Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane

Mamadou Mbodji

▶ **To cite this version:**

Mamadou Mbodji. Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0256 . tel-01750537

HAL Id: tel-01750537

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750537

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Présentée par

Mamadou MBODJI Ingénieur Procédés

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Thème : Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane

Soutenue le mercredi 2 octobre 2013 à l'ENSIC

Rapporteurs : Mme Anne-Cécile ROGER Professeur Université de Strasbourg
Mme Isabelle PITAULT Chargée de Recherche LGPC-CNRS-CPE, Lyon

Examinateurs : M. Laurent FALK Directeur de recherche CNRS (Directeur de thèse)
M. Jean-Marc COMMENGE Maître de Conférences ENSIC (Co-Directeur de thèse)

Invités : M. Pascal DEL-GALLO Ingénieur de Recherche, Air Liquide, Jouy-en-Josas
M. Eric SCHAER Professeur ENSIC Université de lorraine

REMERCIEMENTS

Dieureudieuf Serigne Touba

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a été effectué au sein de l'équipe PRISM (Procédés Photoniques, Réactifs, Intensifiés et Systèmes Microstructurés) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy. Les activités de l'équipe PRISM portent essentiellement sur la conception et la caractérisation d'équipements microstructurés et de systèmes multi-échelles réactifs (photocatalytiques, catalytiques homogènes ou hétérogènes ou non-catalytiques), des échangeurs de matière multiphasiques (contacteurs) et des échangeurs de chaleur en vue de l'Intensification des procédés. Le sujet d'étude portait sur le développement d'échangeur-réacteurs microstructurés en vue d'intensifier le procédé de reformage du gaz naturel. L'étude a été financée par le CNRS, la région Lorraine et Air Liquide.

Je remercie Monsieur Laurent FALK, Directeur du LRGP et également mon Directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a accordé, ses conseils et son soutien tout au long de la thèse.

Je remercie également très sincèrement Monsieur Jean-Marc COMMENGE, mon Co-Directeur de thèse, pour sa disponibilité, son soutien scientifique permanent, sa patience et sa rigueur dans la correction et la revue de tous les rapports et publications produits durant la thèse.

J'adresse mes remerciements aux rapportrices Madame Anne-Cécile ROGER et Madame Isabelle PITAULT et à Monsieur Eric SCHAER pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture et à l'évaluation de ce travail.

Mes remerciements vont également aux Techniciens et Ingénieurs du Centre de Recherche Claude Delorme CRCD d'Air Liquide avec qui j'ai eu à travailler dans le cadre de cette thèse. Je voudrais citer Pascal Del-Gado, Laurent Prost, Solène Valentin, Romain Joly et Laura MONITEL.

Je témoigne également toute ma reconnaissance à Damien Di-Marco dont la thèse portait sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs en vue d'intensifier le procédé SMR. Sa parfaite collaboration durant la réalisation des tests catalytiques a beaucoup contribué à la richesse de l'étude de la validation du concept d'intensification en microcannaux à l'échelle du micropilote dans des conditions

industrielles, à la validation des catalyseurs et à l'estimation de la cinétique de la réaction.

Je remercie Ghislain GENIN pour son soutien et sa collaboration durant la modélisation par mécanique des fluides numériques (Fluent®) du comportement thermo hydraulique de l'échangeur-réacteur.

J'adresse mes remerciements à David Ricardo Albaracin qui à travers son stage de Master 2 a largement contribué à la quantification des effets de maldistribution sur les performances de l'échangeur-réacteur.

Cette thèse en Lorraine a été l'occasion de rencontrer des amis au Laboratoire. Je remercie mes collègues de bureau : Sofiane, Florent MATHIEU, Florent ALLAIN, Maric Claire, Marie LEPAGE, Redwan, Abdoulaye, Antoine et tout le personnel enseignant et administratif parmi eux je citerai Jean-François PORTHA, Maggy AULON et Véronique STOLF.

Je n'oublie pas dans mes remerciements mon épouse Fatou et ma fille Rokhaya, ma famille et les membres du dahira de Touba Nancy.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A LA PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE PAR VAPOREFORMAGE DU METHANE ..... - 9 -

1.1. GAZ NATUREL ..... - 10 -

1.1.1. Historique du procédé de reformage ..... - 11 -

1.1.2. Procédé conventionnel de reformage à la vapeur ..... - 12 -

1.1.3. Désulfuration ..... - 13 -

1.1.4. Pré-reformage ..... - 14 -

1.1.5. Reformage ..... - 15 -

1.1.6. Purification du gaz de synthèse ..... - 16 -

1.2. CONCEPTION D'UN REFORMEUR ..... - 17 -

1.2.1. Tubes de reformage ..... - 18 -

1.2.2. Corrosion et « métal dusting » ..... - 21 -

1.3. PRINCIPALES REACTIONS DE REFORMAGE ..... - 22 -

1.3.1. Analyse thermodynamique des réactions de reformage ..... - 22 -

1.3.2. Réactions de formation de carbone ..... - 23 -

1.3.3. Composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique ..... - 25 -

1.3.4. Vitesse et cinétique de la réaction de reformage ..... - 30 -

1.4. CATALYSEURS DE REFORMAGE A LA VAPEUR ..... - 33 -

1.4.1. Propriétés du support influençant l'activité du catalyseur ..... - 34 -

1.4.2. Rôle du support catalytique ..... - 35 -

1.4.3. Préparation des catalyseurs ..... - 36 -

1.4.4. Différents types de catalyseurs de vaporeformage ..... - 37 -

1.4.5. Forme et dimension des catalyseurs de reformage ..... - 38 -

1.5. DESACTIVATION DES CATALYSEURS ..... - 39 -

1.5.1. Frittage ..... - 39 -

1.5.2. Formation de carbone ..... - 40 -

1.5.3. Empoisonnement ..... - 42 -

1.5.4. Oxydation ..... - 42 -

1.6. LIMITES DU PROCEDE CONVENTIONNEL DE REFORMAGE ..... - 42 -

1.7. INTENSIFICATION DU PROCEDE SMR PAR UTILISATION D'ECHANGEUR-REACTEURS DE CHALEUR MICROSTRUCTURES ..... - 44 -

1.7.1. Principe du échangeur-réacteur ..... - 44 -

1.7.2. Reformeurs échangeur-réacteurs de chaleur ..... - 46 -

1.7.3. Choix entre un réacteur structuré et un réacteur conventionnel ..... - 48 -

1.7.4. Exemple d'applications industrielles de procédé intensifié ..... - 49 -

1.7.5. Verrous technico-économiques au développement des réacteurs microstructurés ..... - 51 -

1.8. CONCLUSION ..... - 51 -

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION ET CARACTERISATION DU MICROPILOTE ..... - 53 -

2.1. PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL ..... - 53 -

2.1.1. Estimation des surfaces ou périmètres d'échange ..... - 56 -

2.1.2. Capteurs et instrumentation ..... - 57 -

2.1.3. Bilan de matière à froid « sans réactions chimiques » ..... - 59 -

2.2. ESTIMATION DES PARAMETRES DE TRANSFERT THERMIQUE ..... - 59 -
2.2.1. Définition des résistances de contact ..... *- 60 -*
2.2.2. Bilans de chaleur ..... *- 60 -*
2.2.3. Détermination expérimentale des résistances et du coefficient de transfert de chaleur - 61 -
2.2.4. Identification des coefficients de transfert de chaleur ..... *- 62 -*
2.2.5. Résultats ..... *- 64 -*
2.3. CARACTERISATION NUMERIQUE DU TRANSFERT THERMIQUE DANS LA PARTIE CATALYTIQUE DU REACTEUR ..... - 68 -
2.3.1. Principe et mise en œuvre sous Fluent® ..... *- 69 -*
2.3.2. Résultats ..... *- 70 -*
2.3.3. Post-traitement des résultats ..... *- 72 -*
2.4. CARACTERISATION DU TRANSFERT THERMIQUE DANS LA PARTIE NON-CATALYTIQUE DU REACTEUR ..... - 75 -
2.5. CARACTERISATION NUMERIQUE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LA ZONE CATALYTIQUE- 76 -
2.6. ANALYSE DES PERTES THERMIQUES DANS LE MICROPILOTE ..... - 79 -
2.6.1. Méthode utilisée pour estimer les pertes thermiques du caisson ..... *- 80 -*
2.6.2. Résultats ..... *- 81 -*
2.6.3. Mesures des pertes en présence d'un écoulement d'azote ..... *- 83 -*
2.7. CONCLUSION ..... - 85 -

CHAPITRE 3 : MODELISATION DU MICROPILOTE ..... - 86 -
3.1. REACTIONS ET ESPECES PRISES EN COMPTE ..... - 86 -
3.1.1. Introduction des avancements ..... *- 89 -*
3.1.2. Variables intermédiaires ..... *- 90 -*
3.2. PRESENTATION DU MODELE DE LA ZONE CATALYTIQUE SANS ACTIVITE DES PAROIS ..... - 91 -
3.2.1. Hypothèses du modèle ..... *- 91 -*
3.2.2. Bilans de matière dans la phase gazeuse ..... *- 92 -*
3.2.3. Bilans de matière dans la couche catalytique ..... *- 93 -*
3.2.4. Bilan enthalpique dans la phase gazeuse ..... *- 94 -*
3.2.5. Bilan enthalpique dans la couche catalytique ..... *- 94 -*
3.2.6. Bilan de quantité de mouvement dans la phase gazeuse ..... *- 95 -*
3.2.7. Bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur ..... *- 95 -*
3.2.8. Bilan de chaleur dans le thermocouple ..... *- 95 -*
3.3. METHODE DE RESOLUTION ..... - 96 -
3.3.1. Vérification de la cohérence du modèle ..... *- 97 -*
3.4. PRESENTATION DU MODELE COMPLET DU REACTEUR ..... - 97 -
3.4.1. Cinétique de la réaction à la paroi ..... *- 98 -*
3.4.2. Equations du modèle de la zone catalytique avec activité des parois ..... *- 99 -*
3.4.3. Bilans de matière dans la phase gazeuse ..... *- 99 -*
3.4.4. Bilans de matière à la paroi du réacteur ..... *- 100 -*
3.4.5. Bilan enthalpique dans la phase gazeuse ..... *- 100 -*
3.4.6. Bilan enthalpique sur les parois du réacteur ..... *- 100 -*
3.4.7. Bilan enthalpique sur le microréacteur ..... *- 101 -*

3.5. MODELE DE LA ZONE NON-CATALYTIQUE ..... - 101 -
3.6. CONCLUSION ..... - 102 -

CHAPITRE 4 : ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES ..... - 103 -

4.1. FORMULATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS ..... - 104 -
4.1.1. Protocole de synthèse des catalyseurs ..... - 105 -
4.2. GRANDEURS MESURABLES SUR LES CATALYSEURS ..... - 106 -
4.2.1. Surface spécifique du support (S_{BET}) ..... - 106 -
4.2.2. Taille des pores (σ) ..... - 107 -
4.2.3. Masse volumique de la fraction solide du catalyseur (ρ_S) ..... - 107 -
4.2.4. Porosité du dépôt (ε) ..... - 107 -
4.2.5. Epaisseur du dépôt (δ_{wc}) ..... - 107 -
4.2.6. Masse de catalyseur (m_{cata}) ..... - 107 -
4.2.7. Surface de métal actif (A_m) ..... - 107 -
4.2.8. Dispersion métallique (D) ..... - 108 -
4.2.9. Taille des particules métalliques (d_p) ..... - 108 -
4.3. PRESENTATION DU BANC CINETIQUE ..... - 109 -
4.3.1. Protocole de réduction des catalyseurs ..... - 111 -
4.3.2. Mesure des performances catalytiques ..... - 111 -
4.3.3. Conditions opératoires ..... - 112 -
4.3.4. Caractéristiques des catalyseurs utilisés sur le banc cinétique ..... - 113 -
4.3.5. Modification du taux de rhodium ..... - 114 -
4.3.6. Modification de l'épaisseur ..... - 117 -
4.3.7. Modification du support ..... - 119 -
4.4. TAILLE DES PARTICULES METALLIQUES ACTIVES ET PERFORMANCES CATALYTIQUES ..... - 122 -
4.5. COMPARAISON DE L'ACTIVITE DES DIFFERENTS CATALYSEURS ..... - 123 -
4.6. PERTES THERMIQUES DANS LE MICROPILOTE ..... - 127 -
4.7. PROFILS DE TEMPERATURE EN CONDITIONS REACTIONNELLES ..... - 128 -
4.8. ANALYSE DES TEMPS CARACTERISTIQUES ..... - 131 -
4.9. ACQUISITION DE DONNEES CINETIQUES ..... - 136 -
4.9.1. MESURE EXPERIMENTALE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DU REACTEUR ..... - 137 -
4.10. RELATION MICROSTRUCTURE ET ACTIVITE CATALYTIQUE ..... - 147 -
4.11. CONCLUSION ..... - 150 -

CHAPITRE 5 : CONCEPTION D'UN ECHANGEUR-REACTEUR: DU CONCEPT THEORIQUE A LA REALISATION PRATIQUE ..... - 152 -

5.1. CHOIX DE LA TAILLE DES CANAUX DU REACTEUR ..... - 152 -
5.2. PRE-DIMENSIONNEMENT DE L'ECHANGEUR-REACTEUR ..... - 156 -
5.2.1. Modélisation simplifiée de l'échangeur-réacteur ..... - 157 -
5.2.2. Hypothèses retenues ..... - 158 -
5.2.3. Equations du modèle de l'échangeur-réacteur ..... - 158 -
5.2.4. Méthode de résolution ..... - 167 -

5.3. INFLUENCE DE LA TAILLE DES CANAUX SUR LES OBJECTIFS DU PROCEDE ..... - 169 -
5.3.1. Relation entre le débit des fumées et celui des réactifs ..... *- 170 -*
5.3.2. Influence de la profondeur des canaux ..... *- 171 -*
5.3.3. Influence de la largeur des canaux ..... *- 174 -*
5.3.4. Influence de la longueur des canaux ..... *- 176 -*
5.4. CHOIX DE LA TAILLE DES CANAUX ..... - 178 -
5.5. MODELISATION DE L'ECHANGEUR-REACTEUR EN CONSIDERANT LA CINETIQUE MESUREE SUR LE MICROPILOTE ..... - 180 -
5.5.1. Influence des transferts sur les performances d'un module ..... *- 183 -*
5.5.2. Etude de l'influence de la forme des canaux sur le transfert de chaleur ..... *- 185 -*
5.6. METHODOLOGIE DE DESIGN D'UN ECHANGEUR-REACTEUR ..... - 187 -
5.6.1. Influence de la longueur et de largeur des canaux ..... *- 192 -*
5.7. PLAQUES DE L'ECHANGEUR-REACTEUR DE TAILLE REDUITE ETR ..... - 193 -
5.7.1. Conditions d'usinage de la société MECACHIMIQUE ..... *- 196 -*
5.7.2. Conditions d'usinage de la société VECO ..... *- 196 -*
5.7.3. Dimensions réelles des canaux usinés chimiquement ..... *- 197 -*
5.7.4. Optimisation de la zone de distribution ..... *- 198 -*
5.8. ASSEMBLAGE DES APPAREILS A PLAQUES RAINUREES PAR BRASAGE ..... - 198 -
5.8.1. Caractérisation du transfert de chaleur dans les canaux de l'ETR ..... *- 199 -*
5.8.2. Introduction du catalyseur sur les canaux réactifs de l'ETR ..... *- 201 -*
5.9. PRESENTATION DU PILOTE PDU (PROCESS DEMONSTATION UNIT) ..... - 203 -
5.10. CONCLUSION ..... - 204 -

CHAPITRE 6 : CARACTERISATION NUMERIQUE ET EXPERIMENTALE DES EFFETS DE MALDISTRIBUTION DANS UN MODULE DE L'ECHANGEUR-REACTEUR.- 207 -

6.1. ANALYSE DES PERFORMANCES DE L'ETR ..... - 208 -
6.1.1. Comparaison de la conversion du méthane à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique - 212 -
6.2. MESURE DE LA DISTRIBUTION DES DIAMETRES HYDRAULIQUES DES CANAUX D'UN ETR .. - 213 -
6.3. ETUDE DE LA MALDISTRIBUTION ..... - 215 -
6.3.1. Impact de la maldistribution des débits des réactifs ..... *- 217 -*
6.3.2. Impact de la maldistribution de catalyseur ..... *- 219 -*
6.3.3. Impact de la maldistribution de catalyseur et de réactifs et positionnement des thermocouples ..... *- 220 -*
6.3.4. Modélisation de l'hydrodynamique du distributeur ..... *- 222 -*
6.3.5. Bilans de perte de charge et de matière aux noeuds ..... *- 224 -*
6.3.6. Résolution numérique ..... *- 227 -*
6.3.7. Optimisation du modèle résistif ..... *- 228 -*
6.3.8. Perte de charge totale ..... *- 231 -*
6.3.9. Impact de la distribution du diamètre hydraulique sur la maldistribution ..... *- 233 -*
6.3.10. Impact du bouchage des canaux ..... *- 236 -*
6.3.5. Impact de la maldistribution de diamètre hydraulique ..... *- 238 -*

6.4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISTRIBUTION ..... - 240 -
6.5. CONCLUSION ..... - 243 -

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ..... - 246 -
NOMENCLATURE ..... - 252 -
BIBLIOGRAPHIE ..... - 255 -
ANNEXES ..... - 264 -
C1. RESULTATS DES ESSAIS D'ENDUCTION 265
C2. Protocole d'enduction d'un ETR 267
C3. Retour d'expérience du premier ETR enduit 268

Introduction générale

Au niveau mondial, la production d'énergie est largement basée sur la combustion de combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz naturel ou le charbon. Les énergies renouvelables ne représentent à l'heure actuelle qu'une part très faible de la production énergétique (12,5 % en Europe en 2010), malgré leur potentiel de croissance élevé (Derbal, 2007). Les procédés conventionnels de production et de consommation d'énergie sont caractérisés par une faible efficacité énergétique et une génération considérable de gaz à effet de serre. L'augmentation de la demande énergétique au moment où on assiste à un épuisement des ressources fossiles et les risques du réchauffement climatique nous imposent d'améliorer l'efficacité énergétique des systèmes de production actuelle, de repenser les procédés de production pour diminuer leurs impacts environnementaux et surtout développer massivement les énergies renouvelables.

Dans ce cadre, l'union Européenne a mis en place un plan climat-énergie (COM (2007) 723) en 2008 dénommé 3x20 dont l'objectif consiste à diminuer de 20 % les émissions de gaz à effet de serre, réduire de 20 % la consommation d'énergie et augmenter à 20 % d'ici 2020 la part des énergies renouvelables dans la consommation énergétique.

Pour relever ces défis économiques, environnementaux et humains et atteindre les ambitieux objectifs de la précédente directive, nous devons mettre en œuvre de nouvelles technologies pour transformer les énergies fossiles en combustibles efficaces et propres. Parmi les domaines de recherche les plus importants pour une utilisation durable des ressources fossiles, on peut citer la production d'hydrogène et de gaz de synthèse.

L'hydrogène, vecteur énergétique

L'hydrogène et le développement de nouvelles technologies de production de gaz de synthèse « focalisent » toutes les espérances en vue d'une utilisation des ressources fossiles plus efficace et plus respectueuse de l'environnement. La recherche et le développement de technologies de production de gaz de synthèse et d'hydrogène ainsi que leur purification devraient permettre de :

- fournir en quantité suffisante une énergie plus propre pour satisfaire la demande,
- augmenter l'efficacité de l'utilisation de l'énergie,

- éliminer les polluants et surtout découpler les liens entre la production d'énergie et l'émission de gaz à effet de serre.

