m K

## II.2.2 Modèles cinétiques

Les simulations du reformage catalytique à la vapeur du méthane ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe. Le modèle de réacteur a été conçu pour des conditions adiabatiques afin de pouvoir bénéficier de la neutralité thermique du SER global en utilisant CaO comme adsorbant de CO<sub>2</sub> régénérable (réaction 7) [6]. Cela signifie que la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques est vérifiée par le processus de calcination exothermique. Les expressions cinétiques des réactions de reformage à la vapeur et de changement de gaz ont été obtenues en adoptant les équations de Langmuir-Hinshelwood rapportées par [32]:

$$R_1 = \frac{1}{DEN^2} \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \quad \text{III. 8}$$

$$R_2 = \frac{1}{DEN^2} \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_2} \right) \quad \text{III. 9}$$

$$R_3 = \frac{1}{DEN^2} \frac{k_3}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_3} \right) \quad \text{III. 10}$$

Le dénominateur (DEN) est donné par l'expression suivante:

$$DEN = 1 + K_{CO,123} P_{CO} + K_{H_2,123} P_{H_2} + K_{CH_4,123} P_{CH_4} + K_{H_2O,123} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad \text{III. 11}$$

La formation de coke lors du reformage d'hydrocarbures est connue pour provoquer la désactivation du catalyseur, et sa cinétique peut être exprimée par:

$$R_4 = \frac{k_4 K_{CH_4} \left( P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_4} \right)}{\left( 1 + K_{CH_4,4} P_{CH_4} + \frac{1}{K_{H_2,4}} P_{H_2}^{1.5} \right)^2} \quad \text{III. 12}$$

$$R_5 = \frac{\frac{k_5}{K_{H_2O}} \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO}}{K_5} \right)}{\left( 1 + K_{CH_4,5} P_{CH_4} + \frac{1}{K_{H_2O,5}} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_{H_2,5}} P_{H_2}^{1.5} \right)^2} \quad \text{III. 13}$$

$$R_6 = \frac{\frac{k_6}{K_{CO} K_{CO_2}} \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} - \frac{P_{CO}}{K_6} \right)}{\left( 1 + K_{CO,6} P_{CO} + \frac{1}{K_{CO,6} K_{CO_2,6}} \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2} \quad \text{III. 14}$$

$P_{CH_4}$ ,  $P_{CO_2}$ ,  $P_{CO}$ ,  $P_{H_2}$  and  $P_{H_2O}$  [bar] sont les pressions de gaz des espèces  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  et  $H_2O$  respectivement ;  $k_i$  sont les constants des vitesses des réactions  $i$ :

$$k_i = k_{0i} \times \exp \left( \frac{-E_{a_i}}{RT} \right) \quad \text{III. 15}$$

$K_i$  is les constantes d'équilibres de la réaction  $i$ :

$$K_i = K_{0i} \times \exp \left( \frac{-\Delta G_{0i}}{RT} \right) \quad \text{III. 16}$$

$K_{ji}$  est la constante d'adsorption pour la  $j$ -ème espèce impliquée dans la  $i$ -ème réaction:

$$K_{ji} = K_{ji}^0 \times \exp \left( \frac{-\Delta H_{ji}}{RT} \right) \quad \text{III. 17}$$

Dans les Eq rapporté ci-dessus,  $E_{a_i}$  (J/mol) est l'énergie d'activation,  $R$  (J / mol K) est la constante de gaz universelle;  $T$  (K) est la température du gaz dans la zone réactionnelle.  $\Delta G_{0i}$  est  $\Delta H_{ji}$  sont l'énergie libre de Gibbs pour la  $i$ -ème réaction et la chaleur d'adsorption pour la  $j$ -ème espèce impliquée dans la  $i$ -ème réaction.

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques, avec les constantes de vitesse de toutes les réactions chimiques, sont donnés dans le tableau 2.

**Tableau III.2:** Paramètres cinétiques et d'équilibre des réactions SE-MSR [kmol, bar, s]

$k_1$	$1.17 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{240100}{RT}\right)$	$K_{CH_4,5}$	$3.49 \times \exp\left(-\frac{0}{RT}\right)$
$k_2$	$2.83 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{243900}{RT}\right)$	$K_{H_2O,5}$	$4.73 \times 10^{-6} \exp\left(+\frac{97770}{RT}\right)$
$k_3$	$5.43 \times 10^2 \exp\left(-\frac{67130}{RT}\right)$	$K_{H_2,5}$	$1.83 \times 10^{13} \times \exp\left(-\frac{216145}{RT}\right)$
$k_4$	$6.95 \times 10^3 \exp\left(-\frac{58893}{RT}\right)$	$K_{CO,6}$	$7.34 \times 10^{-6} \times \exp\left(+\frac{100395}{RT}\right)$
$k_5$	$5.55 \times 10^9 \exp\left(-\frac{166397}{RT}\right)$	$K_{CO_2,6}$	$2.81 \times 10^7 \exp\left(-\frac{104085}{RT}\right)$
$k_6$	$1.34 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{243835}{RT}\right)$	$K_1$	$\exp\left(-\frac{224000}{RT} + 30.114\right)$
$K_{CH_4,1}$	$6.66 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{38280}{RT}\right)$	$K_3$	$\exp\left(\frac{36580}{RT} - 4.036\right)$
$K_{H_2O,1}$	$1.77 \times 10^{+5} \exp\left(-\frac{88680}{RT}\right)$	$K_2$	$K_{p_1} * K_{p_3}$
$K_{H_2,123}$	$6.15 \times 10^{-9} \exp\left(+\frac{82900}{RT}\right)$	$K_4$	$2.98 \times 10^5 \exp\left(-\frac{84400}{RT}\right)$
$K_{CO,12}$	$8.25 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{70650}{RT}\right)$	$K_5$	$1.3827 \times 10^7 \exp\left(-\frac{125916}{RT}\right)$
$K_{CH_4,4}$	$0.21 \times \exp\left(-\frac{567}{RT}\right)$	$K_6$	$1.9393 \times 10^9 \exp\left(-\frac{168527}{RT}\right)$
$K_{H_2,4}$	$5.18 \times 10^7 \exp\left(-\frac{133210}{RT}\right)$	$\nu_{CO_2,eq}$	$4.137 \times 10^7 \exp\left(-\frac{20474}{T}\right)$

Et la cinétique finale pour la réaction de sorption / désorption de CaO avec CO<sub>2</sub> est d onnée par [6]:

$$R_7 = \frac{\eta}{M_{CaO}} \frac{dX}{dt} \quad \text{III.18}$$

La conversion  $X$  est donnée par l'équation différentielle suivante [6]:

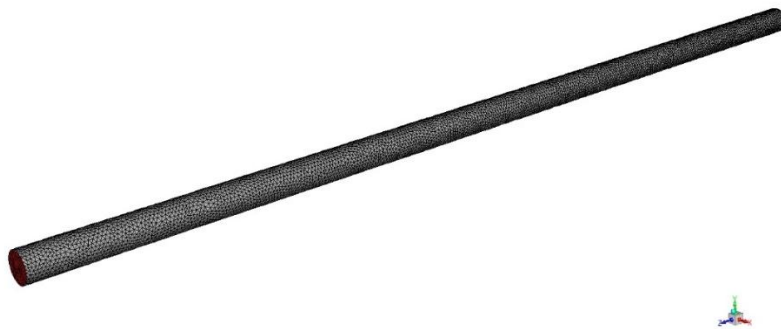
$$\frac{dX}{dt} = k_{carb}(X_{max} - X)(\nu_{CO_2} - \nu_{CO_2,eq}) \quad \text{III.19}$$

Où  $k_{carb}$  est la constante de vitesse de réaction de l'adsorbant actif CaO (déterminée comme  $0,35 \text{ s}^{-1}$  [6]),  $X_{max}$  est la conversion de carbonisation maximale de CaO.  $v_{CO_2}$  et  $v_{CO_2,eq}$  sont respectivement la fraction molaire en phase gazeuse et la fraction molaire d'équilibre de  $CO_2$  dans le réacteur.  $T$  est la température du fluide;  $M_{CaO}$  est le poids moléculaire de CaO, et  $\eta$  est le facteur d'efficacité pour les sept réactions chimiques [6].

### II.2.3. Simulation d'un réacteur à lit fixe

#### a- Une. Équations gouvernantes

Un domaine de calcul 3D a été supposé car tout autre choix différent exercerait un effet significatif sur les résultats récupérés [33]. Dans la formulation du modèle CFD à l'état instable 3D, le domaine de calcul représentant le lit catalytique tassé est résolu comme un continuum (Figure III.1).



