

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SÉTIF-1-
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie Chimique

Présenté par :

Meriem BANOU

Thème

***ETUDE DU PROCEDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE PAR
VAPOREFORMAGE ET PAR VAPOREFORMAGE
AUTOTHERME DU BIO-METHANOL***

Soutenu le 28/12/2014 devant le Jury:

S. NACEF	Prof.	UFA-Sétif-1	Président
L. CHIBANE	M.C.A	UFA-Sétif-1	Rapporteur
A. BOUGUETTOUCHA	M.C.A	UFA-Sétif-1	Examineur
D. CHEBLI	M.C.B	UFA-Sétif-1	Membre Invité

**ETUDE DU PROCEDE DE
PRODUCTION D'HYDROGENE PAR
VAPOREFORMAGE ET PAR
VAPOREFORMAGE AUTOTHERME
DU BIO-METHANOL**

M. BANO

Laboratoire de Génie des Procédés Chimique (LGPC)

Université Ferhat ABBAS Sétif-1-

TABLES DES MATIERES

Table des matières	i
Remerciements	iii
Résumé	iv
Notations	v
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	xi
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I HYDROGENE VECTEUR ENERGITIQUE DU FUTUR	
I.1 Production d'hydrogène	3
I.1.1 Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles	3
I.1.2 Production d'hydrogène à partir de la gazéification de la biomasse	5
I.1.3 Production d'hydrogène par électrolyse	6
I.1.4 Production d'hydrogène à partir des méthodes biologique	6
I.1.5 Production d'hydrogène à partir de l'énergie nucléaire	7
I.1.6 Production d'hydrogène à partir des alcools	7
I.1.6.1 Définitions des alcools	7
I.1.6.1.1 Le méthanol	7
I.1.6.1.2 L'éthanol	7
I.1.6.2 Intérêts des alcools	8
I.1.6.1 La décomposition	9
I.1.6.2 L'oxydation partielle	10
I.1.6.3 Le vaporeformage	11
I.1.6.4 Le reformage autotherme	11
I.2 Utilisations de l'hydrogène	12
I.2.1 Pile à combustible	12
I.3 Stockage de l'hydrogène	14
Références bibliographiques	15

CHAPITRE II ETUDE DU PROCEDE DE VAPOREFORMAGE DU BIO-METHANOL

II. 1 Introduction	17
II. 2 Brève revue de la littérature	22
II. 3 Modèle mathématique	25
II. 3. 1 Cinétique de la réaction	25
II. 3. 2 Description du réacteur membranaire	29
II. 3. 3 Transport de l'hydrogène à travers la membrane de palladium	31
II. 4 Résultats et discussion	33
II. 4. 1 Effet du rapport molaire vapeur d'eau/méthane (S/C)	33
II. 4. 2 Effet du gaz vecteur (sweep gas)	35
II. 4. 3 Effet de la température	38
II. 4. 4 Effet de la pression	40
II. 5 Conclusion	43
Références bibliographiques	45

CHAPITRE III ETUDE DU PROCEDE DE VAPOREFORMAGE AUTOTHERME DU BIO-METHANOL

III. 1 Introduction	55
III. 2 Modèle mathématique	57
III. 2. 1 Schéma réactionnel et cinétique	57
III. 3 Résultats de simulation et discussion	61
III. 4. 1 Effet du rapport molaire oxygène/méthanol (O/C)	61
III. 4. 2 Effet de la température	67
III. 4. 3 Effet de la pression	70
III. 4. 4 Effet du gaz vecteur	72
III. 5 Conclusion	74
Références bibliographiques	75

CONCLUSION GENERALE	78
----------------------------	-----------

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur le Docteur *Lemnouer CHIBANE* pour avoir cru en mes capacités et surtout d'avoir consacré son temps précieux pour m'orienter et me conseiller tout au long de ces deux dernières années; sans autant omettre de mettre l'accent sur sa gentillesse et sa patience qu'il a montré durant la préparation de ce mémoire.

De même comme je tiens à présenter mes sincères remerciements à Mr le Professeur *Saci NACEF* en tant que président du jury, ainsi que Messieurs les membres du jury en l'occurrence le Docteur *Abdallah BOUGUETTOUCHA* et le Docteur *Derradji CHEBLI* en sa qualité de membre invité.

Résumé

Les piles à combustible et l'hydrogène comme carburant peuvent être une solution dans le développement des véhicules à zéro émission. En outre, l'hydrogène est le carburant d'avenir du fait que sa combustion ne produit que de l'eau. Parmi les combustibles qui peuvent être convertis en hydrogène, les bio-alcools, en particulier le méthanol, il est facilement décomposé en présence de l'eau et génère un mélange riche en hydrogène approprié pour alimenter des piles à combustible. Le présent travail présente une approche mathématique décrivant le comportement du processus de vaporeforange et du vaporeformage autothrome du méthanol dans un réacteur membranaire à base de Pd. Les principaux résultats montrent qu'on peut obtenir de l'hydrogène pur avec une quantité importante. Ceci est le résultat de la conversion totale de la charge initiale du méthanol *via* les deux processus sous certaines conditions opératoires optimales.

Mots-clés : Biomasse, méthanol, hydrogène, réacteur membranaire, séparation

Abstract

The fuel cell and hydrogen can be a solution in the development of zero-emission vehicles. Furthermore, because its combustion produces only water, the hydrogen could be considered as the fuel of the future. Among fuels, which may be converted to hydrogen, bio-alcohols, especially methanol, it is easily decomposed in the presence of water and produces a hydrogen-rich mixture suitable for powering a fuel cell. This study presents a mathematical approach describing the behaviour of methanol steam reforming and autothermal steam reforming processes in a Pd membrane reactor. The main results show that we can obtain pure hydrogen with a significant amount. This is the result of the total conversion of the initial charge of methanol *via* both processes under some optimum operating conditions.

Keywords: Biomass, methanol, hydrogen, membrane reactor, separation

ملخص

خلايا الوقود والهيدروجين يمكن أن يكون الحل في تطوير السيارات منعدمة الانبعاث. وعلاوة على ذلك، فإن الهيدروجين هو وقود المستقبل بسبب احتراقه الذي ينتج الماء فقط. من بين جميع أنواع الوقود التي يمكن تحويلها إلى الهيدروجين الكحولات الحيوية وخاصة الميثانول، يمكن أن يتحلل بسهولة في وجود الماء لينتج مزيج غني بالهيدروجين مناسب لتوفير الطاقة لخلايا الوقود. تقدم هذه الدراسة نهج رياضي يصف عملية تفاعل الميثانول مع بخار الماء، وعملية تفاعله مع بخار الماء والاكسجين داخل مفاعل غشائي مصنوع من البالاديوم. أظهرت النتائج الرئيسية أنه يمكن الحصول على الهيدروجين النقي بكمية كبيرة وهذا نتيجة لعملية التحويل الكلي للشحنة الأولية من الميثانول عن طريق كلا العمليتين تحت بعض ظروف التشغيل المثلى.

الكلمات المفتوحة: الكتلة الحيوية، الميثانول، الهيدروجين، مفاعل غشائي، الفصل.

Abréviation

ATR	Autothermal reforming.
DM	Decomposition of methanol.
ESR	Ethanol steam reforming.
MSR	Methanol steam reforming.
OMSR	Oxidative methanol steam reforming.
POM	Partial oxidation of methanol.
RM	Réacteur membranaire.
RT	Réacteur traditionnel.
TOP	Total oxidation.
RWGS	Reverse water gas shift.
WGS	Water gas shift.

Indices

1, 1a, 2, 2a	Types des sites actifs.
D	Réaction de décomposition.
OX	Réaction d'oxydation.
R	Réaction de reformage.
W	Réaction de water gas shift.

Lettres grec

δ (μm)	Epaisseur de la membrane.
η_i	Facteur d'efficacité de la réaction i.
$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique.
ρ (kg m^{-3})	Densité du lit catalytique.

Nomenclature

A (m^2)	Surface du catalyseur.
A_M (m^2)	Surface de la membrane.
$C_{S_i}^T$ (mol m^{-2})	Concentration totale des sites i sur la surface du catalyseur.
E_i (kJ mol^{-1})	Energie d'activation pour les constantes de vitesse de la réaction i .
F (mol s^{-1})	Flux molaire.
ΔH_i (kJ mol^{-1})	Enthalpie d'adsorption/ de formation des espèces i sur la surface de catalyseur.
k_i ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	Constante de vitesse pour la réaction i .
k_i^∞ ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	Facteur pré-exponentiel.
K_i ($\text{bar}^{-0.5}$)	Constante d'équilibre de la réaction i / coefficient d'adsorption des espèces i .
L (m)	Longueur du réacteur.
p_j (bar)	Pression partielle des espèces j .
Q ($\text{mol m s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{kPa}^{0.5}$)	Perméabilité d'hydrogène.
R (J/mol K)	Constante des gaz parfait.
r_i ($\text{mol s}^{-1}\text{kg}_{\text{catalyseur}}^{-1}$)	Vitesse de la réaction i .
ΔS_i ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Entropie d'adsorption.
S_A (m^2kg^{-1})	Surface spécifique du catalyseur.

T (K)	Température.
V (m ³)	Volume du réacteur.
W (kg)	Masse du catalyseur.
X_j (sans dimension)	Conversion.
Y_{H_2} (sans dimension)	Fraction d'hydrogène récupéré.
Z (sans dimension)	Position axiale.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Schéma Energétique.	1
Figure I.1 Réactions mises en jeu lors du reformage autotherme.	11
Figure I.2 Schéma de fonctionnement de la pile à combustible.	12
Figure II.1 Schéma réactionnel simplifié pour le vaporeformage du méthanol.	18
Figure II.2 Représentation schématique du réacteur membranaire.	29
Figure II.3 Effet du rapport molaire S/C sur la conversion du méthanol; Conditions opératoires : I=3, P=1 bar, Pp=1 bar.	34
Figure II.4 Effet du rapport molaire S/C sur l'hydrogène récupérée; Conditions opératoires : I=3, P=1 bar, Pp=1 bar.	35
Figure II.5 Effet du gaz vecteur sur la conversion du méthanol; Conditions opératoires : S/C=1, P=1 bar, Pp=1 bar.	37
Figure II.6 Effet du gaz vecteur sur la quantité d'hydrogène récupérée; Conditions opératoires : S/C=1, P=1 bar, Pp=1 bar.	37
Figure II.7 Effet de la température sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1, P=1 bar, Pp=1 bar.	38
Figure II.8 Effet de la température sur les performances de la réaction ; Conditions opératoires : I=3, S/C=1, P=3 bar, Pp=1 bar.	39
Figure II.9 Effet de la température sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1, P=6 bar, Pp=1 bar.	39
Figure II.10 Effet de la pression sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1, T= 280°C, Pp=1 bar.	41

Figure II.11 Effet de la pression sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1, T= 300°C, Pp=1 bar.	42
Figure II.12 Effet de la pression sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=4, S/C=1, T= 280°C, Pp=1 bar.	42
Figure II.13 Effet de la pression sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=4, S/C=1, T= 300°C, Pp=1 bar.	43
Figure III.1 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, T= 260°C, Pp=1 bar.	62
Figure III.2 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, T= 280°C, Pp=1 bar.	63
Figure III.3 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 240°C, Pp=1 bar.	63
Figure III.4 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 260°C, Pp=1 bar.	64
Figure III.5 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 280°C, Pp=1 bar.	64
Figure III.6 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 300°C, Pp=1 bar.	65
Figure III.7 Effet de O/C sur les performances de la réaction ; Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 240°C, Pp=1 bar.	65
Figure III.8 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 260°C, Pp=1 bar.	66
Figure III.9 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 280°C, Pp=1 bar.	66
Figure III.10 Effet de O/C sur les performances de la réaction; Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 300°C, Pp=1 bar.	67

Figure III.11 Effet de la température sur les performances de la réaction ;	68
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, P= 1 bar, Pp=1 bar.	
Figure III.12 Effet de la température sur les performances de la réaction;	68
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, P= 3 bar, Pp=1 bar.	
Figure III.13 Effet de la température sur les performances de la réaction;	69
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, P= 5 bar, Pp=1 bar.	
Figure III.14 Effet de la pression sur les performances de la réaction;	70
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=240°C, Pp=1 bar.	
Figure III.15 Effet de la pression sur les performances de la réaction;	71
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=260°C, Pp=1 bar.	
Figure III.16 Effet de la pression sur les performances de la réaction;	71
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=300°C, Pp=1 bar.	
Figure III.17 Effet du gaz vecteur sur les performances de la réaction;	72
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=240°C, P=1 bar, Pp=1 bar.	
Figure III.18 Effet du gaz vecteur sur les performances de la réaction;	73
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=260°C, P=1 bar, Pp=1 bar.	
Figure III.19 Effet du gaz vecteur sur les performances de la réaction;	73
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=280°C, P=1 bar, Pp=1 bar.	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 Constantes thermodynamiques et cinétiques des réactions de 30 vaporéformage.

Tableau II.2 Conditions opératoires de simulation de la réaction de 32 vaporéformage.

Tableau III.1 Constantes thermodynamiques et cinétiques des réactions de 60 vaporéformage autotherme.

Tableau III.2 Conditions opératoires de simulation du procédé de 60 vaporéformage autotherme.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plus d'un siècle, les combustibles fossiles ont servi de sources primaires d'énergie dans le monde. Toutefois, la consommation d'énergie provenant de diverses sources, par les pays industrialisés ou par les pays en voie de développement ne cesse de croître. Compte tenu de la demande croissante, des limitations des réserves énergétiques et de l'impact environnemental des combustibles fossiles, il n'est pas surprenant que beaucoup d'effort soient actuellement menés à la recherche des sources énergétiques alternatives à savoir l'énergie renouvelable qui peut provenir de la biomasse, du solaire, de l'hydraulique, la géothermie, et celle dite éolienne, ... etc. Ces énergies primaires constituent ce qu'on l'appelle le mix ou le bouquet énergétique (Figure 1).

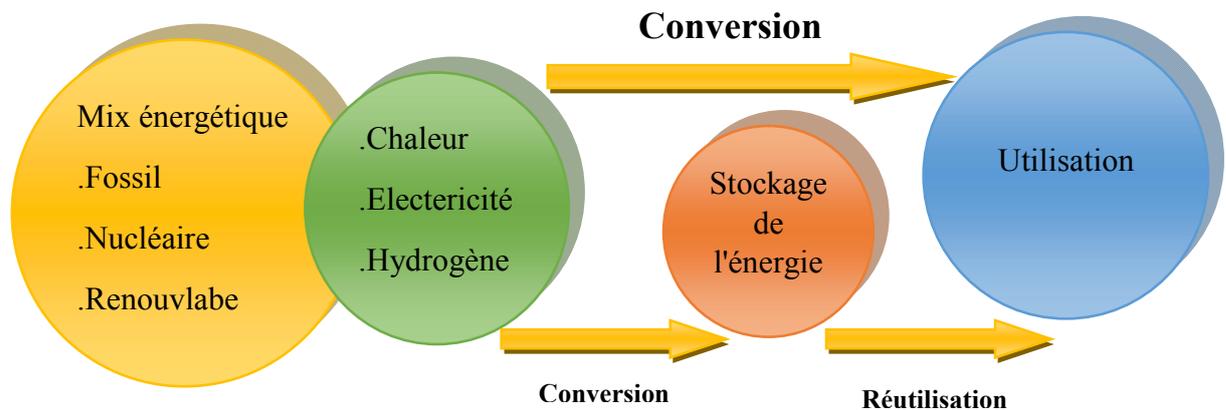


Figure 1 Schéma Energétique

Une variété de procédés peut être utilisée, y compris les procédés chimiques, biologiques, thermochimiques, l'électrolyse et la photolyse. Chaque technologie est à un stade de développement différent, et chacun offre des opportunités uniques, des avantages et des défis, disponibilité locale des matières premières, la maturité de la technique, les applications du marché et la demande, les problèmes politiques, et les coûts seront tous influés sur le choix et la synchronisation des diverses options de production d'hydrogène.

L'hydrogène peut être produit à partir de diverses matières premières. Il s'agit notamment de ressources fossiles, tel que le gaz naturel et le charbon, ainsi que des ressources renouvelables, comme l'eau et la biomasse. Cependant, la production d'hydrogène à partir de l'eau reste coûteux et les techniques pour la production d'hydrogène à partir de la biomasse, telle que la décomposition enzymatique de sucres, le vaporeformage et la gazéification des bios- huiles, offre un faible taux d'hydrogène et des exigences de traitement complexes. De nombreuses recherches ont été faites sur des molécules qui sont plus réduite que les sucres à partir des glucides extraits de la biomasse renouvelable telle que le bio-méthanol était pratiquement complètement converti en hydrogène et en dioxyde de carbone. Ces résultats suggèrent que le vaporeformage et la combinaison de l'oxydation partielle dans des réacteurs catalytiques pourraient s'avérer utile pour la production d'hydrogène.

Les applications de l'hydrogène exigeant un degré de pureté et surtout dans le domaine du transport et automobile (pile à combustible) ainsi que dans le domaine d'électronique (H_2 comme gaz de balayage). Les réacteurs à membrane sont une technique prometteuse pour améliorer la production d'hydrogène. L'utilisation des membranes à base de Palladium donne des résultats remarquables en matière de conversion et de performance, en raison de la perméabilité de l'hydrogène à travers le palladium. À la lumière de ces considérations le présent travail a pour but d'étudier les deux systèmes **MSR/ATR** sur un catalyseur à base de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ dans un réacteur membranaire à base de palladium par voie de simulation numérique. L'étude porte aussi sur la détermination des conditions opératoires optimales conduisant aux meilleurs performances des deux procédés.

CHAPITRE I

**HYDROGENE VECTEUR
ENERGETIQUE DU FUTUR**

HYDROGENE VECTEUR ENERGETIQUE DU FUTUR

I.1 PRODUCTION D'HYDROGENE

La production d'hydrogène représente aujourd'hui 630 milliard de mm^3 , utilisée essentiellement pour produire l'ammoniac, le méthanol, HNO_3 ,... cette production devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétique. La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ 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 [1]. 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). D'après le scénario de référence de l'AIE (Agence International de l'Energie), la demande mondiale en énergie primaire devrait croitre de 53% entre 2004 et 2030 [1], soit un taux moyen annuel de 1,6% [1]. Les pays en voie de développement seront à l'origine de plus de moitié de cette augmentation mondiale [1].

L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources différentes. Toutefois, actuellement, l'hydrogène est produit en majeure partie (97 %) à partir du reformage d'hydrocarbure [1]. Le choix de procédé de fabrication de l'hydrogène se fait en fonction de nombreux paramètres (type d'énergie primaire disponible, pureté, débits, ...). Les principales méthodes de production actuelles sont :

I.1.1 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE COMBUSTIBLES FOSSILES

Les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) ont un large domaine d'application, principalement fournir de l'énergie dans divers domaines, et aussi dans les synthèses de composés organiques par processus chimiques.

- **Décomposition thermique**

C'est une opération endothermique imposant un large apport de chaleur. Dans le cas des hydrocarbures, la réaction conduit principalement à la production de l'hydrogène et du carbone solide [2], ainsi qu'à des sous-produits tels que le méthane, l'éthylène et certains composés aromatiques, etc.

- **Reformage catalytique**

C'est un procédé de raffinage qui a pour objectif principal de modifier la composition de coupes pétrolières légères afin d'augmenter leur indice d'octane. Ce procédé permet de produire d'importantes quantités d'hydrogène par différentes réactions chimiques mises en œuvre (déshydrogénation, isomérisation, etc.) [3,4].

- **Vapocraquage**

C'est un procédé pétrochimique basé sur la pyrolyse des hydrocarbures en présence de la vapeur d'eau. Il repose principalement sur l'instabilité à haute température, des paraffines et des naphthènes, les principales réactions mises en jeu sont les réactions endothermiques suivantes : la coupure des liaisons C-C et la déshydrogénation donnant lieu à la production d'hydrogène.

- **Craquage catalytique**

C'est une opération pétrochimique qui permet de fractionner les composés lourds issus du pétrole en de petites molécules. Le méthane y est utilisé comme réactif sur des catalyseurs métalliques supportés (Ni, Co, Cu). Ce procédé présente un avantage particulier, celui d'éviter l'étape de séparation des produits gazeux, ceci est due au fait que par l'action de la température, il conduit uniquement à du carbone solide, et un hydrogène exempt de toutes traces de CO [3,5].

- **Oxydation partielle**

C'est un procédé de production d'hydrogène maîtrisé. Il se présente sous deux formes, catalytique et non catalytique et peut être appliqué à toutes les ressources naturelles contenant du carbone en proportion notable (hydrocarbure, charbon, biomasse, etc.) [6]. La réaction mise en jeu est exothermique, quasi complète, initiée par un

préchauffage des réactifs vers 300°C et réalisée à des températures allant de 1000 à 1400°C.

- **Reformage autotherme**

Ce procédé est une combinaison de l'oxydation partielle non catalysée et le vaporeformage qui se produit en deux étapes. La première consiste à oxyder une partie du combustible en CO₂ et H₂O (O₂ pur ou air) afin de fournir la chaleur nécessaire à la seconde étape. La seconde étape est le vaporeformage (catalytique ou non catalytique) du combustible [3]. Une unité de Water Gas Shift est généralement présente en fin de chaîne dans le but de transformer la majorité du CO en CO₂, et atteindre une bonne efficacité.

- **Vaporeformage des hydrocarbures**

C'est un procédé pétrochimique de production d'hydrogène qui transforme des hydrocarbures et des naphthas par la vapeur d'eau [7-9]. C'est un procédé classique vu que les premiers développements du vaporeformage de l'éthane datent de 1926 [10].

1.1.2 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE LA GAZEIFICATION 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. Le terme gazéification décrit le processus thermochimique se déroulant à température élevée (800-1100°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H₂. La différence par rapport à la combustion se situe dans la quantité suffisante pour conduire à l'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur) qui n'ait pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale de la biomasse (combustion). Le procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes [11] :

- Production du gaz de synthèse,
- Purification du gaz de synthèse par élimination des impuretés (H₂S, NH₃,...),
- Réaction de water-gas-shift (WGS) en vue de convertir la monoxyde de carbone contenu dans le gaz de synthèse en hydrogène en présence de la vapeur d'eau,
- Purification et production d'hydrogène à grande pureté.

I.1.3 PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE

Ce procédé repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en deux éléments constitutifs (l'hydrogène et l'oxygène). La décomposition de l'eau par électrolyse s'écrit de manière globale :



Cette décomposition, nécessitant un apport d'énergie électrique, dépend essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Cela correspond à un potentiel théorique de décomposition de l'ordre de 1,23 V/molécule d'eau à 298 K. En pratique, le potentiel est plutôt entre 1,7 et 2,3 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70 à 85%. Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes (anode et cathode) et un générateur de courant continu séparé par un électrolyte (milieu conducteur ionique). L'utilisation des sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental. Le coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production [12].

I.1.3 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES METHODES BIOLOGIQUES

Certains microorganismes (microbes, cyanobactéries) dites photosynthétiques produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse. Les recherches sont conduites sur des microalgues, (*Chlamydomonas*, spiruline....) [13]. Les procédés biologiques de production de H_2 sont classés en quatre catégories, à savoir :

- La bio photolyse de l'eau par les algues et les cyanobactéries,
- La photo décomposition des composés organiques par les bactéries photosynthétiques,
- La fermentation des composés organiques par les bactéries,
- Le système hybride utilisant des bactéries photosynthétiques et des bactéries anaérobiques.

I.1.4 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE L'ENERGIE NUCLEAIRE

Dans les prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait orienter l'énergie nucléaire vers les créneaux suivants [14]:

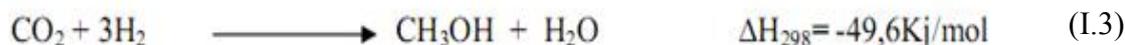
- Électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses,
- Utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le vaporeformage du gaz naturel,
- Électrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires,
- Production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.

I.1.5 PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES ALCOOLS

I.1.5.1 Définitions des alcools

I.1.5.1.1 Le méthanol

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique de formule CH_3OH (souvent abrégé en MeOH), est le plus simple des alcools, il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique persistante [14]. Le chimiste allemand Matthias Pier, travaillant pour BASF a développé en 1923 le premier procédé pour convertir un mélange de gaz de synthèse (le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'hydrogène) en méthanol [10].



I.1.5.1.2 L'éthanol

L'éthanol ou alcool éthylique, est le moins dense des alcools (0,79 à 20°C), usuellement désigné par l'abréviation EtOH et possédant la structure semi-développée de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. L'éthanol peut être produit industriellement par les différentes méthodes suivantes [14] :

- **Hydratation catalytique directe de l'éthylène**

Ce procédé repose principalement sur la réaction (I.4) [14], cette réaction nécessite une catalyse afin d'obtenir un rendement satisfaisant à l'équilibre (7- 22 %), suivis de distillations successives pour obtenir un mélange concentré en éthanol.



- **Hydratation indirecte de l'éthylène**

La production d'éthanol par hydratation indirecte de l'éthylène fait intervenir un mécanisme réactionnel complexe reposant sur deux grandes étapes : un ensemble de réactions d'estérification suivies d'hydrolyse. Ce procédé consomme des grandes quantités d'acide sulfurique et nécessite en entrée un mélange gazeux de bonne qualité [14].

- **A partir de la biomasse**

La production de bioéthanol à partir de la biomasse est actuellement la plus importante, vu qu'elle est respectueuse de l'environnement et nécessite des matières premières disponibles et faciles à manipuler. Sommairement, cette méthode se divise en trois étapes [14].

- a) **L'hydrolyse de la céréale**

Cette étape consiste à hydrolyser l'amidon contenu dans les céréales afin d'obtenir du glucose. Elle est réalisée soit par des enzymes (hydrolyse enzymatique) soit par de l'acide (hydrolyse acide, nécessite que le mélange soit porté à ébullition).

- b) **La fermentation du glucose**

Cette étape consiste à utiliser des levures que l'on insère dans un mélange de sucre et d'eau. Après une durée de fermentation de quelques semaines, on obtient un éthanol très dilué, inutilisable pour l'instant.

- c) **La distillation**

La dernière étape de cette chaîne d'opérations est mise au point pour extraire l'éthanol du mélange (éthanol + eau). L'éthanol est un composé utilisé dans divers domaines d'application.

I.1.5.2 Intérêts des alcools

Dans le cas des piles à combustibles, l'emploi du méthanol comme carburant est très recommandé par les chercheurs étant donné qu'il bénéficie de plusieurs méthodes de production, telles que l'extraction à partir du gaz naturel [14], la synthèse chimique ou

principalement la fermentation de la biomasse, comme source d'énergie respectueuse de l'environnement [11]. Par ailleurs, notre combustible présente d'autres avantages liés à sa manipulation, qu'on classe comme suit :

- d) Aucune émission de polluants tels que NO_x et SO_x ,
- e) Molécule simple avec un rapport molaire hydrogène / carbone élevé,
- f) Basse concentration de CO ,
- g) Aucune liaison C-C réduisant ainsi la formation des sous-produits,
- h) Basse températures de réaction ($200\text{-}300^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique,
- i) Bonne miscibilité avec l'eau.

Bien que le méthanol présente de nombreux avantages dans ce domaine, il est important de noter que sa toxicité est relativement élevée et qu'il représente un inconvénient majeur lorsqu'il provient de carburants non-renouvelables [14]. De plus, l'éthanol aussi présente des avantages liés à sa manipulation, qu'on classe comme suit [14]:

- Bonne disponibilité et bas coûts de production,
- Manipulation, transport et stockage faciles,
- Produit non-toxique (contrairement au méthanol),
- Possibilité de distribution comme carburant à travers un réseau semblable aux stations de service conventionnelles.