L'hydrogène contient 3 fois plus d'énergie que le gazole et 2,5 fois plus d'énergie que le gaz naturel. Bien qu'il soit l'un des éléments chimiques les plus abondants de la nature, on le trouve toujours sous forme combinée et il est nécessaire de le produire pour pouvoir l'utiliser. C'est pourquoi on parle de l'hydrogène comme d'un vecteur énergétique et non pas une source d'énergie. L'hydrogène peut être produit à partir de nombreuses sources comme l'eau, la biomasse ou les hydrocarbures en utilisant respectivement comme procédé : l'électrolyse, la gazéification et le reformage.

Le reformage du méthane à la vapeur d'eau est le procédé le plus utilisé à grande échelle pour la production d'hydrogène. Il demeure toujours le procédé le plus économiquement rentable (Figure 1).

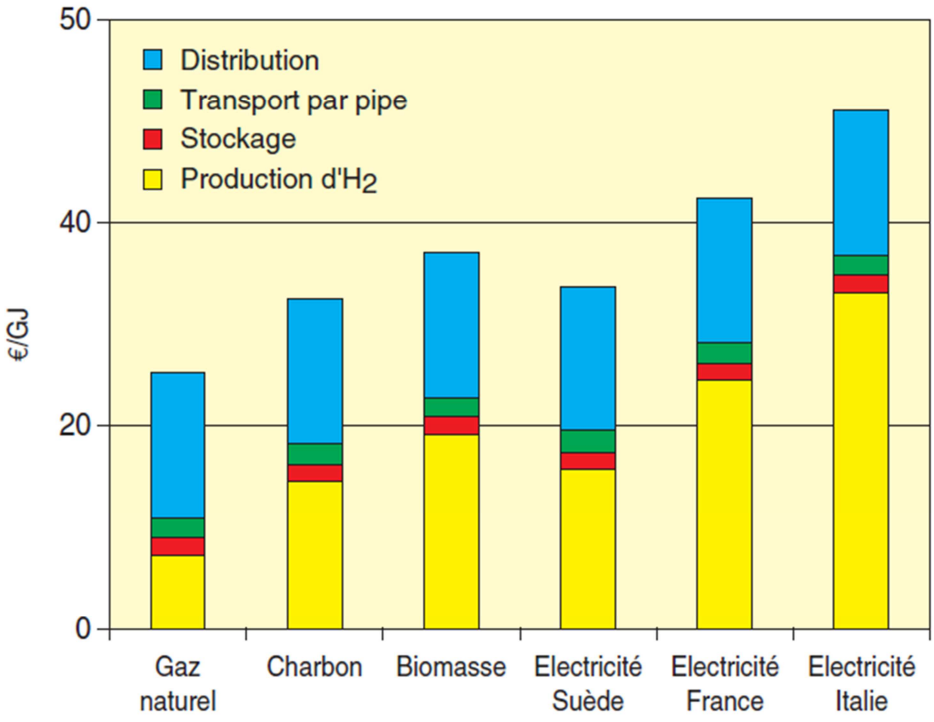


Figure 1 : Estimation des coûts des filières hydrogène comprimé «du puits au réservoir» en fonction du prix de la matière première en €/GJ (dans le cas de l'électrolyse, le prix de l'électricité constaté en juillet 2002 a été retenu). (Soucre IFP, His, 2004)

L'hydrogène est aujourd'hui utilisé surtout pour ses propriétés chimiques pour la production d'ammoniac (50 % de la production mondiale) et dans les raffineries pour la désulfuration de l'essence et du gazole et pour la production de méthanol. Il est encore très peu utilisé pour ses capacités énergétiques, sauf pour des applications très particulières comme la propulsion des engins spatiaux.

Aujourd'hui, l'hydrogène n'est toujours pas devenu un vecteur d'énergie parce que le coût de la filière énergétique reste dissuasif, en intégrant la chaîne complète depuis la production jusqu'à la distribution aux utilisateurs (par exemple, un particulier équipé d'une pile à combustible). Sa production mondiale actuelle est de l'ordre de 550 milliards de Nm^3. Elle correspond à environ 130 Mtep, soit 1,7 % de la production mondiale d'énergie primaire (AFH2 : Association Française de l'Hydrogène).

Les besoins actuels en hydrogène augmentent au rythme de 10 à 15 % par an en raison principalement de la croissance des pays émergents. Pour assurer 20 % de la demande énergétique grâce à l'hydrogène en 2050, il faudrait multiplier sa production actuelle par 20 (Godard et al., 2003). Par conséquent, il est nécessaire d'augmenter considérablement sa production tout en limitant les émissions de gaz à effet de serre, ce qui passe par le développement de nouvelles technologies de production. Dans ce cadre, des projets de recherche ont été initiés en Allemagne avec le programme H_2 Mobility, aux Etats-Unis avec le US National Hydrogen & Fuel Cell Program ou au Japon avec le Japanese Large Scale Fuel Cell Demonstration Programme.

En janvier 2011, on dénombrait 220 stations-services à hydrogène pour alimenter les premières véhicules à hydrogène (77 aux Etats Unis, 32 en Allemagne, 29 au Japon et 13 au Canada). Ces stations délivrent de l'hydrogène comprimé à 700 bars ou liquide ou les deux à la fois comme la station de l'aéroport de Munich (Boudellal, 2007). Elles peuvent être alimentées par des camions d'hydrogène liquide ou par des générateurs sur site (SMR : reformage du méthane à la vapeur ou électrolyseur). La possibilité d'alimenter ces stations-services par pipeline est également activement étudiée.

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans cette optique du développement durable. Il s'est déroulé dans le cadre d'un vaste projet de développement d'une nouvelle approche de la production de gaz de synthèse par vaporeformage basée sur l'utilisation d'échangeurs-réacteurs microstructurés. Ce projet, dénommé LOKIR (Low Oxidation Kinetics Reactor), vise à répondre aux enjeux actuels et à anticiper les enjeux futurs du marché du gaz de synthèse, et en particulier de l'hydrogène. Son principal objectif est de faire progresser la productivité, l'efficacité énergétique, la flexibilité et la fiabilité des unités industrielles actuelles de vaporeformage.

Efficacité énergétique du vaporeformage du méthane

Le procédé classique de reformage du gaz naturel (Steam Methane Reforming SMR), très endothermique, a lieu sous pression élevée (25-30 bars) dans des tubes métalliques remplis de catalyseur. Le vaporeformage du gaz naturel se produit autour de 800-900°C pour atteindre l'équilibre thermodynamique synonyme d'un fort taux de conversion. La chaleur nécessaire à la réaction est apportée aux tubes métalliques par des brûleurs qui doivent fonctionner à des températures élevées pour compenser les pertes thermiques dans le four et en paroi des tubes. La résistance thermique des tubes métalliques oblige également à opérer avec des débits de gaz relativement faibles au sein du lit catalytique afin que les besoins en chaleur du reformage soient comblés et que le maximum de réactifs soient consommés et ainsi transformés en syngas.

Dans les fours classiques de reformage du méthane, l'efficacité globale du procédé est considérablement affectée par les pertes thermiques et par les limitations au transfert de chaleur au sein du lit catalytique (Kolios et al., 2005). Ces dernières empêchent d'utiliser tout le potentiel du catalyseur. Le temps de contact dans les reformeurs varie entre 1 et 7 secondes, le facteur d'efficacité de la réaction de reformage avec les catalyseurs actuels est de 10 % ce qui veut dire que 90 % du catalyseur n'est pas utilisé. Ce procédés génère également un excès de votre d'eau aujourd'hui non valorisable. Une des clés possibles pour rentabiliser davantage ce procédé est d'optimiser les transferts thermiques en faisant évoluer le design du réacteur. La technologie à développer doit permettre d'améliorer l'efficacité globale et la productivité. C'est ainsi qu'un échangeur-réacteur microstructuré est proposé pour atteindre ces objectifs.

Potentiel des échangeurs-réacteurs microstructurés

Les échangeurs-réacteurs microstructurés sont composés de plaques sur lesquelles sont gravés des canaux de dimensions submillimétriques, revêtus de catalyseurs, où se déroulent les réactions. Le principal objectif de leur développement est d'éliminer ou de réduire considérablement les limitations au transfert thermique et au transfert de matière fréquemment rencontrées dans les réacteurs conventionnels (Venkataraman et al., 2002). Cette amélioration des performances des transferts de chaleur et de matière permet d'utiliser totalement le potentiel du catalyseur durant les réactions fortement exo- ou endothermiques et d'éviter la formation de points chauds ou froids (Kolb et al., 2004 ; Tonkovich et al., 1999)

Les réacteurs microstructurés offrent aussi la possibilité de réaliser certaines réactions à haute température, ce qui permet de réduire les volumes de réaction, la quantité de catalyseur nécessaire et entraine une amélioration de l'efficacité énergétique et la réduction des coûts opératoires. La compacité de l'échangeur-réacteur permet de rapprocher les outils de production du lieu de consommation facilitant ainsi la distribution des produits. Ceci permet d'éviter ou de minimiser le coût du transport et le stockage de produits chimiques dangereux (Renken et al., 2005).

Ces caractéristiques intéressantes en termes d'efficacité énergétique et de volume font que ces appareils suscitent également beaucoup d'attention dans le domaine des applications offshore où, chaque année, une quantité de gaz naturel équivalente à la consommation énergétique annuelle de l'Allemagne est brûlée (Lerou, 2010 ; Cybulski et al., 2010). Ceci constitue non seulement une perte mais aussi une énorme source de pollution à travers le rejet à l'atmosphère des produits de combustion sans aucun traitement préalable.

La tendance actuelle sur les plateformes pétrolières (FPSO : unité de production, stockage et de chargement des hydrocarbures en mer) consiste à coupler deux échangeurs-réacteurs pour transformer successivement le gaz naturel en gaz de synthèse puis en hydrocarbure liquide à travers le procédé de synthèse Fischer-Tropsch. La mise en place de cette technologie permet de transformer sur le site de production le gaz naturel issu des puits de pétrole en produit fini et d'éviter ainsi le besoin d'une infrastructure additionnelle de transport et le stockage avant l'accès du produit au marché. L'eau produite par le second réacteur peut être traitée et réinjectée dans le réacteur de reformage. La société CompactGTL développe une application dans ce domaine et envisage sa commercialisation dans un proche avenir.

Un autre avantage des réacteurs-échangeurs est leur extrapolation « facile » pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle en multipliant le nombre de canaux sans changer leur géométrie.

Il n'existe pas actuellement d'exemples connus à l'échelle industrielle de procédé de production de gaz de synthèse utilisant un échangeur-réacteur. Ceci est du en grande partie au coût des matérieaux, aux contraintes techniques de fabrication de ces appareils et au risque de bouchage des canaux.

Objectifs de cette étude

L'utilisation d'échangeurs-réacteurs permet d'atteindre des taux de conversion du méthane supérieurs ou égaux à ceux des reformeurs classiques pour des temps de séjours 500 à 1000 fois plus faibles. (Venkataraman et al., 2003 ; Tonkovich et al., 2007 ; Lerou et al., 2010). Cependant, les conditions sévères (température, corrosion) liées au procédé de vaporeformage du gaz naturel obligent à apporter une attention toute particulière aux matériaux. Ainsi, des compétences indispensables et complémentaires ont été rassemblées pour conjuguer leur expertise dans les domaines suivants : matériaux sous conditions extrêmes, élaboration de géométries complexes avec des matériaux innovants, procédés d'assemblage, procédés de traitement de surface, conception et design d'échangeurs-réacteurs.

Sous la conduite d'Air Liquide, le projet LOKIR a regroupé neuf partenaires que sont le laboratoire de l'EEIGM, le LSGS, le LCSM, le SPCTS, l'institut de soudure, Cerampilot, Fives Cryogénie, le CRITT Jet Fluide & Usinage et le LRGP.

Le sujet de la présente thèse effectuée dans le cadre de ce projet porte sur la conception d'échangeurs-réacteurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane. La thèse a trois objectifs majeurs dont le premier est d'étudier et valider les performances des nouveaux catalyseurs formulés, déterminer la cinétique de la réaction à partir des tests catalytiques et quantifier les performances d'un canal de l'échangeur-réacteur. Le second consiste à modéliser, puis définir le design des échangeurs-réacteurs pour le procédé de production de gaz de synthèse. Le troisième objectif consiste à mettre en place un modèle permettant de simuler et d'interpréter les résultats expérimentaux de l'échangeur-réacteur.

Le manuscrit de thèse comprend six chapitres. Dans le premier, nous présenterons une analyse bibliographique détaillée des différentes étapes du procédé de reformage du méthane ainsi que la composition et le fonctionnement du four de reformage. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux réactions de reformage et de formation de carbone, ainsi qu'à l'influence des conditions opératoires (T, P, rapport eau-sur-méthane) sur la conversion du CH_4 et la sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique. Les différents catalyseurs de reformage, leur forme, les phénomènes conduisant à leur désactivation, le rôle du support et les différentes propriétés influençant l'activité catalytique seront également abordés. La dernière partie du chapitre 1 traitera de l'intensification du cœur du procédé, à savoir le réacteur constitué

de tubes, en utilisant un échangeur-réacteur, des raisons motivant l'intensification du procédé et des avantages d'utiliser un échangeur-réacteur.

Le chapitre 2 présentera le banc d'essai conçu pour tester, étudier le fonctionnement et estimer les performances des nouveaux catalyseurs de reformage formulés dans le but d'intensifier le procédé SMR. La géométrie interne du microréacteur pilote y sera présentée avec une description complète des différentes zones d'échange de chaleur et/ou de matière.

Les résultats des tests catalytiques effectués sur ce banc d'essai seront utilisés pour déterminer la cinétique globale de la réaction. Pour cela, il sera nécessaire de représenter correctement les phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le modèle du microréacteur. Dans ce cadre, des mesures seront effectuées afin d'évaluer les coefficients de transfert thermique (conduction, convection). Des simulations numériques seront également effectuées pour caractériser les phénomènes de transfert de chaleur et de matière afin d'identifier des corrélations plus précises pour réduire les incertitudes du modèle.

Pour analyser et interpréter les résultats des tests catalytiques effectués sur le banc d'essai, nous développerons des modèles monodimensionnels de réacteurs pistons hétérogènes qui tiennent compte des phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le réacteur. Ils seront présentés dans le chapitre 3. Ces modèles permettront de tenir compte de l'activité intrinsèque des parois du réacteur et seront utilisés pour déterminer la cinétique globale de la réaction de reformage (SMR) à partir des résultats expérimentaux des tests catalytiques.

Nous présenterons dans le chapitre 4 la composition et le procédé de synthèse des nouveaux catalyseurs ainsi que les différentes grandeurs mesurables les caractérisant (surface spécifique, épaisseur de wast-coat, dispersion, …). Nous y aborderons aussi la mesure des performances catalytiques de ces nouveaux catalyseurs, l'influence de la quantité de métal actif, de l'épaisseur du dépôt et de la nature du support sur l'activité catalytique. Une troisième partie sera consacrée à la détermination de la cinétique globale de la réaction à partir des résultats des tests catalytiques. La connaissance de la vitesse de la réaction sera ensuite nécessaire pour dimensionner et simuler convenablement le fonctionnement de l'échangeur-réacteur de taille semi-industrielle.

Un des objectifs des tests catalytiques consiste à établir et valider une expression cinétique dans laquelle les effets de la microstructure du catalyseur (distribution et taille

des nanoparticules de métal actif, pourcentage de dispersion, porosité, épaisseur du dépôt, etc.) sont regroupés dans une constante. L'objectif visé est de lier l'activité catalytique et les propriétés microstructurales du catalyseur.

Pour concevoir l'échangeur-réacteur, des simulations détaillées des écoulements réactifs internes seront effectuées pour déterminer la géométrie des canaux de l'échangeur-réacteur qui offre le design optimal en termes de fonctionnement et de contraintes de fabrication. Le chapitre 5 présentera le dimensionnement et la méthodologie de conception de l'échangeur-réacteur de taille semi-industrielle ainsi que les différentes étapes de sa fabrication.

Le chapitre 6 sera consacré à la caractérisation numérique et expérimentale des effets d'une distribution non-uniforme des réactifs, du catalyseur dans un module de l'échangeur-réacteur. Nous y présenterons l'impact de la maldistribtion de réactifs, du catalyseur, du bouchage des canaux et d'une distribution de diamètre hydraulique des canaux sur les performances de l'échangeur-réacteur.

Les études de simulations ainsi que les essais expérimentaux ont été réalisés en forte interaction entre les partenaires universitaires et industriels du projet LOKIR notamment en ce qui concerne la formulation des catalyseurs, la fabrication des équipements et les essais expérimentaux.

Chapitre 1 : Introduction à la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane

Le terme gaz de synthèse, souvent dénommé « syngas » est utilisé pour désigner des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques ou celle de l'ammoniac. On trouve dans les gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combinés ou non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. L'oxygène est toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou de dioxyde de carbone.

L'hydrogène est le principal composant du gaz de synthèse. Il est utilisé dans beaucoup d'industries telles que l'industrie aérospatiale, la métallurgie pour la fabrication d'alliages métalliques, le raffinage du pétrole pour la production de carburants sans soufre qui répondent aux normes environnementales, l'industrie chimique de base (synthèse de NH_3 ou de CH_3OH), l'électronique, etc. Ces dernières années, on s'intéresse également à l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Il est alors utilisé dans des moteurs thermiques en combustion directe ou encore dans des piles à combustibles afin de générer de l'électricité.

L'azote peut être utilisé pour la synthèse de l'ammoniac, mais reste inerte dans le cas des synthèses de produits organiques (Wagner et Froment, 1992). Le gaz de synthèse est aussi utilisé pour la production d'acide acétique, des polycarbonates et des isocyanates (pour la production de papier, de textile ou d'adhésif).

Les combustibles fossiles (principalement le gaz naturel ou plus rarement les coupes pétrolières) sont les principales sources utilisées pour la production de gaz de synthèse (Rostrup-Nielsen, 1993a). Parmi les autres procédés de production de « syngas », nous pouvons citer: l'oxydation partielle, la gazéification et le reformage autotherme (ATR). Ces procédés utilisent comme charges les résidus pétroliers, le charbon ou la biomasse. Le choix d'un procédé de production de « syngas » est fonction du rapport H_2/CO souhaité en sortie de réacteur, de la pureté des produits, de la capacité de l'installation, de la disponibilité de la ressource et du coût. Le reformage à la vapeur ou vaporeformage des hydrocarbures (spécialement le méthane) est actuellement le procédé le plus utilisé pour la production de « syngas ». Il est basé sur une conversion catalytique utilisant la vapeur d'eau comme oxydant pour convertir le gaz naturel mais aussi les gaz combustibles de

raffinerie, les gaz de pétrole liquéfiés (propane, butane) ou le naphta léger. Dans ce procédé, le méthane réagit avec la vapeur d'eau pour produire un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Pour obtenir une vitesse de réaction acceptable, un catalyseur est nécessaire pour accélérer la réaction. Le catalyseur doit être assez stable sous les conditions dans lesquelles une conversion élevée du méthane peut être atteinte c'est-à-dire une température élevée et une forte probabilité de réactions secondaires indésirables pouvant mener à un dépôt de carbone. Le procédé de reformage à la vapeur du méthane est avantageux puisqu'il ne nécessite pas d'oxygène, permet d'avoir un rapport H_2/CO élevé et est aujourd'hui bien maîtrisé. Les principaux inconvénients de ce procédé sont :

- la nécessité d'éliminer le soufre contenu dans le gaz alimentant le réacteur pour éviter l'empoisonnement des catalyseurs
- l'importante émission de gaz polluants comme les NO_x,
- la possibilité de formation de carbone sur le catalyseur qui entraine une baisse de la productivité et la dégradation des performances du réacteur.