**Figure III. 1-** Configuration géométrique du module réacteur

Le principe de conservation de masse conduit à l'équation de continuité de masse définie comme suit:

$$\frac{\partial(\rho_f)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f u_i)}{\partial x_i} = 0$$

III.20

Où  $\rho_f$  est la masse volumique;  $x_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sont les coordonnées cartésiennes et  $u_i$  sont les composantes de la vitesse [34, 35]. L'équation de conservation de l'impulsion dans la direction  $i$  et un référentiel non accélérateur est donnée comme suit:

$$\frac{\partial(\rho_f u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho_f g_i + F_i \quad \text{III.21}$$

Dans cet équilibre,  $P$  est la pression statique,  $\tau_{ij}$  est le tenseur des contraintes et  $g_i$  est la force gravitationnelle du corps.  $F_i$  est une composante de force corporelle externe; il peut inclure des forces issues de l'interaction entre les phases, les forces centrifuges, la force de Coriolis et les forces définies par l'utilisateur. La force corporelle  $F$  définie pour la zone poreuse (zone catalyseur / adsorbant) est donnée par [36]:

$$F = -\left(\frac{\mu U}{\alpha}\right) + C \frac{\rho_f \|U\|U}{2} \quad \text{III.22}$$

$F$  vaut 0 pour les zones gazeuses. Dans l'équation ci-dessus, la perméabilité,  $\alpha$  et le coefficient de perte d'inertie,  $C$ , ont été calculés par l'équation de Blake-Kozeny [37] comme suit:

$$\alpha = \frac{D_p^2}{150} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad \text{III.23}$$

$$\text{et} \quad C = \frac{3.5(1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad \text{III.24}$$

Dans le cas de l'équilibre thermique entre le milieu poreux et le flux de fluide, une conductivité effective est considérée, et le terme transitoire comprend l'inertie thermique de la région solide sur le milieu. La conservation de l'énergie pour un réacteur adiabatique est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f h_f + (1-\varepsilon) \rho_s h_s)}{\partial t} + \frac{\partial(u_i \rho_f h_f)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \sum_{i=1}^{N_r} (\Delta H_i \eta_i R_i) \quad \text{III.25}$$

où  $h_f$  est l'enthalpie totale du fluide;  $h_s$  est l'enthalpie totale du milieu solide;  $\rho_s$  est la densité du milieu solide;  $\Delta H_i$  est l'enthalpie de réaction;  $\lambda_{eff}$  est la conductivité thermique effective du milieu, exprimée par:

$$\lambda_{eff} = \varepsilon \lambda_f + (1 - \varepsilon) \lambda_s \quad \text{III.26}$$

Dans laquelle  $\lambda_f$  est la conductivité thermique du gaz et  $\lambda_s$  est la valeur correspondante du solide. La conservation des espèces chimiques est donnée par les équations suivantes:

$$\frac{\partial(\rho Y_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i Y_j)}{\partial x_i} = - \frac{\partial}{\partial x_j} (J_{j,i}) + \sum_{i=1}^{N_r} (\alpha_{ji} \eta_i R_i) \quad \text{III.27}$$

$$J_{ji} = -\rho D_{jk} \frac{\partial Y_j}{\partial x_j} \quad \text{III.28}$$

$J_{ji}$  est le flux de diffusion des espèces  $j$ ;  $R_i$  est la  $i$ -ème vitesse de réaction,  $Y_j$  est la fraction massique de la  $j$ -ème espèce dans le mélange ( $Y_j = \frac{m_j}{m}$ ) étant  $m$  la masse totale et  $D_{jk}$  le coefficient de diffusion de masse binaire de la  $j$ -ème composante dans la  $k$ -ème composante. La densité du fluide a été calculée à partir de l'équation du gaz réel de Peng-Robinson pour un mélange à plusieurs composants. Toutes les cinétiques ont été implémentées au moyen d'une fonction définie par l'utilisateur (UDF) programmée en C ++ [37].

### ***b. Méthodes numériques et outils de calcul***

Le schéma de résolution utilise la méthode de la solution de couplage pression-vitesse avec une discrétisation au vent du second ordre pour le système d'équations d'espèces, du premier ordre au vent pour l'impulsion et l'énergie, et du second ordre pour la pression. Le suivi des résidus de toutes les variables et du débit massique des espèces est le paramètre clé pour la convergence des calculs.

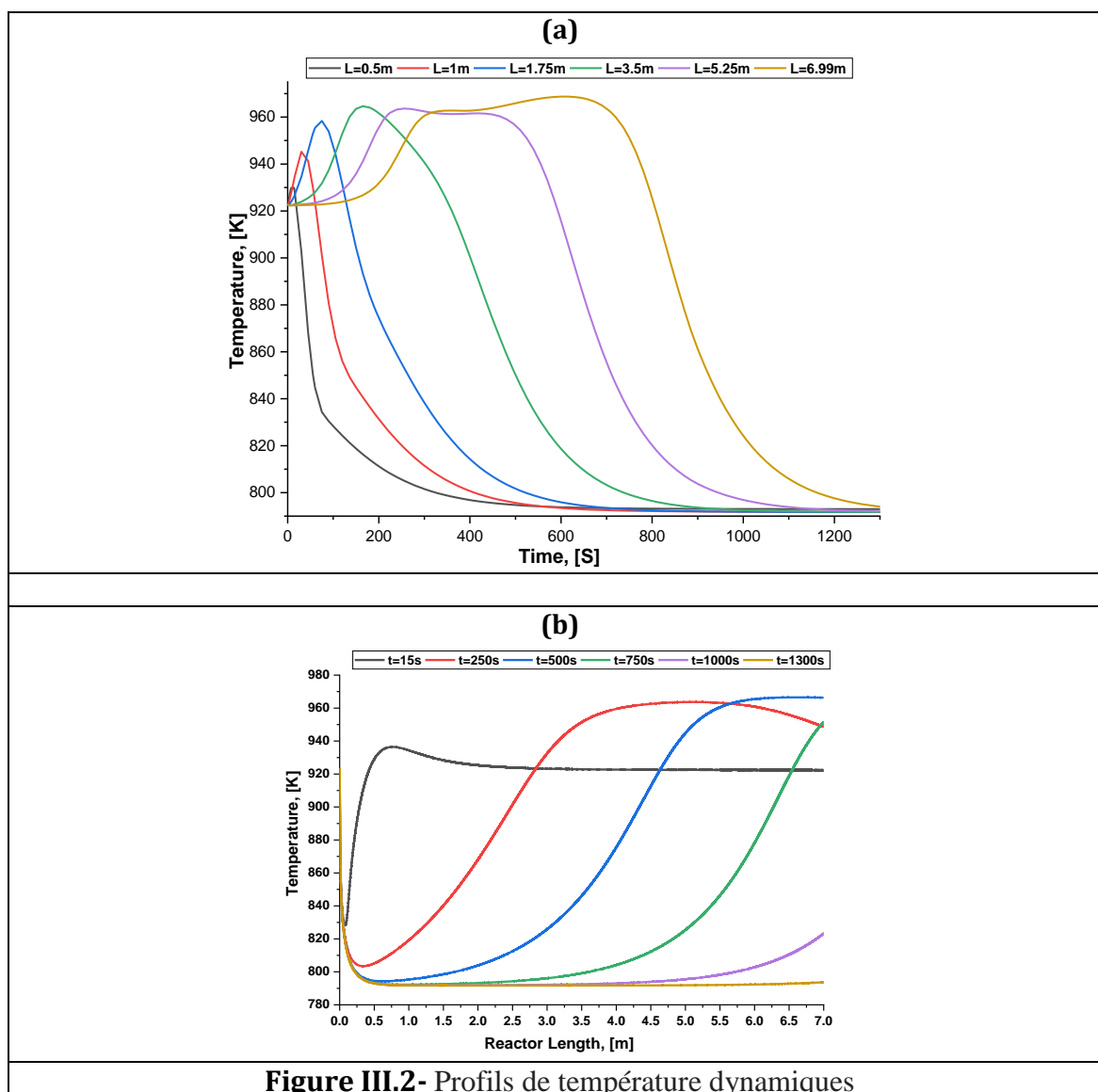
On a considéré que la solution était considérée comme atteinte lorsque ces résidus étaient inférieurs ou égaux à  $10^{-8}$  avec des valeurs de débit massique constantes. La résolution de l'ensemble d'équations du modèle est une carte tridimensionnelle de la vitesse et de la concentration de toutes les espèces de gaz dans chacune des cellules de calcul. Pour s'assurer que la solution à chaque position pour des temps différents était indépendante de la taille du maillage, le maillage a été affiné de plus en plus en augmentant le nombre de cellules. Si les résultats cessent de changer avec ces raffinements successifs de maillage, la solution a été considérée comme indépendante du maillage. Les résultats numériques sont comparés aux données expérimentales disponibles [6] pour une analyse quantitative détaillée.



La cinétique a été estimée à l'aide de fonctions définies par l'utilisateur (UDF). Le montage expérimental a permis d'obtenir la concentration des composés cibles à l'entrée et à la sortie du réacteur catalytique à lit fixe. Par conséquent, des simulations à l'aide de CFD ont été effectuées pour simuler ces profils. Le domaine géométrique est subdivisé en plusieurs volumes témoins (figure 1). Pour chacun de ces volumes de contrôle, les équations gouvernantes qui expriment la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie ont été discrétisées. Ceci conduit à un système d'équations algébriques reliant les paramètres d'écoulement en des points caractéristiques associés aux volumes de contrôle. Ici, la technique basée sur les cellules des moindres carrés a été utilisée. L'ensemble d'équations algébriques qui en résulte a été résolu de manière itérative.

### III.3 résultats et discussion

Les figures III. 2 (a) et 2 (b) montrent les profils de température dynamiques à différentes positions axiales dans le lit fixe. On constate qu'à  $t = 12$  s, le point chaud situé à une distance de 0,5 m de l'entrée du réacteur se déplace vers la sortie du réacteur au fur et à mesure du déroulement du processus. La température du point chaud mobile atteint une valeur maximale à la sortie du réacteur ( $L = 6,99$  m) à environ 615 s ( $T_{\text{max}} = 968,73$  K). On remarque sur la figure III.2 (b) que quelle que soit la durée du processus, la température passe de 923 K (température d'entrée) à une valeur qui dépend de l'intensité des réactions chimiques SE-MSR impliquées (Eq. (1) - (7)) (Figure III.3). De plus, le profil thermique à l'intérieur du réacteur est strictement dépendant de la réaction de carbonatation, et les zones planes sont associées à un blocage de cette réaction, comme expliqué ci-après.



**Figure III.2-** Profils de température dynamiques

Cette baisse de température met en évidence que le début du processus chimique est globalement endothermique. Sur la figure 3, les vitesses cinétiques des réactions se produisant 1-7 sont rapportées. Les réactions exothermiques 3 et 7 (voir figures III.3 (c) et 3 (g)) ne sont pas en mesure de compenser la chaleur consommée par les principales réactions de vaporeformage 1 et 2 (figures III.3 (a) et 3 (b)). Il est à noter que l'énergie nécessaire à la production de  $\text{CO}_2$  par la réaction 2 est satisfaite par l'élimination du dioxyde de carbone via la carbonatation exothermique (réaction 7). On observe également qu'après une certaine durée, la réaction 7 commence à avoir lieu à une vitesse significative, et la température commence ainsi à augmenter jusqu'à atteindre un maximum (point chaud).