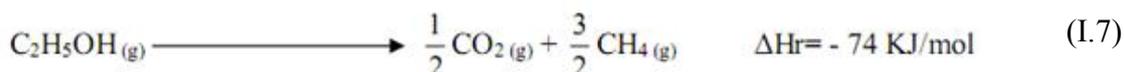
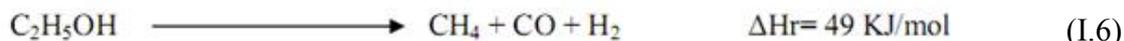
L'hydrogène peut être produit in situ à partir des alcools par quatre processus chimiques qui sont décrit comme suit :

I.1.5.3 La décomposition

Le processus de décomposition est une opération endothermique assez simple d'un point de vue chimique, tandis que l'unique réactif impliqué est le méthanol qui se décompose sous l'effet de la chaleur, cela signifie qu'un apport énergétique est nécessaire. Le rendement de cette réaction (I.5) est généralement de 67% en hydrogène et de 33% en monoxyde de carbone [15].



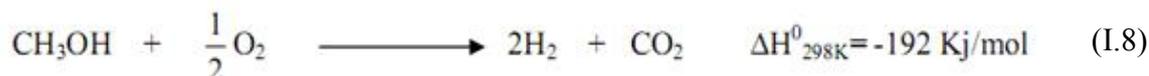
Le procédé de décomposition de l'éthanol est une opération endothermique simple d'un point de vue chimique, qui nécessite un apport énergétique externe, puisque le seul réactif impliqué est l'éthanol qui sous l'effet de la chaleur se décompose selon les réactions suivantes :



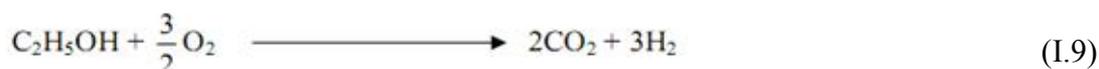
Plusieurs études ont été effectuées sur cette réaction afin de mettre au point un catalyseur actif, stable et bon marché. La réaction (I.6) est favorisée à hautes températures, et sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ pour donner un rendement remarquable en hydrogène [16]. D'autre part, à une température de 227°C, l'enthalpie libre de la réaction (I.7) est suffisamment négative pour que cette dernière soit favorisée et se réalise facilement à cette température [16].

I.1.5.4 L'oxydation partielle

Le procédé d'oxydation partielle du méthanol a attiré ces derniers temps l'attention de beaucoup de chercheurs, du fait que c'est un procédé exothermique qui ne nécessite aucun ajout externe d'énergie, chose importante d'un point de vue économique.



Le procédé est également intéressant dans le cas de l'éthanol puisque la réaction mise en jeu n'a besoin que d'un faible apport calorifique en début de réaction [17].



Il existe deux types de réactions dans ce procédé qui se réalisent à basse température et basse pression :

- La réaction (I.9) se déroule quand l'oxygène est en excès, et produit de l'hydrogène et du CO₂,

- Tandis que dans la réaction (I.10), le CO est produit à la place du CO₂, quand l'oxygène n'est pas en excès. Aussi, il est préférable d'opérer avec un excès d'oxygène.

I.1.5.4 Le vaporeformage

Le vaporeformage est le procédé de production d'hydrogène qui fait l'objet de notre étude, et qui sera expliqué en détail dans le chapitre II.

I.1.5.5 Le reformage autotherme

Le reformage autotherme du méthanol a été mis au point pour la première fois par Huang et Wang en 1986. Les réactions mises en jeu lors de l'opération sont représentées sur la figure I.1 :

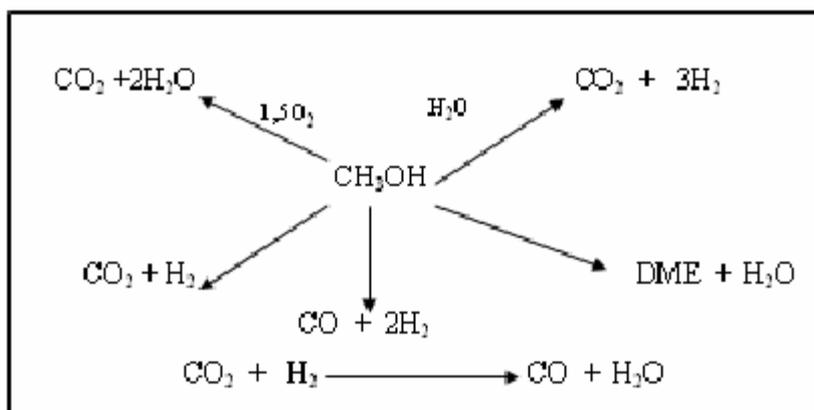


Figure I. 1. Réactions mise en jeu lors du reformage autotherme.

Dans le reformage autotherme de l'éthanol, les catalyseurs à base de nickel ont été largement étudiés due à leurs excellentes activités envers la coupure de la liaison C-C et leur coût faible [17]. Les réactions mises en jeu dans ce procédé sont celles citées dans l'oxydation partielle, qui dégagent une certaine chaleur afin d'initier la réaction suivante de vaporeformag. Sera expliqué en détail dans le chapitre III.

I.2. UTILISATION DE L'HYDROGENE

L'hydrogène est largement utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour la synthèse d'ammoniac, de l'acide sulfurique, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitrique. Il est aussi utilisé en métallurgie, en électronique, en pharmacologie, dans le traitement des produits agroalimentaires «matières grasses hydrogénées» et dans l'industrie verrière. A l'état liquide, il est utilisé comme carburants dans les navettes spatiales. Toutefois, l'hydrogène présente un nouvel intérêt dans le domaine des transports et il permet également la production d'électricité via la pile à combustible [13].

I.2.1. Pile à combustible

La pile à combustible a été découverte, en 1839, par le physicien anglais William Grove. Elle transforme l'énergie chimique en électricité par un processus d'oxydation en ne dégageant que l'eau. Le principe de la pile à combustible est extrêmement simple. Il est décrit comme l'inverse de celui de l'électrolyse de l'eau. Figure I.2

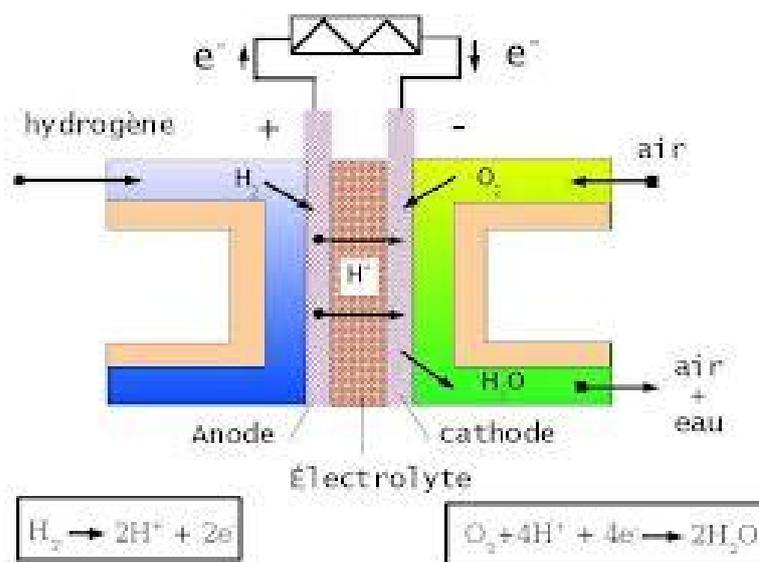


Figure I. 2. Schéma de fonctionnement de la pile à combustible

La pile à combustible est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'hydrogène et l'oxygène circulent de part et d'autre de la cellule à travers des plaques poreuses (i.e. l'anode et la cathode) reliée entre elle par l'extérieur par un collecteur de courant et séparées par l'électrolyte qui est généralement constitué d'une membrane polymère pour les piles à combustible basse température et par un oxyde pour les piles à combustible haute température. La membrane poreuse sert à séparer les compartiments

contenant d'une part de l'hydrogène et, d'autre part de l'oxygène. Au contact du catalyseur, l'hydrogène se dissocie et s'ionise ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) et les électrons ainsi libérés migrent dans le circuit électrique extérieur entre les deux électrodes, en créant ainsi un courant électrique. Les protons passent à travers la membrane perméable et réagissent avec l'oxygène pour former de l'eau [18].

Il est aujourd'hui nécessaire de reconnaître l'hydrogène comme un vecteur d'énergie propre. Les piles à combustible possèdent un grand éventail d'avantages :

- Des émissions de gaz polluants faibles,
- Une charge variable,
- Un potentiel électrique élevé,
- Un faible bruit,
- Une production de chauffage et d'électricité combinée.

Toutefois il y a aussi des inconvénients, comme par exemple :

- Une durée de vie relativement courte,
- Un prix élevé de la pile et du système (notamment pour le PAC basse température qui contient du platine),
- Peu de fournisseurs de piles à combustible,
- Un manque d'infrastructures pour le remplissage (en H_2 notamment).

Les piles à combustibles peuvent être de toutes les tailles grâce à leur modularité, de moins d'un watt à plusieurs MW (méga watt), ce qui permet la création de pile de très petites tailles ne comportant que quelques cellules et ayant une petite surface. Ces piles ont, en effet des réelles chances dans un marché d'appareils électroniques en constante croissance : téléphones, portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques. D'où l'intérêt des industriels pour les piles d'une puissance entre 0.1 et 10 watts.

Tous ces appareils portables souffrent actuellement de leur faible autonomie : il est nécessaire de les recharger régulièrement. Au contraire, avec une pile à combustible, l'autonomie ne dépend que de taille du réservoir de carburant (hydrogène ou méthanol), il est possible de recharger une batterie assurant la fourniture d'électricité [18].

On compte actuellement six types de piles à combustible :

- **AFC** (alkaline fuel cell),
- **PEMFC** (polymer exchange membran fuel cell),
- **DMFC** (direct methanol fuel cell),

- **PAFC** (phosphoric acid fuel cell),
- **MCFC** (molten carbonate fuel cell),
- **SOFC** (solid oxide fuel cell).

Ces piles se différencient selon :

- La nature de leurs électrolytes,
- Leurs températures de fonctionnement,
- Leurs architectures,
- Leurs domaines d'application.

I.3 STOCKAGE DE L'HYDROGENE

Une fois produit, l'hydrogène, doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. Le principal obstacle lié au stockage de l'hydrogène et lié au fait qu'il est le plus léger élément du tableau périodique. L'hydrogène est l'élément qui contient le plus d'énergie d'un point de vue massique, mais le moins d'un point de vue volumique $89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$ à 273 K. Il peut être stocké de trois manières différentes : gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques et aussi par leurs aspects sécuritaires et leurs coûts. Les différents modes de stockage de l'hydrogène sont donc :

- Sous pression (de 200 à 700 bars) [19],
- Liquéfié ($T \leq 20,4$),
- Solide : (i) dans des hydrures métalliques dans lesquels l'hydrogène est absorbé (chimisorption),
(ii) ou dans des composés carbonés (charbon actif, nano fibres et nanotubes de carbone) dans lesquels l'hydrogène est adsorbé (physisorption) [19].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Souhila (2012) Elaboration des systèmes à base de cuivre Application en reaction de conversion du gaz a l'eau et en photo-catalyse, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Alger, P. 3- 6.
- [2] Y. Jamal, M. L. Wyszinski (1994) On board generation of hydrogen rich gazeous fuels – A review. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 19, 557-572.
- [3] F. Aupretre, C.Descorme, D.Duprez (2001) Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming. *Top Catal*, Vols. 30/31, 487-491.
- [4] J. P. Euzen, P.Trambouze (1996) Les grandes installations chimiques-Evolution progressives ou sauts techuologiques. *L'actualite Chimique*, 33-41.
- [5] M. Steinberg, H. C. Cheng (1989) Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *Int J Hydrogen Energ*, Vol 14, 797–820.
- [6] C. Raimbault (1997) L'hydrogène industriel: synthèse, purification. *L'actualité Chimique*, 17-23.
- [7] J. R. Rolstrup-Nielsen (1973) Activity of Nickel catalyst for Steam Reforming of Hydrocarbons, *J Catal*, Vol 31, 173-179.
- [8] D. Duprez, A. Miloudi, G. Delahay, R. Maurel (1994) Selective Steam Reforming of Aromatic Hydrocarbons. *J Catal*, Vol 90, 292-301.
- [9] D. C. Grenoble (1978) The chemistry and catalysis of the Water/Toluene reaction. *J Catal*, Vol 51, 203-207.
- [10] C. N. Suttertleld (1991) *Heterogenous Catalysis in Industrial Practice*. Edition MC Graw-Hill, New York, P. 245-251.

- [11] P. Chaiprasert, T. Vitidsant (2009) Promotion of Coconut Shell Gasification by Steam Reforming on Nickel-Dolomite. *J Chem Eng*, Vol 26, 545-549.
- [12] R. J. Farrauto (2005) Introduction to solid polymer membrane fuel cells for production of hydrogen appl catal B: Environment, Vol 56, 3-7.
- [13] D. Karima (2011) La réaction de la conversion du gaz a l'eau sur des métaux poreux, Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Alger, P. 29-37.
- [14] B. Lindström (2003) Development of a methanol reformer for fuel cell vehicles. Thèse de Doctorat, Université Stockholm, P. 30-33
- [15] Rapport du gouvernement du Québec, Bibliothèque Nationale du Québec. Numéro de publication: 2000-4010, ISBN: 2-550-36018-4
- [16] R. M. Navarro, M. C. Álvarez-Galván, M. C. Sánchez-Sánchez, F. Rosa, J. L. G. Fierro (2005) Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La. *Appl Catal B: Environ*, Vol 55, 229-41.
- [17] M. Prigent, (1997) *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. Vol 52, P. 349.
- [18] P. J. Sebastian, S. A. Gamboa (2005) An international network on solar-hydrogen-fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 30, 1295-1300.
- [19] K. Reddi, A. Elgowainy, E. Sutherland (2014) Hydrogen refueling station compression and storage optimization with tube-trailer deliveries. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 39, 19169-19181.

CHAPITRE II

**ETUDE DU PROCEDE DU
VAPOREFORMAGE
DU BIO-METHANOL**

ETUDE DU PROCÉDE DU VAPOREFORMAGE DU BIO-METHANOL

II.1 INTRODUCTION

L'hydrogène est un carburant prometteur pour les piles à combustible et peut être produit par le reformage à la vapeur du gaz naturel, du méthanol et de l'essence. À l'heure actuelle, la plupart de l'hydrogène produit dans le monde est à partir de gaz naturel (~ 97% CH₄) par un processus appelé vaporeformage [1-6]. Les principales façons dont le méthane, est converti en hydrogène impliquent réaction avec soit de la vapeur (steam reforming), l'oxygène (oxydation partielle), ou les deux à la suite (reformage auto-thermique). La réaction du monoxyde de carbone avec de la vapeur (**WGS**) en présence d'un catalyseur produisant de l'hydrogène supplémentaire et le dioxyde de carbone, et après purification, de l'hydrogène de haute pureté est récupéré. Cette réaction est fortement endothermique. La stœchiométrie de la **MSR** suggère que seule une mole d'eau est nécessaire pour une mole de méthane ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$), généralement la vapeur en excès est utilisée pour réduire la formation du carbone. Dans la plupart des cas, le dioxyde de carbone est évacué dans l'atmosphère, mais il y a options pour le capturer dans des installations centralisées pour la séquestration ultérieure. Cependant, le vaporeformage du méthane ne réduit pas l'utilisation de combustibles fossiles et il libère toujours du carbone à l'environnement sous forme de CO₂. Ainsi, pour obtenir les avantages de l'économie de l'hydrogène, il est nécessaire que l'hydrogène produit soit à partir des ressources non fossiles, comme l'eau, le méthanol ou l'éthanol en utilisant une source d'énergie renouvelable. Parmi les différentes matières premières disponibles, les alcools sont des candidats prometteurs car ils sont facilement décomposés en présence d'eau et génèrent un mélange riche en hydrogène à une température relativement basse.

Le vaporeformage (**MSR**) de méthanol a été largement étudiée au cours des dernières années [1-8]. Le méthanol a un point d'ébullition bas, un rapport de contrôle H/C élevé et pas de liaisons C-C, et donc peut être réformé à une température relativement basse, ce qui réduit le risque de formation de coke lors de la réaction [9]. En outre, comme le méthanol peut être produit à partir de sources renouvelables, le reformage du méthanol ne contribue pas une augmentation de CO₂ dans l'atmosphère. Le méthanol peut être converti en un atome d'hydrogène par les trois réactions suivantes :

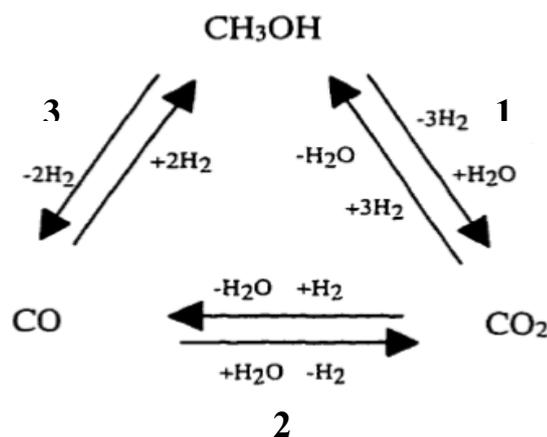


Figure II. 1 Schéma réactionnel simplifié pour le vaporeformage du méthanol [10]

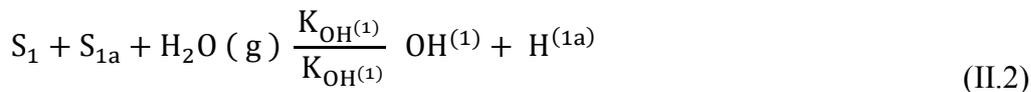
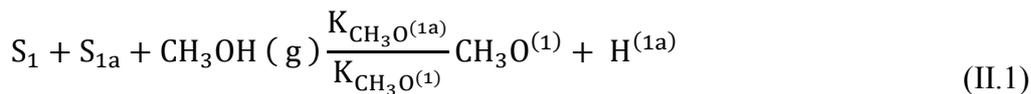
Les réactions (1) et (3) sont les deux réversibles et endothermique et s'avancent en fonction de l'augmentation de volume ce qui implique que la conversion la plus élevée de méthanol est obtenue à haute température et à basse pression. La réaction (2) est exothermique (**WGS**) qui procède simultanément avec le reformage du méthanol et sans changement de volume [11]. Les produits primaires qui sont observés au cours du reformage du méthanol sur un catalyseur d'oxyde de cuivre sont H₂, CO₂ et une petite quantité de CO; Lorsque le rapport de vapeur d'eau/méthanol (ou encore appelé : vapeur/carbone) [(H₂O)/(CH₃OH), ou : S/C]; dans la charge est plus grande que l'unité, les catalyseurs à base d'oxyde de cuivre supportés sont hautement sélectifs pour la réaction (1) dans la plage de température allant de 200 à 260°C [12-14], et un rapport molaire de 1.0 à 2.0 [15, 16]. Le méthanol et la vapeur d'eau qui n'ont pas réagi sont également présents dans le flux de produits en fonction des facteurs cinétiques et thermodynamiques. Le monoxyde de carbone est produit par la réaction (3) et éliminer par la réaction (2) selon la température du catalyseur, le rapport molaire et la conversion du méthanol mais il est toujours présent dans le produit gazeux (< 10ppm à 1bar et ou 0.1Pa). Le nettoyage de ce produit est un problème de conception majeur dans le développement et l'exploitation des

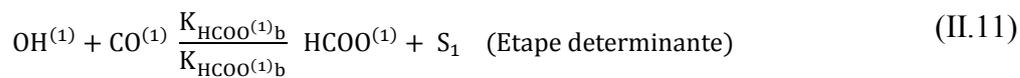
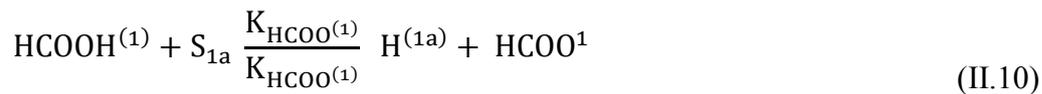
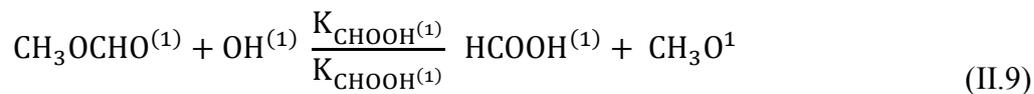
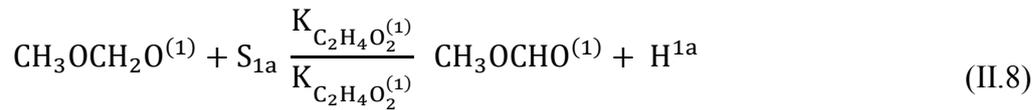
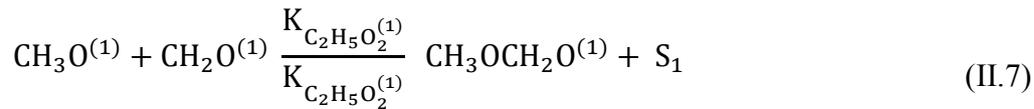
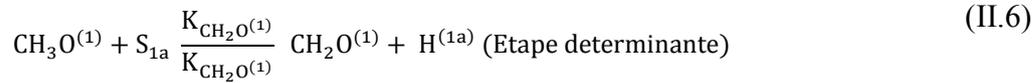
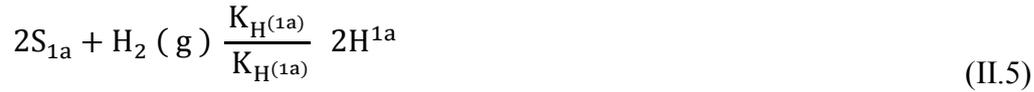
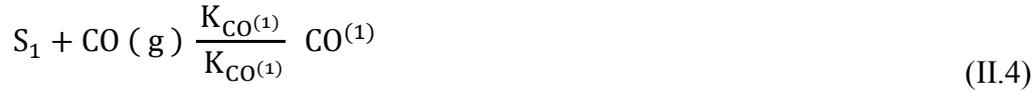
pires à combustibles. Ce procédé se porte sur en phase gazeuse sur un catalyseur à base de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Il est généralement admis que le cuivre métallique est l'ingrédient actif et que l'oxyde de zinc est un promoteur efficace. Le fait que le cuivre est un bon catalyseur à la fois pour la synthèse du méthanol et pour l'équilibrage de la réaction de **WGS**, a conduit à la spéculation que le mécanisme décomposition-shift existe [17-20]. Malgré les réactions (1), (2) et (3) pour l'ensemble réactionnel sembler relativement simple, il est supposé que le monoxyde de carbone est d'abord produit et ensuite réagit sur la surface avec de l'eau pour former du dioxyde de carbone, les mécanismes qui se produits réellement à la surface du catalyseur sont beaucoup plus complexe.

Pepply et al. [15,16] ont développés les mécanismes réactionnels pour les principales réactions en utilisant des informations de la littérature, des améliorations progressives ont été apportées aux mécanismes fondés sur des observations provenant d'un vaste programme expérimental.

Le mécanisme présenté ci-dessous se base sur l'hypothèse qu'il existe deux types de sites actifs sur la surface du catalyseur [15], un type des sites est supposé être actif pour la réaction du vaporeformage du méthanol (**MSR**) et (**WGS**). Le deuxième type de site a été supposé pour supporter principalement la réaction de décomposition. Pour l'hydrogène les études d'adsorption ont montré qu'il ne s'adsorbe pas en concurrence par les mêmes sites qui adsorbent l'oxygène ou les espèces contenant du carbone. Il est probable que les sites d'adsorption de l'hydrogène sont interstitiel et peuvent en outre implique un spillover sur une phase $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le site d'adsorption d' H_2 associé à la phase active de la réaction de vaporeformage du méthanol et la réaction **WGS** est désignée comme un site de type 1a et le site d'adsorption de H_2 pour la deuxième phase active est désigné comme un site de type 2a.

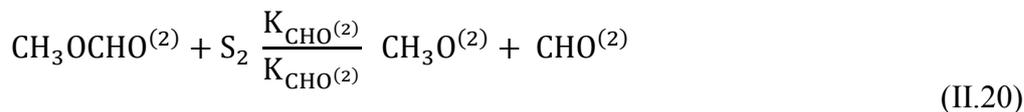
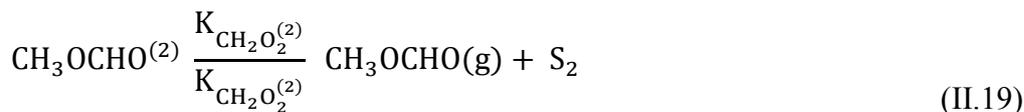
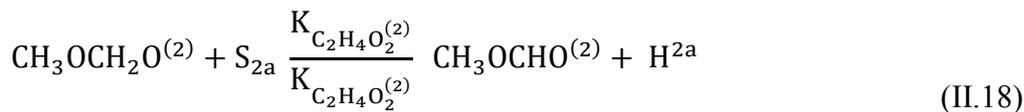
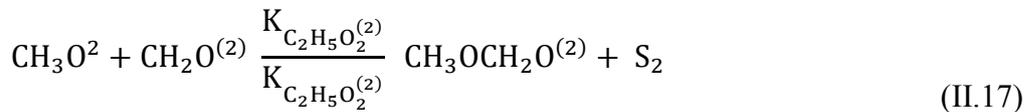
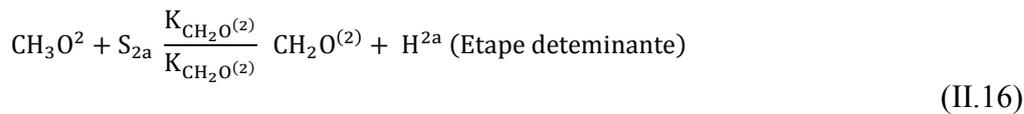
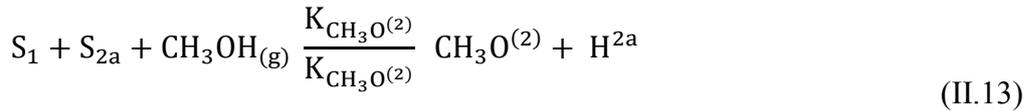
1. Réactions élémentaires se produisant sur le type 1 et les sites de type 1a, [16]

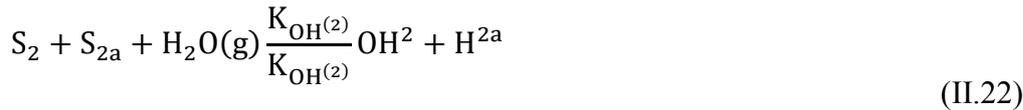






2. Réactions élémentaires se produisant sur le type 2 et les sites de type 2a, [16]





II.2 BREVE REVUE DE LA LITTERATURE

La plupart des études rapportées dans la littérature sur la réaction de vaporéformage étaient sur l'application des catalyseurs à base de CuO/ZnO et CuO/ZnO/ Al₂O₃ [21-23]. L'alumine est généralement ajoutée aux catalyseurs pour améliorer leur surface et leur résistance mécanique, et pour éviter le frittage du catalyseur [24]. La caractérisation in situ de CuO/ZnO révèle que l'interaction du Cu et du ZnO a un effet prononcé sur l'activité catalytique [25, 26]. L'oxyde de zinc est connu pour améliorer la dispersion de Cu et la réductibilité de CuO. L'addition de ZrO₂ aux catalyseurs à base de cuivre-alumine montre une amélioration de la conversion du méthanol et une réduction des rendements en CO [9, 27]. Cependant, il a été constaté que les interactions métal-support en Cu/ZrO₂ sont différentes par rapport aux catalyseurs classiques Cu/ZnO [28]. L'activité élevée des catalyseurs de Cu-ZrO₂ a également été attribué à la stabilisation de Cu₂O sur la surface des catalyseurs réduits ou pendant la réaction [29, 30]. La formation de Cu₂O conduit à un catalyseur plus actif et plus durable, depuis le Cu₂O est moins sensible au frittage par rapport au Cu métallique [29, 30]. L'addition de CeO₂ au catalyseur Cu/Al₂O₃ a également montré une augmentation de la conversion du méthanol, une diminution de la sélectivité de CO et une augmentation de la stabilité du catalyseur [31].