Dans la transition vers les énergies renouvelables, l'hydrogène jouera un rôle clé comme « vecteur d'énergie ». Actuellement, il est plus économique de le produire à partir de combustible fossile comme le gaz naturel en utilisant le procédé de vaporeformage (His, 2004).

Ce premier chapitre porte sur le procédé conventionnel de reformage du méthane. Il présente une description détaillée des différentes étapes du procédé, les principales réactions ainsi que les catalyseurs utilisés et la composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique. Nous y présentons également les limites de ce procédé et les raisons motivant son intensification par utilisation d'échangeur-réacteurs microstructurés.

1.1. Gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse. En 2005, sa part de la consommation énergétique mondiale était de 23 %, il est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole (37 % en 2005) et le charbon (24 % en 2005). L'étendue des réserves mondiale de cette source d'énergie, récemment exploitée (1970/1980), est encore assez mal connue. En 2008, elles étaient estimées à 60 ans de consommation et se concentraient pour 40 % au Moyen-Orient. L'Iran, la Russie et le

Qatar détiennent plus de 50 % des réserves mondiales (J. Laherrere, 2008, S. Méritet ; 2010). En tenant compte des récentes découvertes de gaz non conventionnels, au rythme actuel de consommation, les réserves peuvent couvrir jusqu'à 150 ans de la consommation mondiale.

L'utilisation du gaz naturel dans l'industrie, les usages domestiques et pour la production d'électricité, s'est développée rapidement à partir de 1970 et était sur le point de devancer le charbon. Cependant, l'accroissement des besoins énergétiques des pays émergents (Chine, Inde..) et les progrès réalisés dans le traitement du charbon font que ce dernier tend à retrouver un certain essor. La production mondiale de gaz naturel a enregistré une importante croissance de 7,3 % en 2010. Cette progression est due en grande partie à l'exploitation récente des gaz non conventionnels comme le gaz de schiste. En 2010, les États-Unis sont devenus grâce à eux les premiers producteurs de gaz naturel, déclassant la Russie, qui néanmoins demeure leader en termes d'exportations.

Le méthane est le principal constituant du gaz naturel, sa teneur dépend de la localisation du gisement. Le Tableau 1-1 présente la composition du gaz naturel en fonction de sa provenance. La présence d'hydrocarbures comme l'éthane et le propane ainsi que celle du soufre montre qu'il est nécessaire de réaliser une désulfuration et un prétraitement pour convertir les hydrocarbures en « syngas » avant leur entrée dans le reformeur (C. Song et X. Ma, 2010).

Tableau 1-1 : Composition du gaz naturel par région (Subramani et al., 2010).

Région	Méthane	Ethane	Propane	H_2S	CO_2
EtatsUnis	88,7	7,0	1,9	-	0,6
Canada/Alberta	91,0	2,0	0,9	-	-
Vénézuéla	82,0	10,0	3,7	-	0,2
Nouvelle Zélande	44,2	11,6 (C_2-C_5)	-	-	44,2
Irak	55,7	21,9	6,5	7,3	3,0
Libye	62,0	14,4	11	-	1,1
Grande-Bretagne	92,6	3,6	0,9	-	-
Ex-URSS	85,3	5,8	5,3	-	0,4

1.1.1. Historique du procédé de reformage

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début du XX^{ème} siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr F. Bergius, puis il est développé en Allemagne à l'IG Farben pour la fabrication de carburants de synthèse. En 1930, la Standard Oil Company of New Jersey réalisa les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures. D'autres réalisations suivirent rapidement, en Angleterre et en

Allemagne principalement. En France, les premiers fours de reformage furent installés à l'ONIA à Toulouse (Office National Industriel de l'Azote 1946-1949) après la guerre.

Avant 1950, seul les hydrocarbures légers étaient traités et ce, à basse pression. Le reformage de gaz sous pression est apparu par la suite. Les installations de reformage des hydrocarbures supérieurs, notamment les hydrocarbures liquides se développèrent au cours de la décennie 1960. Cette époque correspondait au développement des unités de production d'ammoniac (1000 t/j) utilisant les naphtas ou les essences légères comme matières premières (J. R. Rostrup-Nielsen, (2004)).

A partir de 1970, le gaz naturel, de plus en plus abondant et moins onéreux, remplaça progressivement le naphta comme source d'alimentation. Les unités d'ammoniac et d'hydrogène utilisant le reformage et construites dans le monde depuis cette date sont alimentées en gaz naturel. La principale raison de cette évolution est le coût de la matière première, la simplification du reformage et les meilleures performances énergétiques.

En 1990, la plus grosse unité d'ammoniac atteignait 1800 tonnes par jour ; puis, dans les années 2000, la taille standard des unités d'ammoniac atteignait 2000 tonnes par jour. Des unités de 3000 tonnes par jour ont été construites avec le procédé Krupp Uhde (Dual Pressure Concept) de synthèse d'ammoniac, et sont aujourd'hui les plus grandes unités d'ammoniac en opération (F. Giroudiére, 2012). Une augmentation similaire de la capacité unitaire des unités de production d'hydrogène et de méthanol a vu le jour. Actuellement, les unités d'hydrogène atteignent couramment 100 000 Nm^3/h, les unités les plus importantes pouvant atteindre 200 000 Nm^3/h. La taille de la section de vaporeformage est l'élément limitant l'augmentation des capacités unitaires, ce qui a amené la mise en œuvre de réacteurs de pré-reformage ou d'échangeurs-réacteurs. Les unités de production de méthanol ont aujourd'hui des capacités unitaires de 3 000 à 5 000 tonnes par jour, suivant qu'elles mettent en œuvre un reformage secondaire à l'oxygène ou non.

1.1.2. Procédé conventionnel de reformage à la vapeur

La production d'hydrogène à grande échelle par le reformage à la vapeur du gaz naturel nécessite différentes étapes catalytiques que sont : la désulfuration, le pré-reformage, le reformage primaire et le reformage secondaire, la réaction de Water Gas Shift (WGS) (à haute et basse température) et la purification de l'hydrogène. La réaction WGS contribue pour 15 % environ à la production totale d'hydrogène. La Figure 1.1 présente les

principales étapes du procédé. La production de gaz de synthèse nécessite seulement les étapes de désulfuration, de pré-reformage et de reformage.

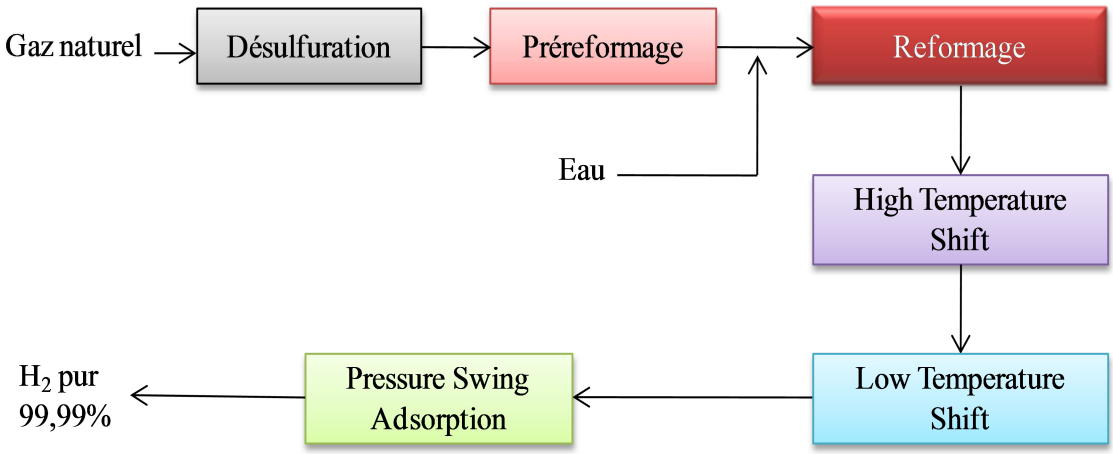


Figure 1.1 : Production d'hydrogène par vaporeformage.

Les réactions se déroulant à chacune de ces étapes ainsi que les catalyseurs utilisés sont répertoriés dans le Tableau 1-2. Pour le gaz naturel, le seul prétraitement nécessaire est la désulfuration.

Tableau 1-2 : Reformage à la vapeur des hydrocarbures : étapes du procédé, réactions. et catalyseurs.

Etape du procédé	Réaction	Catalyseur
Désulfuration	$R\text{-}S+H_2 \rightarrow H_2S+R\text{-}H$	$CoMo/Al_2O_3$
Pré-reformage	$HC+H_2O \rightarrow H_2+CO+CO_2+CH_4+\ldots$	Ni/MgO (naphta)
Reformage primaire		$Ni/MgAl_2O_4$ ou $Ni/CaAl_2O_4$ (CH_4)
Reformage secondaire	$2CH_4+3H_2O = 7H_2+CO+CO_2$	$Ni/CaAl_2O_4$ $Ni/\alpha\text{-}Al_2O_3$
Water Gas Shift (HT)	$CO+H_2O = H_2+CO_2$	Fe_3O_4/Cr_2O_3
Water Gas Shift (LT)	$CO+H_2O = H_2+CO_2$	$Cu/ZnO/Al_2O_3$
Méthanisation	$CO+3H_2 = CH_4+H_2O$	Ni/Al_2O_3

1.1.3. Désulfuration

Les charges utilisées pour la production de « syngas » doivent être exemptes d'impuretés pouvant désactiver le catalyseur comme le soufre. Ce dernier est totalement éliminé dans le prétraitement incorporé à l'unité de vaporeformage. La teneur maximale admissible en soufre est de 0,1 ppm en volume. Les composés soufrés présents dans le gaz naturel sont généralement le sulfure d'hydrogène H_2S, les mercaptans légers R-SH, les sulfures de carbonyle COS. L'élimination complète du soufre se fait par combinaison irréversible du sulfure de dihydrogène avec de l'oxyde de zinc selon la réaction:

$$H_2S + ZnO = ZnS + H_2O \quad (1.1)$$

L'oxyde de zinc a la faculté de pouvoir fixer une charge en soufre représentant entre 18 et 35 % de sa masse. La première étape de la désulfuration est donc la transformation de tous les composés soufrés en H_2S par hydrogénation catalytique.

1.1.4. Pré-reformage

Le pré-reformage est basé sur le même principe que celui des anciennes unités de production de gaz de ville à partir de naphta, appliqué maintenant au gaz naturel. Il s'agit de faire réagir un mélange d'hydrocarbures lourds ou de gaz naturel et de vapeur d'eau sur une masse catalytique juste en amont de l'entrée des tubes catalytiques du four de reformage. Il permet de casser les hydrocarbures lourds en les transformant en H_2, CO, CO_2 avant d'atteindre la zone réactionnelle du four de reformage, qui peut donc être réduite. La chaleur nécessaire au chauffage du mélange réactionnel est fournie par les fumées du four de reformage. Le pré-reformage est réalisé à basse température entre 400 et 550°C dans un réacteur lit fixe adiabatique, en amont du reformeur principal. L'évolution de la réaction dépend de la charge traitée : elle peut être thermiquement équilibrée pour des charges intermédiaires, voire exothermique pour les charges les plus lourdes. Les principales réactions qui se déroulent dans le pré-reformeur sont les réactions de reformage endothermiques qui cassent les hydrocarbures lourds et les aromatiques en CH_4, H_2 et CO et la réaction exothermique de méthanation (1.2).

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad (1.2)$$

Les principaux avantages de l'incorporation d'une étape de pré-reformage adiabatique sont :

- la réduction considérable du risque de former du carbone dans le reformeur principal puisque l'alimentation ne contient pas d'hydrocarbures lourds et la possibilité d'utiliser un catalyseur plus efficace (à base de métaux nobles comme le rhodium) dans le reformeur principal,
- la possibilité pour le reformeur principal de fonctionner avec un faible ratio S/C sans observer une désactivation du catalyseur due au cokage. Ce qui permet aussi de réduire significativement l'énergie nécessaire pour la génération de vapeur,
- l'utilisation d'un pré-reformeur permet aussi d'augmenter la température d'alimentation du reformeur principal et par conséquent de réduire sa taille. Elle

fournit également une flexibilité de l'alimentation (hydrocarbures lourds liquides ou en produits gazeux légers),

Le catalyseur à base de nickel utilisé dans le procédé de pré-reformage peut servir de piège aux sulfures et éliminer les traces de sulfures présents dans l'alimentation. Ce qui peut améliorer la durée de vie du catalyseur du reformeur principal et celui utilisé pour la réaction de WGS (J. R. Rostrup-Nielsen, (2004)).

En raison de tous les avantages précités, le pré-reformage permet de réduire les investissements.

1.1.5. Reformage

Après les étapes de désulfuration et de pré-reformage, le gaz naturel entre dans le reformeur où il réagit avec la vapeur d'eau pour former de l'H_2, du CO et du CO_2. Le schéma global du procédé de reformage à la vapeur est présenté sur la Figure 1.2.

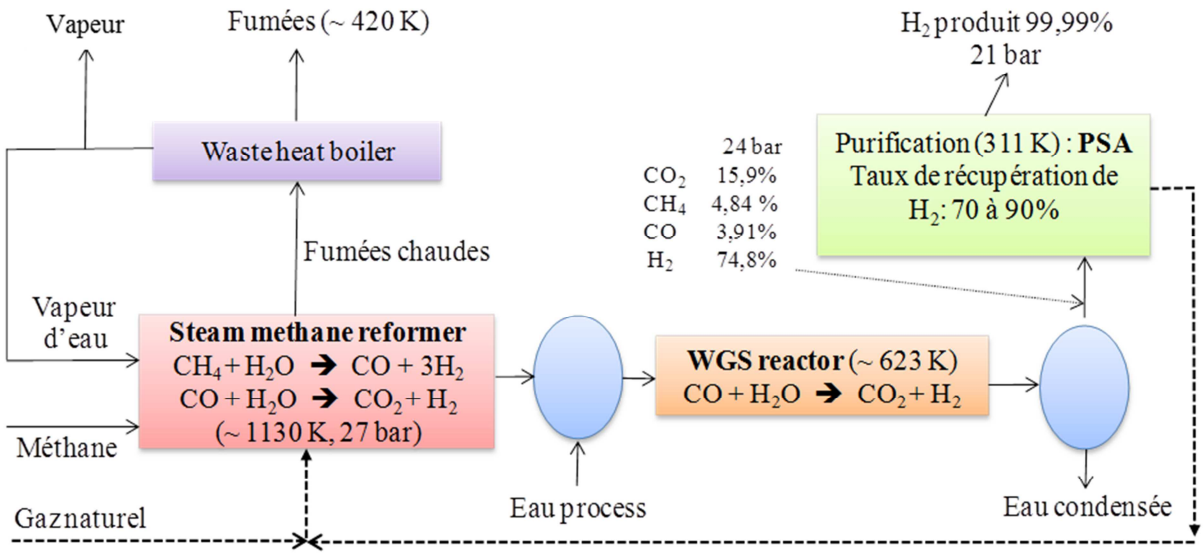


Figure 1.2 : Schéma global du procédé de vaporeformage (Sircar et Golden, 2010).

Le reformeur est constitué de plusieurs réacteurs à lit fixe constitués de tubes remplis de catalyseur à base de nickel. Ces tubes sont placés dans un four équipé de brûleurs alimentés au gaz naturel. La chaleur nécessaire à la réaction endothermique est essentiellement transférée par rayonnement entre les tubes et la flamme des brûleurs ou les parois réfractaires du four.

La température dans le réacteur évolue considérablement en passant de 450°C à l'entrée à 900 ou 950°C à la sortie du réacteur. La température maximale dans le four de reformage

est fixée par la métallurgie des tubes. La pression est fixée entre 20 et 30 bar car la purification de l'hydrogène nécessite une pression élevée. Une compression additionnelle des produits serait nécessaire si la réaction était effectuée à basse pression, puisque la réaction entraine une augmentation du nombre de moles. La stœchiométrie de la réaction indique qu'une mole de CH_4 réagit avec une mole de H_2O. Dans la pratique, la réaction est effectuée en utilisant un ratio vapeur sur carbone élevé S/C (2,5-3) pour réduire le risque de former du carbone à la surface du catalyseur. Le gaz sortant du reformeur est refroidi jusqu'à 350°C et soumis à la réaction de WGS.

1.1.6. Purification du gaz de synthèse

A la sortie du réacteur de shift, le gaz de synthèses produit contient 1 à 4 % de CO, et entre 16 à 20 % de CO_2. Il est nécessaire de rajouter une étape de purification pour obtenir de l'hydrogène pur. Les deux principales technologies de purification du gaz de synthèse sont le procédé PSA et la méthanisation.

1.1.6.1. Procédé PSA

Le procédé PSA (Pressure Swing Adsorption) est utilisé pour purifier l'hydrogène après l'étape de shift. C'est un procédé discontinu avec une phase d'adsorption suivie d'une phase de régénération. Plus de 85 % des unités actuelles de production d'hydrogène utilisent la technologie PSA. Dans ce procédé, il n'existe pas d'étape de décarbonation, la purification de l'hydrogène est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 71 % d'hydrogène après conversion du CO. Elle est basée sur l'adsorption sélective des impuretés (CO, CO_2, CH_4,…) sur un tamis moléculaire. Quelle que soit la charge, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9 %. Les gaz de purge du PSA sont utilisés comme combustible dans les brûleurs du four de vaporeformage.

1.1.6.2. Méthanisation

La méthanisation consiste en la transformation catalytique du CO en méthane, précédée d'une étape d'élimination du CO_2. Elle a longtemps été utilisée pour la purification de l'hydrogène. Aujourd'hui, elle est supplantée par le PSA qui a l'avantage de produire de l'hydrogène très pur pour un investissement modéré (avec une légère différence de rendement en sa défaveur). Pour obtenir de l'hydrogène pur à 97 %, de sévères conditions opératoires sont appliquées au réacteur de vaporeformage. Contrairement au procédé PSA, cette étape de purification ne produit pas de gaz de purge utilisable comme combustible dans le four de reformage. Celui-ci est donc alimenté directement en méthane. La première

étape consiste à éliminer le CO_2 en utilisant des procédés à l'éthanolamine ou aux carbonates. Après cette étape, le CO_2 restant ne représente plus que 0,005 à 0,1 % en volume. Ensuite, la méthanisation du CO et du CO_2 résiduaire est effectuée. Les teneurs finales sont alors inférieures à 0,001 %.