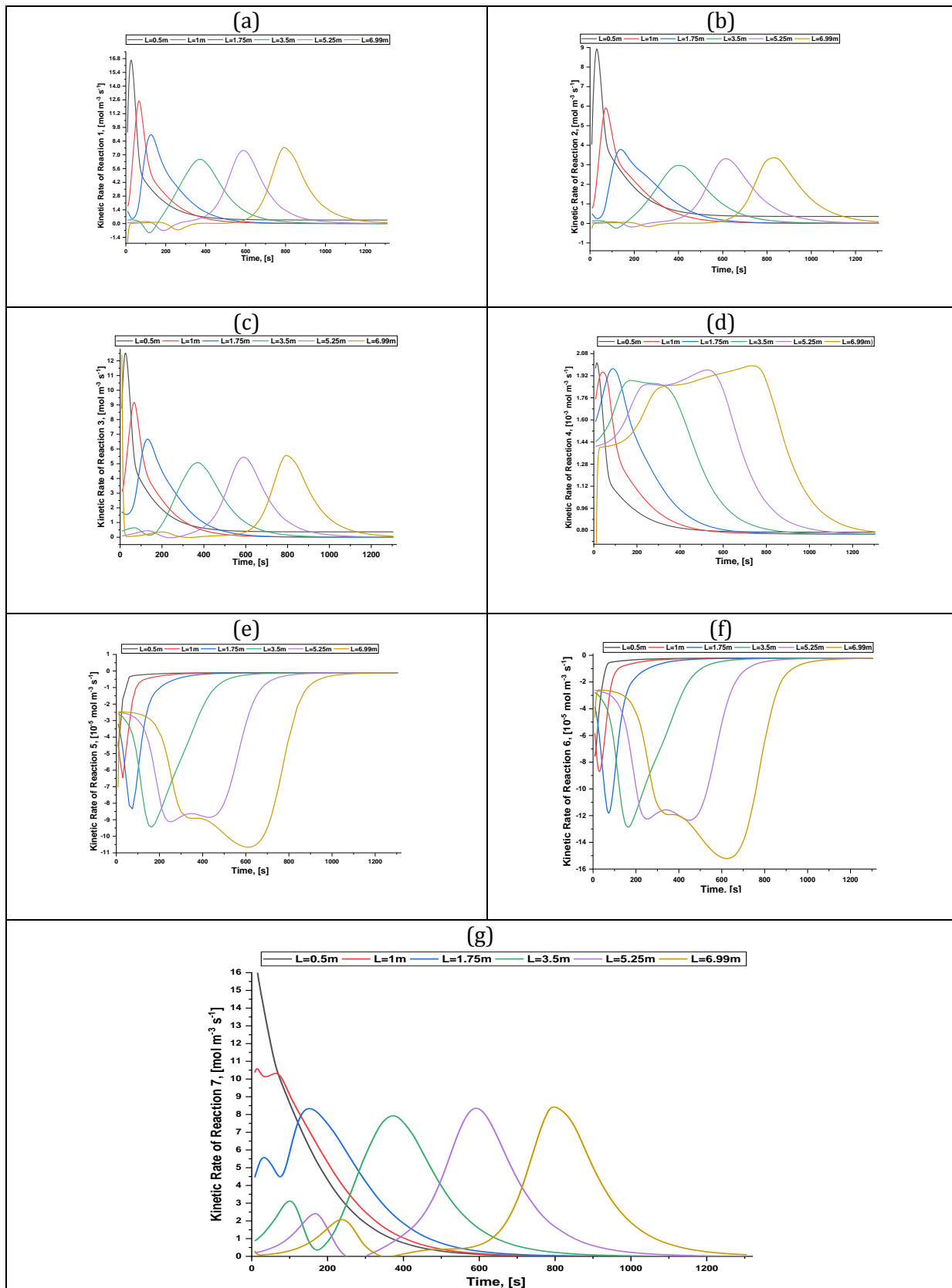
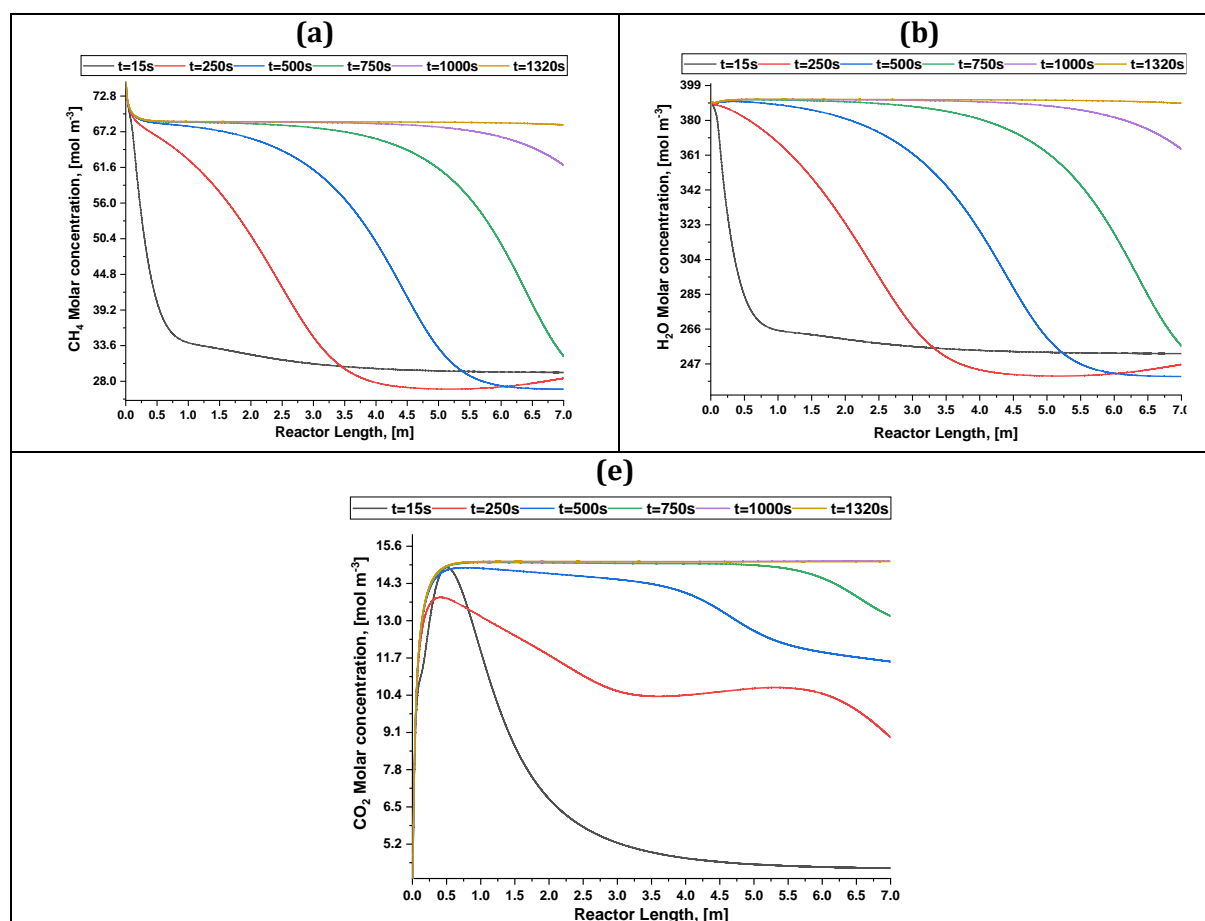


Figure III.3-

Distribution de la cinétique de réaction le long du réacteur à différents moments: R1 (a), R2 (b), R3 (c), R4 (d), R5 (e), R6 (f), R7 (g)

Après la consommation de la plus grande partie du  $\text{CO}_2$  rejeté ( $15,064 \text{ mol} / \text{m}^3$ , voir figures III. 4 (c)), la réaction 7 s'affaiblit et ne peut plus compenser l'énergie consommée par les réactions endothermiques 1 et 2, qui à son tour s'affaiblit avec la diminution des concentrations de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (figures III. 4 (a), 4 (b)). On constate alors une tendance vers une température d'équilibre du gaz légèrement supérieure à la température d'entrée.

De plus, la température de sortie à  $L = 6,99 \text{ m}$  (voir figure III.2 (a)) augmente jusqu'à un maximum de  $968,73 \text{ K}$  à  $615 \text{ s}$  puis diminue, ce qui est lié au dégagement et au transfert de chaleur le long de la coordonnée axiale du réacteur. En pratique, les changements de température ci-dessus peuvent être dus à la capacité thermique et aux performances de conductivité thermique beaucoup plus élevées de la phase solide (adsorbant et catalyseur) par rapport à celle de la phase gazeuse.