Cependant, les concentrations de cuivre sur ces types de catalyseurs ont été variées de quelques pour cent dans certaines travaux [32, 33] jusqu'à 70% ou ci-dessus dans d'autres [24]. D'autres études du procédé de reformage de méthanol [34-36] ou de l'éthanol (ESR) sur des catalyseurs à base de nickel considèrent que ces procédés peuvent être comme des alternatives pour la production d'H₂ [37-41]. Des systèmes de catalyseur Pd-ZnO ont été signalés comme étant actif et sélectif pour MSR après la réduction de H₂ [42-44] et le Pd supporté sur ZrO₂-TiO₂ [45].

D'autres paramètres affectent la réaction de vaporeformage sont discutés par la littérature par des travaux de simulations ou expérimentaux. Jin- Kyung Lee *et al.* [46] ont étudié le procédé de vaporeformage dans un réacteur tubulaire à lit fixe (d.i.0.635 in) sous les conditions suivantes : le catalyseur utilisé est du Cu/ZnO/Al₂O₃ de masse égale a 1g, la pression =1atm, la température=160-260°C (faibles pression et température) et avec un rapport de vapeur d'eau/méthanol varié entre 1 à 2. Sous ces conditions, les résultats obtenus montrent que la conversion du méthanol augmente avec l'augmentation du rapport S/C et la température. D'après Jin- Kyung Lee *et al.* [46], la vitesse de la réaction **MSR** n'est pas affectée longtemps que la pression partielle de l'eau est supérieure à celle de méthanol, de plus sous 200°C, le CO n'a pas été détecté. Hung-Ming Yang *et al.* [47] ont étudié le vaporeformage dans un réacteur (d.i. 0.635 cm, L=3.5cm) sur un catalyseur de Cu/ZnO/ nano-tube de carbone de masse 0.2g, sous une pression atmosphérique, T=200–400 °C et S/C=1.5. Ang *et al.* [48] ont montrés que les nanotubes de carbone peuvent être un bon matériau en tant que support de catalyseur, et par conséquent. La conversion du méthanol est de 85%, la quantité d'hydrogène a augmenté avec l'augmentation de la température à 83% lorsque T= 280°C et est de 100% a 320°C, une faible quantité en CO est obtenue et une grande activité catalytique est soulevée pour des températures supérieures à 240°C. Ils ont rapporté aussi que les catalyseurs à base de cuivre entraînent la vitesse de vaporeformage beaucoup plus rapidement que la décomposition du méthanol; Toutefois, la décomposition de méthanol peut se produire à une température plus élevée en raison de la chaleur produite. En outre, la sélectivité élevée de dioxyde de carbone montre que la réaction principale dominante est celle de vaporeformage, par contre la réaction **RWGS** est très mineure pour produire du monoxyde de carbone. Une tendance similaire à chaque rapport molaire a été observée, Lorsque la température de la réaction est inférieure à 240°C, une production d'hydrogène plus élevée a été obtenue avec un rapport molaire de 3, mais une production d'hydrogène supérieur à 1.5 s'est produite au-dessus de 280°C. Lorsque le rapport molaire du méthanol à l'eau a été augmenté, Plus d'eau a mené la condition optimale de production d'hydrogène pour passer de 1.3 à 1.5. Néanmoins, un rapport molaire supérieur à 1.5 limite la production d'hydrogène. De plus, à un rapport molaire de 0.5, plus d'hydrogène serait produit en raison plus de méthanol réagit avec l'eau. En outre, avec le catalyseur à base de Cu, un rapport molaire inférieure conduit à une plus grande quantité de monoxyde de carbone en raison de la rapidité de la conversion de CO₂ et H₂ par la réaction **RWGS**, qui sont formées à partir de la réaction de vaporeformage de

méthanol. La tendance évidente exposée était que la sélectivité du dioxyde de carbone diminue intensément à des rapports molaires de 0.8.

Xiaoze Du *et al.* [49] ont étudié le vaporeformage de méthanol dans un réacteur à micro canaux rectangulaire. Lorsque la température de microréacteur était augmentée de 290°C à 310°C, la conversion du méthanol s'éleva de 42.99% à 65.15%. La variation de l'hydrogène est assez similaire à celle de la conversion du méthanol.

En outre, à partir de la perspective de l'équation chimique, l'augmentation du rapport S/C signifie que le mélange contient plus d'H₂O, qui participera à la réaction. L'excès de H₂O promouvoit la réaction de **MSR**, ainsi améliore la conversion du méthanol. Cependant, il doit être noté que l'évaporation de l'eau demande une grande quantité de chaleur, ce qui réduit la température de microréacteur. Par conséquent, un rapport S/C trop élevé doit être évité. Il est recommandé que le rapport S/C se situe entre 1.2 et 2.0. Pour S/C=1.3, la température de réacteur varia de 250°C à 330°C. Les résultats [49] montrent que la conversion du méthanol a augmenté remarquablement avec l'augmentation de la température du réacteur. Lorsque la température de microréacteur est de 250°C, la conversion n'est que 14.51%. Lorsque la température du microréacteur augmente à 330°C, la conversion du méthanol passe de 14.51% à 61.49%.

De perspective thermodynamique, la réaction **MSR** est endothermique, ce qui indique que moins qu'il n'y ait une offre suffisante de la chaleur, à peine que la réaction pouvait avoir lieu avec succès, et que la température plus élevée est favorable pour améliorer la conversion du méthanol. Néanmoins, cela ne signifie pas que plus la température est élevée plus la conversion est supérieure. Certains chercheurs ont constaté que l'excès de température pourrait détériorer les catalyseurs de parois revêtues, ce qui réduit la conversion.

Fausto Gallucci *et al.* [50], ont étudié le vaporeformage de méthanol, un modèle mathématique a été formulé pour un réacteur classique et ensuite appliqué à un réacteur à membrane de palladium. L'étude numérique a montré que par l'utilisation d'un réacteur membranaire, il est possible de séparer facilement H₂ et CO à partir de toutes les autres espèces de la réaction, ainsi de générer un flux de H₂ pur qui peut être utilisé directement dans une pile à combustible. L'amélioration à la fois de la conversion de CH₃OH et de l'hydrogène récupérée a été observée lors d'un changement de plusieurs paramètres, y compris le rapport H₂O/CH₃OH, la température et la pression de la réaction. Chaque

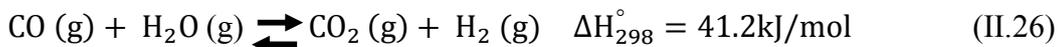
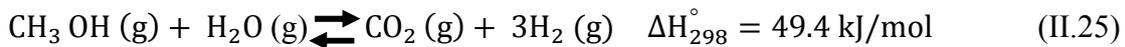
paramètre a une influence sur le comportement du réacteur, à la fois dans le **RT** et **RM**. En particulier, les effets suivants ont été observés :

Le rapport H₂O/CH₃OH ne produit pas des effets significatifs sur la conversion de CH₃OH lorsque la pression est faible (environ 2 bar). Cependant, il s'agit d'un paramètre important à haute pression de la réaction. L'effet de la pression exercée sur le comportement du **RM** dépend de la température de fonctionnement. Par exemple, à 300°C, la conversion de CH₃OH dans le **RM** est d'environ 100% pour la pression dans la gamme de 1-10 bar, alors qu'à 260°C, la conversion de CH₃OH dans le **RM** augmente de 70% (P=1bar) à 85% (P=10bar). En ce qui concerne le **RT**, une valeur de la pression correspondant à un maximum de la conversion du méthanol a été trouvée; cette valeur change avec la température et **W/F**. En principe, une augmentation du débit du gaz vecteur produit une augmentation de la conversion de CH₃OH. La modification du débit de gaz vecteur (2.2x10⁻³ mol/s ou 2.2x10⁻⁵ – 2.2 mol/s) provoque l'amélioration de la conversion de CH₃OH. Par l'utilisation du réacteur membranaire, la production de H₂ peut être le double à celle obtenue en utilisant un réacteur traditionnel.

II. 3. MODELE MATHEMATIQUE

II. 3. 1. Cinétique de la réaction et bilans de matière

La réaction a lieu à basse température dans la plage entre 200 et 300°C sur des catalyseurs à base de Cu, les produits principales sont l'hydrogène et du dioxyde de carbone avec une petite quantité de CO, généralement inférieure à 1%, sous forme de sous-produit [10, 15, 16, 51, 52].



L'approche de Langmuir-Hinshelwood (L-H) été utilisée pour développer le mécanisme réactionnel sur le catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ dont les expressions des vitesses sont données par Peppley [10] et Peppley *et al.* [16].

$$r_R = \frac{k_R K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (1) (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}) (1 - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2} / k_R p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}) C_{\text{S}_1}^T C_{\text{S}_{1a}}^T}{(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (1) (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2}^{1/2}) + K_{\text{HCOO}}^* (1) p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}}^* (1) (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}^{1/2})) (1 + K_{\text{H}(1a)}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2})}$$

(II.28)

$$\Gamma_W = \frac{k_W^* K_{OH(1)}^* (p_{CO} p_{H_2O} / p_{H_2}^{1/2}) (1 - p_{H_2} p_{CO_2} / k_W p_{CO} p_{H_2O}) C_{S_1}^T{}^2}{(1 + K_{CH_3O(1)}^* (p_{CH_3OH} / p_{H_2}^{1/2}) + K_{HCOO(1)}^* p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{OH(1)}^* (p_{H_2O} / p_{H_2}^{1/2}))^2}$$

(II.29)

$$\Gamma_D = \frac{k_D K_{CH_3O(2)}^* (p_{CH_3OH} / p_{H_2}^{1/2}) (1 - p_{H_2}^2 p_{CO_2} / k_D p_{CH_3OH}) C_{S_2}^T C_{S_{2a}}^T}{(1 + K_{CH_3O(2)}^* (p_{CH_3OH} / p_{H_2}^{1/2}) + K_{OH(2)}^* (p_{H_2O} / p_{H_2}^{1/2})) (1 + K_{H(2a)}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})}$$

(II.30)

L'établissement des bilans de matière repose sur la formulation générale suivante :

Entrée = Sortie + Consommation + Accumulation

En supposon que l'écoulement est de type piston en régime permanent et la réaction se déroule dans des conditions isotherme et isobare. La forme générale du bilan sur un élément de volume (dV) s'écrit comme suit :

$$F_j + R_j dV_R = F_j + \left[\frac{\partial F_j}{\partial V} \right] dV \quad (II.31)$$

$$R_j = \rho \sum_{i=1}^3 \eta_i \nu_{ij} r_j \quad (II.32)$$

$$\eta_1 = 1, \eta_2 = 1, \eta_3 = 1$$

$$F_j = F_{j_0} + \sum_{i=1}^3 \nu_{ij} \xi_i \quad (II.33)$$

$$\xi_i = \frac{F_0 \chi_i}{-\nu_j} = F_0 X_i \quad (II.34)$$

Donc, les différents flux molaires correspondant aux espèces en présence sont donnés comme suit en fonction des conversions :

i : R, W, D

j : {CH₃OH, H₂O, CO, CO₂, H₂}

A partir de l'équation (II.33)

$$F_{CH_3OH} = F_{CH_3OH}^0 (1 - X_{CH_3OH}) \quad (II.35)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 (1 - X_{H_2O}) \quad (II.36)$$

$$F_{CO} = F_{CH_3OH}^0 X_{CH_3OH} - F_{H_2O}^0 X_{H_2O} \quad (II.37)$$

$$F_{CO_2} = F_{CH_3OH}^0 X_{CO_2} \quad (II.38)$$

$$F_{H_2} = 3F_{H_2O}^0 X_{H_2O} + F_{CH_3OH}^0 X_{CO_2} + 2F_{CH_3OH}^0 X_{CH_3OH} - F_{H_2,p} \quad (II.39)$$

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

Donc les conversions pour les trois réactions dans la zone réactionnelle:

$$X_{CH_3OH} = \frac{F_{CH_3OH}^0 - F_{CH_3OH}}{F_{CH_3OH}^0} \quad (II.40)$$

$$X_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^0 - F_{H_2O}}{F_{H_2O}^0} \quad (II.41)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_3OH}^0} \quad (II.42)$$

$$\text{Le flux total dans le réacteur est donné par: } F_T = \sum F_j \quad (II.43)$$

De (II.31), (II.32) et (II.33) on a :

$$\frac{dF_j}{dV} = \rho \sum_{i=1}^3 u_{ij} r_j \quad (II.44)$$

$$\text{utilisant la forme adimensionnelle } Z = \frac{z}{L} \quad (II.45)$$

de (II.44) et (II.45) obtient :

$$\frac{dF_{CH_3OH}}{dz} = \rho \cdot A(-r_R - r_D) S_A \quad (II.46)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \rho \cdot A(-r_R - r_W) S_A \quad (II.47)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho \cdot A(r_R + r_W) S_A \quad (II.48)$$

pour $j = H_2$

$$\frac{dF_j}{dV} = \rho \left(\sum_{i=1}^3 u_{ij} r_j \right) - J_{H_2} \cdot A_M \quad (II.49)$$

avec:

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \rho \cdot A(3 \cdot r_R + 2 \cdot r_D + r_W) S_A - \frac{dF_{H_2,p}}{dz} \quad (II.50)$$

Dans la zone de permeation Y_{H_2} , est la quantité d'hydrogène perméée par rapport au flux initiale du méthanol et donnée par :

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,p}}{F_{CH_3OH}^0} \quad (II.51)$$

$$\frac{dF_{H_2,p}}{dz} = F_{CH_3OH} \frac{dY_{H_2}}{dz} = J_{H_2} \cdot A_M \quad (II.52)$$

Donc, les expressions (II.46, II.47, II.48, II.50) deviennent :

$$\frac{dX_{CH_3OH}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_3OH}^0} (r_R + r_D) S_A \quad (II.53)$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dZ} = \frac{W}{F_{H_2O}^0} (r_R + r_W) S_A \quad (II.54)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_3OH}^0} (r_R + r_W) S_A \quad (II.55)$$

$$\frac{dY_{H_2}}{dZ} = \frac{Q \cdot A_M \cdot L}{\delta \cdot F_{CH_3OH}} \cdot \left(\sqrt{P_{H_2, \text{reaction}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{permeation}}} \right) \quad (II.56)$$

Les pressions partielles figurants dans les expressions de vitesses (II.28, II.29 et II.30) sont calculées comme suite :

$$p_i = \frac{F_i}{F_T} p_r \quad (II.57)$$

Identification des paramètres cinétiques:

$$k_R = k_R^\infty \exp\left(\frac{-E_R}{RT}\right) \quad (II.58)$$

$$k_D = k_D^\infty \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (II.59)$$

$$k_W^* = k_W^{\infty*} \exp\left(\frac{-E_W^*}{RT}\right) \quad (II.60)$$

Paramètres d'adsorption sur les sites de type 1 et 1a activent pour les réactions **MSR** et **WGS** :

$$K_{CH_3O(1)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{CH_3O(1)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{CH_3O(1)}^*}{RT}\right) \quad (II.61)$$

$$K_{HCOO(1)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{HCOO(1)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{HCOO(1)}^*}{RT}\right) \quad (II.62)$$

$$K_{OH(1)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{OH(1)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{OH(1)}^*}{RT}\right) \quad (II.63)$$

$$K_{CO_2(1)} = \exp\left(\frac{\Delta S_{CO_2(1)}}{R} - \frac{\Delta H_{CO_2(1)}}{RT}\right) \quad (II.64)$$

$$K_{H(1a)} = \exp\left(\frac{\Delta S_{H(1a)}}{R} - \frac{\Delta H_{H(1a)}}{RT}\right) \quad (II.65)$$

Paramètres d'adsorption sur les sites de type 2 et 2a pour la réaction de décomposition du méthanol :

$$K_{\text{CH}_3\text{O}(2)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{CH}_3\text{O}(2)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{\text{CH}_3\text{O}(2)}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.66})$$

$$K_{\text{HCOO}(2)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{HCOO}(2)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{\text{HCOO}(2)}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.67})$$

$$K_{\text{OH}(2)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{OH}(2)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{\text{OH}(2)}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.68})$$

$$K_{\text{CO}_2(2)}^* = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{CO}_2(2)}^*}{R} - \frac{\Delta H_{\text{CO}_2(2)}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.69})$$

$$K_{\text{H}(2a)} = \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{H}(2a)}}{R} - \frac{\Delta H_{\text{H}(2a)}}{RT}\right) \quad (\text{II.70})$$

II. 3. 2. Description du réacteur membranaire

Des études récentes portent sur l'utilisation des réacteurs à membrane pour la mise en œuvre de la réaction de **MSR** pour la production d'hydrogène [53-60].

Dans ce travail le réacteur membranaire utilisé consiste en deux tubes concentriques, le tube extérieur est en acier inoxydable de dimension $L=30$ cm et de rayon intérieur $r.i = 1.10$ cm, le tube intérieur constitué de membrane dense a base Pd-Ag d'épaisseur $50 \mu\text{m}$. Le catalyseur consiste en $\text{Cu (40\%)-ZnO (40\%)/}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 (20\%)$ dont la masse est de $W= 0.077\text{g}$. Les réactifs sont introduits dans la zone catalytique et l'hydrogène produit est continûment enlevé à travers la membrane. Ce dernier est récupéré dans le tube extérieur et évacué par un courant de gaz inerte (Figure II.2).

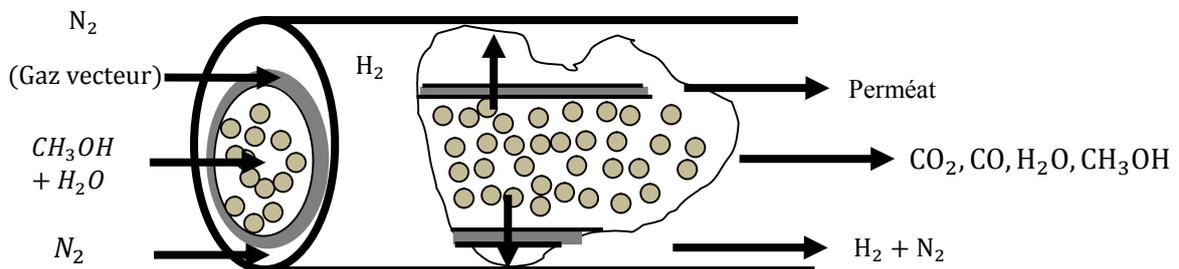


Figure II. 2 Représentation schématique du réacteur membranaire

Les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction utilisée [61] dans cette étude sont présentés dans le Tableau II.1.

Tableau II. 1 Constantes thermodynamiques et cinétiques de la réaction [61]

Constante de vitesse/constante d'équilibre	ΔS_i (J mol ⁻¹ K ⁻¹) k_i^∞ (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH_i ou E (kJ mol ⁻¹)
k_R (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	$7,4 \times 10^{14}$	102,8
$K_{CH_3O(1)}^*$ (bar ^{-0.5})	-41,8	-20,0
$K_{OH(1)}^*$ (bar ^{-0.5})	-44,5	-20,0
$K_{H(1a)}$ (bar ^{-0.5})	-100,8	-50,0
$K_{HCOO(1)}^*$ (bar ^{-0.5})	179,2	100,0
k_D (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	$3,8 \times 10^{20}$	170,0
$K_{CH_3O(2)}^*$ (bar ^{-0.5})	30,0	-20,0
$K_{OH(2)}^*$ (bar ^{-0.5})	30,0	-20,0
$K_{H(2a)}$ (bar ^{-0.5})	-46,2	-50,0
k_W^* (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	$5,9 \times 10^{13}$	87,6

Le modèle que nous avons établi repose sur les hypothèses simplificatrices suivantes [59-61] :

- Écoulement piston dans le lit, pas de profils radiaux, les pertes de charge sont négligeables,
- La diffusion intra-particulaire est négligeable,
- Etat stationnaire,
- Model pseudo-homogène, isotherme et isobare,
- Les réactions sur la surface de la membrane sont ignorées.

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

Il existe un vaste travail de littérature décrivant les phénomènes de transport d'hydrogène par le modèle solution-diffusion de l'hydrogène dans les membranes à base de Pd, tel que les travaux Paglieri *et al.* [62]. Dont le mécanisme accepté de perméation de l'hydrogène à travers une membrane de métal dense, d'abord proposée par Wang (au-delà de sieverts). La modélisation des flux de perméation de l'hydrogène dans les membranes métalliques a traditionnellement été limitée à ce qui est venu à être connu dans la littérature comme "Sieverts law".

$$J_{H_2} = \frac{Q}{\delta} \cdot (\sqrt{p_{H_2, \text{reaction}}} - \sqrt{p_{H_2, \text{permeation}}}) \quad (\text{II.71})$$

Avec J_{H_2} est le flux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane, la perméabilité d'hydrogène en fonction de la température est exprimé par une équation de type Arrhenius :

$$Q = Q_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT_M}\right) \quad (\text{II.72})$$

$$Q = 1.66 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{4008.4}{T_M}\right) \quad (\text{II.73})$$

Donc

$$\frac{dY_{H_2}}{dZ} = \frac{Q \cdot A_M \cdot L}{\delta \cdot F_{CH_3OH}^0} \cdot (\sqrt{p_{H_2, \text{reaction}}} - \sqrt{p_{H_2, \text{permeation}}}) \quad (\text{II.74})$$

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

$$p_{H_2, \text{permeation}} = \frac{Y_{H_2} \cdot P_p}{Y_{H_2} + I} \quad (\text{II.75})$$

$$\text{Avec, } I = \frac{F_I^0}{F_{CH_3OH}^0} \quad (\text{II.76})$$

Le gaz vecteur est utilisé dans le réacteur à membrane pour aider l'hydrogène d'être poussé hors le tube, ce qui permet de contrôler la pression dans le côté du perméat. Pour la situation de l'isotherme, la composition de ce gaz n'a pas d'importance. Il est évident que la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation est en fonction du rapport d'inerte (I), chaque augmentation de ce dernier conduit à une diminution de la pression partielle de l'hydrogène dans la zone de perméation.

Tableau II.2 Conditions opératoires de simulation

Paramètres	Valeurs
Température (°C)	200-300
Pression dans la zone réactionnelle (bar)	1-7
Pression dans la zone de perméation (bar)	1
Longueur du réacteur (m)	30×10^{-2}
Rayon du tube intérieur (m)	$1,10 \times 10^{-2}$
Epaisseur de la membrane (m)	50×10^{-6}
Flux du méthanol (mol/s)	$5,13 \times 10^{-6}$
Rapport H ₂ O/CH ₃ OH	1,0-2,0
Rapport N ₂ / CH ₃ OH	1-4
Masse du catalyseur (g)	0.077

II. 4 RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de ce travail est de suivre la réaction de vaporeformage du méthanol dans un réacteur membranaire toute en variant les conditions de température, pression, rapport molaire, le rapport du gaz vecteur pour déterminer les performances de ce réacteur en fonction de $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$, Y_{H_2} . En utilisant les équations (Eqs. II.46, II.47, II.48 et II.50). Ces équations ont été résolues numériquement par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 avec les conditions initiales suivantes :

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}}, X_{\text{H}_2\text{O}}, X_{\text{CO}_2} = 0 \quad \text{à} \quad z=0 \quad (\text{à l'entrée du réacteur}).$$

La résolution numérique est conduite sur MATLAB, sous les hypothèses simplificatrices du modèle, une analyse de sensibilité paramétrique est réalisée.

II.4.1 Effet du rapport molaire vapeur d'eau/méthanol (S/C)

Dans la présente section, l'évaluation de l'effet du rapport S/C sur les performances du procédé est étudiée dont le but est de déterminer la valeur optimale conduisant aux bonnes performances. L'étude est faite sous les conditions de fonctionnement énumérées dans le tableau II. 2. Le rapport molaire S/C est une variable importante pour la réaction de vaporeformage, la réaction du vaporeformage de méthanol consomme une mole d'eau par une mole de méthanol (le rapport stœchiométrique S/C est égal à 1). Un excès de vapeur d'eau est favorable pour assurer une conversion totale du méthanol. La réaction de WGS déplace l'état d'équilibre vers le sens de production de l'hydrogène et la consommation de CO. Cependant, plus d'eau n'amène pas de plus sauf les coûts énergétiques, en raison d'enthalpie d'évaporation élevée d'eau. Peppley *et al.* [10, 15, 16] et Harold *et al.* [61] recommandent l'exploitation de S/C entre 1 et 2. Pour mieux comprendre le comportement de la réaction nous avons varié le S/C de 1.0-2.0, pour des différentes températures et pour une pression et rapport du gaz vecteur fixes. Les résultats obtenus (Figures II.3 et II.4) montrent que l'augmentation du rapport S/C conduit à une diminution de la conversion et de l'hydrogène récupérée. Notons que les bonnes performances sont obtenues aux faibles valeurs de S/C qui est de l'ordre de 1. La consommation de CO et la production de l'hydrogène dépendent du rapport S/C et de la température de fonctionnement. L'effet du rapport molaire sur la production d'hydrogène pour différents températures, montre les conditions optimales pour la production d'hydrogène, elle est inversement proportionnelle par rapport à S/C est proportionnelle à la température, dont la meilleure quantité de H₂

récupérée est obtenue à $S/C=1.0$ et à $T=300^{\circ}\text{C}$. Pour des valeurs de S/C supérieure à 1.0, la quantité d'hydrogène récupérée diminue. De plus des quantités de méthanol élevée conduit à la production d'hydrogène à cause de méthanol réagis avec l'eau, mais une grande quantité de monoxyde de carbone va se produire en raison de la rapidité de la réaction de **RWGS** qui consomme le CO_2 et H_2 formé par la réaction de vaporéformage. En raison de la stœchiométrie de la réaction de vaporéformage, la conversion totale du méthanol ne peut être atteinte et que 90% de celui-ci peut être assurée à un rapport de $S/C= 1.0$. La Figure (II. 3) montre la consommation incomplète de méthanol à différents valeurs de S/C . Cette tendance relative au rôle du rapport molaire S/C , montre que la conversion de méthanol ne dépend pas fortement de ce rapport, les résultats des travaux de la littérature, montre que la conversion du méthanol croit avec l'augmentation de S/C . D'autres travaux montrent que l'activité catalytique peut être améliorée quand S/C est varié entre 0,5 à 1,0. Les valeurs élevées de (S/C) ont un effet négatif sur l'activité du catalyseur.