Méthanisation du CO $$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad (1.3)$$

Méthanisation du CO_2 $$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \quad (1.4)$$

La réaction se déplace dans le sens de la formation du méthane à basse température ce qui conduit à opérer à une température comprise entre 230°C et 320 °C. La vitesse de la réaction de méthanisation de CO_2 est approximativement la moitié de celle de la méthanisation de CO. Les catalyseurs utilisés sont des oxydes de nickel déposés sur un support d'alumine. Leur teneur en nickel varie entre 14 à 30 % en masse. Ils ont généralement une durée de vie de 5 ans. Cependant, comme pour les autres catalyseurs à base de nickel, ils sont très sensibles aux poisons tels que les composés soufrés ou chlorés. Le rendement énergétique d'une unité de vaporeformage dépend du schéma de purification et de la technologie retenue. L'hydrogène produit à partir du procédé PSA (70 à 90 % de taux de récupération) est plus pur mais sa quantité est légèrement inférieure à celle obtenue par méthanisation. La différence de rendement global entre les deux procédés reste faible en raison de la réutilisation de l'hydrogène de purge dans le procédé PSA comme combustible dans le principal four de reformage (AFHYPAC - IFPEN).

1.2. Conception d'un reformeur

Le design d'un reformeur est régi par le flux de chaleur maximal imposable à la surface des tubes. Ce dernier détermine la surface globale d'échange de chaleur nécessaire et par conséquent le volume de catalyseur associé qui impose la géométrie du tube. Pour un flux de chaleur imposé, le volume de catalyseur varie linéairement avec le diamètre du tube qui est choisi selon des critères mécaniques (Rostrup-Nielsen, 1984). Le design d'un reformeur doit aussi tenir compte des risques de corrosion par « metal dusting ». Ce phénomène se produit en général lorsque le gaz provenant du reformeur secondaire est refroidi en dessous de la température d'équilibre de la réaction de Boudouard (1.11) (J.R. Rostrup-Nielsen, 1993a). Les principales exigences pour un reformeur sont : une conversion totale, c'est-à-dire proche de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique à la sortie du reformeur, une faible température des tubes pour augmenter leur durée de vie, une perte de charge

constante afin d'avoir le même débit dans tous les tubes, une bonne conception du reformeur et un catalyseur de très bonne qualité.

- une conversion proche de l'équilibre

Elle est atteinte pour la plupart des catalyseurs à partir de 800°C. La teneur en méthane résiduel est généralement plus élevée que celle obtenue à l'équilibre thermodynamique. L'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique dépend de l'activité catalytique et de l'efficacité des transferts thermique et de matière.

- température des tubes

L'augmentation de la température des tubes du reformeur permet de minimiser la perte en méthane non converti. Pour une unité de production d'hydrogène, cette valeur est de l'ordre de 900°C. Cependant, travailler à haute température impose une métallurgie spécifique. Un manque d'activité catalytique peut aussi entrainer une surchauffe des tubes et par conséquent diminuer leur durée de vie.

- une perte de charge constante

La perte de charge dans les tubes du reformeur doit être maintenue autour de 10 % de la pression opératoire pour assurer une distribution en gaz uniforme dans les tubes. Une maldistribution du gaz réactif peut causer une surchauffe locale des tubes. La dégradation du catalyseur ou la formation de carbone peut également entrainer un blocage partiel ou total de certains tubes et entrainer une augmentation de la perte de charge et la formation de points chauds.

- les propriétés des catalyseurs et la conception du reformeur

Le flux de chauffe moyen et le design du four sont les principaux facteurs déterminant la distribution des flux et la température de surface externe des tubes. Le flux de chaleur local détermine le gradient de température radial dans le lit de catalyseur et le risque de former du carbone. Cela suggère que le catalyseur doit avoir une activité suffisante, résistant à la formation de carbone et une bonne résistance mécanique.

1.2.1. Tubes de reformage

Les tubes utilisés sont généralement en acier fortement allié à base de nickel de longueurs comprises entre 10 et 15 m. Leurs diamètres intérieurs varient entre 80 et 130 mm et leurs épaisseurs de 10 à 25 mm. Les matériaux des tubes doivent présenter une très bonne

résistance au fluage à haute température. Les tubes de reformage sont conçus pour une durée de vie moyenne de 100 000 heures (Rostrup-Nielsen, 1993a). Ils sont soumis à de très grandes contraintes puisqu'ils opèrent à hautes températures avec un fort gradient (450-900°C). Leur résistance mécanique dépend fortement de la température maximale de paroi (c'est-à-dire du flux de chaleur imposé). Une légère augmentation de la température maximale de paroi du tube peut entraîner une réduction importante de sa durée de vie.

Les tubes doivent d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais ils servent également de milieu de transfert de chaleur. Ils contiennent un mélange de vapeurs (CH_4, CO, CO_2 et H_2) et à l'extérieur, ils sont exposés aux produits de combustion oxydants. L'augmentation de l'épaisseur des tubes risque de diminuer le transfert de chaleur et d'augmenter les contraintes thermiques. Les matériaux des tubes sont des alliages caractérisés par une forte résistance à haute température du fait de leurs teneurs en Ni et Cr élevées. La résistance mécanique des tubes est un élément capital de la conception du four. Sous l'action des variations de température, les tubes se dilatent ou se contractent de plusieurs centimètres. Des liaisons semi-flexibles en haut et/ou en bas, avec des contrepoids ou des ressorts de suspension sont utilisées pour compenser les dilatations. La Figure 1.3 présente des exemples d'arrangement des brûleurs selon le type de four de reformage. Le transfert de chaleur aux tubes se fait essentiellement par rayonnement (radiation des flammes et des parois réfractaires du four). Il existe deux types de bruleurs :

- les brûleurs radiants à flamme plate, disposés en nombre important sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes (brûleurs latéraux),
- les brûleurs à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (10 fois moins), et dont la flamme irradie directement les tubes (brûleurs en terrasse, en voûte ou en sole).

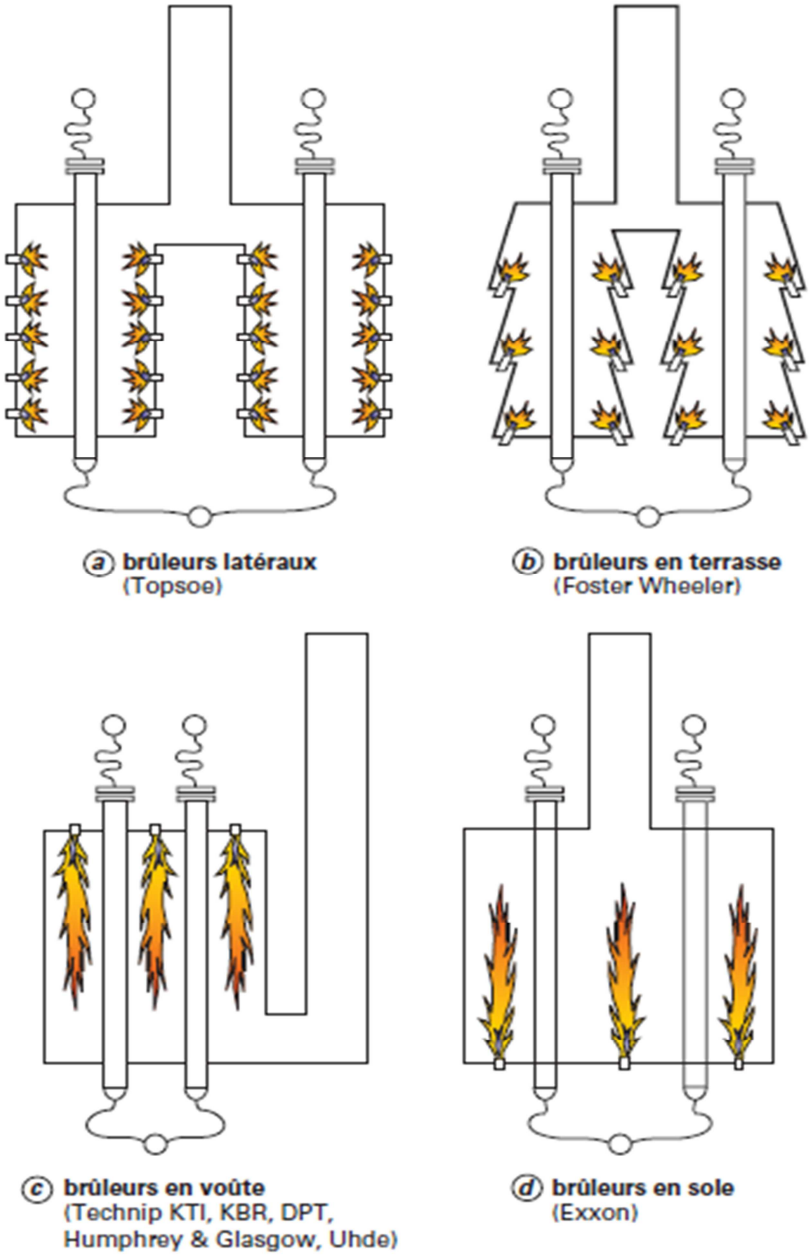


Figure 1.3 : Arrangement des brûleurs selon le type de fours de vaporeformage (F. Giroudiére, 2012).

Les brûleurs sont généralement alimentés en air de combustion préchauffé pour économiser l'énergie. Cependant, pour limiter les émissions de polluants comme les NOx qui se forment à haute température, il est nécessaire de limiter le préchauffage de l'air de combustion à 250-300°C et installer des brûleurs spéciaux à faible émission de NOx.

A la sortie de la zone de radiation, la température des fumées est généralement supérieure à 900°C et de l'énergie peut encore être récupérée dans la zone aval dite de convection. Cette zone du four contient des faisceaux permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées qui sont extraites par des ventilateurs et rejetées à l'atmosphère à une température comprise entre 150 et 200°C.

1.2.2. Corrosion et « métal dusting »

L'étude thermodynamique présentée à la section (1.3.1) a démontré d'une part qu'il faut une température supérieure à 620°C pour que la réaction SMR atteigne une activité significative. D'autre part, à 20 bar, pour limiter les pertes en méthane non converti, la température de sortie des gaz réactifs doit être supérieure ou égale 900°C. Il faut par conséquent augmenter la quantité de chaleur fournie au réacteur. Les températures élevées que nécessite le procédé et la présence d'espèces comme CO, CH_4 ou d'autres hydrocarbures accentuent les risques de carburation des matériaux du four et des tubes de reformage (cf. Figure 1.4). Ces derniers sont choisis pour leur résistance à la corrosion en faisant un compromis entre les aspects économiques (recherche du moindre coût) et techniques (tenue mécanique, dureté, déformabilité, usinabilité, soudabilité, masse…). Les deux principaux mécanismes de corrosion carburante liée au transfert de carbone dans les matériaux sont : la carburation et la carburation pulvérulente ou catastrophique, communément appelée « metal dusting ». **(**L. Antoni et A. Galerie, 2012).

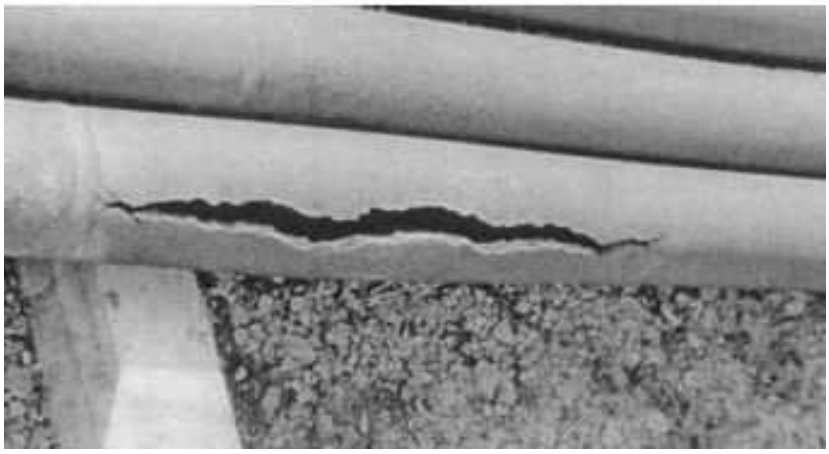


Figure 1.4 : Carburation d'un tube de reformage (V. Rosetti, 2007).

1.1.2.1. Carburation

La carburation consiste en la formation de carbures dans le matériau pour des températures principalement supérieures à 900°C; elle se produit dans des atmosphères ayant une activité en carbone inférieur à 1. Elle nuit à la ductilité et à la ténacité des matériaux, notamment à température ambiante, en raison des contraintes supplémentaires créées du fait de l'augmentation de volume liée aux carbures. Elle réduit aussi la résistance à l'oxydation et à la corrosion.

1.1.2.2. « Metal dusting »

Le « metal dusting » est une forme catastrophique de carburation qui se caractérise par la désintégration du matériau en poussière de graphite et en particules de métal. Ce mode de dégradation est généralement localisé, avec formation de piqûres et de crevasses qui peuvent conduire à des perforations. Il se rencontre dans des atmosphères très carburantes, riches en H_2, CO ou hydrocarbures, pour des températures comprises entre 400 et 850°C (centrées sur 650-730°C suivant les matériaux). Le « metal dusting » est évité en réalisant un refroidissement brusque du « syngas » à la sortie du reformeur à l'aide d'un échangeur tubulaire « Waste Heat Boiler ». Ainsi, une unité de production d'hydrogène est également productrice de vapeur qu'il est possible de vendre comme un co-produit.

1.3.Principales réactions de reformage

Le gaz naturel et les hydrocarbures légers après désulfuration sont transformés en gaz de synthèse par vaporeformage. Pour le méthane, principal constituant du gaz naturel, la réaction principale de reformage à la vapeur SMR (Steam Methane Reforming) correspond à l'oxydation catalytique suivante:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad (1.5)$$

La principale réaction secondaire est la conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau WGS (Water Gas Shift):

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (1.6)$$

Il est généralement admis que le CO_2 n'est pas seulement produit par la réaction de WGS. Il peut aussi être produit directement à partir du méthane selon la réaction :

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2 \qquad (1.7)$$

Cette réaction (1.7) est la somme des réactions (1.5) et (1.6).

1.3.1. Analyse thermodynamique des réactions de reformage

La faisabilité thermodynamique d'une réaction à pression constante est appréciée à partir de l'enthalpie libre de la réaction donnée à la température considérée par la relation suivante :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RTln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \qquad (1.8)$$

Dans cette expression, $\Delta_r G_T$ est l'enthalpie libre de la réaction dans le sens direct à la température T, $\Delta_r G_T^0$ est l'enthalpie libre de la réaction à la température de référence T, ν_i est le coefficient stœchiométrique du constituant i, a_i est son activité. Pour un gaz, l'activité est égale à sa fugacité. Cette dernière est égale à la pression pour un gaz parfait. La réaction est thermodynamiquement favorable si $\Delta_r G_T$ est négative. Lorsque $\Delta_r G_T$ est nulle, le système est à l'équilibre, la relation (1.6) devient :

$$\Delta_r G_T^0 = -RTln(K_a) \qquad (1.9)$$

Avec K_a la constante d'équilibre de la réaction (fonction des activités).

La réaction (1.5) est endothermique et thermodynamiquement équilibrée donc incomplète; le nombre de moles formées par la réaction est supérieur à celui des réactifs. Par conséquent, elle est favorisée dans le sens direct à faible pression et forte température. La réaction (1.6) de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau est, quant à elle, exothermique, équilibrée et équimolaire. Un fonctionnement à basse température déplace la réaction dans le sens de la production d'hydrogène. Du fait de son caractère équimolaire, la pression a peu d'influence sur l'avancement de la réaction. Le principal inconvénient du reformage à la vapeur est la formation de carbone qui désactive les catalyseurs et qui, par conséquent, entraine une baisse de la productivité.

1.3.2. Réactions de formation de carbone

Les principales réactions menant à la formation de carbone sont présentées ci-dessous.

Le craquage du méthane $CH_4 = C + 2H_2$ (1.10)

La décomposition du méthane par craquage est une réaction endothermique. Elle commence d'après les données thermodynamiques à partir de 550°C et est favorisée par une augmentation de la température.

La réaction de Boudouard $2CO = C + CO_2$ (1.11)

La réaction de réduction du CO $CO + H_2 = C + H_2O$ (1.12)

Ces deux dernières réactions sont exothermiques et favorisées par une baisse de la température. Les réactions précédentes (1.5) et (1.7) sont favorisées par un fort excès de vapeur d'eau (rapport vapeur/carbone > 1) mais cela pénalise le coût de fonctionnement de l'unité (besoins plus importants de génération, puis de condensation de vapeur d'eau). Industriellement, la valeur minimale de ce rapport est choisie de manière à éviter les

réactions parasites de formation de carbone. Le Tableau 1-3 présente les enthalpies des réactions de reformage du méthane et de formation de carbone.

Tableau 1-3 : Enthalpie des réactions de reformage du méthane et de formation de carbone.

Réaction	**Name**	**$\Delta rH_{850°C}$** [kJ/mol]
(1.5)	Steam Methane Reforming	226
(1.6)	Water Gas Shift	-33
(1.10)	Craquage du Méthane	90
(1.11)	Boudouard	-169
(1.12)	Réduction du CO	-135

Les données thermodynamique nécessaires au calcul des enthalpies et énergies libres des réactions sont tirées des tables de Janaf (Janaf Thermochemical Tables, 2nd Edition, National Bureau of Standards, Publication NSRDSNB, 1971) disponible dans l'ouvrage de E. L. Keating, 2007.

L'analyse de la variation de l'enthalpie libre de Gibbs de ces réactions en fonction de la température, présentée sur la Figure 1.5 permet d'identifier les conditions opératoires les plus favorables à la conversion du méthane et à la formation de carbone. On remarque que la réaction principale SMR (1.7) nécessite une température supérieure à 620°C pour avoir une activité suffisante. On note également que la réaction de WGS est négligeable pour une température supérieure à 800°C car à partir de cette température son ΔrG devient positive. Pour les réactions SMR et de craquage du méthane, l'enthalpie libre de Gibbs décroit en fonction de la température et traduit le caractère endothermique de ces deux réactions. La réaction de craquage du méthane qui conduit au dépôt de carbone sur le catalyseur, se produit à une basse température (vers 550°C). Cependant, la réaction SMR et celle de gazéification de carbone (inverse de la réaction de réduction du CO) nécessitent une température supérieure à 700°C pour se déplacer dans le sens direct (de la formation de « syngas » et de gazéification du carbone).