**Figure III.4-** Profils de concentration molaire des espèces axiales: a)  $\text{CH}_4$ , b)  $\text{H}_2\text{O}$ , c)  $\text{CO}_2$

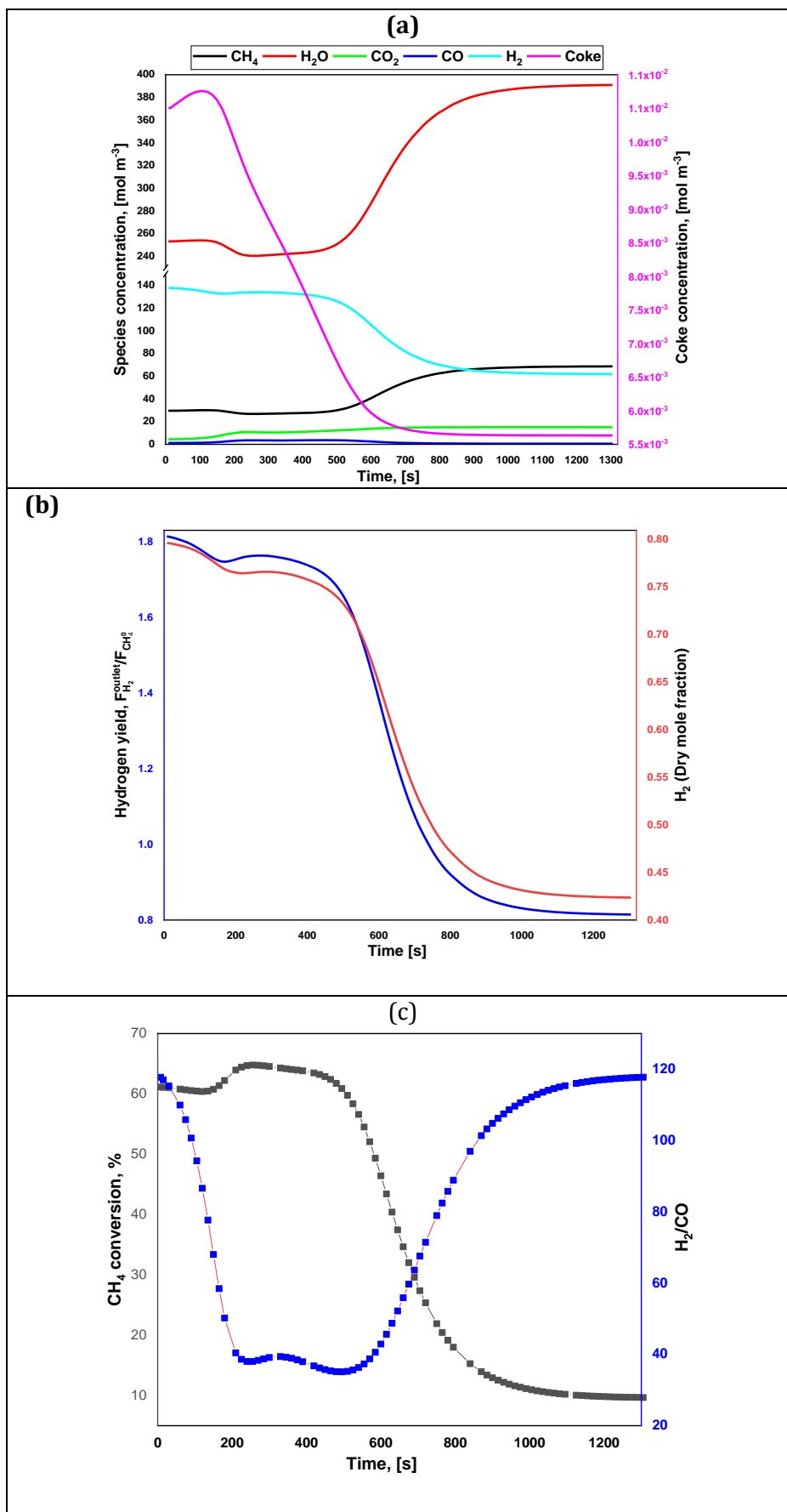
La figure III. 5 (a) montre l'évolution dans le temps des concentrations de chaque composant à la sortie du réacteur de reformage adiabatique à lit fixe. En raison de l'apparition de réactions chimiques,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont consommés en continu, tandis que  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et une quantité minimale de coke sont produits. Cependant, ils subissent d'autres réactions qui tendent à modifier (principalement à diminuer) leurs concentrations.

Pendant les 500 premières s, les profils de concentration molaire sont quasiment constants dans le temps, ce qui correspond à l'ensemble des paramètres d'un processus stationnaire (côté gaz). Juste après, la concentration de  $\text{CO}_2$  recommence à augmenter (une première augmentation est observée après 100 s et un premier plateau est atteint pour des temps allant de 200 à 500 s environ), probablement en raison de la saturation d'une fraction significative de  $\text{CaO}$  (principalement, pour l'adsorbant situé dans la première moitié de la longueur totale du réacteur, cf. figure III.6) consacrée à sa capture.

À son tour, la concentration des autres composés commence à varier, comme un processus en cascade provenant de  $\text{CaO}$ , ce qui réduit considérablement son activité de carbonatation. De plus, la concentration de coke tend vers une valeur minimale, ce qui est un facteur négatif dans la conduction du procédé MSR.

Cette période pré-percée s'est avérée être d'environ 500 s, alors que dans Fernandez et al. [6], cette période s'est avérée être de 720 s. Ceci est probablement dû au fait qu'ils ne tenaient pas compte de la conductivité thermique du solide (adsorbant + catalyseur), ce qui peut ralentir le transfert axial de chaleur vers la sortie du réacteur. Sur la figure III.2 (b), la valeur maximale de la température de sortie est obtenue à 615 s, tandis que dans les travaux de Fernandez et al. [6] le pic a été trouvé vers 900 s.

D'une manière générale, les valeurs de concentration molaire à la sortie du réacteur sont en bon accord avec celles calculées par Fernandez et al. [6]. Ces résultats montrent que, dans les conditions de simulation étudiées, l'échelle de temps des phénomènes de transfert de chaleur est bien plus grande que celles liées au transfert de masse, spécifiquement appelée étape de captage du  $\text{CO}_2$ , qui est l'étape clé du procédé proposé. Par conséquent, la simulation de ce dernier a été limitée à une plus petite échelle de temps, après quoi le reformage à la vapeur de méthane ne serait pas effectué avec l'intégration bénéfique de capture de  $\text{CO}$



**Figure III. 5-** Profils dynamiques de sortie: a) Concentrations d'espèces, b) Rendement d'hydrogène, c) Conversion de méthane et rapport H<sub>2</sub> / CO

L'analyse des résultats de la simulation doit se concentrer principalement sur la cible principale du processus SE-MSR, c'est-à-dire  $H_2$ , conversion du méthane et  $H_2 / CO$ . La concentration en sortie d'hydrogène dépend fortement de l'efficacité de l'adsorbant (voir figure III.5 (b)), car elle commence à diminuer lorsque la capacité d'adsorption de l'adsorbant commence à être saturée. La MSR a lieu en parallèle avec la capture du  $CO_2$ , et cette dernière conduit à améliorer la concentration à l'équilibre d'hydrogène dans le gaz de sortie. Ainsi, il est raisonnable de dire que le principal facteur favorisant la production d'hydrogène est le captage du  $CO_2$ . La valeur calculée par Fernandez et al. [6] pour la fraction molaire d'hydrogène de sortie (base sèche) était d'environ 0,9, alors que dans nos travaux, elle était de l'ordre de 0,8. Cette différence, comme expliqué ci-dessus, est attribuable à la conductivité thermique du solide que notre modèle prend en considération, qui détermine des températures plus basses qui affectent les réactions endothermiques. Cette valeur tombe à 0,42 une fois que l'adsorbant atteint la saturation, et le  $CO_2$  n'est pas encore capturé (0,58 est rapporté dans Fernandez et al. [6] à titre d'exemple).

D'autres paramètres essentiels peuvent être calculés afin de mieux décrire les performances du système dans la mesure où l'étape de captage du  $CO_2$  est active. Par exemple, la sélectivité en hydrogène par rapport à la quantité de  $CH_4$  initialement introduite dans le réacteur est de l'ordre de 1,75 (avec capture de  $CO_2$ ) et 0,8 (sans capture de  $CO_2$ ), ce qui donne une idée de l'importance très élevée de l'utilisation d'une étape de sorption efficace du  $CO_2$  pour améliorer les performances du MSR. Les flux molaires correspondants d'hydrogène produit sont respectivement d'environ 7,56 mol s<sup>-1</sup> (avec capture de  $CO_2$ ) et 3,46 mol s<sup>-1</sup> (sans capture de  $CO_2$ ), confirmant une fois de plus la contribution significative apportée par l'étape de sorption de  $CO_2$ .

Dans la période de rupture entre 200 s et 500 s, une quantité décroissante de tous les produits de sortie de concentration  $H_2$ ,  $CO$  et  $C$  a été constatée, avec une concentration de sortie croissante du  $CO_2$  et des réactifs ( $CH_4$  et  $H_2O$ ). Cela est dû à la saturation de l'adsorbant qui, comme déjà indiqué ci-dessus, détermine à son tour une modification de l'état stationnaire du procédé (côté gaz). La figure III. 5 (c) montre une diminution de la conversion  $CH_4$  après le temps de percée. Le rapport  $H_2 / CO$  augmente considérablement en raison de la faible concentration de  $CO$  même si la production d'hydrogène s'affaiblit. De plus, l'absence

de réaction exothermique détermine également l'altération des régimes thermiques car il n'y a pas d'apport de chaleur provenant de la réaction de carbonatation (7), et la diminution de la température détermine une conversion plus faible de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O, selon l'endothermique réaction de réforme. Lorsque CaO atteint sa conversion maximale (R7 = 0), ce qui peut être clairement observé à la fois sur la figure 2 (b) et la figure 3 (g), l'endothermicité des réactions (1) et (2) prévaut sur l'exothermicité de la réaction 3, conduisant à une baisse de température dans la zone de réaction. Malgré la baisse de température à l'entrée du réacteur, la température reste plus élevée dans le reste du réacteur, probablement en raison de la mauvaise conduction thermique du lit fixe. Les cinétiques R1, R2 et R3 (figures III.3 (a), 3 (b) et 3 (c)) montrent une conversion continue de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (qui n'est plus adsorbé) et coke.