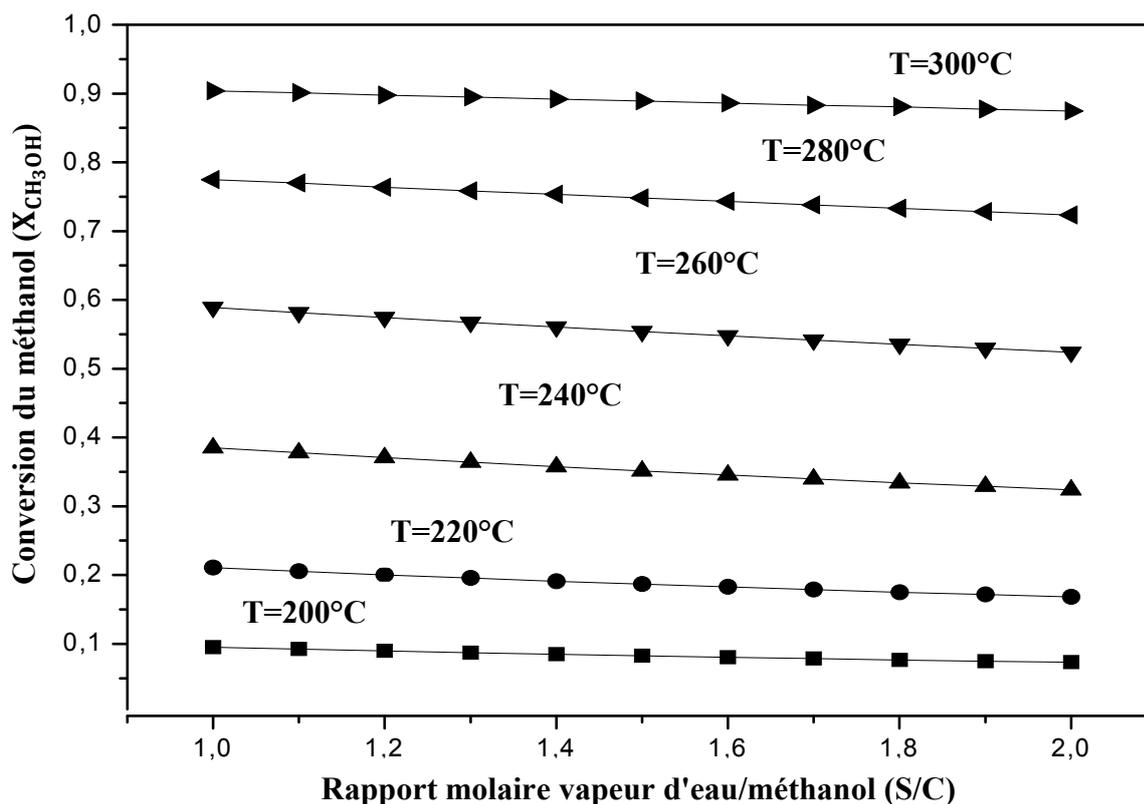


Figure II. 3 Effet du rapport molaire S/C sur la conversion du méthanol
Conditions opératoires : $I=3$, $P=1$ bar, $P_p=1$ bar

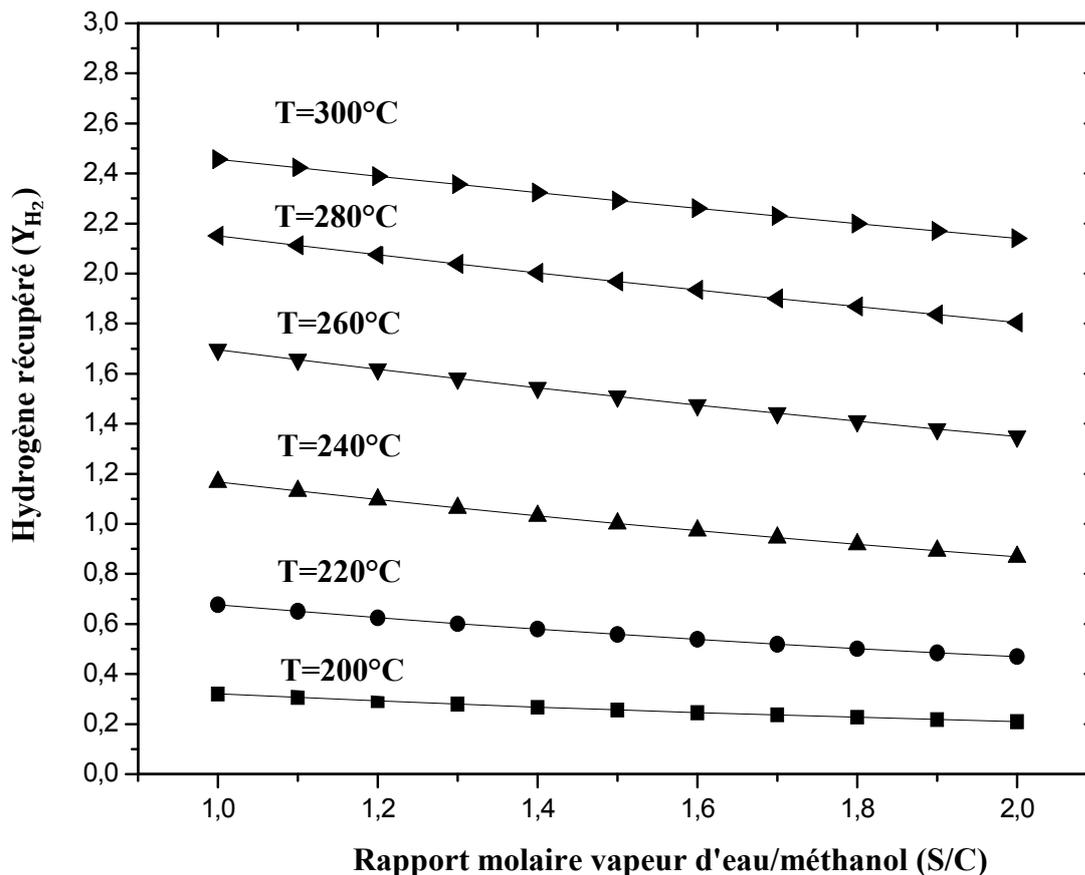


Figure II.4 Effet du rapport molaire S/C sur l'hydrogène récupéré

Conditions opératoires : I=3, P=1 bar, P_p=1 bar

En conclusion les deux paramètres en sortie, la conversion du méthanol et la quantité d'hydrogène récupérée ne sont pas influencés par l'incrément de rapport S/C ; néanmoins, l'excès d'eau dans le système a un effet négatif sur le degré global d'efficacité, car il entraîne des coûts élevés de l'énergie pour l'évaporation de l'eau et pour la séparation d'eau n'ayant pas réagi. Le rapport S/C à la valeur 1.0 est recommandé pour améliorer les performances du système.

II. 4.2 Effet du gaz vecteur

Un gaz vecteur ou de purge est parfois utilisé sur le côté perméat d'un perméateur à fibres creuses afin de réduire la pression partielle de perméat et d'augmenter ainsi la force motrice [64], permettant de meilleures performances en termes de pureté d'hydrogène sans CO et du rendement en hydrogène à atteindre. Le gaz vecteur peut être divisée en deux catégories principales selon leur nature chimique par rapport à la réaction : (a) réactif ou produit; (b) inertes (espèces non impliqués dans la réaction). La vapeur d'eau est dans le premier groupe tandis que l'azote appartient à la seconde. Il convient de noter que les

performances de réacteur sont affectées de manière significative si la vapeur imprègne de du côté de perméation à la face de réaction et ensuite joue un rôle de réactif [65], dans cette partie, l'effet du gaz vecteur a été étudiée afin d'améliorer les paramètres cités ci-dessus, l'emploi d'un rapport (I) défini comme étant le débit molaire du gaz vecteur rapporté au débit molaire du méthanol à l'entrée (débit constant du méthanol à l'entrée). Les principaux résultats sont montrés dans les Figures II.5 et II.6. Si la température, la pression réactionnelle, la pression de perméation et le rapport molaire S/C sont constantes ; la conversion du méthanol et l'hydrogène récupéré augmentent, quand le gaz vecteur et la température augmentent. Comme le montrent les Figures II.5 et II.6 à une température et une pression modérées ($T=240^{\circ}\text{C}$ et $P=1$ bar) et avec un rapport S/C =1, la conversion du méthanol est seulement de 40%, la quantité d'hydrogène récupérée est de 1.3. Les résultats montrent que l'augmentation du rapport du gaz vecteur de 1 à 4 et sous une pression de perméation et une température constantes ($P_p=1$ bar et $T=240^{\circ}\text{C}$) fait augmenter la conversion du méthanol de 35% à 40% et la quantité d'hydrogène récupérée passe de 0.6 à 1.3. Selon Ghasemzadeh *et al.* [65], l'augmentation du rapport du gaz vecteur réduit la pression partielle d'hydrogène dans le côté de permeat, ce qui favorise la perméation de l'hydrogène et la force motrice. Par conséquent, cet effet fait augmenter avec l'augmentation de température la perméation d'hydrogène à travers la membrane Pd-Ag, la conversion du méthanol est augmentée en déplaçant la réaction **MSR** vers les produits en améliorant le rendement d'hydrogène. Ici l'augmentation de ce rapport engendre une augmentation en hydrogène récupérée, en particulier à $T=300^{\circ}\text{C}$, $I=4$ et sous les mêmes autres conditions opératoires : $Y_{\text{H}_2} = 2,8$ et $X_{\text{CH}_3\text{OH}}= 91\%$.

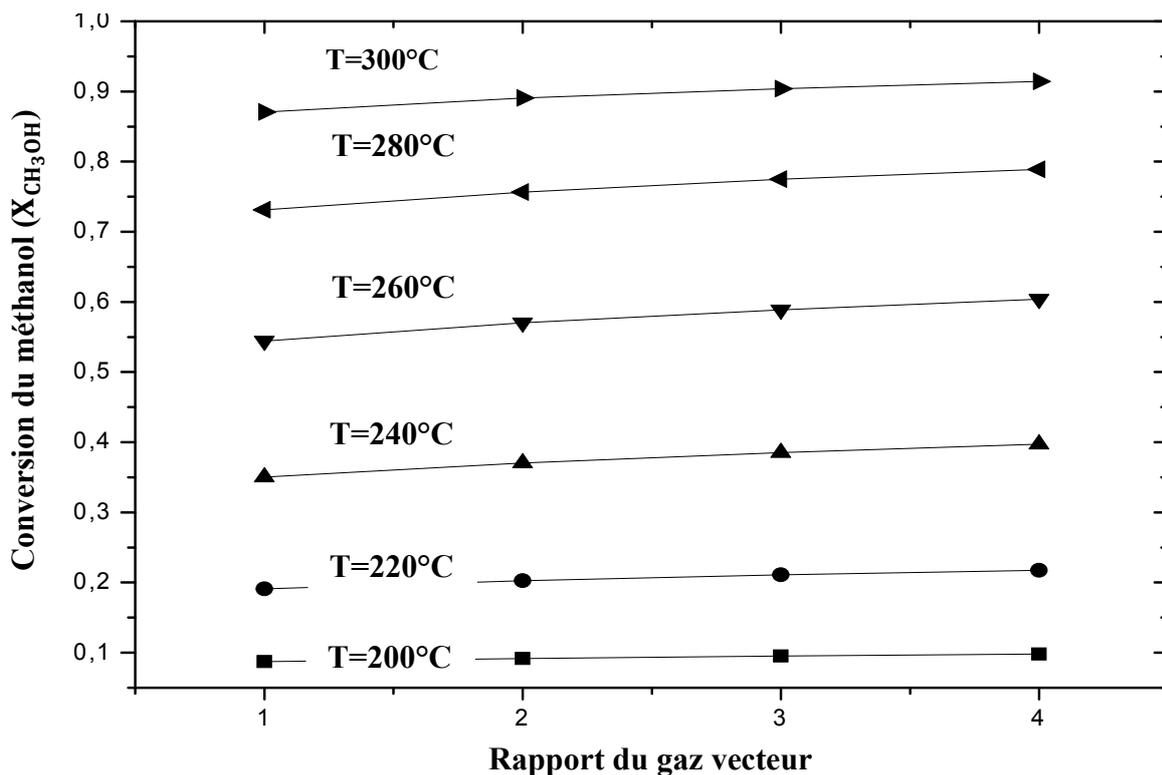


Figure II. 5 Effet du gaz vecteur sur la conversion du méthanol

Conditions opératoires : S/C=1, P=1 bar, Pp=1 bar

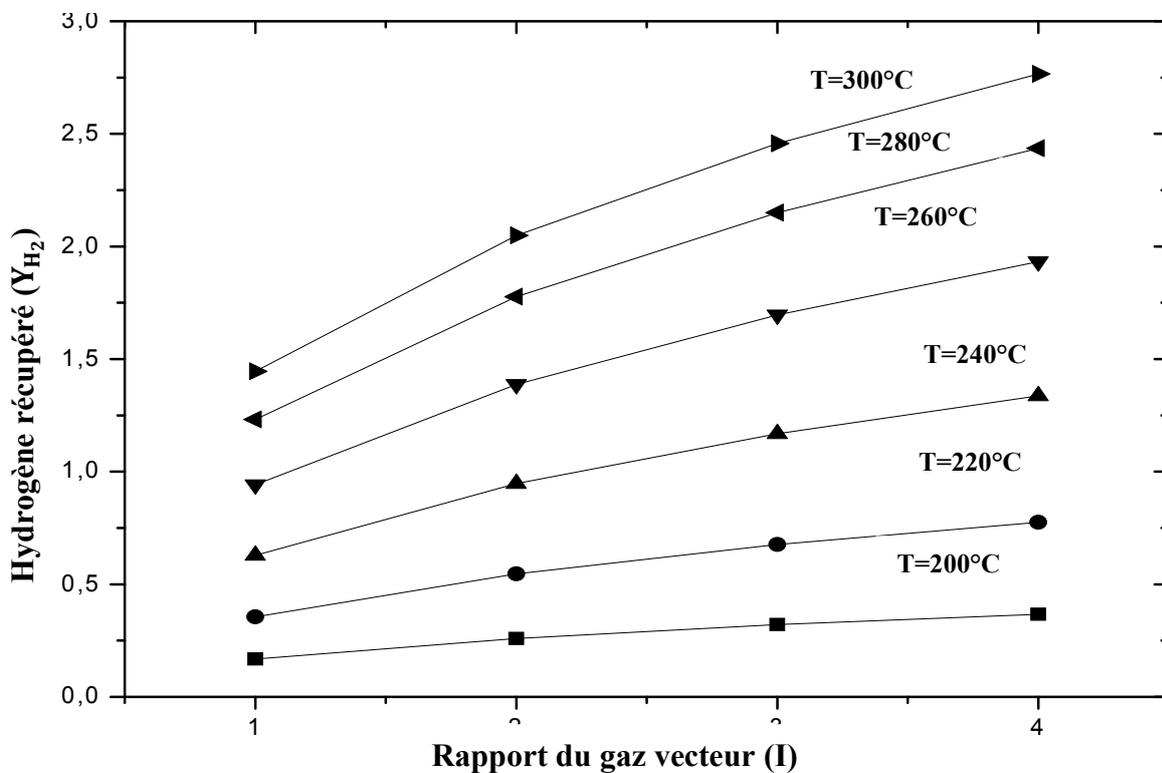


Figure II. 6 Effet du gaz vecteur sur la quantité d'hydrogène récupérée

Conditions opératoires : S/C=1, P=1 bar, Pp=1 bar

II. 4. 3 Effet de la température

En raison de la nature endothermique de la réaction, le vaporéformage catalytique nécessite une énergie thermique transférée à partir d'une source de chaleur externe au site réactionnel. Parce que les réactions chimiques impliquées dans la réaction (le vaporéformage, la décomposition de méthanol et la réaction de water gas shift **WGS**) dépendent fortement de la température. En tenant compte de la source de chaleur externe et de réacteur en tant qu'un système d'échange de chaleur, le transfert à partir de la source externe au site de réaction thermique joue un rôle important dans le rendement du réacteur [72-70].

Dans cette étude, nous étudions l'effet de la température sur les performances du réacteur. Pour mener à bien cette étude, des valeurs de pression, de rapport de S/C et de gaz vecteur, sont fixées tout on variant la température entre 200°C-300°C. Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures II. 7-II. 9.

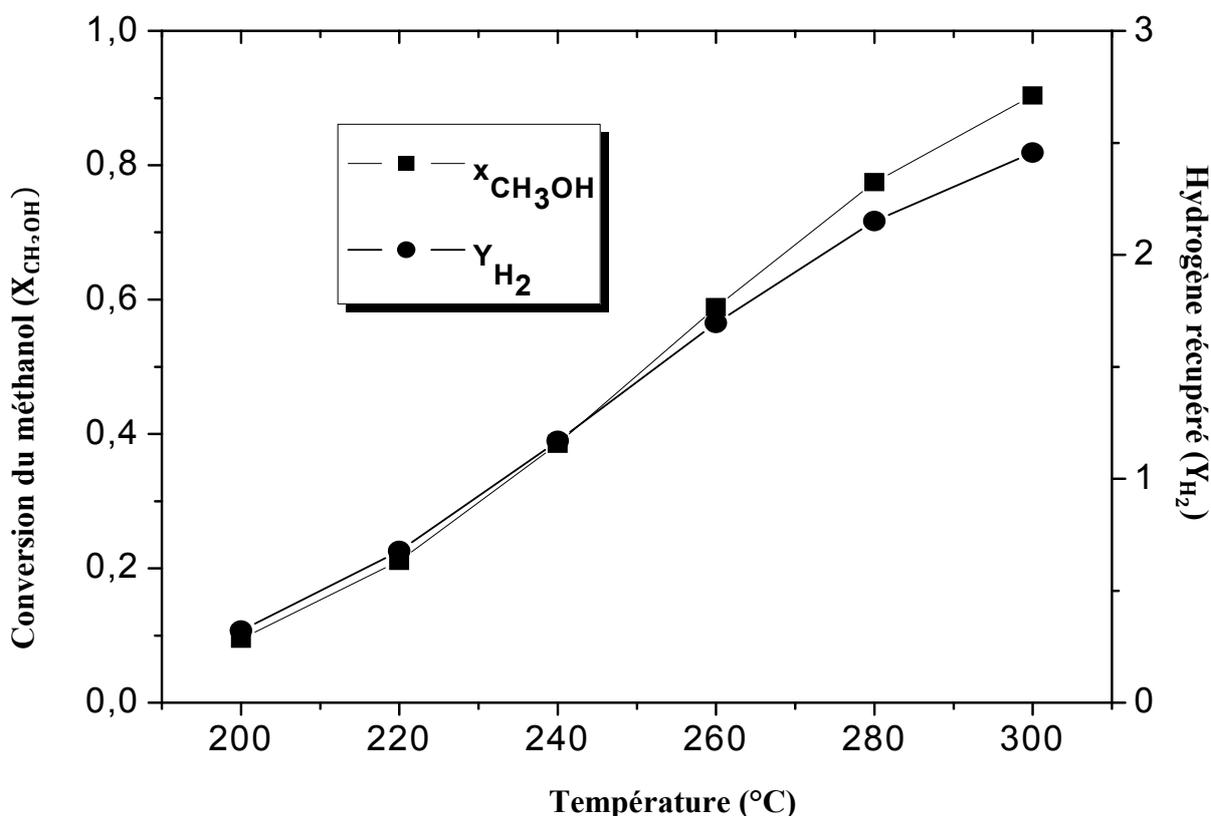


Figure II.7 Effet de la température sur les performances de la réaction
Conditions operatories: I=3, S/C=1, P=1 bar, Pp=1 bar

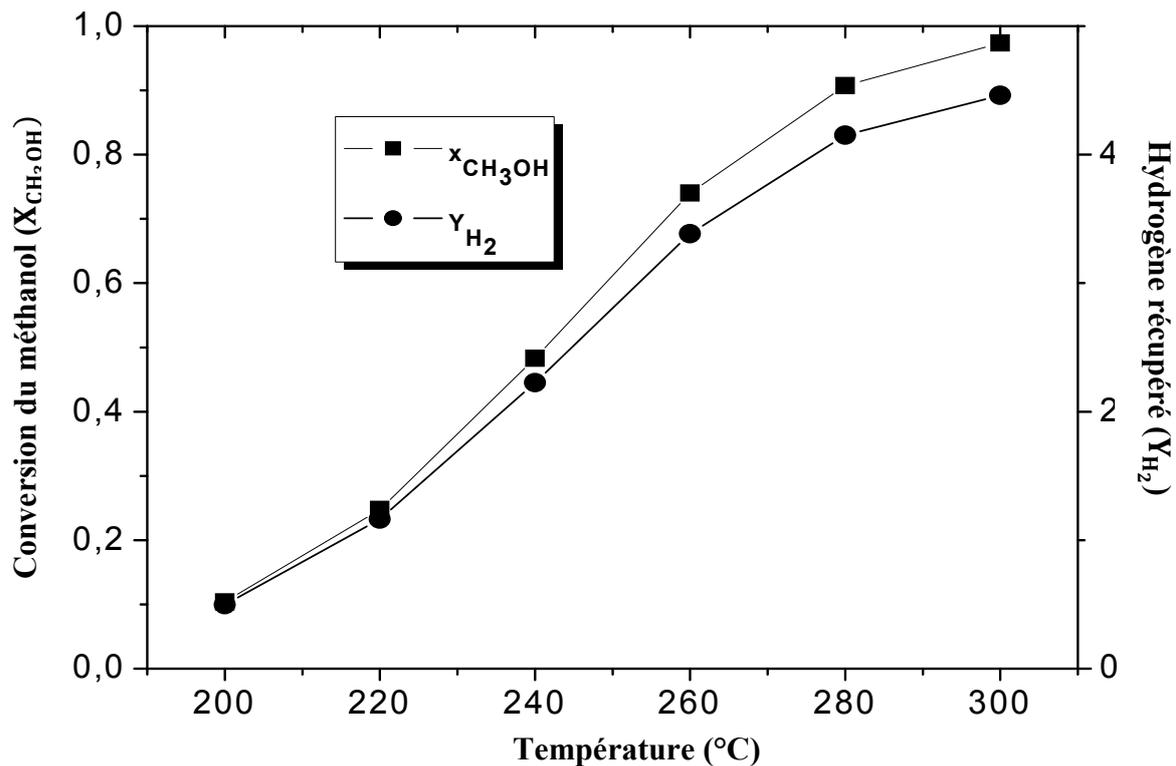


Figure II.8 Effet de la température sur les performances de la réaction
 Conditions operatoires: I=3, S/C=1, P=3 bar, Pp=1 bar

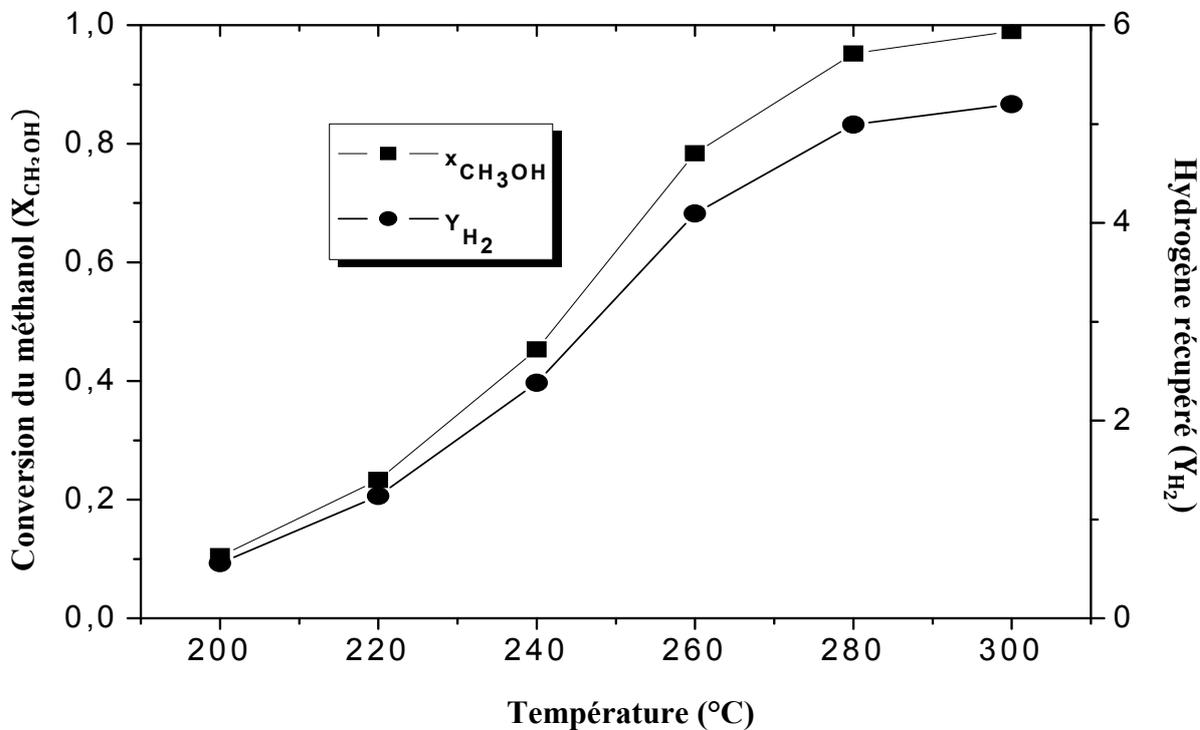


Figure II.9 Effet de la température sur les performances de la réaction
 Conditions operatoires: I=3, S/C=1, P=6 bar, Pp=1 bar

A une température de 200°C, la réaction de reformage ne peut pas atteindre un niveau de conversion satisfaisant (la conversion obtenue est de l'ordre de 10%), ceci est dû à la faible cinétique de la réaction de vaporéformage. La quantité d'hydrogène récupérée est de l'ordre de 0.5 dans les conditions ($S/C=1$, $I=3$ and $P=1$ bar). L'hydrogène enlevé à travers la membrane de palladium ne peut déplacer l'équilibre de la réaction de reformage que légèrement. Quand la température augmente, le taux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane et les vitesses de réactions augmentent en résultant une augmentation de la conversion du méthanol. A des températures variées de 220°C à 300°C, la séparation membranaire peut entraîner une grande amélioration de l'équilibre de vaporéformage. Par exemple, à une pression totale de 1 bar, une température de 240°C et avec un rapport molaire S/C de 1, la conversion du méthanol achevée est de 38%. Sous les conditions opératoires suivantes : $S/C=1$, $P=1$ bar et $T=260^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$, la conversion du méthanol est entre 60%-90%.

II. 4. 4 Effet de la pression

En raison de la différence dans la quantité molaire entre les réactifs et les produits, la pression totale affecte l'équilibre de la réaction de vaporeformage du méthanol. L'influence de la pression a été étudiée pour un rapport S/C fixé à 1 et à des températures variées de 200-300°C et un rapport de gaz vecteur $I=3$. Une augmentation de la conversion du méthanol est obtenue lorsque la pression augmente. La quantité d'hydrogène récupérée augmente aussi. Une conversion presque complète a été observée avec les conditions suivantes : $S/C=1$, $I=3$, $P=1-10$ bar et $T=280^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions, la conversion du méthanol change de 77% jusqu'à 95%, la quantité d'hydrogène récupérée change de 2.15 à 5.0 (Figure II. 10- II. 13). Ainsi avec les conditions : $S/C=1$, $I=3$, $T=300^{\circ}\text{C}$, une augmentation de la pression de $P=1-7$ bar, entraine une amélioration monotone de la conversion du méthanol de 90% à $\approx 100\%$, la quantité de l'hydrogène récupérée est changé de 2.45 à 5.20. Lorsque la pression augmente, la conversion du méthanol et la quantité de l'hydrogène récupérée augmentent simultanément. D'autre part, une pression réactionnelle fait augmenter la force motrice de séparation d'hydrogène conduisant à une amélioration de la conversion du méthanol [71].

Il à noter que l'augmentation de la pression produit deux effets contradictoires, le premier (négatif) sur la thermodynamique de la réaction (réaction de vaporeformage

procède avec augmentation du nombre de moles) et le second (positif) sur la membrane (un flux de perméation d'hydrogène élevée), les résultats obtenus (Figures II. 10-II. 13) peuvent être expliqués en considérant que l'effet de membrane est dominant sur l'effet thermodynamique. Par conséquent, une pression de réaction élevée maximise la différence de la racine carré de la pression partielle d'hydrogène entre le rétentât et le côté perméat induisant l'augmentation de la force motrice pour la perméation de l'hydrogène. Selon l'équation de Richardson, cet effet se traduit par un flux de perméation d'hydrogène plus élevée à travers la membrane, ce qui affecte (par le principe de Le Chatelier) l'équilibre de la réaction **MSR** en déplaçant la réaction vers la formation des produits et, en surmontant l'effet négatif due à la thermodynamique de la réaction.