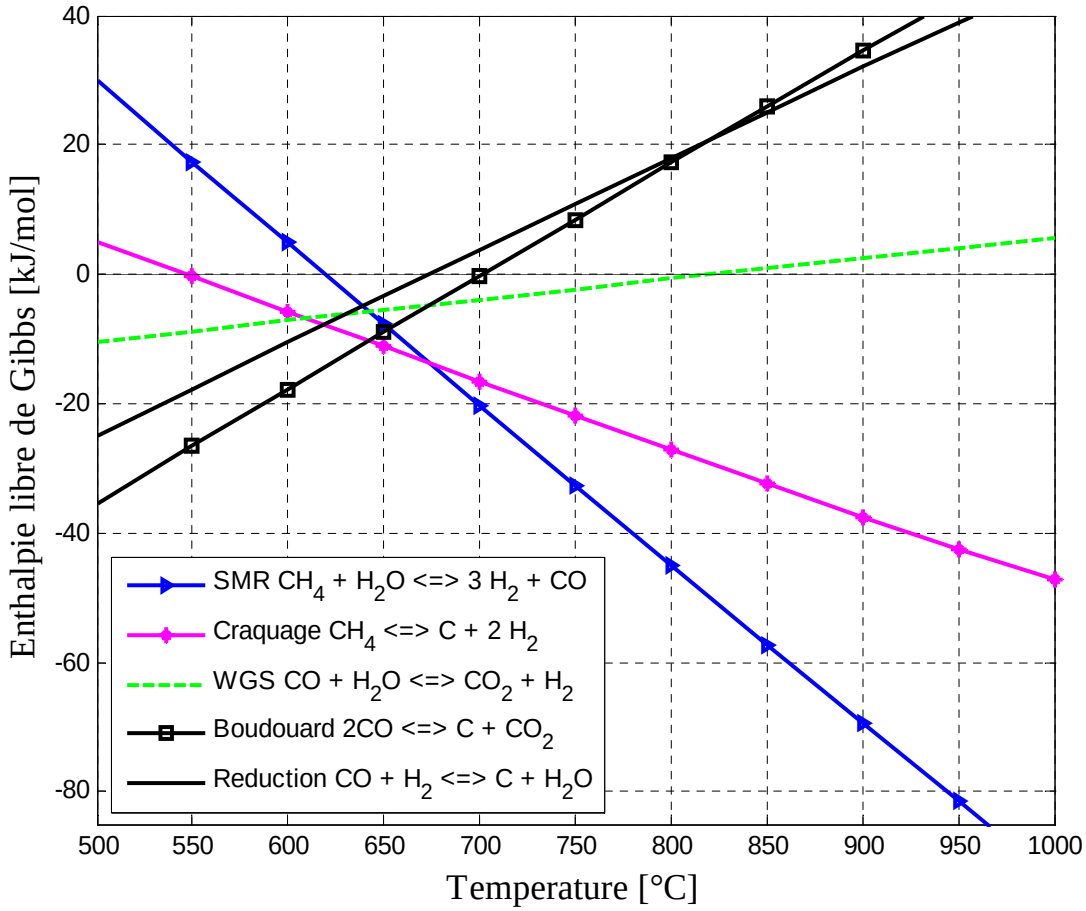


Figure 1.5 : Enthalpie libre de Gibbs des réactions de reformage du méthane et de formation du carbone en fonction de la température.

La variation de l'énergie libre de Gibbs de ces réactions dont certaines (formation de carbone) sont indésirables en fonction de la température montrent que le transfert de chaleur est un composant critique de la conception du réacteur. Ils mettent aussi en évidence les exigences en termes de résistance thermique des matériaux utilisés pour fabriquer le réacteur.

1.3.3. Composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique

Généralement, pour définir les conditions de fonctionnement d'un four de reformage à l'équilibre thermodynamique, on s'appuie sur les constantes d'équilibre des réactions SMR (1.5) et de WGS (1.6), malgré la présence d'hydrocarbures supérieurs (éthane, propane) pouvant conduire à des réactions intermédiaires de conversion de ces produits.

$$K_1 = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \tag{1.13}$$

et
$$K_2 = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (1.14)$$

où P_i : pression partielle du composé i. Les constantes d'équilibre des réactions sont liées aux enthalpies libres de formation par les relations suivantes :

$$\Delta_r G_T^0(1.5) = -RTln(K_1) \quad (1.15)$$

et
$$\Delta_r G_T^0(1.6) = -RTln(K_2) \quad (1.16)$$

Si on introduit l'avancement des réactions, il est possible de calculer la composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique en résolvant un système de deux équations à deux inconnues. La conversion du méthane et celle du monoxyde de carbone à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température, de la pression et du rapport S/C sont présentées sur les Figures 1.6 et 1.7.

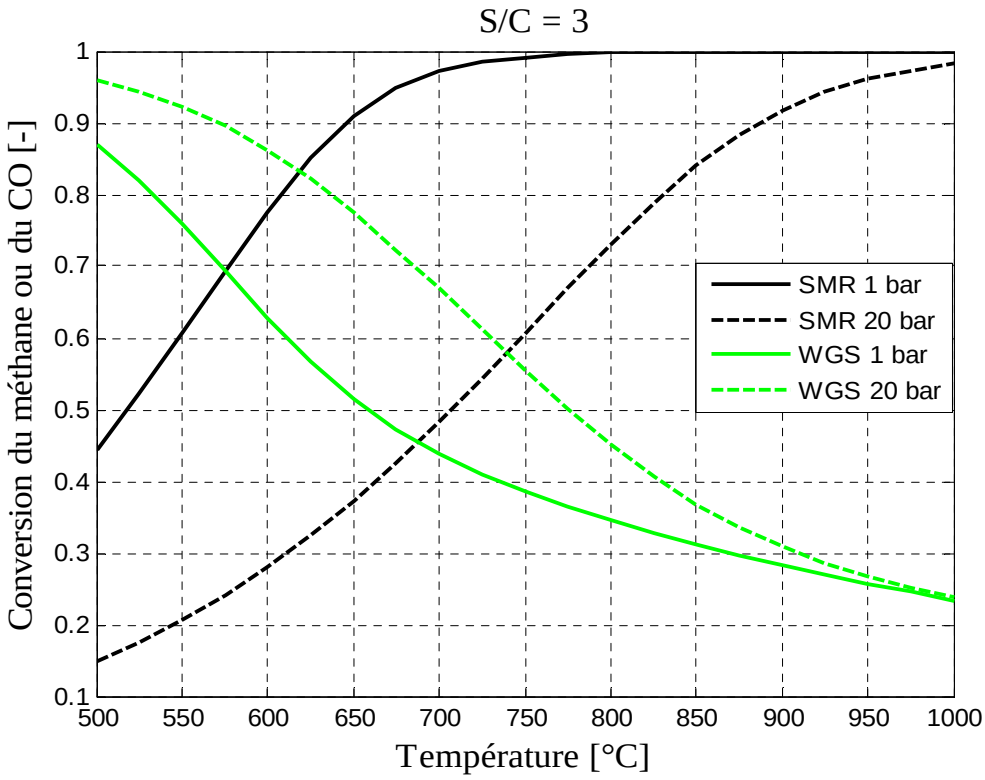


Figure 1.6 : Conversion du méthane et du CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de la pression.

La conversion du méthane augmente lorsqu'on augmente la température quelle que soit la pression ou le rapport S/C. Elle augmente également lorsqu'on augmente le rapport S/C ou lorsqu'on diminue la pression. Ces résultats montrent par ailleurs que l'augmentation de la pression améliore la conversion du CO alors que la réaction de WGS est équimolaire. Cette

augmentation de la conversion du CO s'explique par le déplacement de la réaction par l'excès de vapeur d'eau lorsqu'on augmente la pression. En effet, pour le même rapport S/C, l'augmentation de la pression défavorise la réaction de reformage (1.7) et augmente le rapport CO/H_2O. Une conversion complète du méthane peut être atteinte pour une température de 750 °C à 1 bar et un rapport S/C de 3. À 20 bar, pour le même rapport S/C, une température supérieure à 1000°C est nécessaire pour atteindre une conversion complète du méthane. Les exigences sur la composition du « syngas » varient en fonction de son utilisation. Le changement de deux paramètres opératoires (la température et le rapport S/C) permet d'obtenir le ratio H_2/CO désiré.

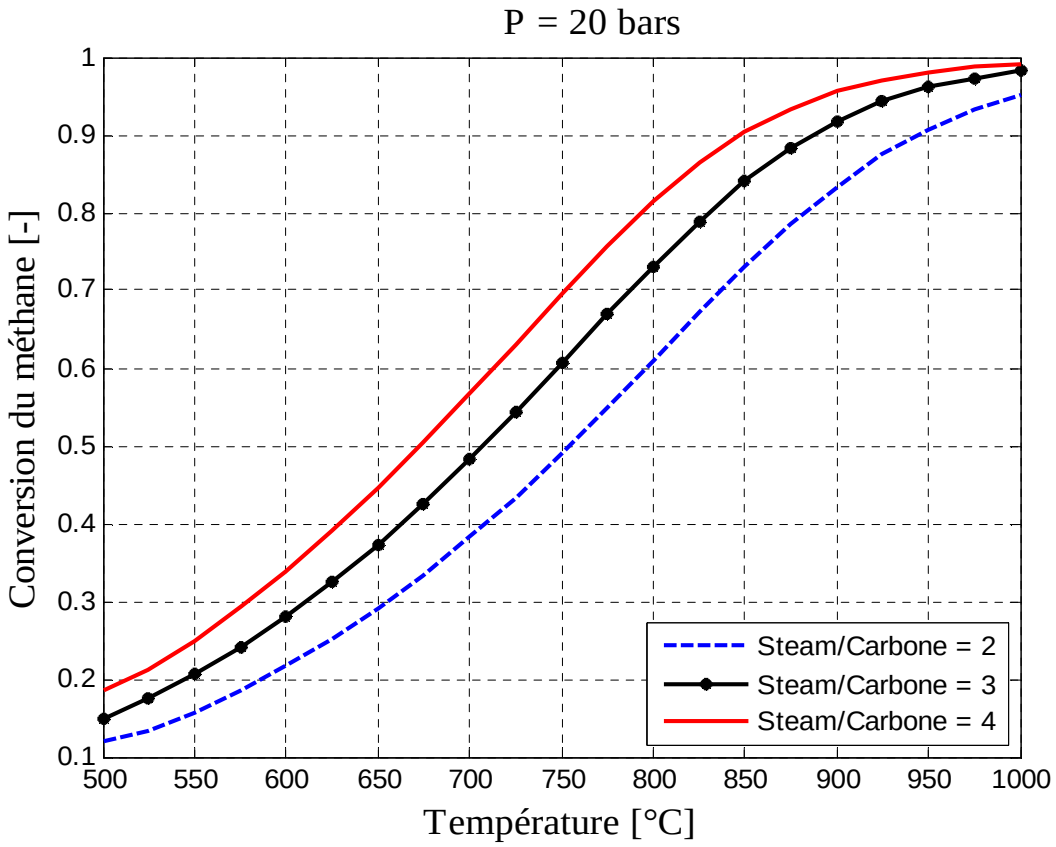


Figure 1.7 : Conversion du méthane à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et du rapport S/C.

Les Figures 1.8 et 1.9 montrent l'évolution de la composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et pour un rapport S/C de 3. La conversion du méthane et la sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température sont présentées sur la Figure 1.10. Comme nous l'avons précédemment signalé, une augmentation de la température améliore la conversion du méthane et diminue celle de la réaction de shift. D'où l'augmentation de la sélectivité en CO lorsque la température augmente.

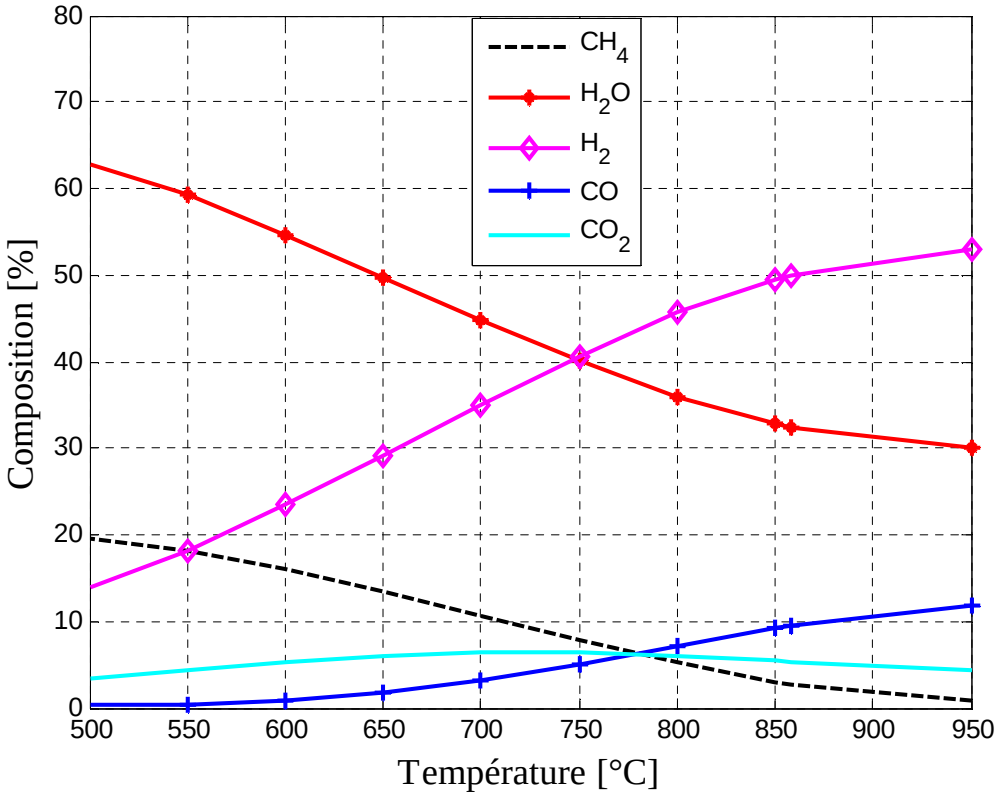


Figure 1.8 : Composition à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C ègal à 3.

Globalement, le reformage à la vapeur du gaz naturel est fortement endothermique, la réaction entraine une augmentation du nombre de moles. Dans ces conditions, l'équilibre thermodynamique favorise une conversion en méthane élevée à haute température et à basse pression ou un rapport S/C élevé. Les usines modernes de production d'hydrogène sont généralement dimensionnées pour un rapport S/C inférieur ou égal 3 même si un rapport S/C de 4 ou 5 donne une conversion plus élevée hydrogène (Rostrup-Nielsen, 2002). En effet, un rapport S/C de 3 ou 2,5 réduit le débit massique et la taille de l'équipement. Il conduit d'autre part à une meilleure efficacité énergétique et permet de réduire les coûts opératoires de l'installation.

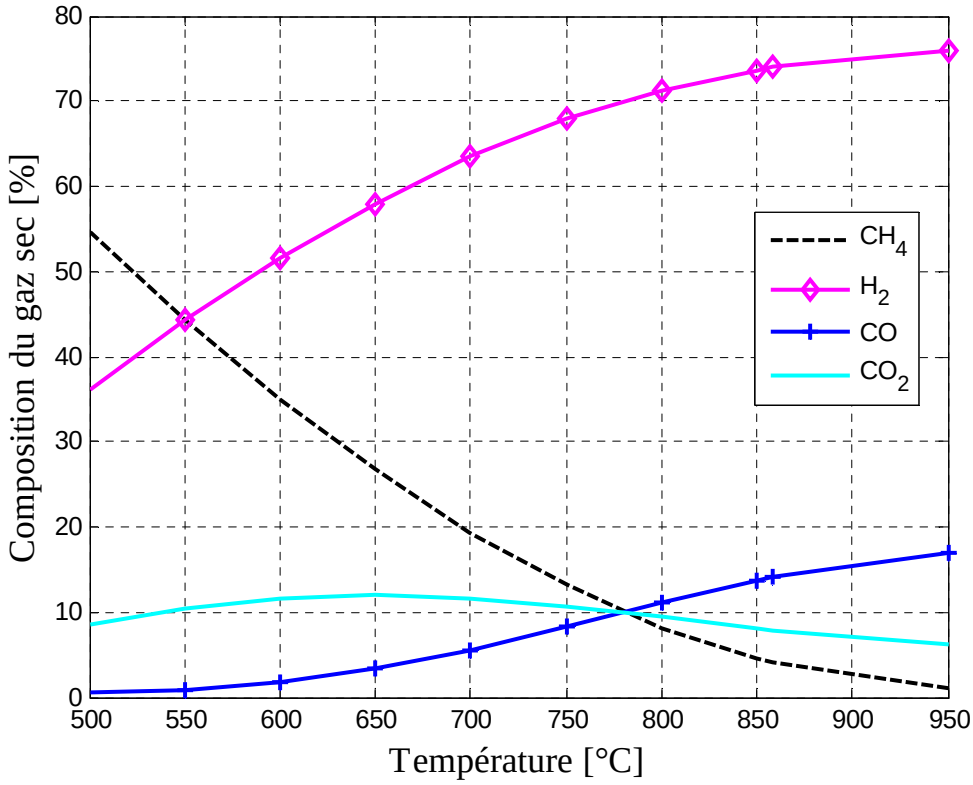


Figure 1.9 : Composition en gaz sec à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C ègal à 3.

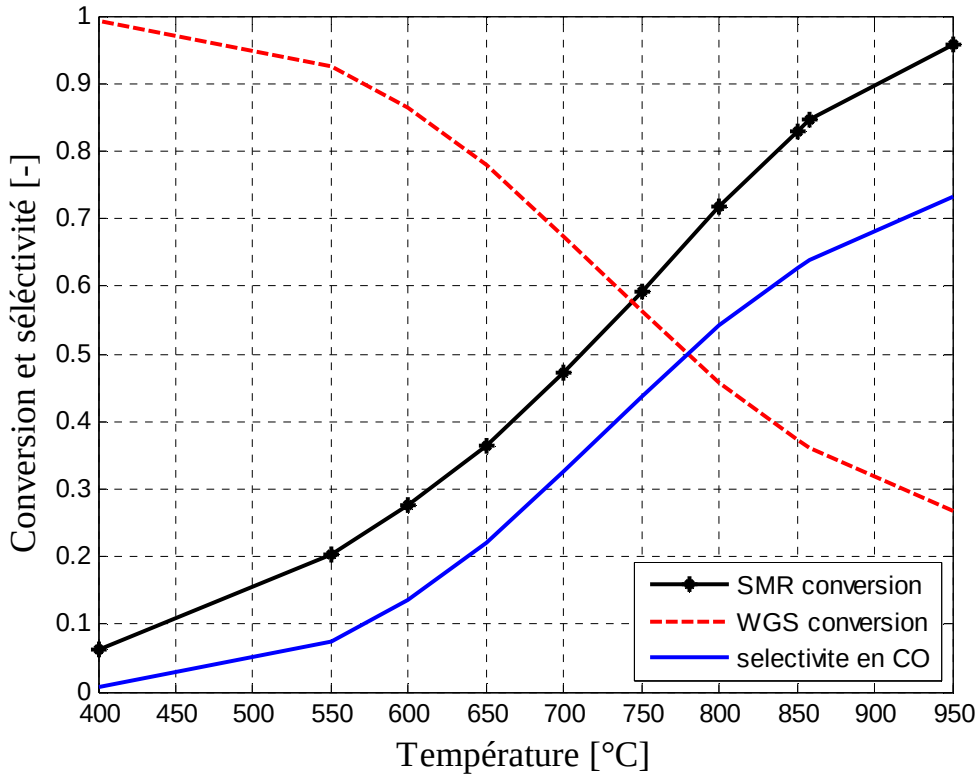


Figure 1.10 : Conversion du méthane et sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à 20 bar et un rapport S/C égal à 3.

1.3.4. Vitesse et cinétique de la réaction de reformage

La cinétique de la réaction de reformage du méthane sur des catalyseurs à base de nickel est largement étudiée dans la littérature. La majorité des auteurs s'accorde que la réaction est de premier ordre et directement proportionnelle à la pression partielle de méthane mais les énergies d'activation estimées varient considérablement (20 à 160 kJ/mol). Ces différences pourraient être expliquées par les limitations par les transferts de chaleur et/ou de matière au sein du catalyseur.

L'effet des limitations diffusionnelles a été étudié par (Bodrov et al, 1964 et 1967) qui ont montré que la vitesse de réaction du méthane sur un catalyseur conventionnel Ni/alumine dépend seulement de la pression partielle en CH_4, alors que sur une feuille en nickel (où on a moins de restriction par la diffusion), la vitesse de réaction dépend de la pression partielle en H_2O, H_2 et en CO. Le Tableau 1-4 présente les principaux modèles cinétiques proposés pour réaction SMR.