Concernant la différence le long de la longueur du réacteur, les cinétiques R1, R2 et R3 (figures III. 3 (a), 3 (b) et 3 (c)) se sont traduites par une plus forte intensité à l'entrée où la température était d'environ 923 K. dans le même temps, ils ralentissent avec la baisse de température le long du réacteur, qui est due à l'endothermicité de la réaction globale. Les réactions III.1 et III.2 (endothermiques) étaient plus intenses que les réactions III.3 et III.7 (exothermiques), et le résultat était un bilan thermique endothermique global qui a déterminé une baisse de température, comme déjà indiqué. Les réactions 4, 5 et 6 (figures III.3 (d), 3 (e) et 3 (f)) se sont avérées donner des taux très faibles et insignifiants par rapport aux réactions 1, 2, 3 et 7 (entre 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-5</sup> mol / (m<sup>3</sup> s)). Les tendances des vitesses de réaction avec la longueur du réacteur sont similaires, montrant que la température est le paramètre le plus influent et le plus limitant dans la conversion des réactifs et de l'adsorbant. On trouve que les réactions 5 et 6 se produisent principalement en direction de la production de réactifs, ce qui indique une production d'hydrogène et des quantités élevées (dues à SE-MSR). Les inégalités suivantes sont satisfaites:  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} < \frac{P_{CO}}{K_5}$  et  $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} < \frac{P_{CO}}{K_6}$  qui montrent que les réactions inverses prévalent (voir les équations (13) et (14)). Il est conclu que la quantité de H<sub>2</sub>O n'est pas suffisante pour convertir le coke de la réaction 5 en plus d'hydrogène et, à son tour, cela a conduit à la conversion de CH<sub>4</sub> en C (s) par la réaction 4.

Sur la figure III.6, le comportement dynamique de la conversion de CaO le long de la longueur du réacteur et pour les points temporels ultérieurs est rapporté. Après les 600 premiers, la conversion de CaO est maximale au milieu du réacteur, tandis que les chiffres

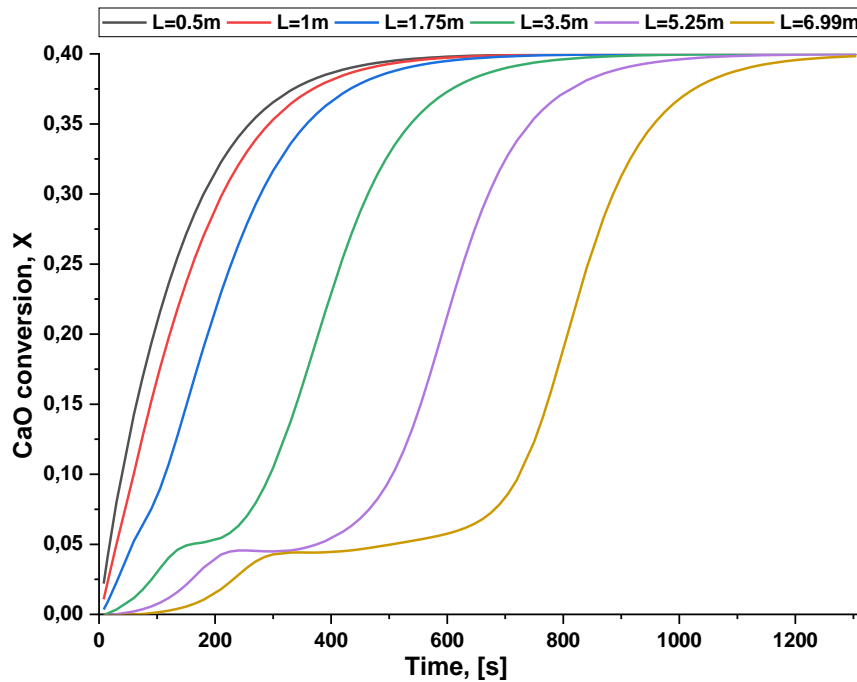


inférieurs sont récupérés à la sortie. A noter qu'un front de saturation en CaO avance sur la longueur du réacteur en fonction du temps.

La figure III. 6 montre que la saturation commence dans la zone de l'entrée du réacteur et progresse vers la sortie du réacteur.

Ce comportement semble à nouveau lié à l'effet de croisement entre les cours de réaction et les profils de température. L'avancement des réactions de reformage endothermique fournit les réactifs pour la réaction de capture exothermique du CO<sub>2</sub>. De plus, lorsque le temps passe, il est évident que la diminution de la concentration de CO<sub>2</sub>, qui est adsorbée dans la première partie de la longueur du réacteur, détermine une saturation plus faible de la partie finale du réacteur qui, comme prévu, commence à saturer seulement les dernières étapes du processus. La partie plate des courbes est obtenue lorsque  $dx / dt = 0$ , ce qui n'est possible que si  $v_{CO_2} = v_{CO_2.eq}$ . Les valeurs calculées de  $v_{CO_2.eq}$  sont comprises entre 0,009 (T = 923K) et 0,0247 (T = 968,7K). Ainsi, dans cette partie du réacteur, il est probable qu'en raison de la dynamique thermique complexe évoquée ci-dessus, la fraction molaire de CO<sub>2</sub> soit égale à la fraction molaire de CO<sub>2</sub> à l'équilibre et la réaction de carbonatation bloquée temporairement.

Une correspondance entre les profils de température (Figure III.2) et les tendances du processus SE-MSR (Figures III. 3-6) montre la contribution significative de la conductivité thermique à l'intérieur du lit fixe, dont la limitation pourrait contribuer à améliorer encore la production d'hydrogène.