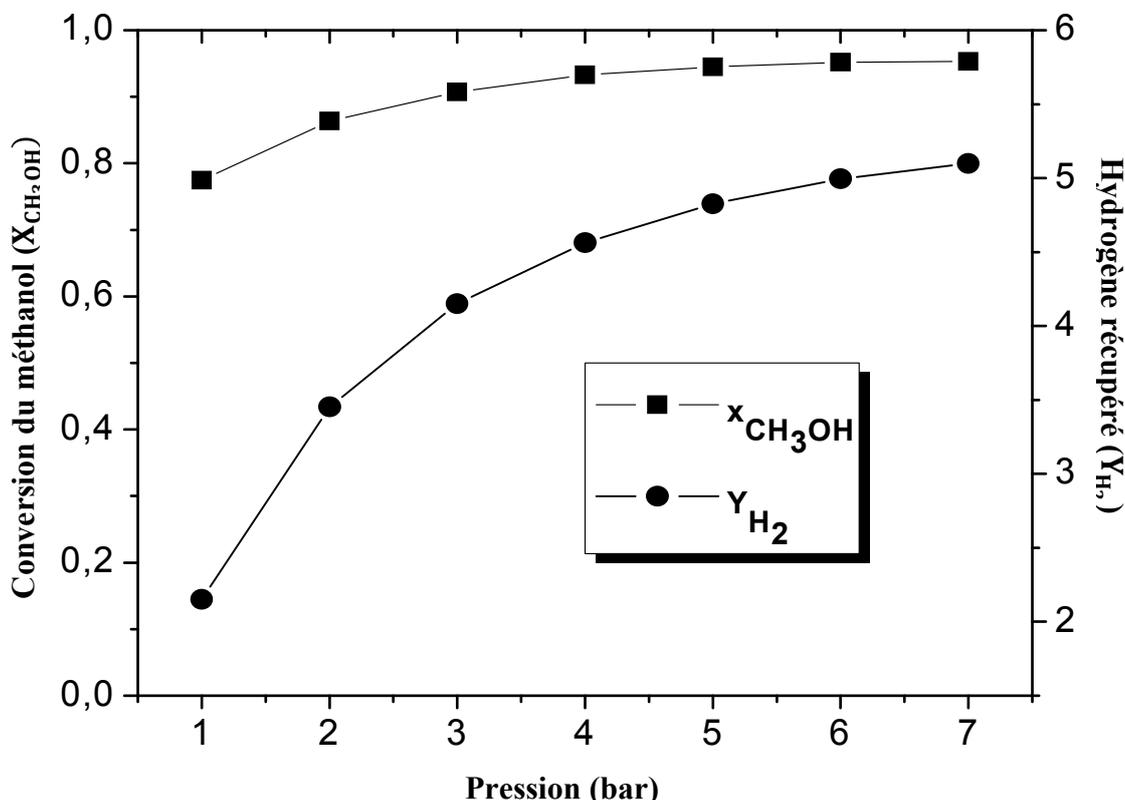


Figure II. 10 Effet de la pression sur les performances de la réaction

Conditions opératoires : $I=3$, $S/C=1$, $T= 280^{\circ}C$, $P_p=1$ bar

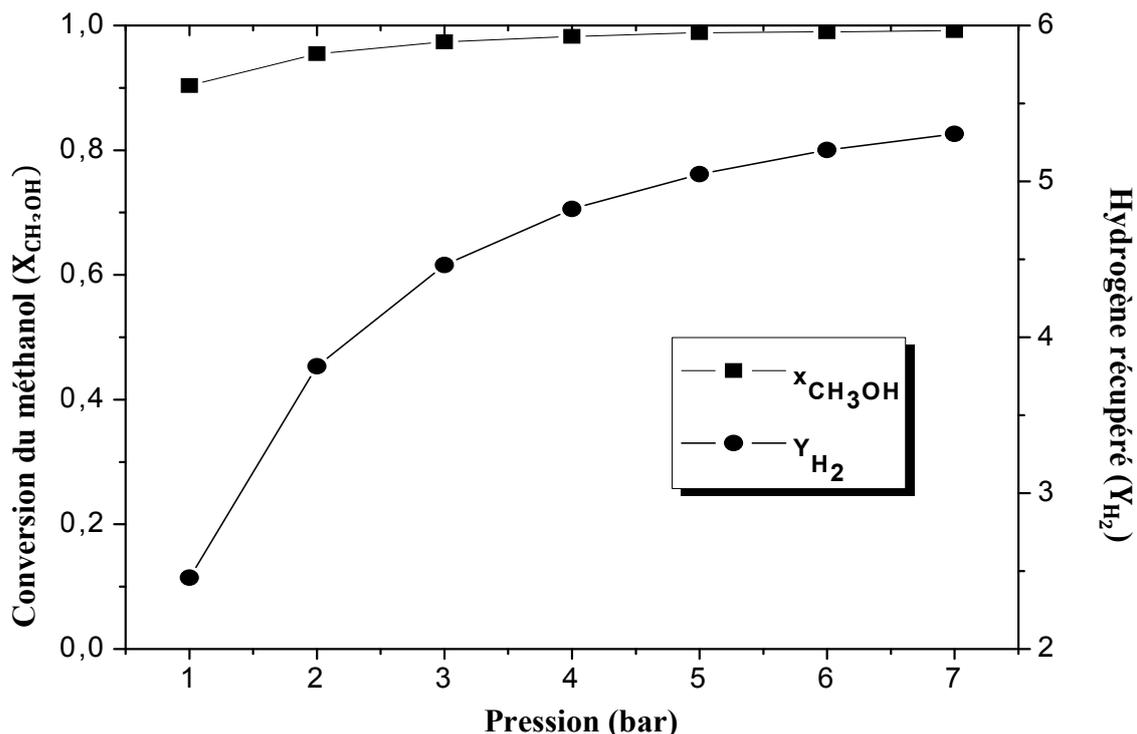


Figure II. 11 Effet de la pression sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1, T= 300°C, Pp=1 bar

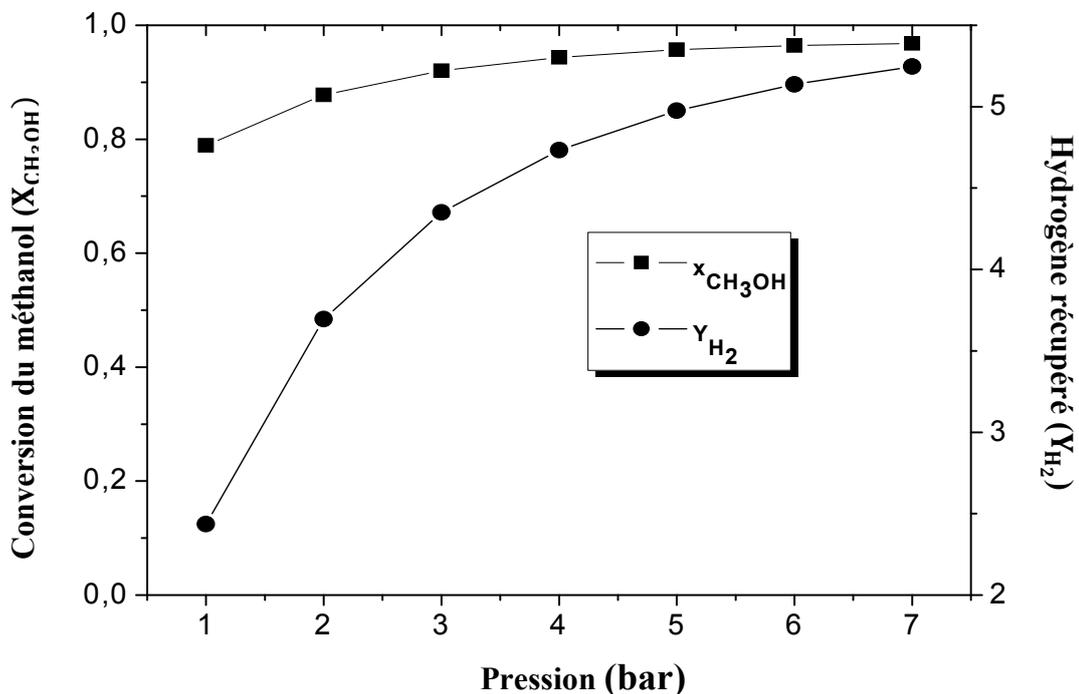


Figure II. 12 Effet de la pression sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=4, S/C=1, T= 280°C, Pp=1 bar

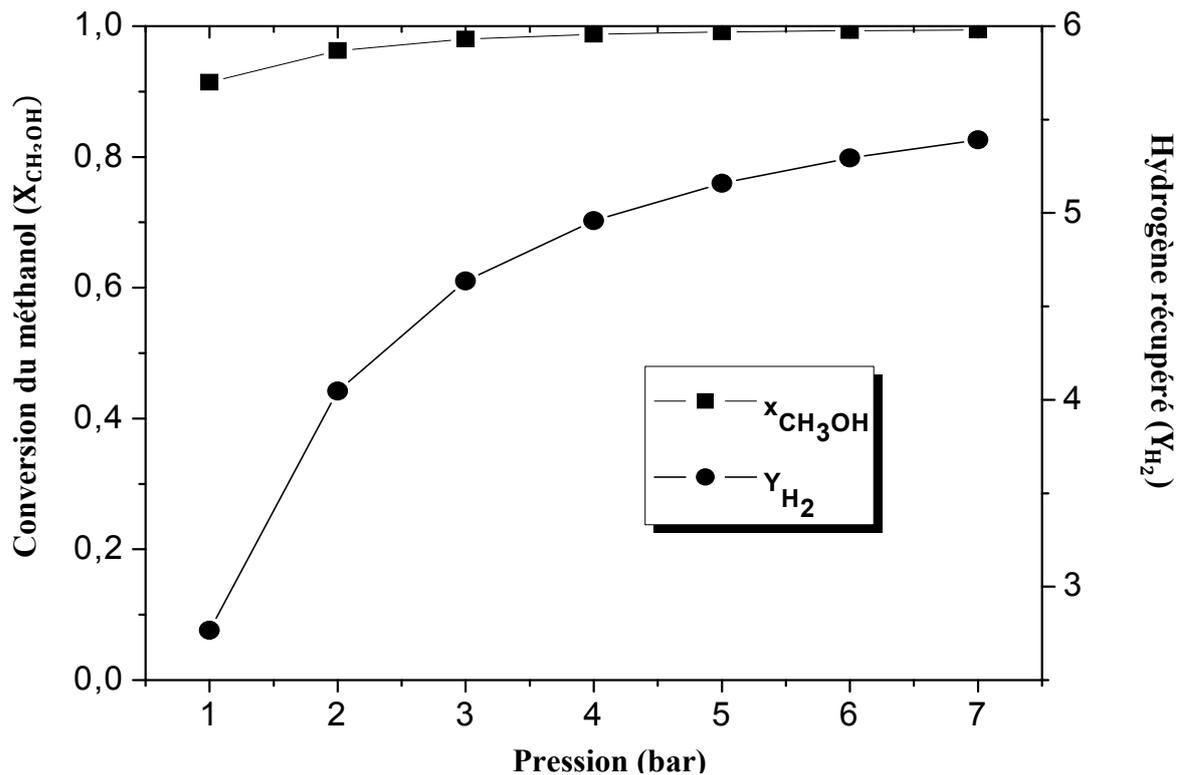


Figure II. 13 Effet de la pression sur les performances de la réaction

Conditions opératoires : $I=4$, $S/C=1$, $T= 300^{\circ}C$, $P_p=1$ bar

II.5 CONCLUSION

L'ensemble des travaux présentés dans l'étude du vaporéformage du méthanol dans un réacteur membranaire à lit fixe par l'approche mathématique a permis d'expliquer l'intérêt positif de l'utilisation du procédé de vaporéformage, en vue d'une production d'hydrogène à grande pureté pour PAC.

Les principaux résultats montrent qu'une conversion entre (30%-40%) est obtenue à basse température ($240^{\circ}C$), une pression entre 1-7 bar, avec un rapport molaire de $S/C= 1$ et un rapport de gaz vecteur $I=3$. Cette conversion peut être améliorée jusqu'à 78% en utilisant une température de $280^{\circ}C$. Sous la même température et avec une pression de 7 bar, les performances suivantes sont possibles: une conversion est presque complète (95%) et une quantité importante d'hydrogène pur est récupérée.

D'un autre côté, ces performances peuvent être aussi obtenues en augmentant la température de $280^{\circ}C$ à $300^{\circ}C$ et en diminuant la pression de 7 bars à 2 bars. D'autres résultats acceptables ($X_{CH_3OH}= 97\%$ et $Y_{H_2}= 4.47$) sont aussi possibles avec les conditions suivantes: $S/C=1$, $I=3$, $P=3$ bar et $T=300^{\circ}C$.

Une autre alternative peut être utilisée pour l'amélioration de la conversion d'alcool (biométhanol) dans des conditions de température et de pression modérés serait faisable par la combinaison des deux réactions de vporéfomage et de l'oxydation partielle par l'ajout de l'oxygène pur (ou de l'air) à l'entrée du réacteur. Cela pourrait améliorer la conversion du méthanol et minimise les coûts de vaporisation d'eau du fait qu'une quantité de méthanol se transforme par oxydation ou combustion avec l'oxygène de l'air, et une autre quantité réagisse *via* les réactions de vaporéformage. Ce procédé est appelé le reformage autotherme du méthanol qui fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. M. Pakulska, C. M. Grgicak, and J. B. Giorgi (2007) The effect of metal and support particle size on NiO/CeO₂ and NiO/ZrO₂ catalyst activity in complete methane oxidation. *Appl Catal A: Gen*, Vol 332, 124-129.
- [2] C. Sprung, B. Arstad, and U. Olsbye (2011) Methane Steam Reforming Over Ni/NiAl₂O₄ Catalyst: The Effect of Steam-to-Methane Ratio. *Top Catal*, Vol 54, 1063-1069.
- [3] J. A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimon, P. D. Angel, and A. Monzón (2000) Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. *Catal Today*, Vol 63, 71-85.
- [4] H. S. Roh, K.W. Jun, W. S. Dong, J.S. Chang, S. E. Park, and Y. I. Joe (2002) Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. *J Mol Catal A: Chem*, Vol 181, 137-142.
- [5] T. Takeguchi, S. N. Furukawa and M. Inoue (2001) Hydrogen Spillover from NiO to the large surface area CeO₂-ZrO₂ solid solutions and activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane. *J Catal*, Vol 202, 14-24.
- [6] Y. Matsumura and T. Nakamori (2004) steam reforming of methane over nickel catalysts. *Appl Catal A: Gen*, Vol 258, 107-114.
- [7] J. N. Armor (1999) The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Appl Catal. A: Gen*, Vol 159, 159-176.
- [8] M. A. Peña, J. P. Gómez, and J. L. G. Fierro (1996) New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Appl. Catal. A: Gen*, Vol 144, 7-57.

- [9] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabreara, R. M. Navarro and J. L. G. Fierro (2003) Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. *J Catal*, Vol 219, 389-403.
- [10] B.A. Peppley (1997) Ph.D thesis, A comprehensive kinetic model of methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. Dissertation, Royal Military College of Canada.
- [11] A. Basile, F. Gallucci, L. Paturzo (2005) A dense Pd/Ag membrane reactor for methanol steam reforming: Experimental study. *Catal Today*, Vol 104, 244-250.
- [12] J.C. Amphlett, M.J. Evans, R.A. Jones, R.F. Mann, R.D. Weir (1981) Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 1: The thermodynamics, *Can J Chem Eng*, Vol 59, 720-727.
- [13] C.J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, N.W. Cant (1993) Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts. *Appl Catal A: Gen*, Vol 93, 245-255.
- [14] R. O. Idem, N. N. Bakhshi (1996) Kinetic modeling of the production of hydrogen from the methanol-steam reforming process over Mn-promoted co-precipitated Cu-Al catalyst. *Chem Eng Sci*, Vol 51, 3697-3708.
- [15] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann (1999) Methanol steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network. *Appl Catal A*, Vol 179, 21-29.

- [16] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann (1999) Methanol steam reforming on Cu/ZnO/ Al₂O₃ catalyst. Part 2: A comprehensive kinetic model. Appl Catal A, Vol 179, 31-49.
- [17] J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. F. Mann and R. D. Weir (1985) Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 2: Kinetics of methanol decomposition using Girdler G66B catalyst. Can J Chem Eng, Vol 63, 605.
- [18] E. Santacesaria and S. Carra (1983) Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a CSTR reactor. Appl Catal, Vol 5, 345.
- [19] Y. Okamoto, Y. Konishi, K. Fukino, T. Imanaka and S. Teranishi (1984) Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, Verlag-Chemie, Weinheim, Vol. p. 159.
- [20] V. Pour, J. Barton and A. Benda (1975) Kinetics of catalyzed reaction of methanol with water vapour. Coll Czech Chem Commun, Vol 40, 2923.
- [21] B.Lindström and L. J. Pettersson (2001) Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. Int J Hydrogen Energy, Vol 26, 923-933.
- [22] J. Agrell, M. Boutonnet and J. L. G. Fierro (2003) Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts: Part II. Catalytic activity and reaction pathways. Appl Catal A: Gen, Vol 253, 213-223.

- [23] H. Purnama, F. Girgsdies, T. Ressler, J. H. Schattka, R. A. Caruso, R. Scömäcker, and R. Schlögl (2004) CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Catal Lett*, Vol 94, 61-68.
- [24] J. P. Breen and J. R. H. Ross (1999) Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts. *Catal Today*, Vol 51, 521-533.
- [25] M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft and B. Bems (2001) Redox Behavior of Copper Oxide/Zinc Oxide Catalysts in the Steam Reforming of Methanol Studied by in Situ X Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy. *J Catal*, Vol 203, 133-149.
- [26] S. Fukahori, H. Koga, T. Kitaoka, A. Tomoda, R. Suzuki and H. Wariishi (2006) Hydrogen production from methanol using a SiC fiber-containing paper composite impregnated with Cu/ZnO catalyst. *Appl Catal. A: Gen*, Vol 310, 138-144.
- [27] L. Yong-Feng, D. Xin-Fa, and L. Wei-Ming (2004) Effects of ZrO₂-promoter on catalytic performance of Cu-Zn- catalysts for production of hydrogen by steam reforming of methanol. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 29, 1617- 1621.
- [28] A. Szizybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, and T. Ressler (2005) In situ investigations of structure-activity relationships of a Cu/ZrO₂ catalyst for the steam reforming of methanol. *J Catal*, Vol 233, 297-307.
- [29] H. Oguchi, T. Nishiguchia, T. Matsumotoa, H. Kanaia, K. Utania, Y. Matsumurab, and S. Imamura (2005) Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts. *Appl Catal A: Gen*, Vol 281, 69-73.

- [30] H. Oguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, and S. Imamura (2005) Cu₂O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO₂ catalysts. Appl Catal A, Vol 293, 64-70.
- [31] X. Zhang and P. Shi (2003) Production of hydrogen by steam reforming of methanol on CeO₂ promoted Cu/Al₂O₃ catalysts. J Mol Catal A: Chem, Vol 194, 99-105.
- [32] B. Lindström, L. J. Pettersson, and P. G. Menon (2002) Activity and characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on α -alumina for methanol reforming for fuel cell vehicles. Appl Catal A: Gen, Vol 234, 111-125.
- [33] H. Jeong, K. Kim, T. Kim, C. Ko, H. Park, and I. Song (2006) Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst. J Power Sources, Vol 159, 1296-1299.
- [34] R. P. Hernández, G. M. Galicia, D. M. Anaya, J. Palacios, C. A. Chavez, and J. A. Alatorre (2008) Synthesis and characterization of bimetallic Cu–Ni/ZrO₂ nano-catalysts: H₂ production by oxidative steam reforming of methanol. Int J Hydrogen Energy, Vol 33, 4569-4576.
- [35] R. P. Hernández, A. G. Martínez, J. Palacios, M.V. Hernández, and V. R. Lugo (2011) Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. Int J Hydrogen Energy, Vol 36, 6601- 6608.
- [36] P. López, G. M. Galicia, M. E. Espinosa-Pesqueira, D. M. Anaya, M. E. Fernández, A. G. Cortés, J. Bonifacio, G. M. Barrera, and R. P. Hernández (2012) Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol: Effect of the Cu and Ni impregnation on ZrO₂ and their molecular simulation studies. Int J Hydrogen Energy, Vol 37, 9018-9027.

- [37] Y. Yang, J. Ma, and E. Wu (2006) Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 31, 877-882.
- [38] P. Biswas, and D. Kunzru (2007) Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: Effect of support and metal loading. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 32, 969-980.
- [39] F. J. Mariño, E. G. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, and M. Lombarde (1998) Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 23, 1095-1101.
- [40] F. J. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, and M. Lombarde (2001) Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 26, 665-668.
- [41] J. Sun, X.-P. Qui, F. Wu, and W.-T. Zhu (2005) H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/ Al₂O₃ catalysts for fuel cell application. *Int J Hydrogen energy*, Vol 30, 437-445.
- [42] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, and N. Takezawa (1995) Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of Pd-Zn alloys upon the reaction. *Appl Catal A:Gen*, Vol 125, 145-157.
- [43] B. J. Xia, J. D. Holladay, R. A. Dagle, E. O. Jones, and Y. Wang (2005) Development of highly active Pd-ZnO/ Al₂O₃ catalysts for microscale fuel processor applications. *Chem.Eng Technol*, Vol 28, 515-519.

- [44] A. M. Karim, T. Conant, and A. Datye (2006) The role of Pd-Zn alloy formation and particle size on the selectivity for steam reforming of methanol. *J Catal*, Vol 243, 420- 427.
- [45] R. P. Hernández, A. D. Avendaño, E. Rosas, and V. Rodríguez (2011) Hydrogen production by methanol steam reforming over Pd/ZrO₂-TiO₂ catalysts. *Top Catal*, Vol 54, 572-578.
- [46] J. K. Lee, J. B. Ko, D. H. Kim (2004) Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor . *Appl Catal A: Gen*, Vol 278, 25-35.
- [47] H. M. Yang, P. H. Liao (2006) Preparation and activity of Cu/ZnO-CNTs nano-catalyst on steam reforming of methanol. *Appl Catal A: Gen*, Vol 317, 226-233.
- [48] L. M. Ang, T. S. A. Hor, G. Q. Xu, C. H. Tung, S. P. Zhao, J. L. S. Wang (2000) Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel. *Carbon*, Vol 38, 363-372.
- [49] X. Du, Y. Shen, L. Yang, Y. Shi, Y. Yang (2012) Experiments on hydrogen production from methanol steam reforming in the microchannel reactor *Int J Hydrogen Energy*, Vol 37, 12271-12280.
- [50] F. Gallucci, A. Basile (2006) Co-current and counter-current modes for methanol steam reforming membrane reactor. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 31, 2243-2249.
- [51] H. Purnama, T. Ressler, R. E. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlogl, R. Schomacker (2004) CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Appl Catal A*, Vol 259, 83-94.

- [52] D. R. Sahoo, S. Vajpai, S. Patel, K.K. Pant (2007). Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/ Al₂O₃ catalyst Chem Eng J, Vol 125, 139-147.
- [53] Y. M. Lin, M. H. Rei (2001) Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor. Catal Today, Vol 67, 77–84.
- [54] S. Wieland, T. Melin, A. Lamm (2002) Membrane reactors for hydrogen production. Chem Eng Sci, Vol 57, 1571–1576.
- [55] Y.M. Lin, M.H. Rei (2000) Process development for generating high purity hydrogen by using supported palladium membrane reactor as steam reformer. Int J Hydrogen Energy, Vol 25, 211–219.
- [56] A. Basile, S. Tosti, G. Capannelli, G. Vitulli, A. Iulianelli, F. Gallucci, E. Drioli (2006) Cocurrent and counter-current modes for methanol steam reforming membrane reactor: experimental study. Catal Today, Vol 118, 237–245.
- [57] A. Basile, G.F. Tereschenko, N.V. Orekhova, M.M. Ermilova, F. Gallucci, A. Iulianelli (2006) An experimental investigation on methanol steam reforming with oxygen addition in a flat Pd/Ag membrane reactor. Int J Hydrogen Energy, Vol 3, 1615–1622.
- [58] F. Gallucci, A. Basile, S. Tosti, A. Iulianelli, E. Drioli (2007) Methanol steam reforming and ethanol steam reforming in membrane reactors: an experimental study. Int J Hydrogen Energy, Vol 32, 1201–1210.

- [59] A. Basile, A. Parmaliana, S. Tosti, A. Iulianelli, F. Gallucci (2008) Hydrogen production by methanol steam reforming carried out in membrane reactor on Cu/Zn/Mg based catalyst. *Catal Today*, Vol 137, 17–22.
- [60] A. Basile, A. Iulianelli, T. Longo (2014) CO-free hydrogen production by carrying out the methanol steam reforming reaction in a Pd–Ag membrane reactor, *Int J Hydrogen Energy*, submitted for publication.
- [61] B. Krishna, R. Nair and M. P. Harold (2006) Hydrogen generation in a Pd membrane fuel processor: Productivity effects during methanol steam reforming. *Chem Eng Sci*, Vol 61, 6616-6636.
- [62] H. W. Abu El Hawa, S. N. Paglieri, C. C. Morris, A. J. Harale, J. Douglas (2014) Identification of thermally stable Pd-alloy composite membranes for high temperature. *applied J Membrane Sci*, Vol 466, 151-160.
- [63] A. Basile, F. Gallucci, L. Paturzo (2005) A dense Pd/Ag membrane reactor for methanol steam reforming: Experimental study. *Catal Today*, Vol 104, Pages 244–250.
- [64] W. Yu, T. Ohmori, S. Kataoka, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, N. Itoh, T. Sukuba (2008) A comparative simulation study of methane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor using nitrogen and steam as sweep gases. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 33, 685 – 692
- [65] K. Ghasemzadeh, S. Liguori, P. Morrone, A. Iulianelli, V. Piemonte, A.A. Babaluo, A. Basile (2013) H₂ production by low pressure methanol steam reforming in a dense Pd-Ag membrane reactor in co-current flow configuration: Experimental and modeling analysis. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 38, 16685-16697.

- [66] R.Y. Chein, Y.-C. Chen, J. N. Chung (2012) Thermal resistance effect on methanol-steam reforming performance in micro-scale reformers, *Int J Hydrogen Energy*, Vol 37, 250-262.
- [67] A. Karim, J. Bravo, A. Datye (2006) Non isothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol. *Appl Catal A*, Vol 282, 101–109.
- [68] P. A. Erickson, C. Liao (2007) Heat transfer enhancement of steam reformation by passive flow disturbance inside the catalyst bed. *ASME J Heat Transfer*, Vol 129, 995–1003.
- [69] K. Shah, R. S. Besser (2008) Understanding thermal integration issues and heat loss pathways in a planar microscale fuel processor: demonstration of an integrated silicon microreactor-based methanol steam reformer. *Chem. Eng. J*, Vol 135, 46–56.
- [70] R. Chein, Y. Chen, L. Chen, J.N. Chung (2009) Heat transfer effects on the methanol steam reforming with partially filled catalyst layer. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 34, 5398–5408.
- [71] W. Yu, T. Ohmori, T. Yamamoto, A. Endo, M. Nakaiwa, T. Hayakawa, N. Itoh, (2005) Simulation of porous ceramic membrane reactor for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 30, 1071-1079.

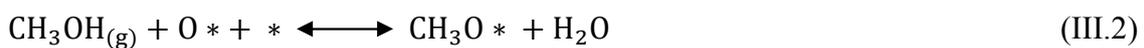
**ETUDE DU PROCEDE DU
VAPOREFORMAGE
AUTOTHERME DU
BIO-METHANOL**

ETUDE DU PROCEDE DU VAPOREFORMAGE AUTOTHERME DU BIO-METHANOL

III.1 INTRODUCTION

Le procédé de vaporeformage autotherme est essentiellement une combinaison entre l'oxydation partielle et le vaporeformage mené soit dans un réacteur unique ou à deux lits catalytique. La prédiction des performances et la conception de tout réacteur de vaporeformage a besoin de renseignements sur les propriétés thermodynamiques et cinétiques de la réaction chimique. Bien qu'il y ait une information adéquate sur les aspects thermodynamiques des différentes techniques de reformage [1], peu d'informations sont disponibles sur les aspects cinétiques, en particulier pour le vaporeformage autotherme. L'ajout de O₂/ air à la réaction du vaporeformage est également connu comme le vaporeformage oxydatif du méthanol (**OMSR**).