Tableau 1-4 : Modèles cinétiques des réactions de reformage des hydrocarbures.

Référence	Forme de la loi cinétique
Bodrov et al., (1964)	Langmuir-Hinshelwood
Kohmenko et al., (1971)	Temkin Identity
Rostrup-Nielsen, (1975)	Two-step kinetics, power law
Toettrup, (1982)	Pellet kinetics, power law
Xu et Froment, (1989)	Langmuir-Hinshelwood
Aparaicio, (1997)	Microkinetic Analysis

1.3.4.1. Mécanisme de la réaction

Il n'existe pas d'accord général sur le mécanisme de la réaction de reformage. Les étapes les plus importantes sont : (1) la décomposition du méthane à la surface du métal en fragments d'hydrocarbure et en atomes de carbone, (2) l'adsorption dissociative de H_2O en H et OH, (3) OH ou O se combine avec le C pour former du CO. La cinétique de la réaction SMR a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et publications dans la littérature. Nous présentons ci-dessous une synthèse des principaux résultats.

La première étude cinétique connue portant sur la réaction SMR a été réalisée et publiée par (Akers et Camp, 1955) dans le premier volume du AIChE Journal. Ils ont réalisé le reformage du méthane sur un réacteur rempli d'un catalyseur à base de nickel présentant une porosité élevée, composé essentiellement de silice (86 %) et de traces (< 5 %) de sodium, de magnésium et de fer dans la plage de température 330-630 °C à pression atmosphérique. En se basant sur la thermodynamique et leurs résultats expérimentaux, ils

ont conclu que la réaction SMR est du premier ordre par rapport au méthane et que la décomposition du méthane à la surface du catalyseur est l'étape limitante. La faible constante cinétique identifiée et l'énergie d'activation apparente (36,8 kJ/mol) pourraient être expliquées par les limitations diffusionnelles.

Bodrov et al, (1964) déterminèrent la cinétique de la réaction de reformage du méthane sur une feuille de nickel dans la plage de température 800-900°C. L'expression suivante a été proposée pour décrire la vitesse de réaction :

$$R_{SMR} = \frac{K_{SMR} P_{CH_4}}{1 + a\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + bP_{CO}} \tag{1.17}$$

où a et b sont des constantes fonctions de la température.

La cinétique de la réaction SMR a aussi été étudiée par Allen et al., (1975) qui ont testé un catalyseur commercial à base de nickel à 630°C en variant la pression de 1 à 18 bar. Leur principale conclusion était que la réaction de reformage est limitée par la désorption des produits.

De Denken et al., (1982) ont déterminé la cinétique de la réaction SMR sur un catalyseur contenant 12 % nickel (Ni/Al_2O_3) dans des conditions opératoires proches de celles utilisées dans l'industrie (température : 550-680 °C, S/C : 3-5, pression : 5-15 bar). Leurs résultats expérimentaux montraient que le CO et le CO_2 se forment simultanément. Ils ont développé un modèle cinétique contenant deux expressions pour tenir compte de la formation du CO et du CO_2.

La cinétique intrinsèque de la réaction de reformage du méthane sur un catalyseur à base de nickel supporté par $MgAl_2O_4$ a été étudiée par Xu et Froment (1989). Ils ont développé un modèle basé sur le mécanisme réactionnel de Langmuir-Hinshelwood qui inclut 13 étapes de réaction. Les études de Xu et Froment ont montré que la réaction de shift est très rapide dans les conditions du reformage. Ce modèle cinétique est le plus utilisé dans la littérature pour simuler les reformeurs industriels. Les réactions SMR, de WGS et de méthanation inverse (RM) ont été prises en compte pour décrire la cinétique globale du procédé de reformage du méthane. Les expressions suivantes ont été proposées:

$$R_{SMR} = \frac{k_{SMR}}{P_{H_2}^{2,5}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO}}{DEN^2} \right) \tag{1.18}$$

$$R_{WGS} = \frac{k_{WGS}}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}}}{DEN^2} \right) \quad (1.19)$$

$$R_{RM} = \frac{k_{RM}}{P_{H_2}^{3,5}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{RM}}}{DEN^2} \right) \quad (1.20)$$

$$DEN = 1 + k_{CO} P_{CO} + k_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (1.21)$$

DEN est un terme relatif à l'adsorption du CO, de l'H_2 et de H_2O sur le catalyseur. Dans cette étude, il a été supposé que le CO_2 ne s'adsorbe pas sur le catalyseur.

Hou et Hughes, (2011) ont développé et validé un modèle cinétique similaire à celui de Xu et Froment pour estimer la vitesse des réactions SMR et WGS sur un catalyseur commercial Ni/α-Al_2O_3. Leurs expériences réalisées en absence de limitations diffusionelles montrent que le CO et le CO_2 se forment comme des produits primaires, à faibles concentrations de produits. La vitesse de disparition du méthane est proportionnelle à sa pression partielle. L'effet de la pression totale sur les vitesses de réaction initiales indique que les étapes limitantes sont les réactions de surface entre les espèces adsorbées.

En comparant les modèles cinétiques proposés par Bodrov et al., (1964) et (1967) de Denken et al., (1982) et de Xu et Froment, (1989), on peut remarquer qu'ils dépendent différemment de la pression partielle en vapeur d'eau. En effet, la pression partielle en vapeur d'eau a un effet négatif dans la formulation cinétique de Bodrov et al., (1964) et (1967), positif dans celle de Denken et al., (1982), positif et négatif dans Xu et Froment, (1989).

Elnashaie et al., (1990) ont montré que la vitesse de la réaction SMR passe par un maximum lorsque la pression partielle en vapeur d'eau augmente. Notons que la gamme des pressions partielles de vapeur d'eau utilisées dans les différents travaux n'était pas la même. En 2004, Wei et Iglesia ont proposé une équation simple pour décrire la cinétique de la réaction SMR. Ils ont trouvé que l'activité entre 600-700°C dépend seulement de la pression partielle du méthane, ce qui implique que l'étape limitante est l'activation initiale d'une liaison C-H dans le méthane Wei et Iglesia, (2004).

Récemment, pour déterminer la vitesse de la réaction SMR, El-Bousiffi et Gunn (2007) ont réaliséé des tests catalytiques pendant 600 h. Leurs expériences ont été effectuées dans la plage de température 600-900°C en variant la pression de 3,5 à 10 bar sur un catalyseur

contenant 15 % NiO, 15 % CaO et 70 % Al_2O_3. Une amélioration significative de la vitesse de réaction à basse température (700°C) a été notée après que le catalyseur ait été utilisé à des températures plus élevées (800°C). Ce résultat est certainement dû à la réduction du catalyseur à une température plus élevée. Les résultats montrent par ailleurs que la réduction du catalyseur est incomplète si elle est effectuée en dessous de 800°C.

L'analyse des résultats des études cinétiques du reformage du méthane montre l'impact considérable des conditions opératoires (température de réduction du catalyseur, composition et forme du catalyseur, ratio S/C utilisé…) sur la loi cinétique et des effets de limitations par les transferts de chaleur ou de matière. Le vrai mécanisme de la réaction SMR n'est toujours pas connu. Actuellement, le modèle cinétique de Xu et Froment est le plus utilisé pour simuler les reformeurs industriels.

1.4. Catalyseurs de reformage à la vapeur

Les catalyseurs utilisés pour le reformage du méthane sont fabriqués à partir d'une surface métallique pour adsorber et dissocier l'hydrocarbure ou le méthane et d'un support à base d'oxyde pour l'adsorption et la dissociation de l'eau. L'oxyde constituant le support de la phase métallique dispersée, le métal et un promoteur éventuel sont choisis en fonction de la charge pour résister aux conditions hydrothermales sévères auxquelles s'effectue le procédé de reformage et pour limiter la formation de coke, qui est un des soucis permanents du catalyseur. Le promoteur est ajouté dans la formulation pour améliorer la gazéification du carbone par la vapeur d'eau.

Les catalyseurs de reformage de méthane ou de gaz naturel sont constitués d'oxyde de nickel déposé sur des supports réfractaires, qui sont, soit des aluminates de calcium, soit des oxydes de magnésium et (ou) d'aluminium. MgO et CaO présentent un bon compromis entre une faible acidité qui réduit la formation de coke et une bonne stabilité thermique. Ces supports sont combinés à de l'alumine sous la forme d'aluminates pour augmenter leur résistance mécanique. Des précautions particulières doivent être prises dans le procédé pour éviter la formation d'hydrates de magnésium en présence d'eau à des températures inférieures à 500 °C. La dispersion des particules de nickel dans ces supports est de l'ordre du pourcent, avec une taille de particules comprise entre 20 et 200 nm. Les autres catalyseurs étudiés dans la littérature sont le Ru, Rh, Pd, Ir et Pt sur des supports comme : α et γ Al_2O_3, MgO, $MgAl_2O_4$, SiO_2, ZrO_2, TiO_2, CeO_2, ZrO_2 (Beurden, 2004). Le rhodium est le métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage.

Les métaux du groupe VIII du tableau de classification périodique sont actifs pour les réactions de reformage. Cependant, le fer s'oxydera rapidement et le cobalt n'est pas stable dans son état métallique au rapport H_2O/H_2 utilisé dans le procédé. Les métaux nobles sont plus résistants au dépôt de carbone et plus tolérants à l'empoisonnement par le souffre que le nickel. Cependant, en raison de leurs raretés et de leurs prix élevés, le nickel est généralement utilisé (Rostrup-Nielsen, 1984).

1.4.1. Propriétés du support influençant l'activité du catalyseur

L'activité d'un catalyseur ne dépend pas seulement du métal actif utilisé, elle dépend aussi de la nature du support et spécialement des interactions entre le métal et le support qui régissent la coalescence et la migration des particules de métal. Le support doit être suffisamment poreux pour permettre au gaz réactif d'accéder facilement aux sites actifs.

L'acidité du support est aussi un facteur important à prendre à compte. En effet, les supports acides favorisent la décomposition du méthane, mais ils augmentent le craquage du méthane et la polymérisation menant à une formation de carbone par cokage. Les supports basiques améliorent l'activation de la vapeur mais diminuent l'activité catalytique.

Les températures élevées et la haute pression partielle en vapeur d'eau limitent le choix du matériau pouvant servir comme support pour le catalyseur. Un support avec une surface spécifique élevée comme l'alumine γ ou l'oxyde de chrome souffre du frittage important et d'un affaiblissement pour des températures supérieures à 500°C. Les supports stabilisés avec un cément peuvent souffrir d'un rétrécissement et d'une diminution de résistance mécanique après exposition à des températures élevées.

Généralement, les supports sont en alumine, en magnésium ou en magnésium aluminium spinel. Les supports suivants sont placés par ordre d'acidité décroissant (Trimm, 1980):

SiO_2-Al_2O_3>SiO-MgO>α-Al_2O_3>TiO_2>ZrO_2>$MgAl_2O_4$>UO_2>CaO, MgO.

Les autres facteurs importants dans la conception de catalyseurs sont la stabilité thermique et la tenue mécanique. Les supports suivants sont classés par ordre décroissant de stabilité thermique:

ThO_2>ZrO_2>CrO_2>MgO>CaO>BaO>UO_2>Al_2O_3>Cr_2O_3>MoO_2>WO_2.

Généralement, les solides denses avec un point de fusion élevé ont une résistance mécanique supérieure à celles des solides poreux avec un point de fusion bas. La silice n'est pas utilisée, à moins qu'elle soit combinée avec un autre alcalin à cause de son acidité et sa tendance à se volatiliser en présence de vapeur d'eau. Elle se déposera dans les chaudières, les échangeurs de chaleur et dans le réacteur. Dans certains cas, les oxydes de métaux alcalino-terreux sont utilisés pour augmenter la basicité du catalyseur. Par exemple, les composés à base de potassium sont très efficaces pour baisser l'acidité du support et pour catalyser la gazéification du carbone avec de la vapeur selon la réaction :

$$C + 3H_2O = CO + 3H_2 \qquad (1.22)$$

En général, un catalyseur dopé avec un métal alcalin est utilisé pour prévenir la formation de carbone par neutralisation des sites acides du support. K_2O améliore la gazéification du carbone en favorisant l'adsorption de la vapeur sur les cristallites mais sa teneur dans le catalyseur doit être la plus petite possible (1 à 8 % en masse) pour éviter un effet négatif sur l'activité catalytique comme le frittage.

1.4.2. Rôle du support catalytique

Le support est une partie intégrante du catalyseur et ne peut pas être considéré séparément. Son rôle est d'obtenir une surface active élevée et stable. Les supports catalytiques fréquemment utilisés pour le reformage du méthane (α et γ–Al_2O_3, MgO, $MgAl_2O_4$, SiO_2, ZrO_2 et TiO_2) présentent une porosité importante permettant d'avoir un long temps de contact entre les réactifs et le catalyseur. Le maintien d'une grande surface active est aussi important ; en effet, le support affecte la migration et la coalescence des particules (c'est-à-dire le frittage). Généralement, une forte interaction entre le métal et le support rend le catalyseur plus résistant au frittage et à la formation de carbone et permet par conséquent d'avoir un temps long de stabilité du catalyseur Wang, (1998b).

Les autres propriétés du support telles que la porosité et la capacité de réduction influencent aussi l'activité des catalyseurs. Par exemple, les catalyseurs poreux conduisent à un meilleur temps de contact entre les réactifs et le catalyseur. Le support doit être conçu avec une porosité permettant au gaz d'accéder à toute la surface de nickel disponible et doit être stable et inerte dans les conditions opératoires. L'inertie du support signifie que son activité pour les réactions indésirables est négligeable et il ne pourrait pas réagir avec un composé présent dans le procédé. Lorsqu'on choisit un catalyseur céramique, la capacité de stockage d'oxygène, la stabilité chimique, la taille des pores, et la surface spécifique doivent être considérées. Par exemple, CeO_2 et ZrO_2 ont des capacités

d'oxydation et de suppression de dépôt de carbone. Ces catalyseurs, très résistants, ont des durées de vie élevées (8 à 10 ans). Par contre, leur surface de catalyse est relativement faible. Ils sont, par exemple, utilisés dans les réacteurs autothermes de reformage secondaire où l'on rencontre des températures très élevées (jusqu'à 1000 °C).

1.4.3. Préparation des catalyseurs

La composition chimique et les propriétés physiques relatives à la structure du catalyseur conditionnent sa réactivité et sa stabilité. Les propriétés physiques d'un catalyseur dépendent dans une large mesure de la méthode de préparation. Il est essentiel de contrôler la microstructure et la composition du système catalyseur/support. Ceci peut être fait en changeant le type de précurseur utilisé et ou les conditions opératoires de formulation comme le pH, la température, la méthode de dépôt ou de calcination. Il existe plusieurs méthodes de préparation de catalyseur mais les techniques les plus fréquemment utilisées sont l'imprégnation et la co-précipitation.

Les catalyseurs imprégnés, les plus utilisés, sont généralement plus résistants que ceux préparés par précipitation. L'activité du catalyseur de reformage dépend de la surface de nickel disponible et de son accessibilité aux gaz réactifs. Après la synthèse, l'échantillon subit généralement une calcination au cours de laquelle il est chauffé par de l'air pour le nettoyer et pour le stabiliser ou pour le réduire et l'activer. Généralement, les catalyseurs imprégnés présentent une surface de nickel élevée lors de la première réduction, mais, dans les conditions de reformage, la surface décroit à cause du frittage des cristallites de nickel. Wang et Lu, (1998b) ont examiné sur un catalyseur à base de nickel les effets du support et la technique de préparation du catalyseur dans le cas du reformage du méthane avec du CO_2. Ils ont montré que le catalyseur imprégné Ni/MgO donne de meilleurs résultats que celui préparé par co–précipitation. Il convient de noter que le précurseur de métal utilisé pour imprégner le support, ainsi que les procédures de calcination et de réduction (par exemple la température, le temps et la composition des gaz) affectent fortement les propriétés catalytiques du catalyseur préparé. Wang et Lu ont aussi étudié les effets du précurseur de nickel sur l'activité du catalyseur Ni/Al_2O_3 dans le cas du reformage du méthane par le CO_2 Wang, (1998c). Ils ont conclu que les catalyseurs à base de précurseur inorganique (exemple : nitrate de nickel) sont plus actifs que ceux élaborés à base de précurseurs organiques.

Matsumura et al. (2004) ont trouvé que $Ni/\gamma–Al_2O_3$ n'est pas très actif pour le reformage du méthane lorsqu'il est réduit à 500°C. Ce catalyseur ne devient actif qu'après une

réduction à 700°C. Des résultats similaires sur la procédure de réduction ont été trouvés par Wang et Lu dans le cas du reformage du méthane à sec avec un catalyseur de Ni/MgO Wang, (1998a). Ils attribuent cet effet à l'existence de solutions solides de NiO et MgO qui sont plus difficiles à activer. Ces résultats corroborent le fait que la composition chimique seule du catalyseur n'est pas suffisante pour avoir assez d'informations sur sa stabilité et pour prédire son activité. En effet, le nombre de molécules produites par seconde peut varier de plusieurs ordres de grandeur pour des catalyseurs qui ont les mêmes compositions chimiques. L'étude de l'influence de la méthode de préparation sur les performances du catalyseur doit être l'élément central de toutes les recherches de catalyseurs.

L'activité d'un catalyseur est liée à la surface de métal, c'est-à-dire au nombre de site actifs. Ceci implique généralement que l'activité catalytique augmente avec la dispersion des particules de catalyseur. Pour un catalyseur à base de nickel, la dispersion varie souvent entre 2 à 5 %, pour des particules métalliques de tailles comprises entre 20 et 50 nm Rostrup-Nielsen, (1984). Il existe cependant un optimum au-delà duquel une augmentation de la quantité de nickel n'a plus d'influence sur l'activité du catalyseur. Ce seuil dépend de la nature et des propriétés physiques du support. Il est de 20 % pour le catalyseur préparé par co-précipitation et de 15 % pour celui préparé par imprégnation.

1.4.4. Différents types de catalyseurs de vaporeformage

Actuellement, les catalyseurs les plus actifs et les plus stables disponibles dans le commerce sont faits à base de nickel et des supports suivants: MgO, $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$ ou α-Al_2O_3. Leurs teneurs en nickel sont fonction des charges à traiter. Ils contiennent comme promoteurs CaO ou MgO. Le Tableau 1-5 présente leurs principales caractéristiques.

Tableau 1-5 : Caractéristiques des catalyseurs de reformage.

Nature de la charge	Support	% Massique en nickel
Gaz naturel	Réfractaire à base d'alumine, d'aluminate de calcium ou de magnésium	10-18
Reformage secondaire	Très réfractaires à base d'alumine	3-6
Produits lourds (naphta)	A base d'alumine et de magnésie	8-35

Après une désulfuration propre et en utilisant un préreformeur, l'activité catalytique est rarement le facteur limitant de la réaction de reformage J. R. Rostrup-Nielsen, (2004). Les

principaux fabriquants de catalyseurs de reformage sont : Haldor Topsoe (HTas R-67-7H), Süd-Chemie (SC :11-9, G-91) et Johnson Matthey (JM, katalco25-4Q &23-4).