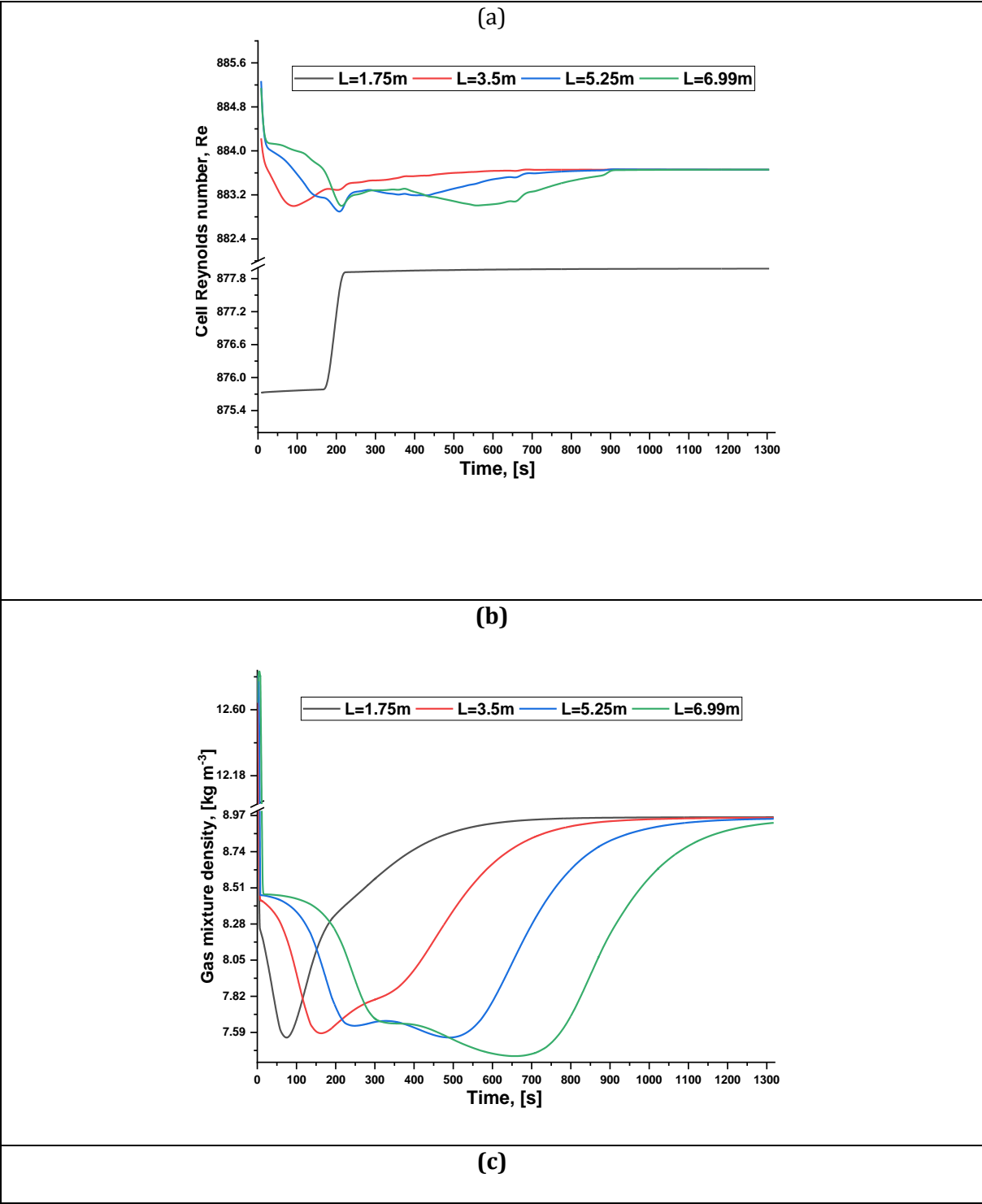


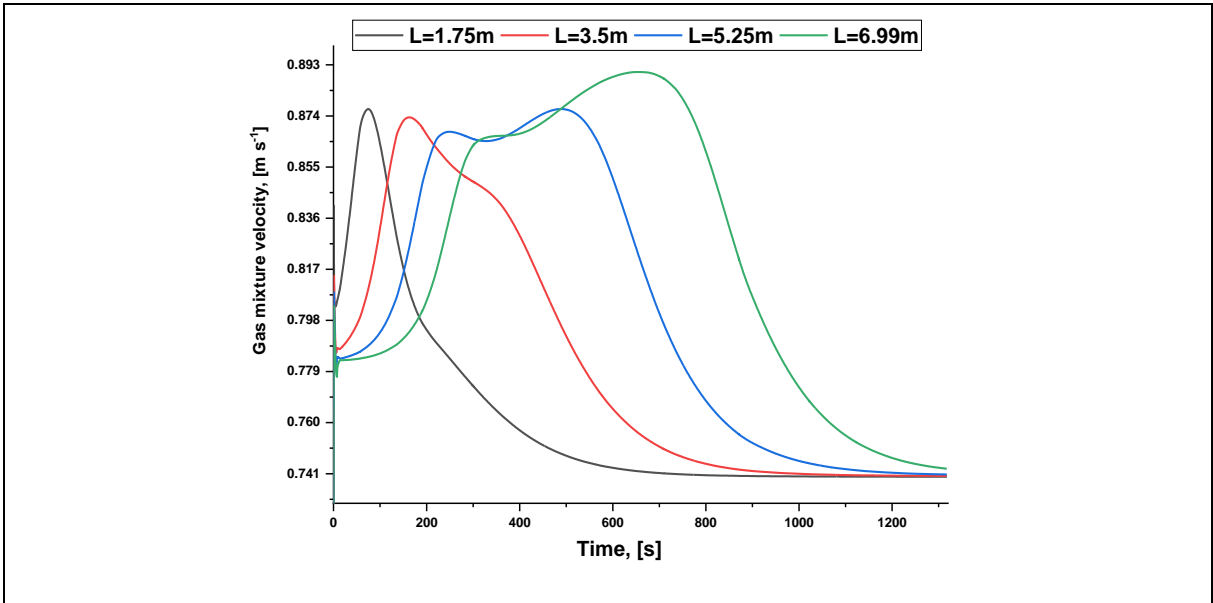
**Figure III. 6-** Comportement dynamique de la conversion CaO

La distribution du nombre de Reynolds dans le réacteur est un paramètre important qui peut être montré par la technique de visualisation CFD. Comme on peut le voir sur la figure III.7 (a), la valeur moyenne du nombre de Reynolds est d'environ 880, montrant un écoulement laminaire. À toutes les positions longitudinales, la baisse de la valeur de densité du mélange gazeux (figure III.7 (b)), due aux changements de température dans le réacteur (figures III. 2 (a) et 2 (b)), est compensée par l'augmentation de la vitesse du mélange gazeux (Figure III. 7 (c)). Cet effet de compensation entre la densité et la vitesse du mélange gazeux conduit au nombre de Reynolds presque constant le long de la longueur du réacteur (L) au cours du temps. La figure III.7 (d) montre la pression absolue calculée par l'équation d'état de Peng-Robinson, où la perte de charge a été calculée par eq III.22.

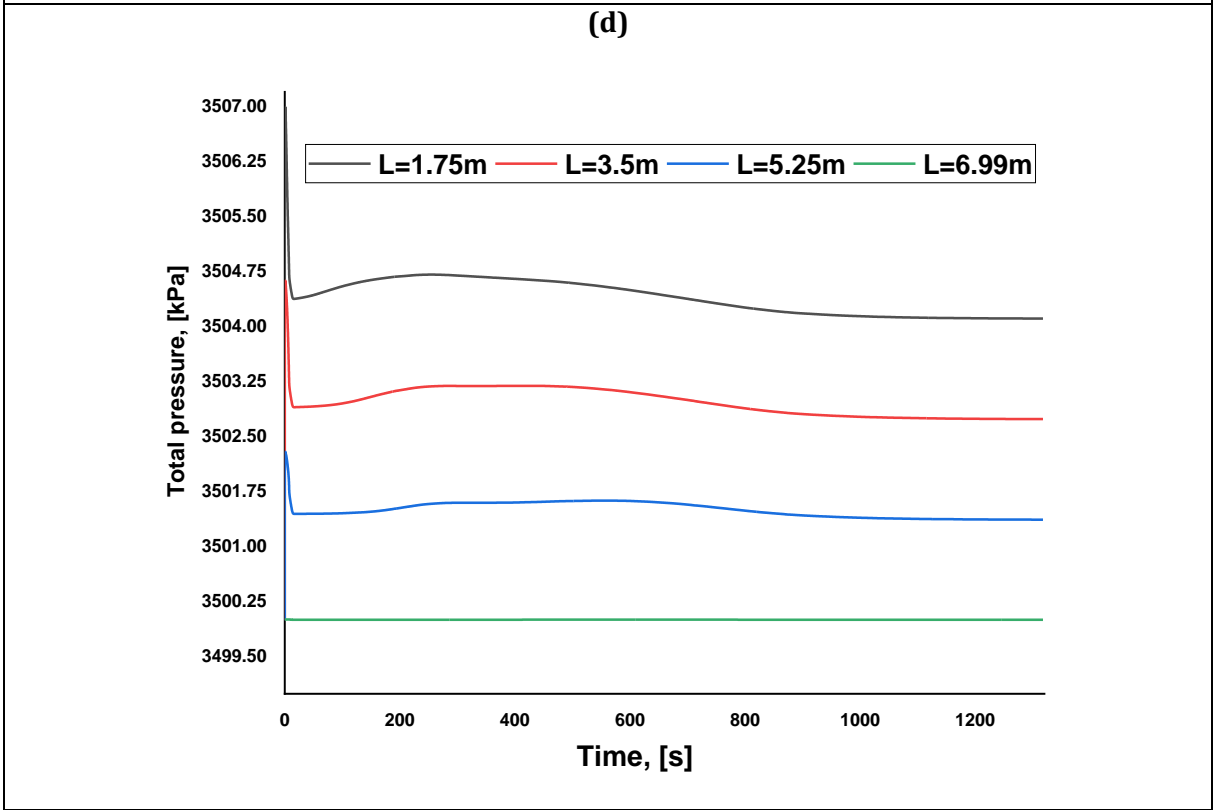
La pression totale, qui est la somme de la pression absolue et dynamique, est liée à la température, à la vitesse du mélange de gaz et à la densité. Une augmentation de la vitesse du fluide détermine l'augmentation des chutes de pression. Il détermine simultanément un avantage en termes de taux de transfert de chaleur et de masse améliorés. Cette analyse vise à valider l'hypothèse d'un écoulement en régime laminaire, en considérant les valeurs de Reynolds assez moyennes calculées à côté de la perte de charge relativement faible. Les valeurs de chute de pression obtenues (la perte de charge maximale était de 10 kPa) se sont révélées comparables à celles des réacteurs à lit fixe industriels SMR typiques [32, 38]. En

outre, la figure III. 7 (e) montre une valeur numérique de Prandtl entre 1,8 et 2,07, qui indique que la dissipation à la fois de l'impulsion massique du fluide et de la chaleur se produit à peu près au même rythme.

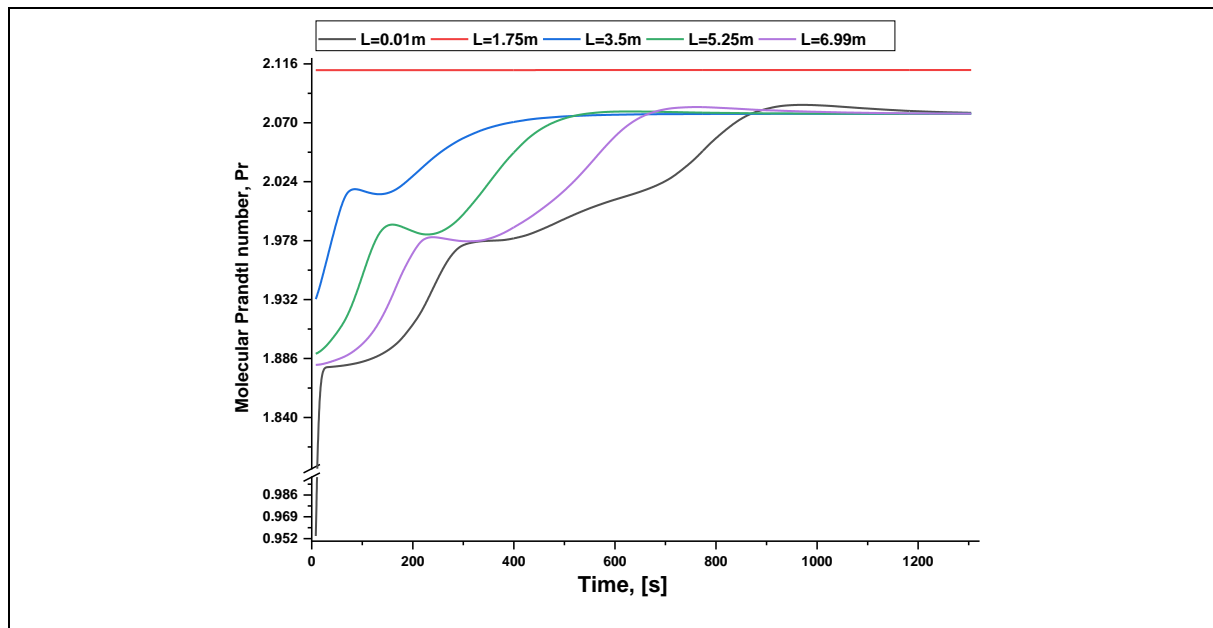




(d)



(e)



**Figure III.7-** Diagrammes de dynamique dans le réacteur à différentes positions axiales (L) (a) Nombre de Reynolds, (b) Densité du mélange gazeux, (c) Vitesse, (d) Pression totale, (e) Nombre de Prandtl moléculaire

### III.4. Conclusion

Dans ce travail, un processus de reformage de méthane à la vapeur amélioré par sorption (SE-MSR) a été simulé à l'aide d'un réacteur à lit fixe rempli de catalyseur à 70% Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 30% l'adsorbant CaO pour le CO<sub>2</sub>, visant à étudier l'effet sur la production de H<sub>2</sub>.

Le réacteur a été simulé en environnement CFD comme adiabatique, exploitant la neutralité thermique de la combinaison de la réaction SER globale (endothermique) et de la capture de CO<sub>2</sub> par l'adsorbant régénérable CaO (exothermique). Le modèle a pris en compte la conductivité thermique effective à la fois dans le fluide et dans le solide, ce qui a considérablement influencé les résultats récupérés.