Les travaux de littératures considèrent le processus **OMSR** pour être en deux étapes et la vitesse d'OMSR globale pourrait être déterminée en additionnant la vitesse d'oxydation partielle et du vaporeformage. Basé sur le travail de Wachs et Madix [2], certaines hypothèses supplémentaires ont été formulées, ils sont arrivés à l'expression de la vitesse pour la réaction d'oxydation du méthanol.





L'oxydation du méthanol sur des catalyseurs à base de cuivre était étudiée par de nombreux chercheurs [3-5]. Cependant, il est à craindre que la formation des points chauds et l'oxydation du cuivre dans l'atmosphère oxydante de la réaction pourraient entraîner une détérioration de la performance catalytique des catalyseurs à base de Cu [6]. En outre, l'utilisation de l'air comme agent oxydant dans **OMSR** en résulte une dilution du reformat par l'azote, réduisant ainsi la puissance du moteur à partir de la PEMFC.

Reitz *et al.* [3] ont mené des expériences en utilisant un catalyseur de CuO/ZnO/Al₂O₃ commercial pour déterminer la vitesse de disparition de méthanol et ont exprimés cette vitesse dans une forme de loi de puissance. Sur la base des études cinétiques [2, 3, 7,8] des expériences sur le vaporeformage du méthanol effectué sur Cu/Zn/Al₂O₃ dans un microréacteur, avec combustion du méthanol sur un catalyseur à base de Pt pour la production de la chaleur dans un canal séparé. Le débit de méthanol est contrôlé pour maintenir la température du réacteur entre 200 et 300°C. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent s'impliquer dans l'oxydation partielle du méthanol sur le catalyseur Cu/ZnO; ex. **MSR, POM, WGS, DM, TOP**. La réaction globale pour l'oxydation partielle peut être considérée comme une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, alors que le vaporaformage peut être la réaction globale de la combinaison de **DM** et **WGS**. Le schéma réactionnel **DM-WGS** est proposé pour le vaporeformage sur un catalyseur à base de Cu [11].

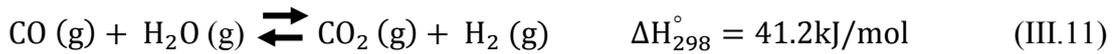
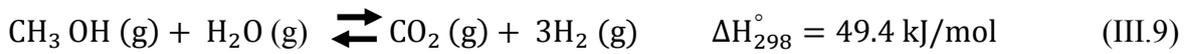
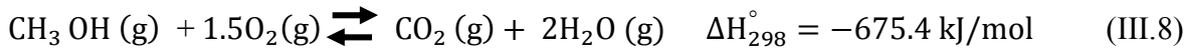
Les vitesses de consommation du méthanol et de formation d'hydrogène et de dioxyde de carbone augmentent par l'augmentation de la pression partielle de l'oxygène de 0-0.05 bar à T= 210°C sur un catalyseur de Cu/ZnO pré-réduit. En conséquence, il existe une pression d'oxygène optimale pour obtenir un rendement maximal en hydrogène [12].

C'est dans ce contexte qu'une étude est menée dans le présent travail basée sur le protocole du chapitre précédent, en décrivant le développement d'un modèle cinétique pour le vaporeformage autotherme utilisant le méthanol comme matière première.

III.3 MODELE MATHEMATIQUE

III.3.1 Schéma réactionnel et cinétique

Dans cette étude, le vaporeformage autotherme du méthanol est effectuée dans un réacteur membranaire à base de Pd où se réalisent de nombreuses réactions et dont leurs vitesses dépendent fortement des conditions du vaporeformage. Le schéma réactionnel est le suivant [13] incluant la combustion complète d'une fraction du méthanol (exothermique) suivie par la réaction du vaporeformage du méthanol (endothermique) ainsi que d'autres réactions:



Dans le présent travail, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été choisi. Les expressions de vitesses des réactions du vaporeformage, water-gas-shift et de decomposition (III.12, III.13 et III.14) ont été basées sur l'analyse de Peppley *et al.* [14] constituant le model le plus comprehensive:

$$\Gamma_R = \frac{k_R K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2})^{1/2} (1 - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2} / k_R p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}) C_{\text{S}_1}^T C_{\text{S}_{1a}}^T}{(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2})^{1/2} + K_{\text{HCOO}}^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}}^* (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^{1/2}) (1 + K_{\text{H}(1a)}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2})} \quad (\text{III.12})$$

$$\Gamma_D = \frac{k_D K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2})^{1/2} (1 - p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2} / k_D p_{\text{CH}_3\text{OH}}) C_{\text{S}_2}^T C_{\text{S}_{2a}}^T}{(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2})^{1/2} + K_{\text{OH}}^* (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^{1/2}) (1 + K_{\text{H}(2a)}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2})} \quad (\text{III.13})$$

$$\Gamma_W = \frac{k_W K_{\text{OH}}^* (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^{1/2} (1 - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / k_W p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}) C_{\text{S}_1}^T{}^2}{(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* (p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{\text{H}_2})^{1/2} + K_{\text{HCOO}}^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}}^* (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})^{1/2})^2} \quad (\text{III.14})$$

Reitz *et al.* [4] ont constaté que le cuivre doit être en forme réduite pour être actif dans la réaction de vaporeformage. En présence d'oxygène, les catalyseurs CuO/ZnO/Al₂O₃ sera seulement pour catalyser la combustion complète du méthanol en dioxyde de carbone et en eau. Ils ont trouvé l'expression de vitesse à appliquer dans des conditions oxydantes avec un rapport S/C =0.5; la vitesse de disparition du méthanol peut être représentée sous la forme d'une loi de puissance (Eq III.15):

$$r_{OX} = k_{OX} \frac{p_{CH_3OH}^{0.18} p_{O_2}^{0.18}}{p_{H_2O}^{0.14}} \quad (III.15)$$

Dans la zone réactionnelle les trois conversions sont utilisées pour écrire les expressions des flux molaires :

$$X_{CH_3OH} = \frac{F_{CH_3OH}^0 - F_{CH_3OH}}{F_{CH_3OH}^0} \quad (III.16)$$

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2}^0 - F_{O_2}}{F_{O_2}^0} \quad (III.17)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_3OH}} \quad (III.18)$$

Donc, les différents flux molaires correspondant aux espèces en présence sont comme suit en fonction des conversions:

$$\text{La forme générale: } F_j = F_{j_0} + F_0 \sum_{i=1}^4 \nu_{ij} X_i \quad (III.19)$$

i : R, W, D,OX

j : {CH₃OH, H₂O, CO, CO₂, H₂,O₂}

$$F_{CH_3OH} = F_{CH_3OH}^0 (1 - X_{CH_3OH}) \quad (III.20)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 (1 - X_{CH_3OH}) \quad (III.21)$$

$$F_{O_2} = F_{O_2}^0 (1 - X_{O_2}) \quad (III.22)$$

$$F_{CO} = F_{CH_3OH}^0 X_{CH_3OH} - F_{H_2O}^0 X_{H_2O} \quad (III.23)$$

$$F_{CO_2} = F_{CH_3OH}^0 X_{CO_2} \quad (III.24)$$

$$F_{H_2} = 3F_{H_2O}^0 X_{H_2O} + F_{CH_3OH}^0 X_{CO_2} + 2F_{CH_3OH}^0 X_{CH_3OH} - F_{H_2,p} \quad (III.25)$$

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

Le flux total dans le réacteur est donné par : $F_T = \sum F_j$ (III.26)

Dans la zone de permeation Y_{H_2} , est la quantité d'hydrogène perméée par rapport au flux initiale du méthanol donnée par :

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2,p}}{F_{CH_3OH}^0} \quad (III.27)$$

Donc, les expressions (III. 20, III. 22, III. 24, III. 25) deviennent :

$$\frac{dX_{CH_3OH}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_3OH}^0} (r_R + r_D + r_{OX}) S_A \quad (III.28)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dZ} = \frac{W}{F_{CH_3OH}^0} (r_R + r_W + r_{OX}) S_A \quad (III.29)$$

$$\frac{dX_{O_2}}{dZ} = \frac{W}{F_{O_2}^0} r_{OX} S_A \quad (III.30)$$

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \frac{J_{H_2} \cdot A_M}{F_{CH_3OH}^0} \quad (III.31)$$

Les pressions partielles figurants dans les expressions de vitesses (III.12, III.13, III.14 et III.15) sont calculées comme suite:

$$p_i = \frac{F_i}{F_T} p_r \quad (III.32)$$

Identification des paramètres cinétiques :

$$k_R = k_R^\infty \text{Exp} \left(\frac{-E_R}{RT} \right) \quad (III.33)$$

$$k_D = k_D^\infty \text{Exp} \left(\frac{-E_D}{RT} \right) \quad (III.34)$$

$$k_W^* = k_W^{\infty*} \text{Exp} \left(\frac{-E_W^*}{RT} \right) \quad (III.35)$$

$$k_{OX} = k_{OX}^\infty \text{Exp} \left(\frac{-E_R}{RT} \right) \quad (III.36)$$

Tableau III. 1 Constantes thermodynamiques et cinétiques des réactions [13]

Constante de vitesse /constante d'équilibre	ΔS_i (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ou k_i^∞ (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH_i ou E (kJ mol ⁻¹)
k_R (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	7.4x10 ¹⁴	102.8
$K_{CH_3O(1)}^*$ (bar ^{-0.5})	-41.8	-20.0
$K_{OH(1)}^*$ (bar ^{-0.5})	-44.5	-20.0
$K_{H(1a)}$ (bar ^{-0.5})	-100.8	-50.0
$K_{HCOO(1)}^*$ (bar ^{-0.5})	179.2	100.0
k_D (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	3.8x10 ²⁰	170.0
$K_{CH_3O(2)}^*$ (bar ^{-0.5})	30.0	-20.0
k_{OX} (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	3.6x10 ⁹	115

Tableau III. 2 Conditions opératoires de simulation

Paramètres	Valeurs
Température (°C)	200-300
Pression dans la zone réactionnelle (bar)	1-5
Pression dans la zone de perméation (bar)	1
Longueur du réacteur (m)	30x10 ⁻²
Rayon du tube intérieur (m)	1.10x10 ⁻²
Epaisseur de la membrane (m)	50x10 ⁻⁶
Flux du méthanol (mol/s)	5.13x10 ⁻⁶
Rapport H ₂ O/CH ₃ OH	1.0 ; 1.5 ; 2.0
Rapport N ₂ / CH ₃ OH	1-4
Rapport O ₂ / CH ₃ OH	0.4-2.0
Masse du catalyseur (g)	0.077

III.4 RESULTATS DE SIMULATION ET DISCUSSION

Ce travail est basé sur les mêmes données de conception du réacteur, membrane et catalyseur, du chapitre précédent. C'est la réaction de combustion du méthanol qui sera rajoutée au schéma réactionnel du vaporeformage, ce qui implique l'injection de l'air à l'entrée du réacteur avec le méthanol et la vapeur d'eau donc, un nouveau paramètre de plus sera étudié; c'est le rapport molaire oxygène/méthanol. En tenant compte de ce nouveau schéma réactionnel. L'étude de l'effet des autres paramètres seront aussi examinés.

III.4.1 Effet du rapport molaire oxygène/méthanol (O/C)

Généralement, le rapport O/C est varié entre 0.0-0.5 [13]. Dans notre étude O/C est varié de 0.4-2.0 due à la stœchiométrie de la réaction, une analyse dans les conditions stationnaire est menée. Le rapport molaire O/C apparaît comme le paramètre principal dans cette réaction.

Dans cette contribution, nous avons étudié l'effet de ce rapport sur la variation de la conversion du méthanol et sur la quantité de l'hydrogène récupérée. Les principaux résultats obtenus (Figures (III.1-III.8)) montrent l'effet de ce paramètre sur les performances du procédé pour les conditions opératoires suivantes: (I=3, S/C=1, T=260-280°C, Pp=1 bar).

À une température de T= 260°C, on constate que les grandes valeurs de O/C ne favorisent pas l'obtention de bonne performances, lorsqu'on en fait augmenter la température à T=280°C, les mêmes observations concernant l'effet de (O/C) sont obtenues. Le procédé n'est pas toujours favorable par les faibles valeurs de (O/C). Pour les mêmes conditions précédentes et lorsqu'on fait augmenter le rapport S/C à une valeur de 1.5, on constate que pour des températures de T= 240°C (Figure III. 3), pour T=260°C (Figure III. 4) et pour T=280°C (Figure III. 5), l'effet du rapport (O/C) est toujours négatif sur les performances du réacteur.

Lorsqu'on fait augmenter la température à 300°C, la conversion du méthanol présent un maximum (Figures III. 6) à une valeur de O/C= 1.2 et la quantité d'hydrogène récupérée sont toujours inestimable par l'augmentation du rapport (O/C). Cette méthodologie qui repose sur la variation alternée des rapports O/C, S/C à plusieurs températures de fonctionnement, est adoptée pour déterminer le couple optimal (O/C, S/C) menant aux maximum de performances (X_{CH_3OH} et Y_{H_2}). Pour ces raisons nous gardons les paramètres

($I=3$, $S/C=1.0$, $P_p=1$ bar) constantes et on fait prévoir les performances du procédé en examinant l'effet du rapport du O/C sur une gamme de température allant de $T=240-300^\circ\text{C}$. Les principaux résultats obtenus sont montrés sur les Figures (III.7-III.10) où on constate que la conversion passe par une valeur optimale. Cette valeur est variable selon le cas, c'est-à-dire de la température appliquée: pour $T=240^\circ\text{C}$, $T=260^\circ\text{C}$, $T=280^\circ\text{C}$, $T=300^\circ\text{C}$ et pour $S/C=1.0$, 1.5 , 2.0 .

l'effet de O/C non favorable est peut être expliquer par le fait que, une grande quantité d'oxygène conduit à la diminution de l'activité catalytique, par l'oxydation du matériau catalytique (le cuivre dans notre cas), encore plus d'oxygène va réduire la durée de vie du catalyseur. D'autre côté, le rapport $S/C=1$ correspond nettement à la stœchiométrie de la réaction étudiée.

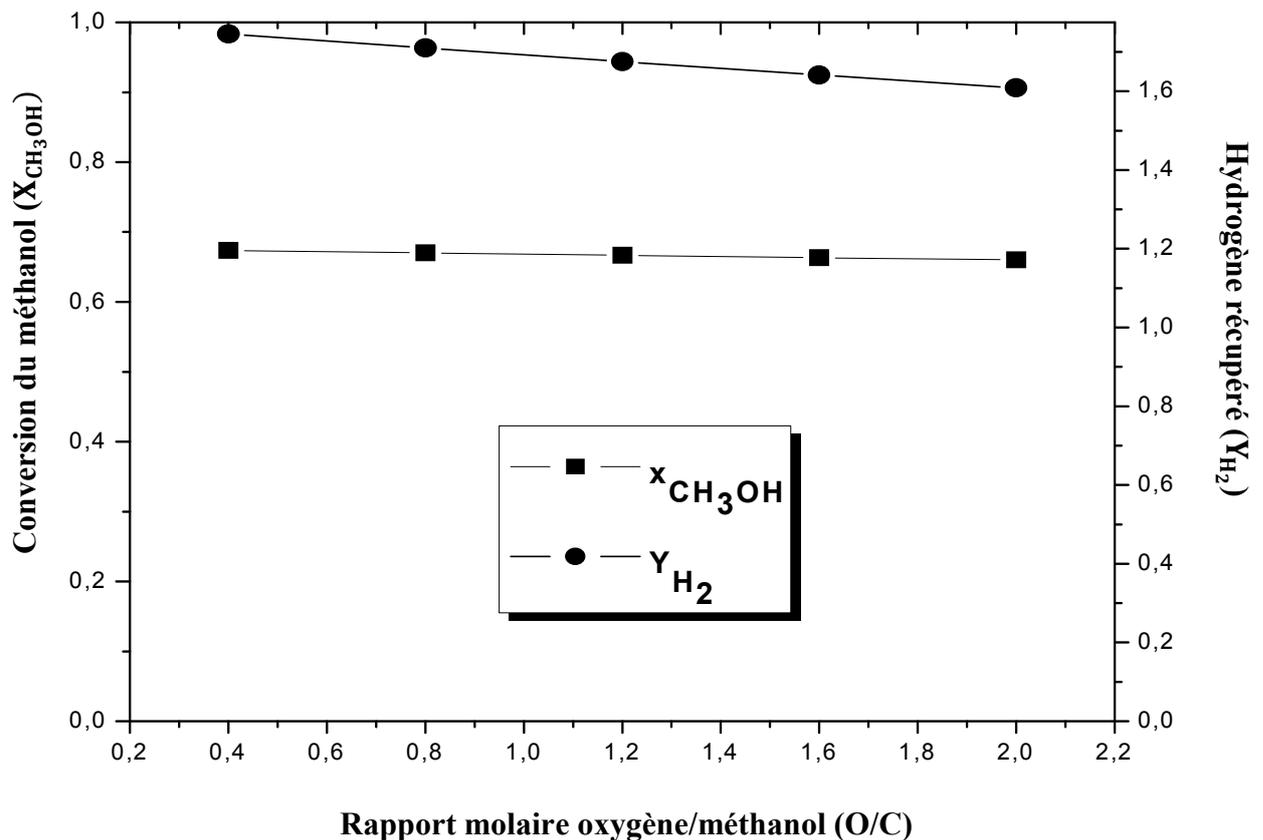


Figure III. 1 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : $I=3$, $S/C=1.0$, $T=260^\circ\text{C}$, $P_p=1$ bar

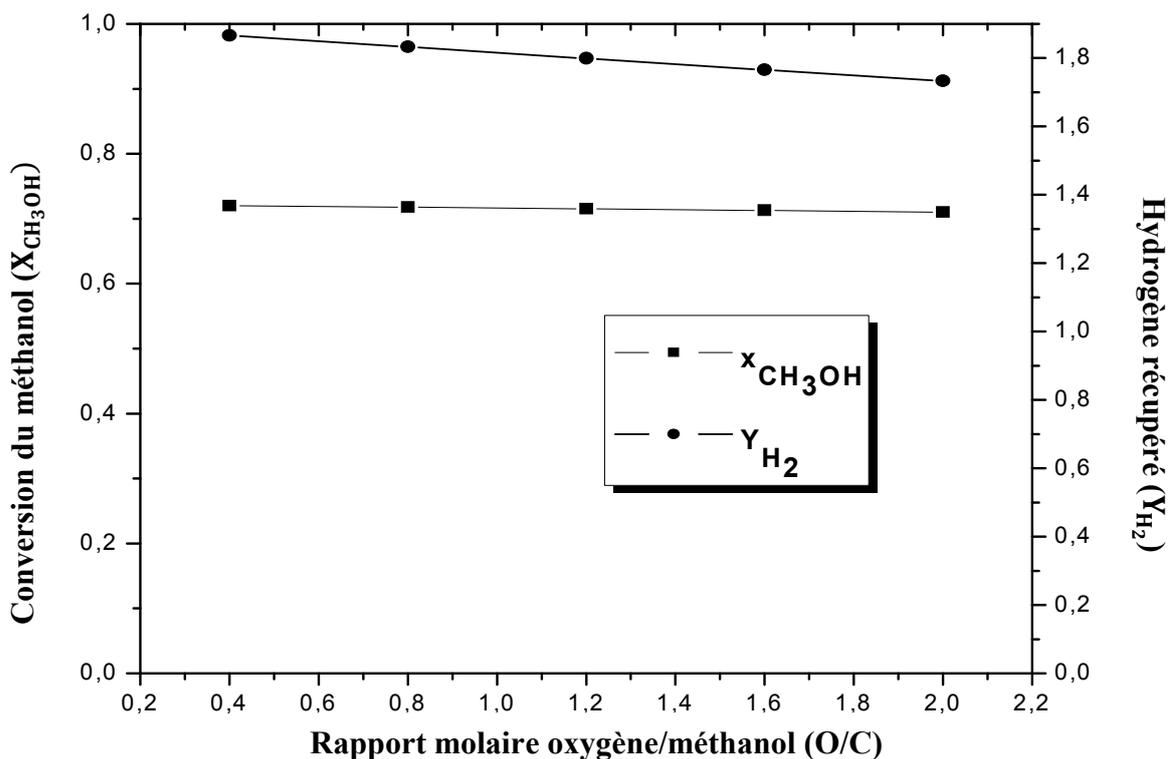


Figure III. 2 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, T= 280°C, Pp=1 bar

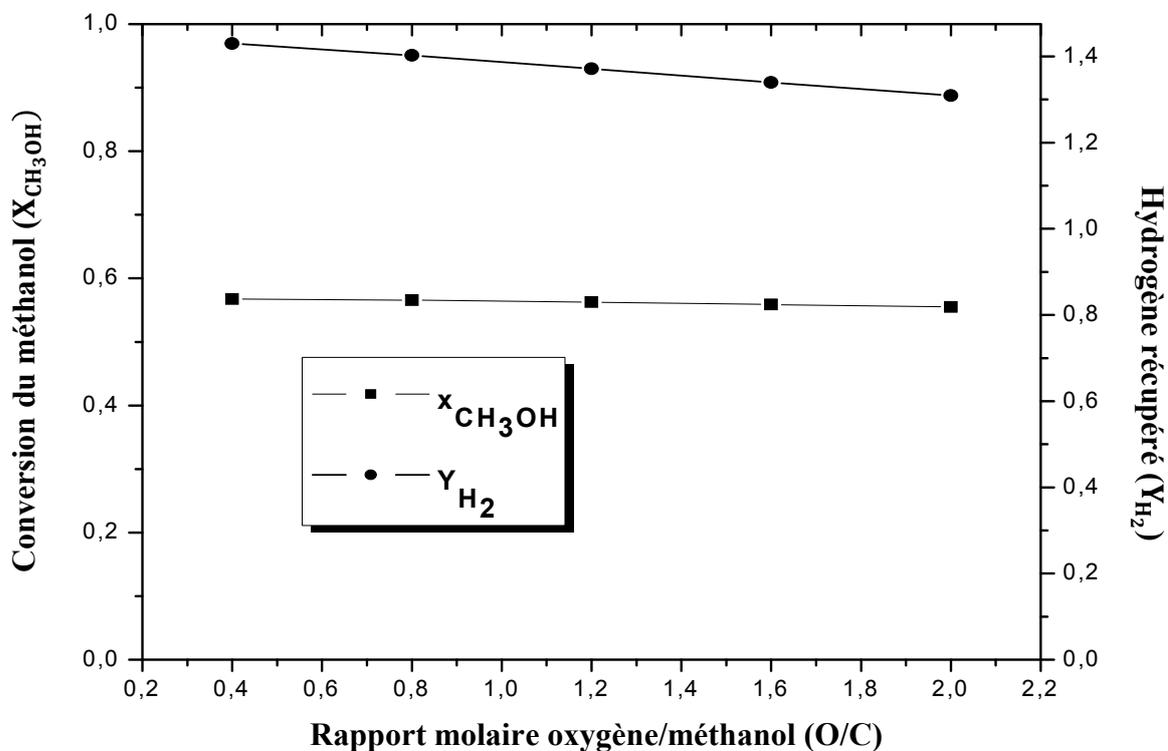


Figure III.3 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 240°C, Pp=1 bar

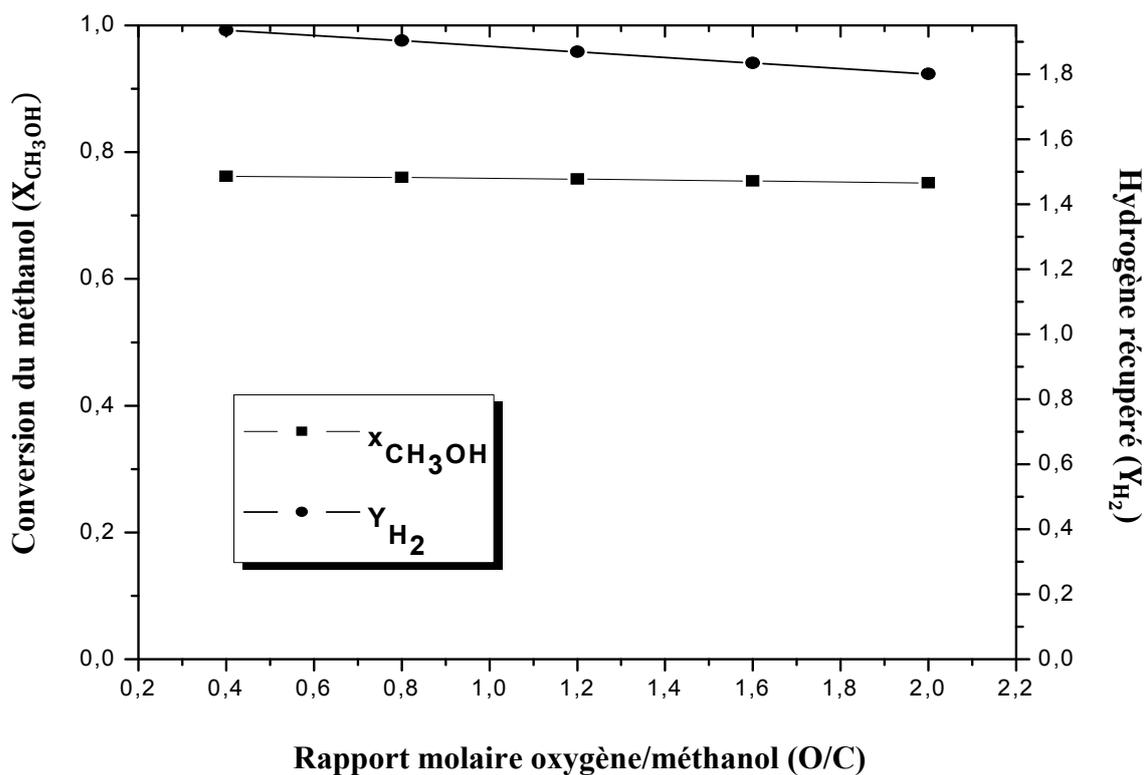


Figure III.4 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 260°C, Pp=1 bar

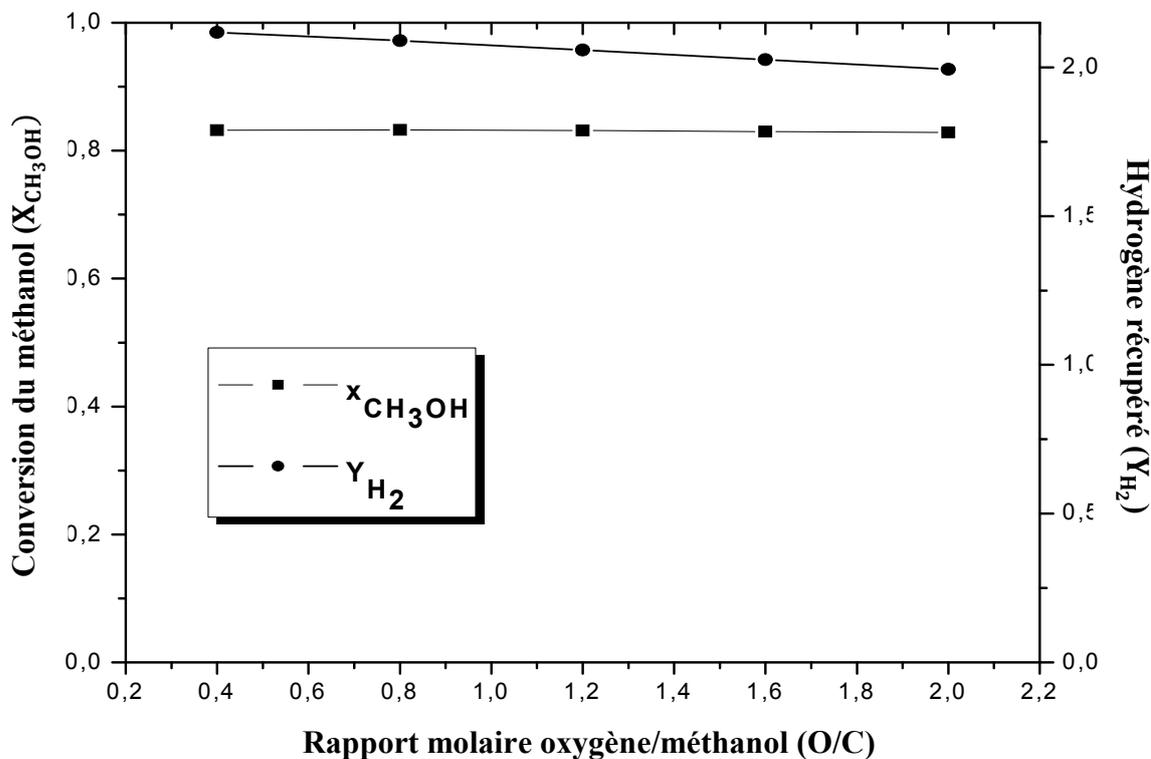


Figure III.5 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 280°C, Pp=1 bar