Généralement, ces catalyseurs fonctionnent en régime diffusionnel en raison des limitations au transfert de chaleur. En effet, la chaleur nécessaire à la réaction est transmise aux tubes majoritairement par rayonnement. Elle doit traverser l'épaisseur du tube pour arriver jusqu'au lit catalytique et donc jusqu'au mélange réactif. Cette épaisseur génère un gradient thermique qui fait chuter la température entre l'extérieur de ce dernier et l'intérieur. Ceci a pour conséquence de diminuer l'efficacité de la réaction de vaporeformage. Rostrup-Nielsen, (1993a) et Jones et al. (2008) rapportent que le facteur d'efficacité des catalyseurs de reformage est élevé à l'entrée du réacteur (1-0,2) mais chute rapidement en dessous de 0,1 après 2 m à partir de l'entrée. Par conséquent, dans les fours conventuels de reformage, l'efficacité globale du procédé n'est pas limitée par la cinétique de la réaction mais par les phénomènes de transfert de chaleur.

La forte endothermicité de la réaction entraine une chute considérable de la température (5 à 10°C) sur le film de gaz malgré la turbulence de l'écoulement (nombre de Reynolds de l'ordre de 10 000). Les particules de catalyseur et leur forme sont optimisées pour atteindre le maximum d'activité tout en minimisant la perte de charge.

1.4.5. Forme et dimension des catalyseurs de reformage

Les catalyseurs de reformage peuvent être produits sous différentes formes et différentes tailles. Leurs dimensions doivent permettre un remplissage facile du catalyseur dans les tubes, d'avoir un lit catalytique avec un ratio surface-sur-volume élevé et une faible perte de charge. Ils doivent aussi être assez robustes pour résister à l'abrasion et à la rupture lors de leur traitement ou pendant les cycles thermiques. Les catalyseurs de reformage sont généralement sous forme d'anneaux cylindriques (types anneaux Raschig ou anneaux pleins cannelés) de 17 mm de diamètre et d'une hauteur de 17, 10 ou 6 mm (Rosetti, 2007). La diminution de la taille des catalyseurs pour un volume de lit équivalent permet d'augmenter l'activité catalytique cependant, elle augmente les pertes de charges. La Figure 1.11 présente un exemple de catalyseur de reformage. Dans la conception de la forme du catalyseur, un certain nombre de facteurs doivent être pris en compte : le remplissage, la perte de charge, la surface spécifique, les propriétés de transfert de chaleur et la robustesse.

Figure 1.11 : Exemple de catalyseur de reformage (souce Air Liquide).

Actuellement, de nouvelles formes d'anneaux cylindriques cloisonnés offrant une plus grande surface spécifique et une perte de charge plus faible ont été développées. L'objectif est de limiter les pertes de charge, de minimiser les limitations diffusionnelles et d'augmenter la conductivité thermique du matériau. Ils sont généralement fournis à l'état oxydé. Pour diminuer la durée des premières mises en service des installations, il existe actuellement des catalyseurs pré-réduits.

1.5.Désactivation des catalyseurs

La désactivation d'un catalyseur hétérogène correspond à une baisse de son activité et/ou de sa sélectivité durant son utilisation (De Bellefon, 2012). Le temps caractéristique de ce phénomène peut s'étaler de quelques secondes à plusieurs mois. Les trois principaux mécanismes menant à la désactivation sont : le frittage, la formation de carbone et l'empoisonnement (Beurden, 2004). Il y a une distinction entre l'empoisonnement et la désactivation thermique. Pour l'empoisonnement, l'activité décroit plus rapidement que la surface spécifique alors que pour la désactivation thermique, la surface spécifique et l'activité décroissent en même temps. La désactivation dépend fortement des conditions opératoires et aussi de la nature des phases actives. La connaissance des mécanismes menant à la désactivation est nécessaire pour réduire les coûts liés au remplacement des catalyseurs et aux traitements post-réaction sur le catalyseur usé.

1.5.1. Frittage

Le frittage est une perte de la phase active par la formation de particules de taille plus importante entrainant une diminution du nombre de site actifs. La désactivation par

frittage, généralement irréversible, provient souvent d'une faible interaction entre le support et le métal. La température à partir de laquelle elle apparait est fonction du point de fusion métal. Le frittage est généralement attendu à une température égale à la moitié de celle de fusion du métal. Pour le nickel, le point de fusion est égal à 1455 °C. Les facteurs qui influencent le plus le frittage sont la température et la composition chimique de l'atmosphère autour du catalyseur (Stefanescu, 2008). Les températures élevées et la présence de l'eau augmentent considérablement le frittage. La présence d'alcalin (K) et/ou de sulfure peut également augmenter le frittage. Les autres facteurs pouvant l'influencer sont : la taille initiale des cristallites et leur distribution. La structure des pores, la morphologie et la transition de phase du support déterminent la taille finale des particules de métal. La désactivation par le frittage peut être limitée en travaillant à des températures plus basses de 0,3 à 0,5 fois celle du point de fusion du métal, en augmentant la dispersion et la surface active et en minimisant la présence de vapeur d'eau.

1.5.2. Formation de carbone

Dans les conditions opératoires du reformage, certains réactifs peuvent complètement se décomposer et se déposer sous forme d'une fine couche de carbone à la surface du catalyseur. Particulièrement pour les catalyseurs à base de nickel, le reformage du méthane implique la formation de carbone qui peut causer des problèmes opérationnels et de désactivation du catalyseur. En règle générale, les hydrocarbures lourds sont plus enclins à la formation de carbone que le méthane. Ceci est lié au fait que les intermédiaires initiaux de carbone de surface se forment plus facilement avec les hydrocarbures lourds. Les principales voies de formation de carbone à la surface du nickel sont résumées dans le Tableau 1-6 (Rostrup-Nielsen, 1984 et 2002).

A basse température (< 500°C), les hydrocarbures adsorbés peuvent s'accumuler à la surface du catalyseur et lentement se transformer en un film non-réactif de polymère appelé « Gum » qui bloque et désactive le catalyseur. Ce phénomène peut être retardé par la présence de l'hydrogène. Notons qu'à cause de l'endothermicité de la réaction de reformage du méthane, l'utilisation d'un catalyseur à haute activité entraine une baisse considérable de température sur les sites réactionnels et accentue le risque de former ce type de carbone.

Le « whisker carbon » est le second type de carbone susceptible de se former à la surface du nickel par diffusion d'atomes de carbone à travers les particules de métal (Rostrup-Nielsen, 1984). La vitesse de formation du carbone est moins importante sur les métaux

nobles que sur le nickel (Rostrup-Nielsen, 1993b). Ce résultat peut être expliqué par le fait que les métaux nobles ne dissolvent pas le carbone. Le carbone formé à la surface des métaux nobles est d'une structure difficile à distinguer de la structure du catalyseur.

Pour une alimentation en hydrocarbure et des conditions opératoires données (température et pression), la formation de carbone a lieu en dessous d'une valeur critique du rapport vapeur-sur-carbone (Twigg, 1989; Rostrup-Nielsen, 2002). Cette dernière est égale à 1,2. En pratique, la formation de carbone se produit généralement avant que la limite thermodynamique ne soit atteinte. Par la promotion du catalyseur, il est possible de repousser la limite de la formation de carbone à la limite thermodynamique. Par exemple, Haldor Topsoe A/S ont développé un procédé dans lequel en contrôlant la passivation de la surface du catalyseur par les sulfures, le dépôt de carbone est inhibé (Udengaard, 1992). Il est également possible de repousser la limite de formation du carbone même au-delà de la limite thermodynamique en utilisant des catalyseurs à base de métaux nobles.

Comme indiqué dans le Tableau 1-6, la formation de carbone n'entraîne pas forcément une désactivation du catalyseur. C'est la nature du carbone formé qui détermine dans quelle mesure l'activité catalytique sera affectée. Par exemple, pour le reformage du méthane par le CO_2 (dry reforming), il a été observé que la relative facilité avec laquelle le carbone est oxydé affecte plus l'activité catalytique que la quantité de carbone formée à la surface du catalyseur (Wang, 1998a).

Tableau 1-6 : Formation de carbone durant le procédé SMR (Beurden,2004).

Type de Carbone	**Réactions**	**Phénomènes impliqués**	**Paramètres critiques**
Gum	$C_nH_m=(CH_2)_n$=gum	Blocage de la surface par la polymérisation des radicaux C_nH_m adsorbés à la surface: désactivation progessive	Faible ratio S/C, absence d'H_2, T<500°C, présence de composés aromatiques.
Whisker carbon	$CH_4 = C+2H_2$ $2CO = C+CO_2$ $CO+H_2 = C+H_2O$ $C_nH_m = nC+m/2H_2$	Birsure des particules catalytiques, (whisker carbon: pas de désactivation de la surface)	Faible ratio S/C, T > 450°C, présence d'oléfines ou d'aromatiques
Pyrolytic coke	C_nH_m=oléfine=coke	Encapsulation de grains de catalyseur (désactivation), dépôts sur la paroi du tube	T> 600°C, Long temps de séjour, présence d'oléfines, empoisonnement au soufre

Généralement, le carbone graphite est plus réactif que le carbone amorphe, qui provoque une variation de l'activité du catalyseur et de sa stabilité. La désactivation par la formation

de carbone est réversible. Le catalyseur peut être complètement régénéré par un traitement oxydant.

1.5.3. Empoisonnement

La désactivation par empoisonnement des sites actifs est due à une forte chimisorption d'une impureté présente dans le mélange à traiter sur les sites catalytiques. Les poisons les plus redoutés pour les catalyseurs de reformage sont le soufre, le chlore, l'arsénite et les métaux lourds. La désactivation par empoisonnement est généralement irréversible. Elle peut être réduite en ajoutant un autre métal dans la phase active ou en modifiant la réactivité de la phase active. Elle peut être compensée par une augmentation progressive de la température de réaction.

1.5.4. Oxydation

L'oxydation de la phase active métallique est un des facteurs pouvant causer la désactivation des catalyseurs de reformage. Elle se produit pour un rapport S/C élevé et une faible activité catalytique. Les métaux nobles ne sont en général pas très sensibles à l'oxydation. L'oxydation préférentielle des catalyseurs à base de nickel se produit pour des températures inférieures à 500°C. Dans les conditions normales de fonctionnement, l'hydrogène présent dans le procédé est suffisant pour réduire la surface de nickel et la maintenir active.

1.6.Limites du procédé conventionnel de reformage

La production de gaz de synthèse par vaporeformage nécessite une installation de taille considérable (Longueur : 30 m, largeur : 30 m et hauteur : 30 m) et un temps de contact supérieur à la seconde (Jens R. Rostrup-Nielsen et al., 2002). Un four de reformage actuel se compose d'une enceinte (ou casing) de taille variable selon la capacité de production. A titre d'exemple, un four de reformage d'une unité SMR pouvant produire jusqu'à 130000 Nm^3/h d'hydrogène mesure environ 17 m de haut, 20 m de long et 10 m de large. Dans l'enceinte du four, on trouve plusieurs rangées de tubes métalliques d'une hauteur d'environ 15 m et d'un diamètre externe d'environ 15 cm. Ces tubes sont remplis de catalyseur dans toute leur longueur et c'est à l'intérieur de ces derniers qu'on fait circuler le mélange réactif vapeur d'eau / gaz naturel. Pour que la réaction de vaporeformage du méthane puisse se faire, on chauffe l'ensemble par l'intermédiaire de bruleurs disposés

régulièrement sur les murs internes de l'enceinte ou, selon la technologie choisie pour le four. La Figure 1.12 présente deux photographies de four de reformage à la vapeur.

Figure 1.12 : Exemples de Four de reformage à la vapeur.

Le procédé de reformage catalytique à la vapeur du gaz naturel en utilisant un réacteur à lit fixe est aujourd'hui bien connu et bien maîtrisé pour la production d'hydrogène à grande échelle. Cependant, son efficacité globale est considérablement affectée par les pertes thermiques. A cela cela s'ajoutent les risques de corrosion par « metal dusting » qui diminue la durée de vie de l'installation et les limitations par les transferts de chaleur et/ou matière qui empêchent d'utiliser totalement tout le potentiel des catalyseurs (facteur d'efficacité du catalyseur généralement égale à 0,1) (Rostrup-Nielsen, 2004). Il n'est pas non plus adapté à la production d'hydrogène à petite échelle ou à des applications portables où la compacité, un démarrage facile et un bon contrôle de la température sont cruciaux.

L'intensification de ce procédé par le développement d'échangeur-réacteurs micro-structurés permet de remédier à ces problémes de déperditions thermiques, de supprimer les limitations par les transferts de chaleur et de matière rencontrés dans le réacteur à lit fixe. Elle permet également de réduire considérablement le volume du réacteur (< 10 %), la consommation énérgetique de l'installation et par conséquent de faire des économies sur le coût de l'investissement (-25 %) tout en diminuant l'impact environnemental du procédé (Tonkovich et al., 2004 ; Zanfir et Gavriilidis, 2003 ; Lerou et al.; 2010). Dans la section

suivante, nous abordons une synthèse bibliographiques de l'intensification du procédé SMR par utilisation d'échangeur-réacteurs microstructurés.

1.7. Intensification du procédé SMR par utilisation d'échangeur-réacteurs de chaleur microstructurés

L'intensification des procédés par miniaturisation est actuellement une voie prometteuse pour répondre aux exigences des industries chimiques en termes de compétitivité et de respect des normes environnementales de plus en plus contraignantes. En effet, à production constante, elle permet de réduire de manière significative la taille des unités, leur consommation énergétique et leurs impacts environnementaux. Le développement de réacteurs catalytiques microstructurés permet de dépasser les performances atteintes en réacteurs conventionnels et de disposer de démonstrateurs innovants opérant à haute température et haute pression en toute sécurité.

1.7.1. Principe du échangeur-réacteur

Les échangeur-réacteurs microstructurés sont des appareils contenant des passages de fluide de dimensions submillimétrique. En général, ils sont composés de plaques sur lesquelles sont gravés plusieurs canaux parallèles, revêtus de catalyseurs, où se déroulent les réactions. Un exemple d'échangeur-réacteur microstructuré multi-plaques à courants croisés est présenté sur la Figure 1.13. Les canaux de la face A peuvent être utilisés pour faire la réaction tandis que ceux de la face B, selon la thermicité de la réaction, sont utilisés pour fournir ou récupérer la chaleur de réaction. Généralement, une réaction endothermique et une réaction exothermique sont alternées de part et d'autres des canaux pour la gestion du transfert thermique dans un tel appareil.

Ces réacteurs à paroi catalytique améliorent significativement le transfert de chaleur entre les réactions exothermiques et endothermiques qui se produisent sur les deux côtés opposées et séparées par une mince paroi, car la résistance au transfert de chaleur dans les couches limites thermiques est éliminée, ce qui les rend compact et efficace (Venkataraman et al., 2002).

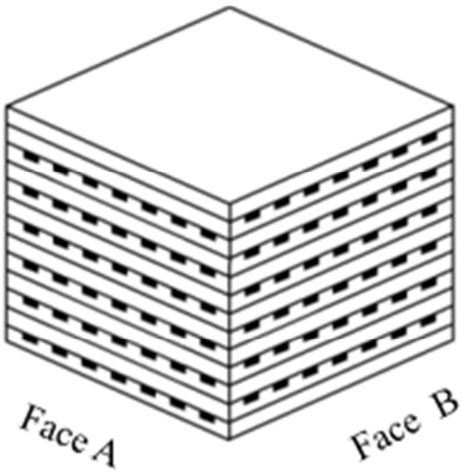


Figure 1.13 : Exemple d'échangeur-réacteur de chaleur microstructuré

Le principal objectif du développement des réacteurs microstructurés est d'éliminer ou de réduire considérablement les limitations au transfert thermique et au transfert de matière fréquemment rencontrées dans les réacteurs conventionnels. Ces réacteurs sont caractérisés par leur rapport surface-sur-volume élevé (10 000 - 50 000 m^2/m^3) comparé à celui des réacteurs classiques. La surface spécifique des réacteurs conventionnels est souvent de 100 m^2/m^3 et dépasse rarement 1000 m^2/m^3. Généralement, l'écoulement dans les réacteurs microstructurés est laminaire. Dans ces conditions hydrodynamiques, le coefficient de transfert de chaleur ainsi que celui de transfert de matière sont inversement proportionnels au diamètre du canal (Commenge et al. 2009). La miniaturisation permet donc de les intensifier considérablement.

En phase gaz, le coefficient de transfert de chaleur par convection dans les microréacteurs (400-2000 $W/m^2/K$) peut être jusqu'à 10 fois plus important que celui des échangeurs de chaleur classiques (50-300 $W/m^2/K$). Cette amélioration des performances de transfert de chaleur et de matière permet d'utiliser totalement le potentiel du catalyseur durant les réactions fortement exo ou endothermique et d'éviter la formation de points chauds ou froids (Kolb et al., 2004). Elle augmente aussi considérablement la productivité.

Les réacteurs microstructurés offrent aussi la possibilité de réaliser certaines réactions à haute température, ce qui permet de réduire les volumes de réaction, la quantité de catalyseur nécessaire et entraine une amélioration de l'efficacité énergétique et la réduction des coûts opératoires (Renken et al., 2005). Ils sont aussi adaptés aux systèmes réactionnels nécessitant un chauffage ou un refroidissement rapide du mélange. Le faible diamètre du canal réactionnel assure un temps court de diffusion radial et par conséquent une distribution des temps de séjour très étroit. Cette dernière est un avantage pour les

réactions successives puisqu'elle permet d'atteindre une sélectivité importante vers le composé intermédiaire désiré.

Les faibles dimensions du réacteur permettent de rapprocher les outils de production du lieu de consommation facilitant ainsi la distribution des produits. Ceci permet d'éviter ou de minimiser le coût du transport et le stockage de produits chimiques dangereux. Un autre avantage des réacteurs microstructurés est l'extrapolation « facile » pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle en multipliant le nombre de canaux sans changer leur géométrie (Aubin et Xuereb, 2008). En résumé, les réacteurs microstructurés :

- sont adaptés pour les réactions chimiques rapides, fortement exo- ou endothermique,
- permettent l'intensification de procédés et l'opération dans des régimes de fonctionnement habituellement inaccessibles,
- facilitent la distribution de la production et le développement rapide de procédés.

1.7.2. Reformeurs échangeur-réacteurs de chaleur

Le marché de la production d'hydrogène était estimé à 9 milliards d'euros en 2012, avec une croissance annuelle de 10 à 15 % (Air Liquide). Dans un contexte très concurrentiel, l'intensification par utilisation d'échangeur-réacteurs de chaleur résistant à la corrosion permet grâce à une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé et la réduction du coût de production d'accroitre la compétitivité. La réduction des coûts d'entretien est liée à la réduction de la taille, celle du coût de transport peut être éliminée en délocalisant la production chez le client. Le coût de production est également considérablement réduit grâce à la compacité des installations et à une amélioration des performances des équipements de production. Il existe dans la littérature plusieurs études de simulations abordant l'intensification du procédé de reformage du méthane par utilisation de réacteur-echangeur (Zanfir et Gavriilidis, 2003, Stefanidis et al., 2009, Zhai et al., 2010, Hwang et al., 2011). Ces études, parfois couplées à des expériences à l'échelle laboratoire, mettent en évidence l'apport économique et environnemental considérable de l'utilisation des réacteurs microstructurés. La Figure 1.14 présente un exemple d'échangeur-réacteur de reformage fabrique par la société Chart Energy and Chemicals.