Plus généralement, la corrélation entre le déroulement des réactions impliquées dans le processus et l'évolution de la température, aussi bien le long du réacteur que pendant les pas de temps, a joué un rôle crucial dans la détermination de la dynamique du processus simulé. L'idée de base du procédé est que les besoins énergétiques pour le reformage à la vapeur de méthane sont satisfaits par l'élimination du dioxyde de carbone via la réaction de carbonatation exothermique.

En raison de l'équilibre entre ces deux tendances opposées, les profils de température à différentes positions axiales dans le lit fixe ont montré l'existence d'un point chaud situé à une distance de 1,5 m de l'entrée du réacteur, qui se déplace vers la sortie du réacteur au fur et à mesure du processus continu. La température de sortie augmente jusqu'à un maximum de 968,73 K après 615 s puis diminue ce qui est lié au dégagement et au transfert de chaleur le long de la coordonnée axiale du réacteur.

La production de  $H_2$  a été constante et maximale au cours des 500 s, après quoi la concentration de  $CO_2$  commence à augmenter, probablement en raison du début de la saturation de l'adsorbant CaO, qui commence à réduire sa capacité de captage de  $CO_2$ . À son tour, la concentration des autres composés commence à varier, comme un processus en cascade provenant de la saturation en CaO. Lorsque la réaction exothermique s'arrête, une altération des régimes thermiques a été observée. L'absence de contribution de la réaction de carbonatation exothermique a entraîné une diminution de la température, qui à son tour a déterminé une conversion plus faible de  $CH_4$  et de  $H_2O$ , selon les réactions de reformage endothermique.

La fraction molaire maximale de sortie de  $H_2$  (base sèche) observée était d'environ 0,8 en correspondance de la présence de la contribution de l'étape de sorption de  $CO_2$ . La valeur est tombée à 0,42 une fois que l'adsorbant a atteint la saturation. La sélectivité en hydrogène par rapport à la quantité de  $CH_4$  initialement introduite dans le réacteur était de l'ordre de 1,75 (avec capture de  $CO_2$ ) et 0,8 (sans capture de  $CO_2$ ), ce qui témoigne de la très grande importance d'utiliser une étape de sorption efficace de  $CO_2$  pour améliorer les performances du MSR.

En conclusion, la sorption du  $CO_2$  est capable d'améliorer considérablement le reformage à la vapeur du méthane. Cependant, la conductivité thermique de la phase solide (catalyseur + adsorbant) s'est avérée être un facteur limitant dans le transfert de chaleur vers la sortie du réacteur. Cela devrait conduire à stocker la chaleur produite par les réactions exothermiques et, ainsi, à pouvoir produire une plus grande quantité d'hydrogène.

**Références**

- [1] Dupont V., Ross A B., Knight E., Hanley I., Twigg M.V.2008. Production of hydrogen by unmixed steam reforming of methane. *Chemical Engineering Science* 63, 2966 – 2979.
- [2] Ogden J.M., 2001. Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production. The international Energy Agency, Golden IEA/H2/TR-02/002.
- [3] Alarcón JM., Fernández JR., 2015. CaCO<sub>3</sub> calcination by the simultaneous reduction of CuO in a Ca/Cu chemical looping process. *Chemical Engineering Science* 137, 254–267.
- [4] Adanez J., Gayán P., Grasa G., De Diego L.F., Armesto L., Cabanillas A., 2001. Circulating fluidized bed combustion in the turbulent regime: modelling of carbon combustion efficiency and sulphur retention, *Fuel* 80, 1405–1414.
- [5] Eduardo L., Oliveira G., 2009. Sorption enhanced steam methane reforming process for continuous production of hydrogen in pressure swing adsorptive reactors. *Chemical Engineering Science* 84, 12–20.
- [6] Fernandez J.R., Abanades J.C., Murillo R., 2012. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming in an adiabatic fixed bed reactor. *Chemical Engineering Science* 84, 1–11
- [7] Fernandez JR., Abanades J.C., Grasa G., 2012. Modeling of sorption enhanced steam methane reforming —Part II: Simulation within a novel Ca/Cu chemical loop process for hydrogen production. *Chemical Engineering Science* 84, 12–20.
- [8] Jakobsen, J.P., Halmøy, E., 2009. Reactor modeling of sorption enhanced steam methane reforming. *Energy Procedia* 1 725–732.
- [9] Hendricus, T.J.R., Jurriaan, D.E., Paul, D.C., Wim, G.H., Ruud, W.B., 2009. Modeling study of the sorption-enhanced reaction process for CO<sub>2</sub> capture. I. Model

- development and validation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 6966–6974
- [10] Li, Z.S., Cai, N.S., 2007. Modelling of multiple cycles for sorption-enhanced steam methane reforming and sorbent regeneration in fixed bed reactor. *Energy and Fuels* 21, 2909–2918.
- [11] Ki Leea D., Baekb Il., Yoonc W., 2004. Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in situ CO<sub>2</sub> removal utilizing the CaO carbonation for H<sub>2</sub> production. *Chemical Engineering Science* 59, 931–942.
- [12] Snoeck, J.-W., Froment, G.F., Fowles, M., 1997a. Filamentous carbon formation and gasification: Thermodynamics, driving force, nucleation and steady-state growth. *Journal of Catalysis* 169, 240-249.
- [13] Arkatova L.A., 2010. The deposition of coke during carbon dioxide reforming of methane over intermetallides. *Catal. Today* 157, 170–176.
- [14] Bradford M.C.J., Vannice M.A., 1998. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis* 173, 157–71.
- [15] Nagaoka K, Seshan K, Aika K, Lercher JA., 2001. Carbon deposition during carbon dioxide reforming of methane and comparison between Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 197, 34-42.
- [16] Ballarini A.D., de Miguel S.R., Jablonski E.L., Scelza O.A., Castro A.A., 2005. Reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> on Pt-supported catalysts: effect of the support on the catalytic behaviour. *Catalysis Today* 107–108, 481–486.
- [17] Guo F., Zhang Y., Zhang G., Zhao H., 2013. Syngas production by carbon dioxide reforming of methane over different semi-cokes, *J. Power Sources* 231, 82-90.
- [18] Deutschmann O., 2008. Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors. *Handbook of heterogeneous catalysis* (2nd Ed.), 1811-1828.



- [19] Yancheshmeh M. S., Radfarnia H R., Iliuta M C., 2016. High temperature CO<sub>2</sub> sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. *Chemical Engineering Journal*. 283, 420–444.
- [20] Zhou Z., Qi Y., Xie M., Cheng Z., YuanW., 2012. Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO<sub>2</sub> capture performance. *Chemical Engineering Science* 74, 172–180.
- [21] Kaengsilalai A., Luengnaruemitchai A., Jitkarnka S., Wongkasemjit S., 2007. Potential of Ni supported on KH zeolite catalysts for carbon dioxide reforming of methane , *J. Power Sources* 165, 347-352.
- [22] Lemonidu A., Goula M.A., Vasalos I.A., 1998. Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% nickel calcium aluminate catalysts ± effect of preparation method. *Catalysis Today* 46, 175-183.
- [23] Takehira K., Shishido T., Wang P., Kosaka T., Takaki K., 2004. Autothermal reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay. *Journal of Catalysis* 221, 43-54.
- [24] Pashchenko D., 2019. Experimental investigation of reforming and flow characteristics of a steam methane reformer filled with nickel catalyst of various shapes, *Energy Conversion and Management* 185, 465-472.
- [25] Harrison D.P., 2008. Sorption-enhanced hydrogen production: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6486–501.
- [26] Fernández JR, Martínez I, Abanades JC, Romano MC. 2017. Conceptual design of a Ca–Cu chemical looping process for hydrogen production in integrated steelworks. *Int J Hydrogen Energy*, 42, 11023–37.
- [27] Noorman S, Annaland MVS, Kuipers H., 2007. Packed bed reactor technology for chemical looping combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4212–20.

- [28] Balasubramanian B, Ortiz AL, Kaytakoglu S, Harrison DP., 1999. Hydrogen from methane in a single-step process. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3543–52.
- [29] Barelli L, Bidini G, Gallorini F., 2015. SE-SR with sorbents based on calcium aluminates: process optimization. *Appl Energy*. 143, 110–8.
- [30] Deutschmann O., 2008. Computational Fluid Dynamics Simulation of Catalytic Reactors. *Handbook of heterogeneous catalysis (2nd Ed.)*, 1811-1828.
- [31] Benguerba Y., Virginie M., Dumas C., Ernst B., 2017. Computational Fluid Dynamics Study of the Dry Reforming of Methane Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in a Membrane Reactor. *Coke Deposition. Kinetics and Catalysis* 58(3), 328–338.
- [31] Xu J., Froment G.F., 1989. Methane steam reforming methanation and water-gas shift. Intrinsic kinetics. *AIChE J.* 35, 88–96.
- [33] Pashchenko D., 2018. Effect of the geometric dimensionality of computational domain on the results of CFD-modeling of steam methane reforming." *International Journal of Hydrogen Energy*. 43.18, 8662-8673.
- [32] Coroneo M., Montante G., Baschetti M.G., Paglianti A., 2009. CFD modelling of inorganic membrane modules for gas mixture separation. *Chem. Eng. Sci.* 64,1085-94.
- [35] Coroneo M., Montante G., Paglianti A., 2010. Numerical and experimental fluid-dynamic analysis to improve the mass transfer performances of Pd-Ag membrane modules for hydrogen purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 9300-9.
- [36] Xuan J., Leung M.K., Leung D.Y., Ni M., 2009. Integrating chemical kinetics with CFD modelling for autothermal reforming of biogas. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 9076–9086.