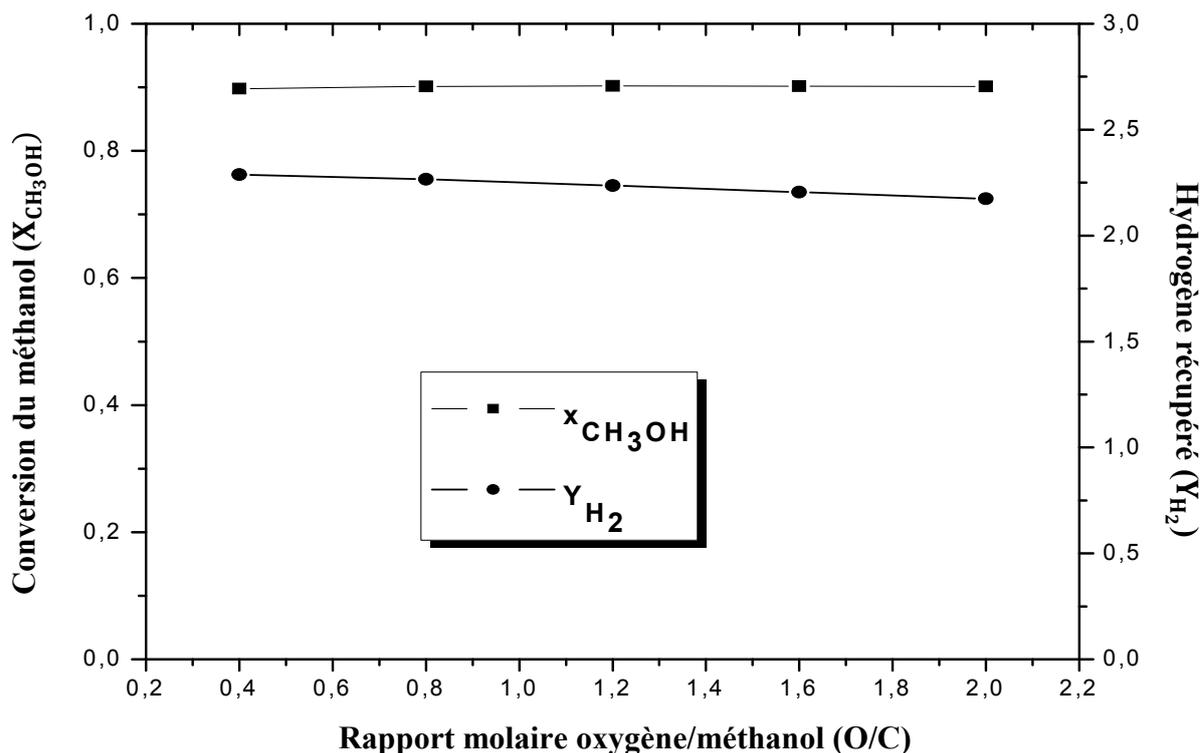


Figure III.6 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.5, T= 300°C, Pp=1 bar

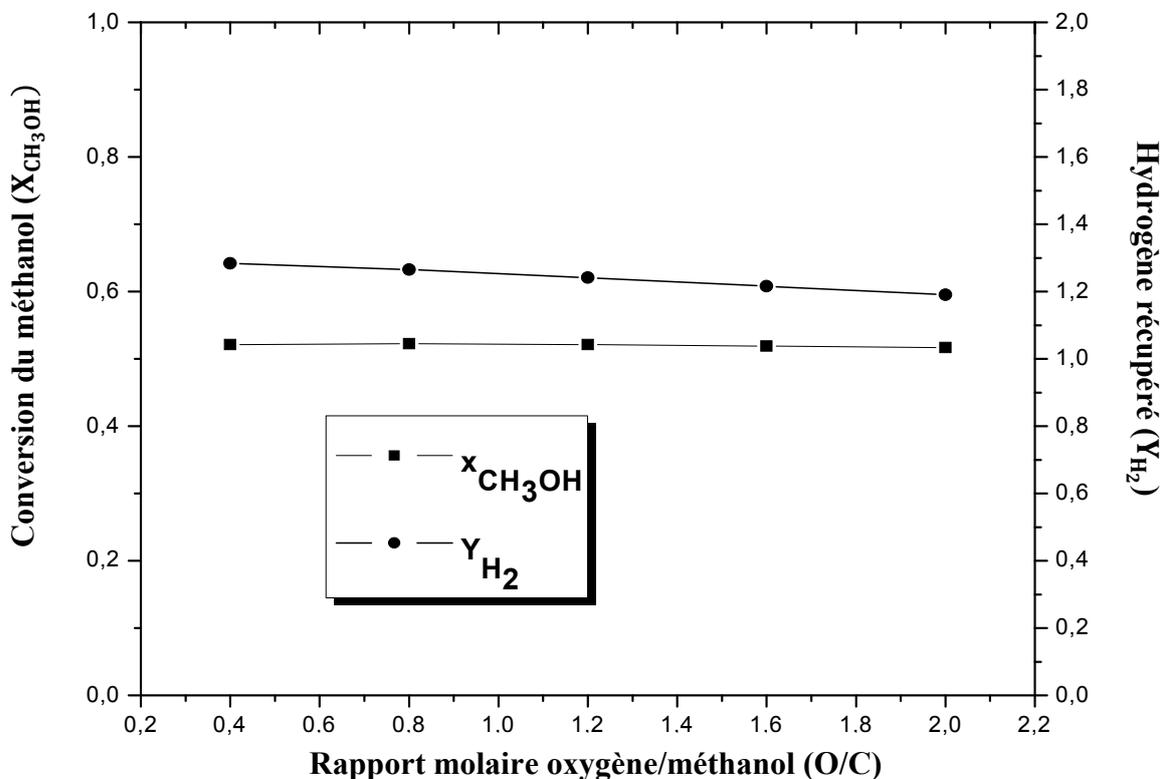


Figure III. 7 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 240°C, Pp=1 bar

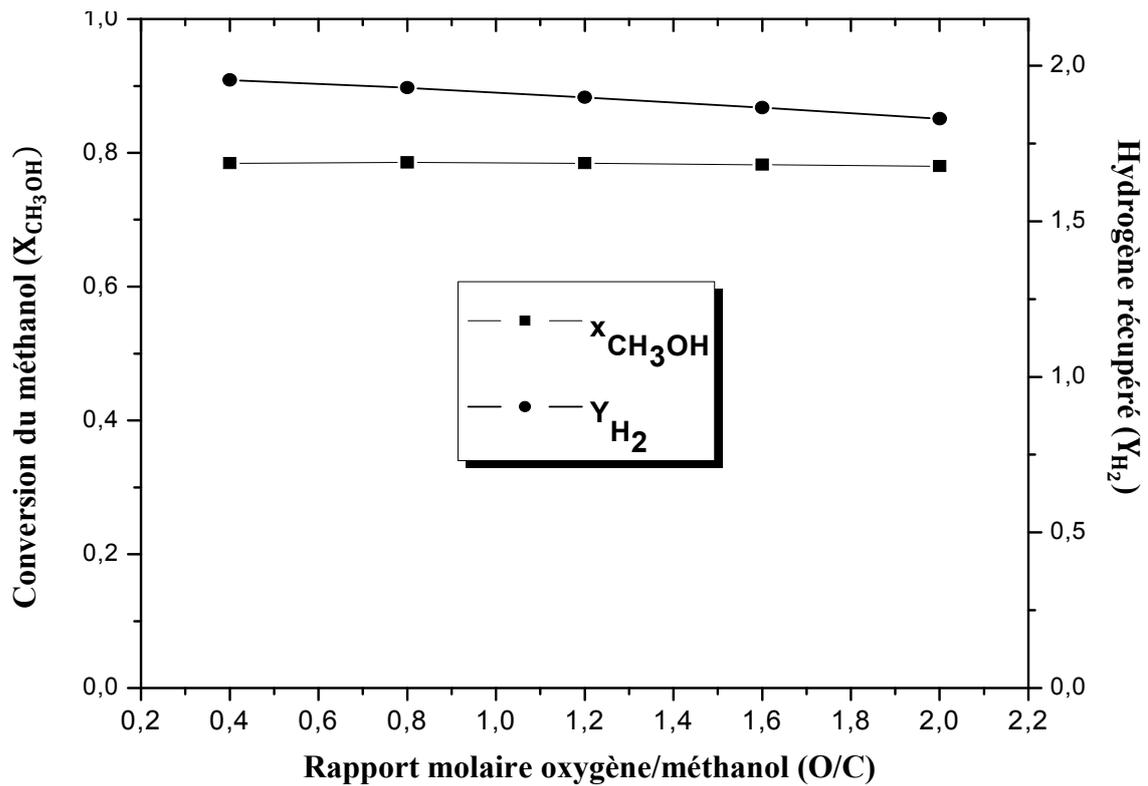


Figure III. 8 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 260°C, Pp=1 bar

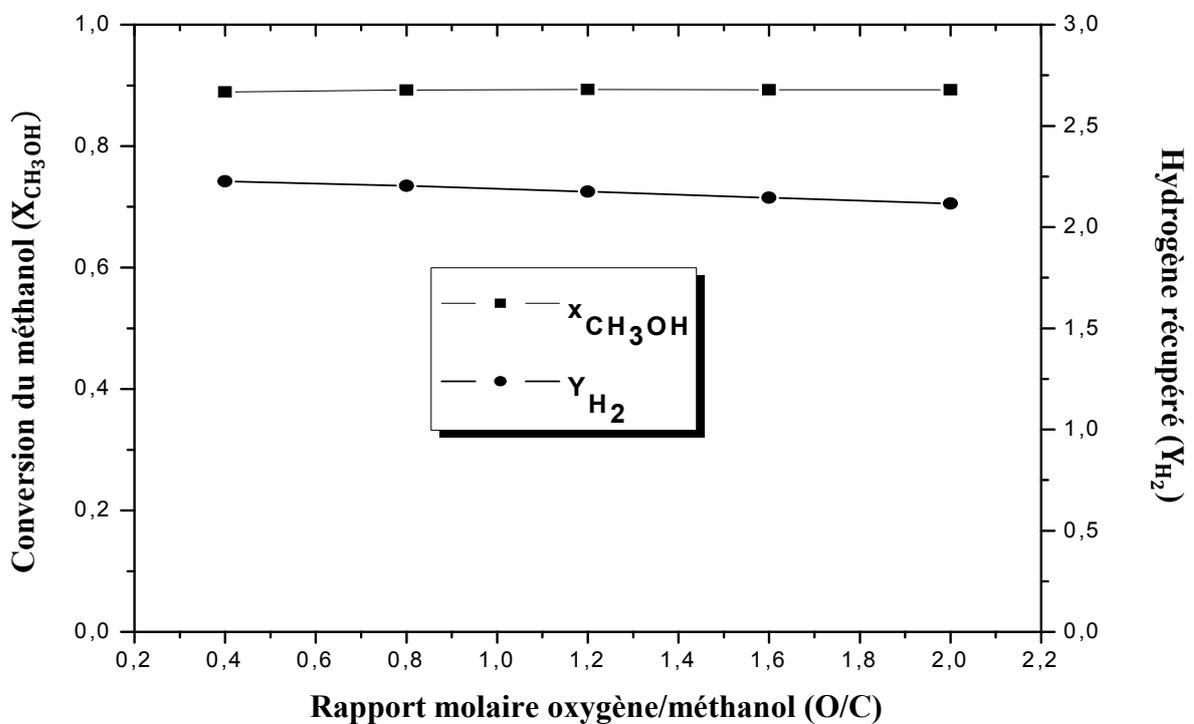


Figure III. 9 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 280°C, Pp=1 bar

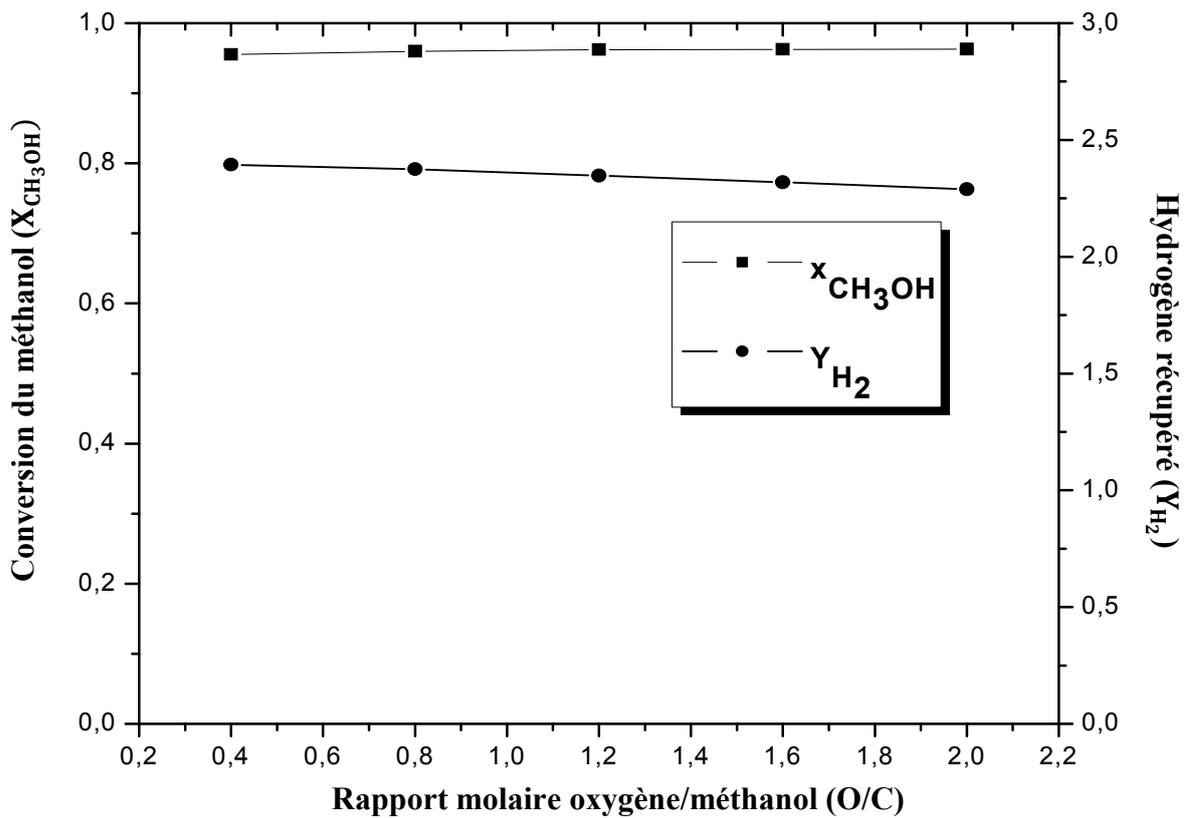


Figure III. 10 Effet du rapport O/C sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=2, T= 300°C, Pp=1 bar

III.4.2 Effet de la température

Il est très important de contrôler l'effet de la température dans le cas du vaporéformage autotherme car en présence de la réaction de combustion du méthanol qu'est de nature exothermique. L'effet de la température, se manifeste sur l'activation de la réaction et par conséquent sur les performances souhaitées. En outre, la formation de zones chaudes provoquées par une mauvaise distribution de chaleur est possible. Pour prendre en charge de ce phénomène, un bilan énergétique est nécessaire. Dans ce travail, on se limite à l'état isotherme et l'effet de la température n'est pas prise en considération l'effet de la température réactionnelle est examiné sur une plage de 200-300°C et pour des pressions (1 bar, 3 bar et 5 bar) et sous les conditions suivantes : (I=3, S/C=1, O/C=0.4 et Pp=1 bar).

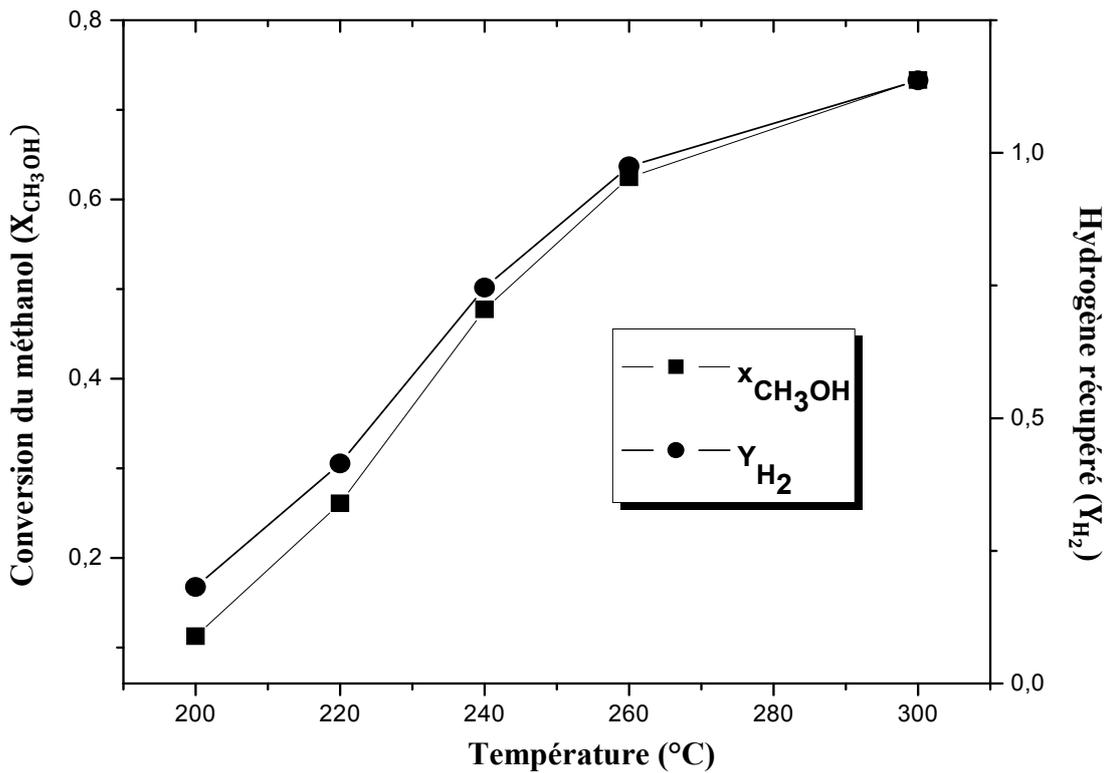


Figure III.11 Effet de la température sur les performances de la réaction
Conditions opératoires: I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, P= 1 bar, Pp=1 bar

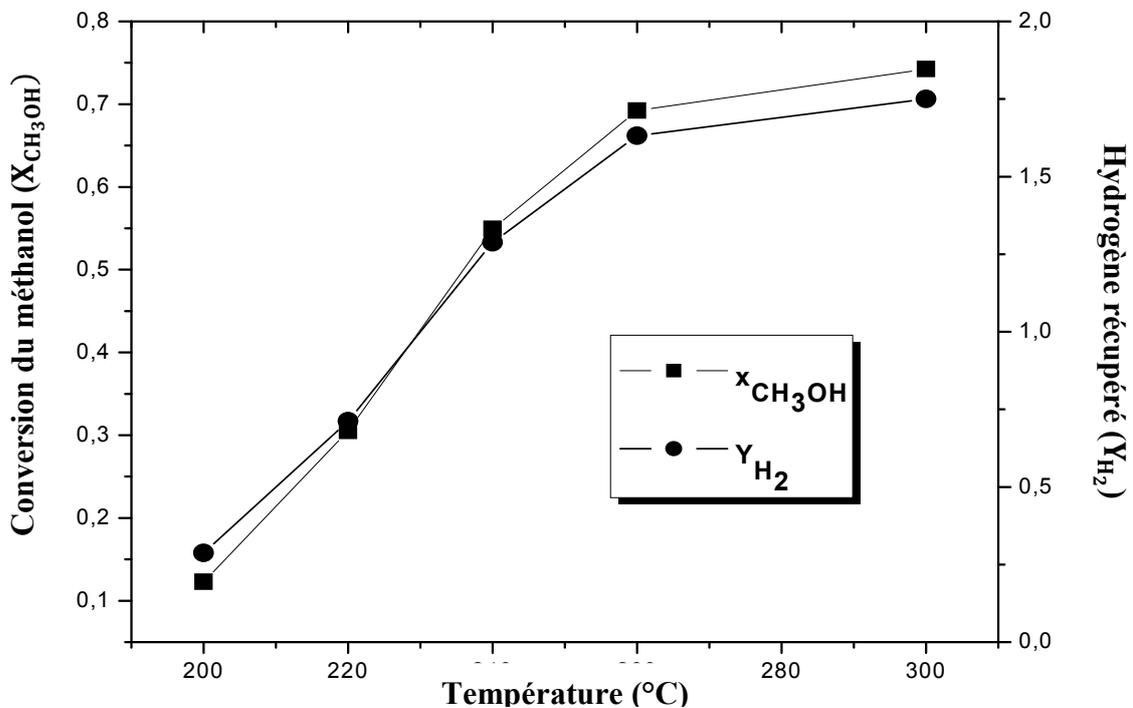


Figure III.12 Effet de la température sur les performances de la réaction
Conditions opératoires: I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, P= 3 bar, Pp=1 bar

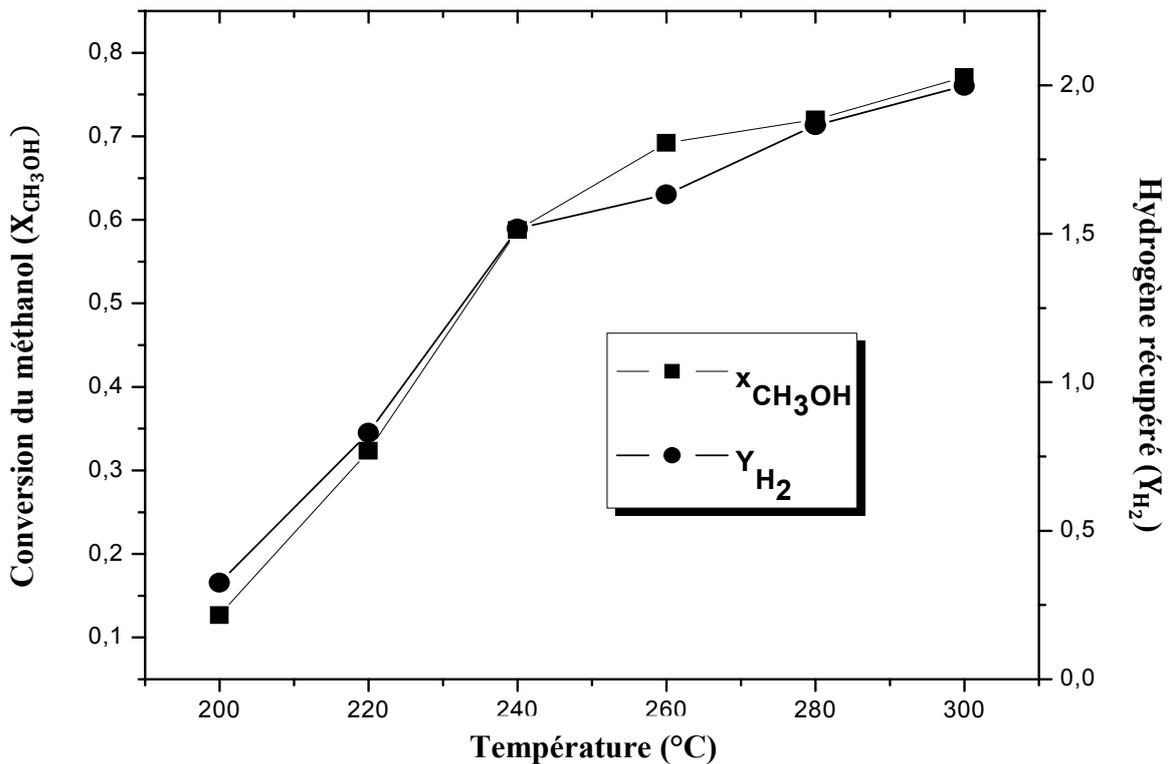


Figure III.13 Effet de la température sur les performances de la réaction
Conditions opératoires: I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, P= 5 bar, Pp=1 bar

Les principaux résultats obtenus (Figures III.11, III.12 et III.13), nous a permis de noter les constatations suivantes: à une température de 200°C, le système ne peut pas atteindre un niveau de conversion satisfaisant (la conversion obtenue est de l'ordre de 10%). La quantité d'hydrogène récupérée est de l'ordre de 0.25 dans les conditions (S/C=1, O/C=0.4, I=3 et P=1 bar). L'hydrogène enlevé à travers la membrane de palladium ne peut déplacer l'équilibre de la réaction de vaporéformage que légèrement. Quand la température augmente, le taux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane et les vitesses de réactions augmentent en résultant une augmentation de la conversion du méthanol. À des températures variées de 240°C à 300°C, la conversion du méthanol s'améliore. Par exemple, à une pression totale de 1 bar, une température de 240°C et avec un rapport molaire S/C de 1 et O/C= 0.4, la conversion du méthanol achevée est de 45%. Sous ces conditions opératoires (S/C=1, P=1 bar et T=260°C-300°C) la conversion du méthanol est entre 60%-85%.

III. 4. 3 Effet de la pression

L'effet de la pression sur les performances du procédé est examiné sur une plage de pression allant de 1 bar-5 bars sous différentes températures de fonctionnement. D'après les résultats obtenus, il est évident que l'augmentation de la pression (dans la zone réactionnelle) provoque une augmentation de la conversion du méthanol et de la quantité d'hydrogène récupérée. Dans des conditions de température de 200-300°C, S/C=1.0 et O/C=0.4, la conversion du méthanol change de 47% jusqu'à 77% c'est une faible variation, idem pour la quantité d'hydrogène récupérée change de 0.74 à 1.99 (Figure III.14- III.16). Ainsi avec les conditions: S/C=1, I=3, T=300°C, une augmentation de la pression de P=1-5 bar conduit à une augmentation de la conversion du méthanol de 73% à 77%, la quantité d'hydrogène récupérée est changée de 1.13 à 1.99. D'après la littérature [13], l'emploi des pressions inférieure ou égale à 2 bars ne sont pas favorables pour le système réactionnel et surtout pour l'hydrogène récupéré; ce qui est peut être expliqué par une basse force motrice. Lorsque la pression augmente, la conversion du méthanol et la quantité d'hydrogène récupérée augmentent simultanément (Figures III. 14, III. 15 et III. 16).