- [37] Herce C., Cortés C., Stendardo S., 2017. Computationally efficient CFD model for scale-up of bubbling fluidized bed reactors applied to sorption-enhanced steam methane reforming. *Fuel Processing Technology* 167, 747–761.
- [38] Pashchenko D., 2019. Pressure drop in the thermochemical recuperators filled with the catalysts of various shapes: A combined experimental and numerical investigation, *Energy*. 166, 462-470

# **Conclusion générale**

## Conclusion

Notre travail a porté sur une source d'énergie d'actualité, l'hydrogène qui peut être produit par le vaporeformage du méthane avec capture de CO<sub>2</sub> in situ SE-(MSR) on utilisant le CaO (30%) comme adsorbant et la NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(70%) comme catalyseur dans un réacteur à lit fixe où le réacteur a été simulé en environnement CFD comme adiabatique, afin d'étudier la production de l'hydrogène prenant en considération la conductivité thermique effective à la fois dans le fluide et dans le solide et qui influe sur les résultats récupérés.

La corrélation entre le déroulement des réactions impliquées dans le processus et l'évolution de la température, aussi bien le long du réacteur que pendant les pas de temps, a joué un rôle crucial dans la détermination de la dynamique du processus simulé. L'idée de base du procédé est que les besoins énergétiques pour le reformage à la vapeur de méthane sont satisfaits par l'élimination du dioxyde de carbone via la réaction de carbonatation exothermique.

En raison de l'équilibre entre ces deux tendances opposées, les profils de température à différentes positions axiales dans le lit fixe ont montré l'existence d'un point chaud situé à une distance de 1,5 m de l'entrée du réacteur, qui se déplace vers la sortie du réacteur au fur et à mesure du processus continue. La température de sortie augmente jusqu'à un maximum de 968,73 K après 615 s puis diminue ce qui est lié au dégagement et au transfert de chaleur le long de la coordonnée axiale du réacteur.

La production de H<sub>2</sub> a été constante et maximale au cours des 500 s, après quoi la concentration de CO<sub>2</sub> commence à augmenter, probablement en raison du début de la saturation de l'adsorbant CaO, qui commence à réduire sa capacité de captage de CO<sub>2</sub>. À son tour, la concentration des autres composés commence à varier, comme un processus en cascade provenant de la saturation en CaO. Lorsque la réaction exothermique s'arrête, une altération des régimes thermiques a été observée. L'absence de contribution de la réaction de carbonatation exothermique a entraîné une diminution de la température, qui à son tour a déterminé une conversion plus faible de CH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>O, selon les réactions de reformage endothermique.

La fraction molaire maximale de sortie de H<sub>2</sub> (base sèche) observée était d'environ 0,8 en correspondance de la présence de la contribution de l'étape de sorption de CO<sub>2</sub>. La valeur est

tombée à 0,42 une fois que l'adsorbant a atteint la saturation. La sélectivité en hydrogène par rapport à la quantité de CH<sub>4</sub> initialement introduite dans le réacteur était de l'ordre de 1,75 (avec capture de CO<sub>2</sub>) et 0,8 (sans capture de CO<sub>2</sub>), ce qui témoigne de la très grande importance d'utiliser une étape de sorption efficace de CO<sub>2</sub> pour améliorer les performances du MSR.

En conclusion, la sorption du CO<sub>2</sub> est capable d'améliorer considérablement le reformage à la vapeur du méthane. Cependant, la conductivité thermique de la phase solide (catalyseur + adsorbant) s'est avérée être un facteur limitant dans le transfert de chaleur vers la sortie du réacteur. Cela devrait conduire à stocker la chaleur produite par les réactions exothermiques et, ainsi, à pouvoir produire une plus grande quantité d'hydrogène.

Et afin d'accélérer plus la production d'hydrogène il est recommandé d'intégrer une membrane permselective à ce dernier comme celle à base de nickel (Ni) ou bien de palladium (Pd) et qui est notre future perspective.

## Résumé

**Anglais :** The present work deals with the Sorption-Enhanced Methane Steam Reforming (SE-MSR), an interesting and energy-efficient hydrogen production route with *in situ* CO<sub>2</sub> capture. A computational fluid dynamics (CFD) model for an industrial-scale fixed-bed reactor, with Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst and CaO as an adsorbent for CO<sub>2</sub> capture, is developed taken into consideration also the coke deposition. Temperature is shown to be the key parameter of the SE-MSR chemical process at large scales. H<sub>2</sub> production is constant and maximum until the saturation of CaO sorbent occurs, after which the concentrations of all the other compounds start to vary, and the efficiency of the process begins to drop. When the exothermic carbonation reaction stops, an alteration of the thermal regimes is observed. The absence of the contribution of the exothermic carbonation reaction results in a decrease of the temperature, which in turn determines a lower conversion of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, according to the endothermic reforming reactions. The maximum H<sub>2</sub> outlet mole fraction (dry basis) is 0.8, and it occurs in the presence of CO<sub>2</sub> sorption; the value drops to 0.42 once the adsorbent reaches its maximum conversion degree. The molar selectivity in hydrogen relative to the quantity of CH<sub>4</sub> fed to the reactor is of the order of 1.75 (with CO<sub>2</sub> -capture) and 0.8 (without CO<sub>2</sub> capture). The molar fluxes obtained and the kinetics of the system model show the excellent choice of the operating conditions of the catalyst to produce a large quantity of hydrogen as well as of the adsorbent, which eliminates the CO<sub>2</sub> responsible of coke deposition.

**Keywords:** Sorption-enhanced reaction, methane steam reforming, hydrogen, CFD, catalytic reactor, coke deposition

**Français** Le présent travail porte sur le reformage à la vapeur de méthane par sorption (SE-MSR), une voie de production d'hydrogène intéressante et économe en énergie avec captage *in situ* du CO<sub>2</sub>. Un modèle de calcul de dynamique des fluides (CFD) pour un réacteur à lit fixe à l'échelle industrielle, avec Ni / Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> comme catalyseur et CaO comme adsorbant pour le captage du CO<sub>2</sub>, est développé en tenant compte également du dépôt de coke. La température est le paramètre clé du processus chimique SE-MSR à grande échelle. La production de H<sub>2</sub> est constante et maximale jusqu'à ce que la saturation de l'adsorbant CaO se produise, après quoi les concentrations de tous les autres composés commencent à varier et l'efficacité du procédé commence à chuter. Lorsque la réaction de carbonatation exothermique s'arrête, une altération des régimes thermiques est observée. L'absence de contribution de la réaction de carbonatation exothermique entraîne une diminution de la température, qui à son tour détermine une conversion plus faible de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O, selon les réactions de reformage endothermique. La fraction molaire maximale de sortie de H<sub>2</sub> (base sèche) est de 0,8 et elle se produit en présence de sorption de CO<sub>2</sub>; la valeur chute à 0,42 une fois que l'adsorbant atteint son degré de conversion maximal. La sélectivité molaire en hydrogène par rapport à la quantité de CH<sub>4</sub> introduite dans le réacteur est de l'ordre de 1,75 (avec capture CO<sub>2</sub>) et 0,8 (sans capture CO<sub>2</sub>). Les flux molaires obtenus et la cinétique du modèle du système montrent l'excellent choix des conditions de fonctionnement du catalyseur pour produire une grande quantité d'hydrogène ainsi que de l'adsorbant, ce qui élimine le CO<sub>2</sub> responsable du dépôt de coke.

**Mots clés:** Réaction renforcée par sorption, reformage à la vapeur de méthane, hydrogène, CFD, réacteur catalytique, dépôt de coke

### Arabe

يتعامل العمل الحالي مع إصلاح بخار الميثان المعزز بالامتصاص (SE-MSR)، وهو طريقة مثيرة للاهتمام وموفر للطاقة لإنتاج الهيدروجين مع التقاط ثاني أكسيد الكربون في الموقع. تم تطوير نموذج ديناميكيات الموائع الحسابية (CFD) لمفاعل بطبقة ثابتة على نطاق صناعي، مع Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> كمحفز و CaO كمتناز للتقاط CO<sub>2</sub>، مع الأخذ في الاعتبار أيضًا ترسب فحم الكوك. تظهر درجة الحرارة على أنها المعلمة الرئيسية للعملية الكيميائية SE-MSR على نطاقات كبيرة. يكون إنتاج H<sub>2</sub> ثابتًا وأقصى حد حتى يحدث تشبع CaO الماص، وبعد ذلك تبدأ تركيزات جميع المركبات الأخرى في التباين، وتبدأ كفاءة العملية في الانخفاض. عندما يتوقف تفاعل الكربنة الطاردة للحرارة، لوحظ تغيير في الأنظمة الحرارية. ينتج عن عدم مساهمة تفاعل الكربنة الطارد للحرارة لانخفاض في درجة الحرارة، والذي بدوره يحدد تحويلًا أقل للميثان و H<sub>2</sub>O، وفقًا لتفاعلات إعادة التكوين الماص للحرارة. الحد الأقصى لكسر الخلد H<sub>2</sub> (الأساس الجاف) هو 0.8، ويحدث في وجود امتصاص ثاني أكسيد الكربون؛ تنخفض القيمة إلى 0.42 بمجرد وصول المادة الماصة إلى أقصى درجة تحويل لها. تكون الانتقائية المولية في الهيدروجين بالنسبة لكمية الميثان التي يتم تغذيتها في المفاعل في حدود 1.75 (مع التقاط CO<sub>2</sub>) و 0.8 (بدون التقاط CO<sub>2</sub>). تُظهر التدفقات المولية التي تم الحصول عليها وحركية نموذج النظام الاختيار الممتاز لظروف تشغيل المحفز لإنتاج كمية كبيرة من الهيدروجين بالإضافة إلى مادة الامتصاص، والتي تقضي على ثاني أكسيد الكربون المسؤول عن ترسب الكوك.

**الكلمات المفتاحية:** تفاعل معزز بالامتصاص، إعادة تكوين بخار الميثان، هيدروجين، CFD، مفاعل تحفيزي، ترسيب فحم الكوك