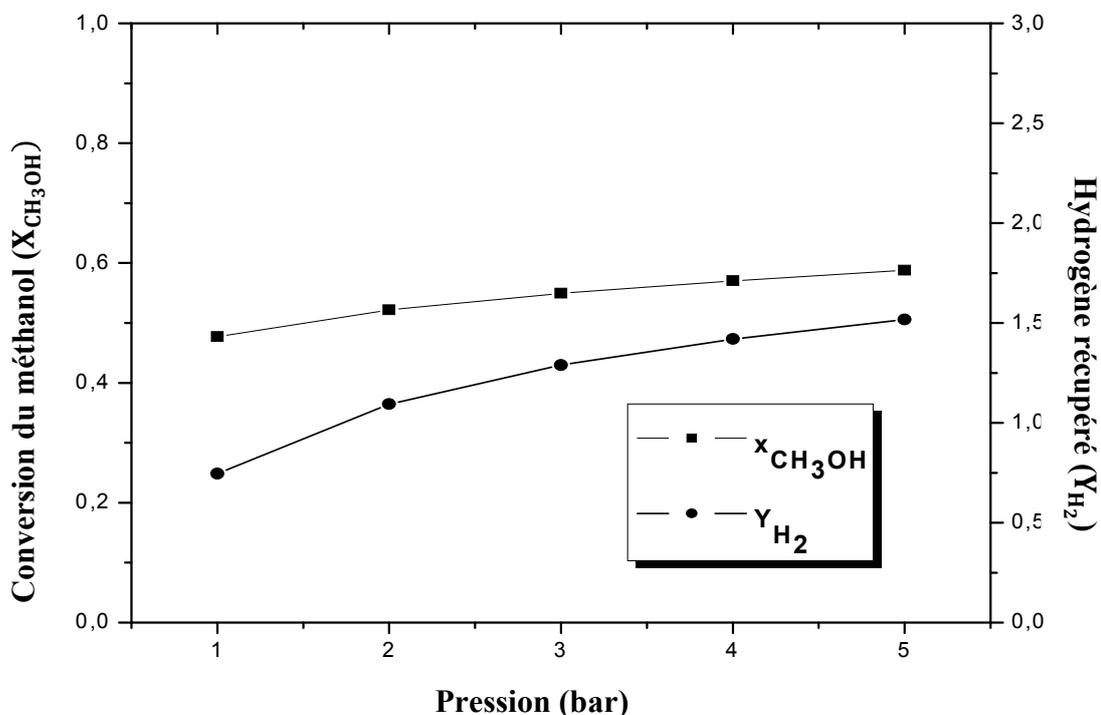


Figure III.14 Effet de la pression sur les performances de la réaction
Conditions opératoires: I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=240°C, Pp=1 bar

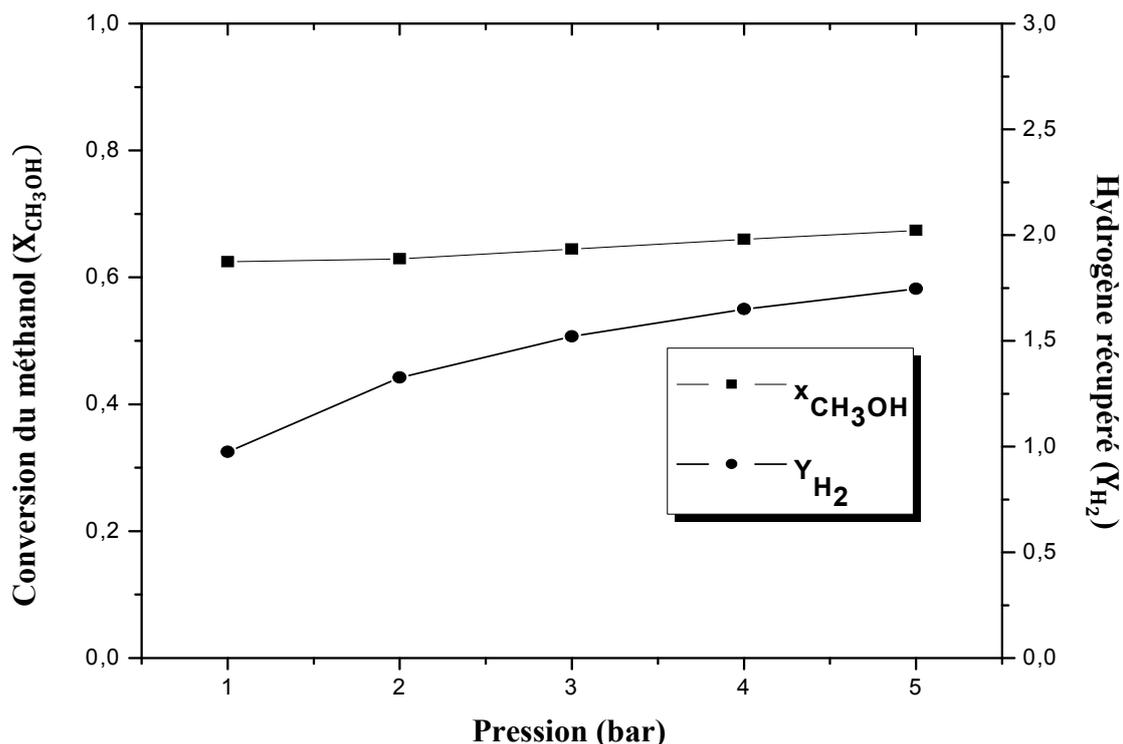


Figure III.15 Effet de la pression sur les performances de la réaction
Conditions opératoires: I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=260°C, Pp=1 bar

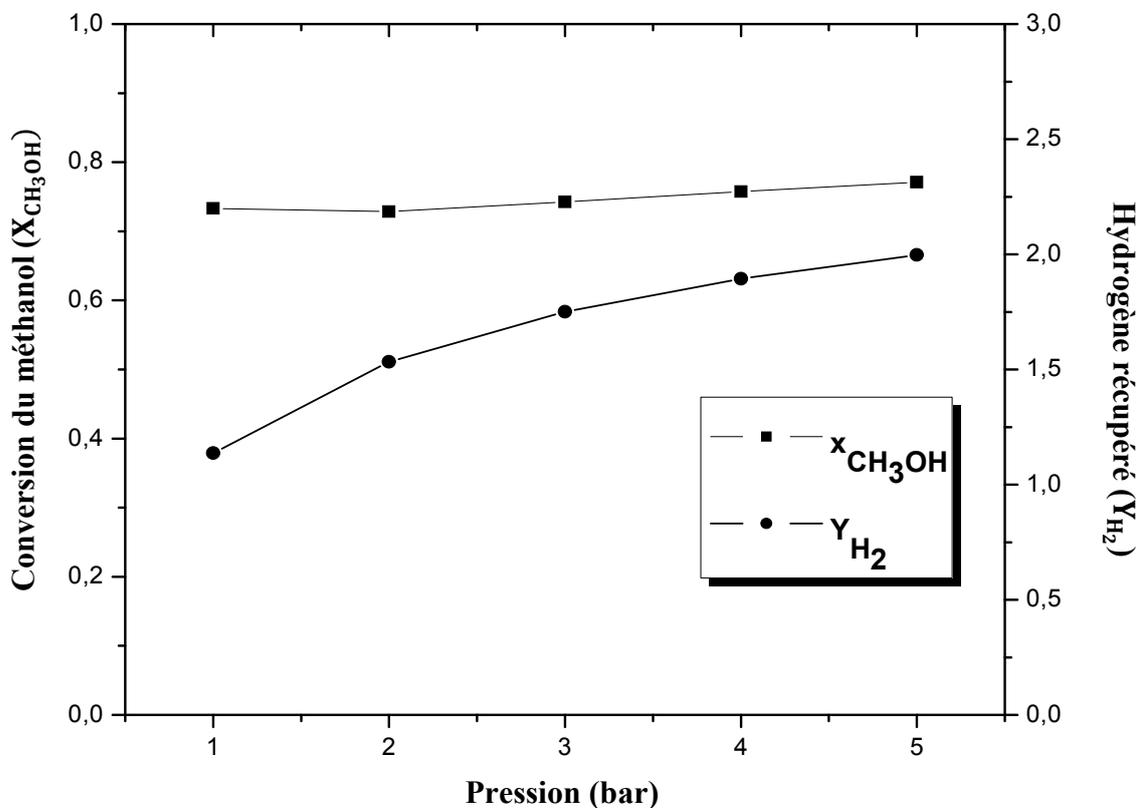


Figure III.16 Effet de la pression sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : I=3, S/C=1.0, O/C=0.4, T=300°C, Pp=1 bar

III.4.4 Effet du gaz vecteur

Le gaz vecteur est utilisé uniquement dans le réacteur à membrane. Il est utilisé pour aider l'hydrogène étant poussé hors du tube où se passe la réaction, ce qui nous permet de contrôler la pression du côté perméat. Pour la situation de l'isotherme, la composition de ce gaz n'a pas d'importance. Les Figures (III.17-III.19) récapitulent l'effet de ce paramètre. Notons que ce paramètre est varié sur une plage de 1-4.

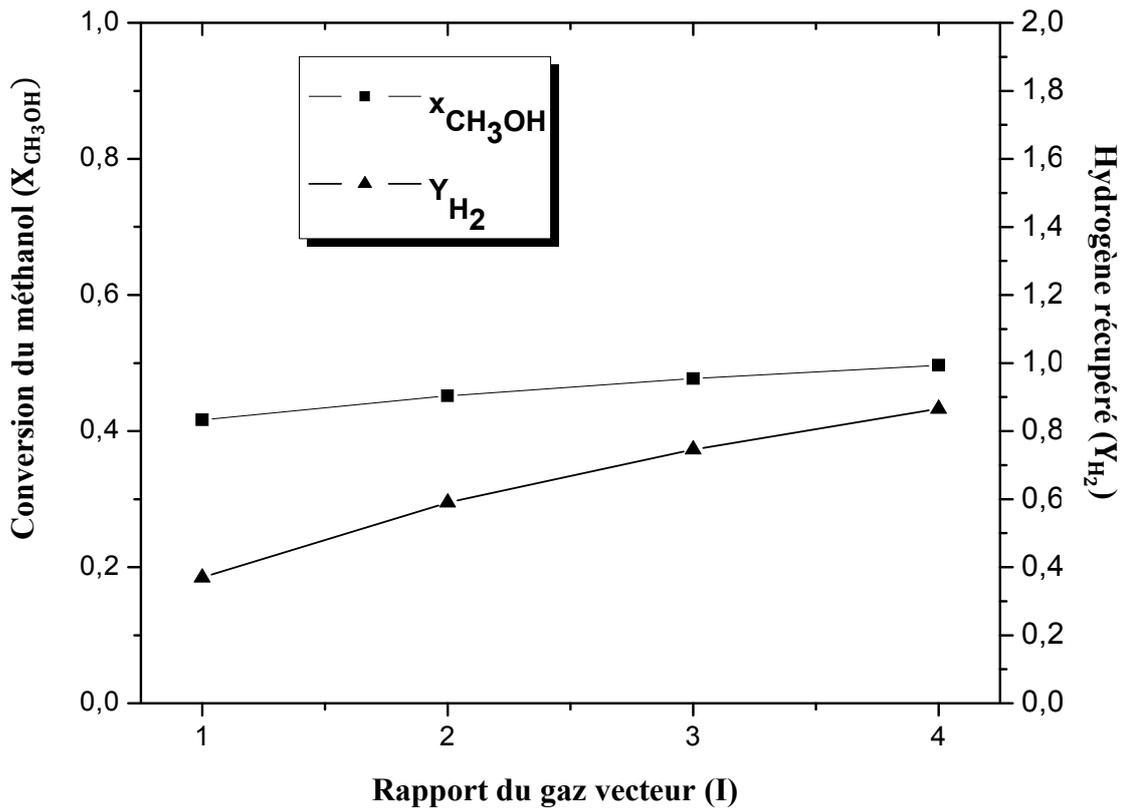


Figure III.17 Effet du rapport du gaz vecteur sur les performances de la réaction
 Conditions opératoires : S/C=1.0, O/C=0.4, T=240°C, P=1 bar Pp=1 bar

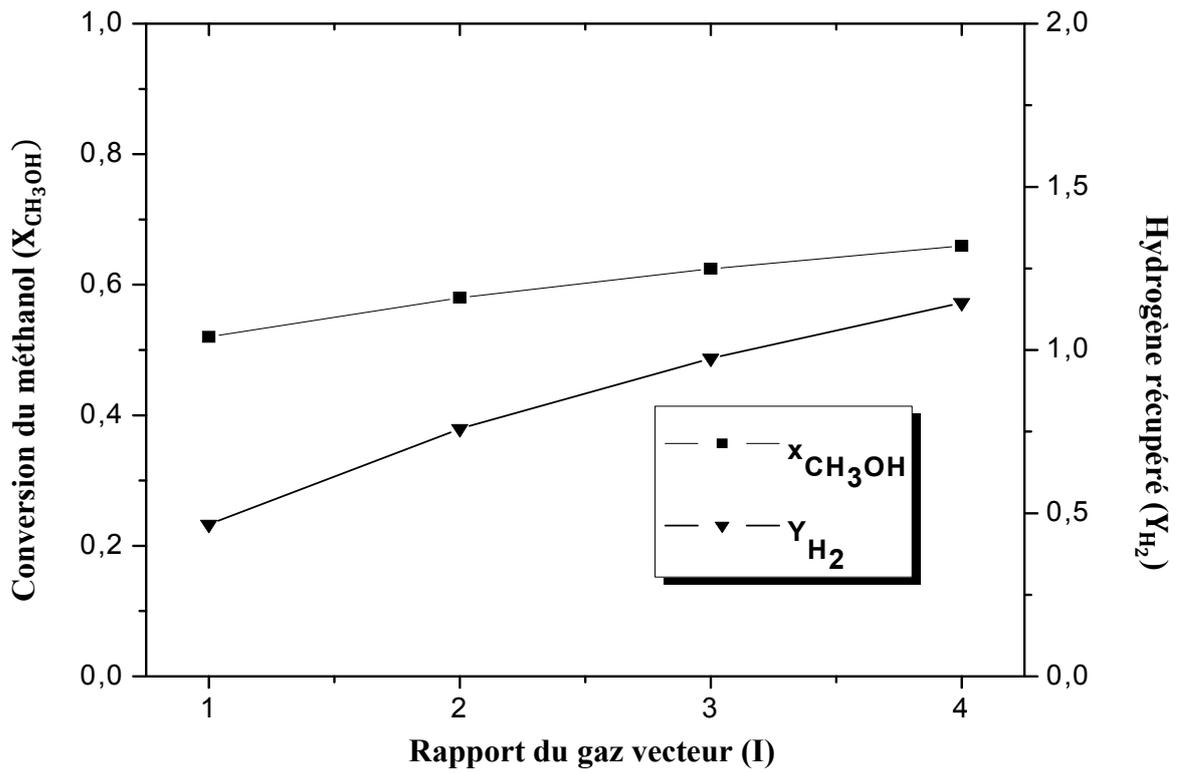


Figure III.18 Effet du rapport du gaz vecteur sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : S/C=1.0, O/C=0.4, T=260°C, P=1 bar, Pp=1 bar

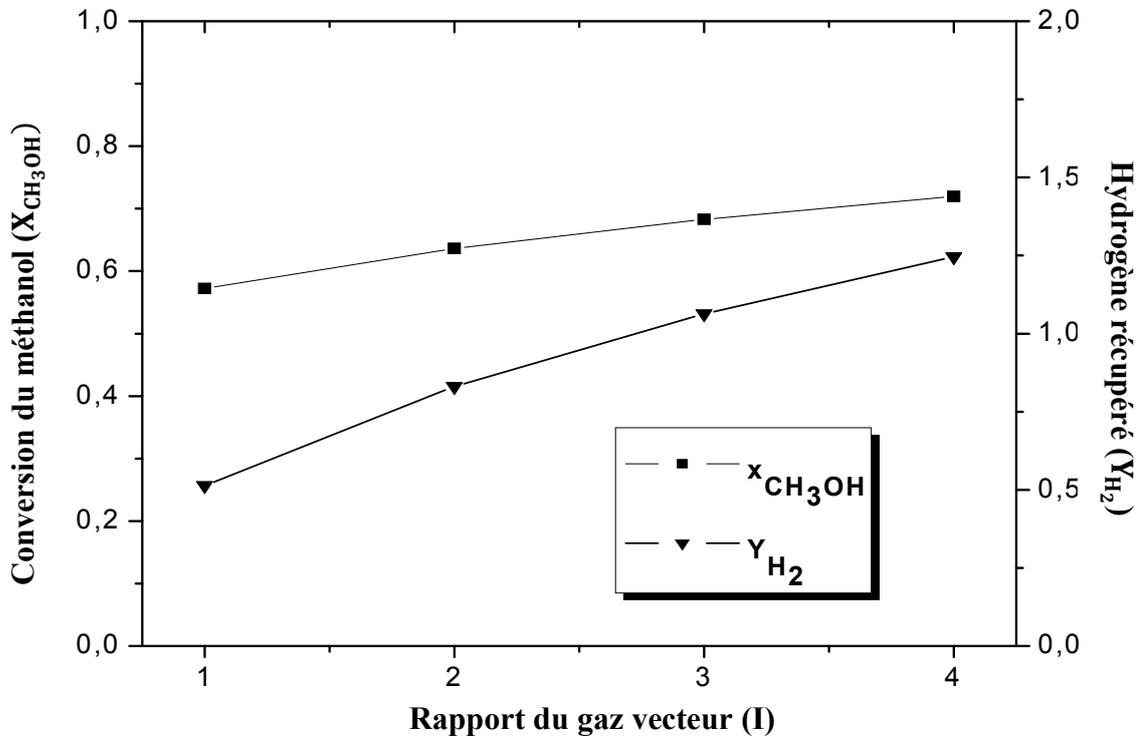


Figure III.19 Effet du rapport du gaz vecteur sur les performances de la réaction
Conditions opératoires : S/C=1.0, O/C=0.4, T=280°C, P=1 bar, Pp=1 bar

A partir de ces représentations graphiques, on remarque que l'effet du rapport de gaz vecteur est très apparent sur les performances du système en considération. On constate que chaque augmentation de ce rapport conduit à une augmentation de la conversion et de la quantité d'hydrogène récupérée. En outre, à différentes températures de fonctionnement ($T= 240^{\circ}\text{C}$, 260°C , 280°C) croissantes, la conversion du méthanol et la quantité d'hydrogène récupérée augmentent simultanément en fonction du rapport de gaz vecteur. En conséquence, l'effet de ce paramètre sur le processus **ATR** présente le même comportement que le procédé **MSR**. (Figures III.17-III.19). D'une manière générale, sous les conditions opératoires utilisées, les basses valeurs de gaz vecteur examinées dans cette étude ne peuvent affecter l'équilibre des réactions que légèrement. D'autre part, Il convient à noter que de bonnes performances peuvent être obtenues avec des valeurs élevées de ce rapport, mais on ne peut pas exclure le phénomène de dilution de l'hydrogène par ce gaz vecteur, qui pose par la suite des problèmes supplémentaires de séparation. Une solution alternative est d'utiliser la vapeur d'eau comme gaz vecteur au lieu de l'azote par exemple.

III.5 CONCLUSION

L'étude relative au reformage autotherme du méthanol, nous a permis de mettre en évidence l'effet de certains paramètres opératoires sur le comportement du processus. Les différents paramètres sont simulés et les performances sont quantifiées (conversion du méthanol et quantité d'hydrogène récupérée). Les principaux résultats montrent que les performances du réacteur dépendent fortement du couple (S/C, O/C) et des autres paramètres opératoires. Néanmoins de bonnes performances peuvent être obtenues sous certaines conditions opératoires et pour une valeur adéquate de (S/C, O/C).

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] S. H. Chan, H. M. Wang (2000) Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy*, Vol 25, 441-449.
- [2] I. E. Wachs, R. I. Madix (1978) Kinetic model of methanol oxidation over Cu/ZnO catalyst. *J Catal*, Vol 53, 208.
- [3] T. L Reitz, P. L Lee, K. F Czaplewski, J. C Lang, K. E Popp, H. H Kung (2001) Time Resolved XANES Investigation of CuO/ZnO in the Oxidative Methanol Reforming Reaction. *J Catal*, Vol 199, 193-201.
- [4] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabreara, R. M. Navarro, and J. L. G. Fierro (2003) Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. *J Catal*, Vol 219, 389-403.
- [5] M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca (2004) Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: I. Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from a hydrotalcite. *J Catal*, Volume 228, 43-55.
- [6] H. Morioka, Y. Shimizu, M. Sukenobu, K. Ito, E. Tanabe, T. Shishido, K. Takehira (2001) Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni–Ca/Al-layered double hydroxide. *Applied Catalysis A: General*, Vol 215, 11-19.
- [7] S. H. Chan, D. L. Hoang (1999) Automotive catalyst warm-up to light-off by pulsating engine exhaust. *Int J Heat and Mass Trans*, Vol 42, 4165.

- [8] S. H. Chan, D. L. Hoang, P. L. Zhou (2000) Heat transfer and chemical kinetics in the exhaust system of a cold-start engine fitted with a three-way catalytic converter. *J Automobile Eng.* Vol 214, Pages 765-777.
- [9] T. HUANG, S. CHREN (1988) Kinetics of Partial Oxidation of Methanol over a Copper-Zinc Catalyst. *Appl Catal*, Vol 40, 43-52.
- [10] L. Alejo, R. Lago, M.A. Peña, J. L. G. Fierro (1997) Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu/Zn-based catalysts. *Appl Catal A: Gen*, Vol 162, 281-2977.
- [11] J. Agrell, M. Boutonnet and J. L. G. Fierro (2003) Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts: Part II. Catalytic activity and reaction pathways. *Appl Catal A: Gen*, Vol 253, 213-223.
- [12] J. L. G. Fierro, in: A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz, J. L. G. Fierro (2000) *Proceedings of the 12th International Congress of Catalysis*, Granada, Spain, Elsevier, Amsterdam, *Stud Surf Sci Catal*, Vol 130, 177.
- [13] J. R. Lattner, M. P. Harold (2005) Comparison of methanol-based fuel processors for PEM fuel cell systems. *Appl Catal B: Environ*, Vol 56, 149–169.
- [14] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann (1999) Methanol steam reforming on Cu/ZnO/ Al₂O₃ catalyst. Part 2: A comprehensive kinetic model, *Appl Catal A: Gen*, Vol 179, 31-49.

- [15] S. Patel, K. K. Pant (2009) Kinetic modeling of oxidative steam reforming of methanol over Cu/ZnO/CeO₂/Al₂O₃ catalyst. Appl Catal A: Gen, Vol 356, 189–200.
- [16] K. Choi, I. Choi , S. Hwang , H. ManKim, J. LarsDorr , P.A. Erickson (2010) An experimental study of methanol autothermal reformation as a method of producing hydrogen for transportation applications. Int J Hydrogen Energy, Vol 35, 6210-6217.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances d'un réacteur membranaire à base de Pd, mettant en œuvre la réaction de vaporeformage du méthanol (**MSR**) et de vaporeformage autotherme (**ATR**). Les deux processus sont activés par un catalyseur commercial à base de cuivre. Un modèle mathématique isotherme et monodimensionnel décrivant le comportement des deux processus dans la zone réactionnelle et dans la zone de perméat est développé. Une analyse de sensibilité paramétrique est faite pour évaluer l'effet de certains paramètres opératoires, en utilisant la subroutine **ODE 45** sur **MATLAB**.

Les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail, montrent que les deux processus (**MSR** et **ATR**) sont légèrement affectés par quelques paramètres caractérisant la zone réactionnelle et aussi par d'autres paramètres caractérisant la zone de perméation. Ce résultats est peut être expliqué par le fait que le modèle mathématique considéré dans ce travail est de nature isotherme et monodimensionnel (ne prend pas en compte la thermicité des deux réactions). Néanmoins, quelques résultats encourageants qui doivent être à mentionner sont les suivants: Dans le cas du vaporeformage du biométhanol (**MSR**), les résultats obtenus montrent que cette réaction doit se réaliser nettement avec un rapport de $S/C = 1$. Une conversion du biométhanol proche de l'unité et une grande quantité d'hydrogène récupérée ($X_{CH_3OH} = 97\%$ et $Y_{H_2} = 4.47$) sont achevés avec les conditions suivantes: $S/C=1$, $I=3$, $P=3$ bar et $T=300^\circ C$. En ce qui concerne le reformage autotherme (**ATR**), on peut conclure que les performances du réacteur dépendent essentiellement du couple (S/C , O/C) caractérisant la charge initiale de la vapeur d'eau et de l'oxygène par rapport au biométhanol. De bonnes performances peuvent être obtenues sous certaines conditions opératoires de température, de pression et pour une valeur adéquate du couple (S/C , O/C).

En perspective, pour une bonne description et compréhension des phénomènes intervenants dans les deux procédés lors du développement du modèle mathématique, une formulation mathématique basée sur un nombre réduit des hypothèses simplificatrices est nécessaire. En considérant par exemple l'aspect thermodynamique du processus et la thermicité de la réaction par l'ajout du bilan thermique. Il est souhaitable aussi de continuer le présent travail par une étude en régime non stationnaire.

Résumé

Les piles à combustible et l'hydrogène comme carburant peuvent être une solution dans le développement des véhicules à zéro émission. En outre, l'hydrogène est le carburant d'avenir du fait que sa combustion ne produit que de l'eau. Parmi les combustibles qui peuvent être convertis en hydrogène, les bio-alcools, en particulier le méthanol, il est facilement décomposé en présence de l'eau et génère un mélange riche en hydrogène approprié pour alimenter des piles à combustible. Le présent travail présente une approche mathématique décrivant le comportement du processus de vaporeforange et du vaporeformage autothrome du méthanol dans un réacteur membranaire à base de Pd. Les principaux résultats montrent qu'on peut obtenir de l'hydrogène pur avec une quantité importante. Ceci est le résultat de la conversion totale de la charge initiale du méthanol *via* les deux processus sous certaines conditions opératoires optimales.

Mots-clés : Biomasse, méthanol, hydrogène, réacteur membranaire, séparation

Abstract

The fuel cell and hydrogen can be a solution in the development of zero-emission vehicles. Furthermore, because its combustion produces only water, the hydrogen could be considered as the fuel of the future. Among fuels, which may be converted to hydrogen, bio-alcohols, especially methanol, it is easily decomposed in the presence of water and produces a hydrogen-rich mixture suitable for powering a fuel cell. This study presents a mathematical approach describing the behaviour of methanol steam reforming and autothermal steam reforming processes in a Pd membrane reactor. The main results show that we can obtain pure hydrogen with a significant amount. This is the result of the total conversion of the initial charge of methanol *via* both processes under some optimum operating conditions.

Keywords: Biomass, methanol, hydrogen, membrane reactor, separation

ملخص

خلايا الوقود والهيدروجين يمكن أن يكون الحل في تطوير السيارات منعدمة الانبعاث. وعلاوة على ذلك، فإن الهيدروجين هو وقود المستقبل بسبب احتراقه الذي ينتج الماء فقط. من بين جميع أنواع الوقود التي يمكن تحويلها إلى الهيدروجين الكحولات الحيوية وخاصة الميثانول، يمكن أن يتحلل بسهولة في وجود الماء لينتج مزيج غني بالهيدروجين مناسب لتوفير الطاقة لخلايا الوقود. تقدم هذه الدراسة نهج رياضي يصف عملية تفاعل الميثانول مع بخار الماء، وعملية تفاعله مع بخار الماء والاكسجين داخل مفاعل غشائي مصنوع من البالاديوم. أظهرت النتائج الرئيسية أنه يمكن الحصول على الهيدروجين النقي بكمية كبيرة وهذا نتيجة لعملية التحويل الكلي للشحنة الأولية من الميثانول عن طريق كلا العمليتين تحت بعض ظروف التشغيل المثلى.

الكلمات المفتوحة: الكتلة الحيوية، الميثانول، الهيدروجين، مفاعل غشائي، الفصل.