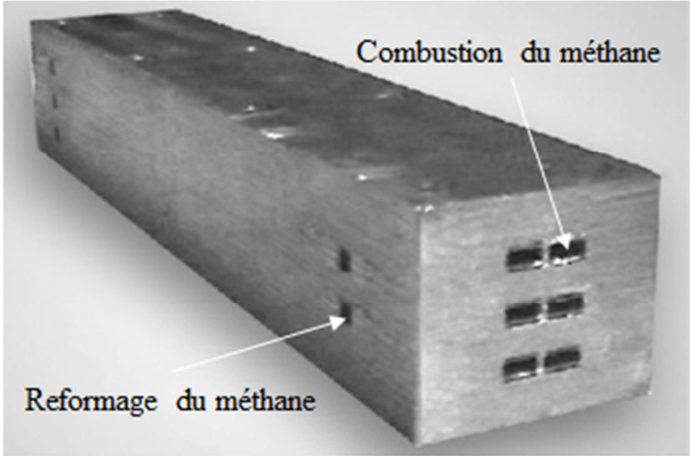


Figure 1.14 : Exemple d'échangeur-réacteur de reformage du méthane fabriqué par Chart Energy and Chemicals.

Actuellement, il n'existe pas d'exemples connus à l'échelle industrielle de procédé de production de gaz de synthèse utilisant un échangeur-réacteur. Ceci est dû en grande partie au coût élevé des matériaux à mettre en oeuvre et aux contraintes techniques de fabrication de ces appareils mais aussi aux risques d'encrassement et de bouchage des canaux contenant le catalyseur (Bergougnoux, 2012).

Les échangeur-réacteurs microstruturés de par leur bonne performance en termes de transfert de chaleur et de matière mais aussi leur faible poids et leur compacité sont interressants pour des applications offshore ou pour la production à petite échelle d'hydrogène ou de carburant de synthèse. Des sociétés comme Velocys® ou Compact GTL commercialisent un procédé de prodution d'hydrocabure liquide à partir du gaz naturel en couplant deux réacteurs-éxchageurs de chaleur microstructués pour transformer successivement le gaz naturel en gaz de synthèse puis en pétrole brut de synthèse à travers le procédé Fischer-Tropsch. Cette technologie est utilisée au Brésil sur un FPSO de la société Petrobas pour produire 3 m^3 par jour d'hydrocarbures de synthèse (A. Holwell et J. McDaniel, 20011).

En s'affranchissant des verrous technologiques de fabrication et du risque de bouchage des canaux, l'utilisation de ces appareils dans le domaine offshore permettra d'une part de limiter les émissions de gaz à effets de serre et d'autres part de réaliser des bénéfices conséquents tirés de la vente du pétrole de synthèse mais aussi des économies réaliser en supprimant le coût de transport ou la mise en place d'une infrastructure de transport. Chaque année, l'équivalent de la consommation énergétique de l'Allemagne est brulé dans les FPSOs (J. Lerou, 2010 ; Cybulski et al., 2010).

Venkataraman et al., (2003) ont expérimenté le reformage du méthane dans un microréacteur à plaques parallèles en utilisant un catalyseur à base de rhodium. Pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction de reformage, la combustion du méthane sur un catalyseur à base de platine est effectuée sur les canaux alternatifs. Ils ont obtenu un taux de conversion du méthane de 95 % pour un temps de passage de 70 ms et un rapport steam sur carbone de 1. Ils ont également montré que la cinétique de la réaction de reformage sur les catalyseurs à base de rhodium est très rapide. Le temps de séjours nécessaire au gaz réactifs dans le réacteur est contrôlé par la vitesse du transfert de matière. Dans une étude plus récente, Tonkovich et al., (2007) ont démontré qu'il est possible de diminuer le temps de contact à 1 ms. Pour cela, ils ont diminué considérablement la taille des canaux pour accélérer le transfert de matière externe.

1.7.3. Choix entre un réacteur structuré et un réacteur conventionnel

Lorsqu'on envisage d'intégrer un réacteur microstructuré dans un procédé industriel, tel que le reformage du méthane, ses avantages et inconvénients doivent être pris en considération. Cette démarche est nécessaire car il n'est pas toujours bénéfique de construire un procédé miniaturisé avec un microréacteur intégré s'il n'y a aucun avantage technique ou économique par rapport à l'utilisation d'un système conventionnel. Dans le cas particulier où le réacteur microstructuré est utilisé pour le reformage du méthane, du méthanol ou de l'éthanol pour produire de l'hydrogène en vue d'alimenter une pile à combustible, le choix d'un microréacteur est raisonnable, puisqu'il satisfait les contraintes de compacité et de légèreté nécessaires et présente plusieurs autres avantages (Delsman et al., 2005). Un reformeur au méthanol développé par Park et al. (2004) est présenté sur la Figure 1.15. Il est conçu pour alimenter en hydrogène une petite pile à combustible PEMFC.

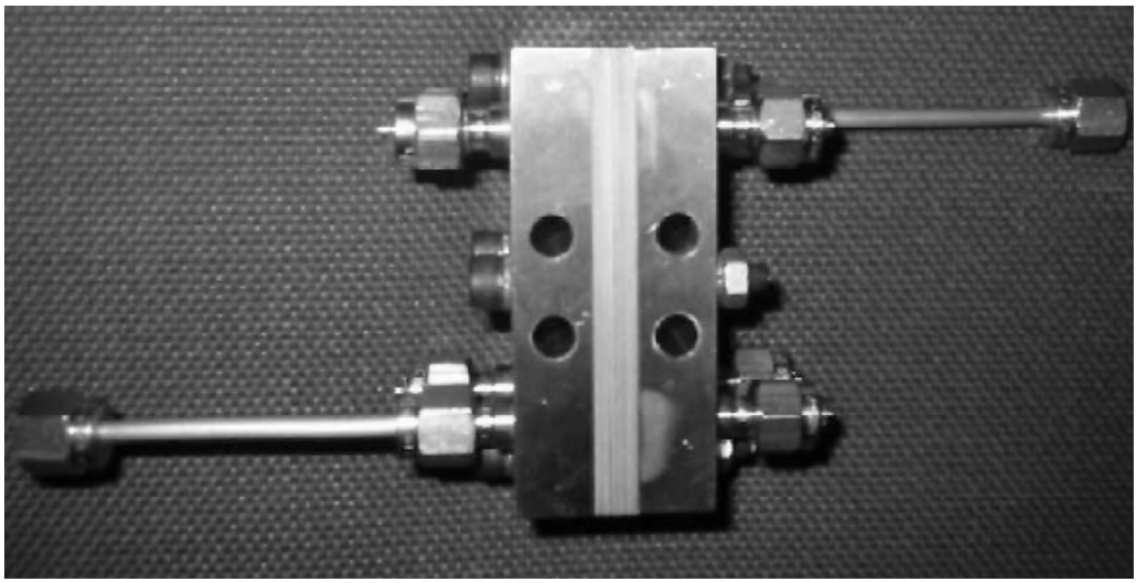


Figure 1.15 : Reformeur au méthanol développé par Park et al. (2004) pour produire de l'hydrogène.

1.7.4. Exemple d'applications industrielles de procédé intensifié

Au cours des deux dernières décennies, en Europe et aux Etats-Unis, plusieurs projets de recherche regroupant des industriels et des universitaires ont validé la faisabilité industrielle de l'intégration des microréacteurs dans les procédés existants mais aussi évalué leurs apports économiques à l'instar des projets DEMiS® (Demonstration project for Evaluation of Microreaction technology in Industrial Systems) et IMPULSE (Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements).

Le principal objectif du projet DEMiS® était d'étudier les bases techniques et la faisabilité opérationnelle des réactions de catalyse hétérogène dans les réacteurs microstructurés. Ce projet, financé par le Ministère Allemand de l'Education et de la Recherche, a démarré en 2001 et regroupait plusieurs partenaires industriels et académiques experts en catalyse et en génie des procédés. Les activités des partenaires académiques se portaient sur le développement de catalyseurs tant dis que les industriels étaient chargés du design du réacteur, sa construction et de l'évaluation du réacteur pilote (G Markowz et al., 2005). La Figure 1.16 présente une photographie du réacteur microstructuré construit dans le cadre du projet DEMiS®.

Figure 1.16 : Photographie du réacteur microstructuré construit dans le cadre du projet DEMiS®.

Dans ce projet, un concept technique de réalisation de réactions de catalyse hétérogène en réacteur microstructuré a été développé et validé. La réaction modèle testée est la synthèse de l'oxyde de propène à partir de peroxyde d'hydrogène sous forme vapeur. Le réacteur pilote a fonctionné avec succès durant deux campagnes de 6 semaines chacune. Aucun changement n'a été observé sur le module ainsi que sur les performances du catalyseur. Le projet DEMIS est reconnu comme la première véritable réalisation industrielle des microstructures pour l'industrie chimique (Rapport ALCIMED 2006).

Récemment, en 2006, on recensait dans le monde une trentaine d'unités de production équipées de réacteurs microstructurés, dont la majeure partie se trouve au Japon (Poux et al., 2010). Il faut cependant noter qu'une grande partie des applications industrielles est restée confidentielle dans le but de préserver l'avance technologique apportée par ses appareils. L'augmentation exponentielle des brevets sur les microréacteurs et les appareils miniaturisés le prouve largement.

Comme application industrielle, nous pouvons également citer D. Kirschneck et G. Tekautz (2007) qui ont réussi à doubler la capacité de production d'une unité de production industrielle de chimie fine en intégrant dans leur ligne de production un microréacteur.

1.7.5. Verrous technico-économiques au développement des réacteurs microstructurés

Malgré leur potentiel économique très attractif, les microréacteurs ne sont toujours pas développés au-delà du stade du laboratoire. Cela est dû en grande partie aux challenges redoutables qui doivent être surmontés dans le développement de concepts techniques qui vont au-delà des exigences des procédés classiques. Dans l'industrie, les outils microstructurés sont encore souvent perçus comme des gadgets et non pas comme des solutions industrielles viables car les preuves de faisabilité à l'échelle industrielle sont rares. L'intégration des outils microstructurés fait face à des verrous d'ordre techniques et économiques. A titre d'exemple, pour la réalisation de réactions catalytiques de reformage, la résistance des équipements aux conditions extrêmes de température et de pression du procédé, ainsi que les coûts d'investissements élevés constituent les principaux défis.

Les microréacteurs ont quelques inconvénients significatifs parmi lesquels on peut citer le plus gênant qui est le bouchage des canaux, leur encrassement durant la réaction et la perte de charge. Ces deux phénomènes rendent généralement les microréacteurs inappropriés pour des réactions au cours desquelles la précipitation d'un produit est possible. La robustesse est aussi un autre problème courant des microréacteurs.

Divers matériaux comme l'acier inoxydable, l'Hastelloy, le verre, le silicium, les polymères et les céramiques peuvent être utilisés pour fabriquer les réacteurs microstructurés. La compatibilité chimique entre les réactifs et le matériau du réacteur peut donc être surmontée. Le second challenge consiste à uniformiser la distribution à la fois dans les canaux réactifs et dans ceux de transfert thermique notamment lorsqu'il s'agit de traiter un débit important. Enfin, il est aussi important de souligner la nécessité de développer des techniques permettant d'enduire uniformément le catalyseur avec une bonne adhérence sur les parois du réacteur.

1.8. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre bibliographique, nous avons présenté le procédé classique de reformage catalytique à la vapeur du gaz naturel en abordant son historique, les différentes étapes du procédé et en présentant dans les détails le cœur du procédé à savoir le four à l'intérieur duquel sont placés les tubes de reformage remplis de catalyseur.

La seconde partie était consacrée aux réactions et catalyseurs utilisés dans les réacteurs SMR, nous y avons présenté une étude détaillée des réactions de reformage et celles

indésirables de formation de carbone, l'influence des conditions opératoires (T, P, ratio eau-sur-méthane) sur la conversion du CH_4 et la sélectivité en CO à l'équilibre thermodynamique. Nous y avons également listé les différents catalyseurs de reformage, leur forme, les phénomènes conduisant à leur désactivation, le rôle du support et les différentes propriétés influençant l'activité catalytique.

La troisième partie a porté sur l'intensification du cœur du procédé à savoir le réacteur constitué des tubes en utilisant un échangeur-réacteur. Les raisons motivant l'intensification du procédé classique et les intérêts de l'utilisation d'échangeur-réacteur y ont été aussi présentés.

Après la description complète du procédé SMR qui a servi à comprendre de manière détaillée le procédé, ses avantages, ses inconvénients et les gains économiques environnementaux de son intensification en utilisant un échangeur-réacteur, nous présentons dans le prochain chapitre le banc d'essai utilisé pour étudier la faisabilité du concept et évaluer les performances des nouveaux catalyseurs formulés.

Chapitre 2 : Description et caractérisation du micropilote

Le reformage à la vapeur du gaz naturel est le procédé le plus économique pour la production de gaz de synthèse. Son efficacité globale est affectée par les pertes thermiques et la faible efficacité du transfert de chaleur au sein du lit catalytique qui empêche d'utiliser tout le potentiel du catalyseur (Stefanidis et al., 2009). L'intensification de ce procédé par le développement d'échangeur-réacteurs micro-structurés est une solution pour remédier aux problèmes de déperditions thermiques rencontrés dans le réacteur classique à lit fixe et améliorer le transfert thermique. La faible épaisseur du wash-coat déposé sur les parois du réacteur limite le gradient de température dans la couche catalytique conduisant ainsi à une amélioration des performances catalytiques du réacteur (Zanfir et Gavriilidis, 2003).

Toutefois, ce changement de technologie de production doit s'accompagner du développement de catalyseurs efficaces et adaptés à ces nouveaux outils. Ainsi, dans le cadre de la conception du futur échangeur-réacteur, un micropilote de mesure cinétique a été conçu pour étudier l'activité et évaluer la performance des nouveaux catalyseurs formulés. Il est également possible d'estimer à partir des tests catalytiques la cinétique globale de la réaction SMR. Cette dernière est nécessaire pour dimensionner et optimiser le fonctionnement de l'échangeur-réacteur. Cependant, sa détermination nécessite une bonne connaissance préalable des transferts de chaleur et de matière dans le microréacteur.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre le micropilote conçu et mis en œuvre par Air Liquide pour tester et mesurer l'activité catalytique des catalyseurs. Dans la seconde partie, les caractérisations préalables des phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le microréacteur seront abordées. La troisième partie sera consacrée à l'estimation des pertes thermiques dans le dispositif expérimental. Ce travail est réalisé en forte interaction entre le LRGP, le Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD) d'Air Liquide.

2.1. Présentation du dispositif expérimental

La Figure 2.1 montre une vue générale du pilote. La fiche synoptique du micropilote est présentée en annexe A.

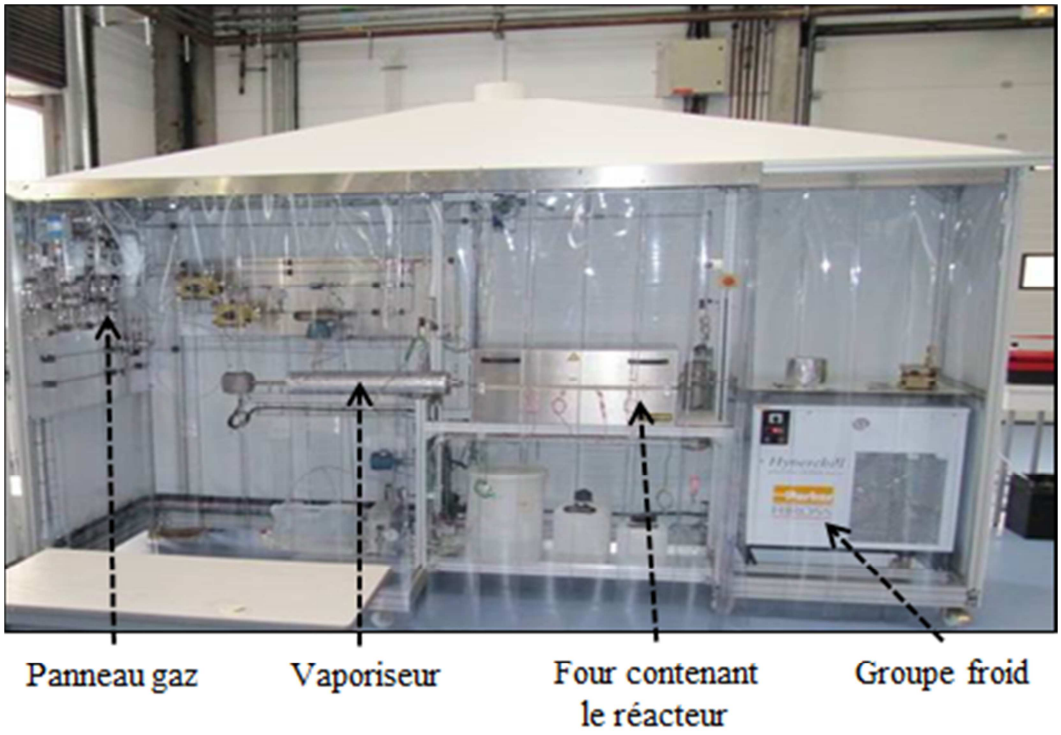


Figure 2.1 : Photographie du micropilote.

Les Figures 2.2 et 2.3 présentent respectivement, un schéma simplifié du micropilote et une vue du réacteur en position dans le four du micropilote de cinétique.

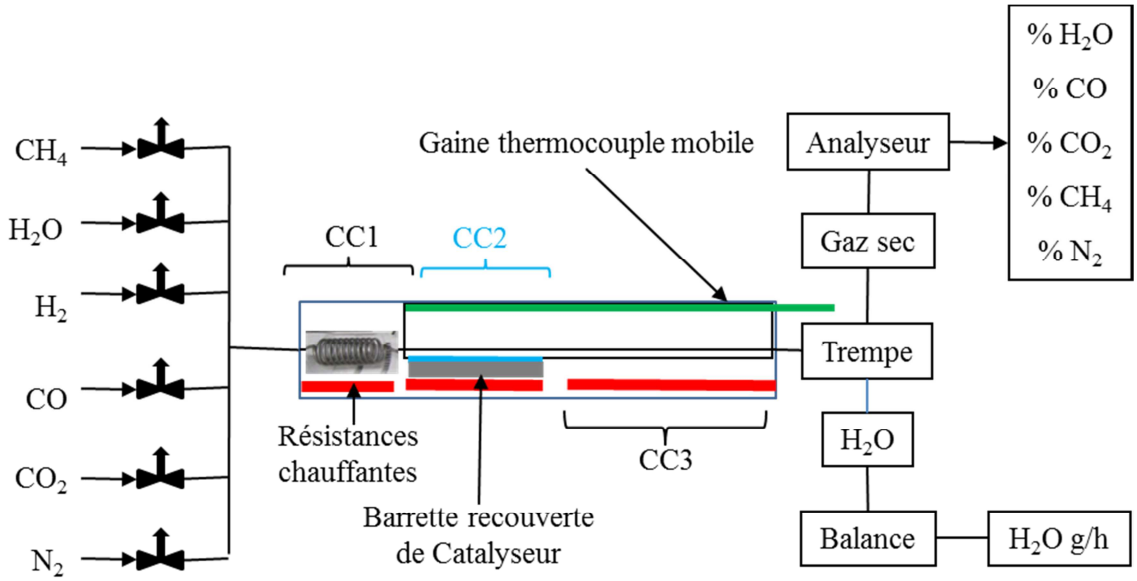


Figure 2.2 : Schéma simplifié du micropilote.

Un seul canal est testé, dans les conditions de fonctionnement industrielle du procédé (20 bar 800, 850 ou 900 °C). Il est installé dans un four constitué de trois zones de chauffe indépendantes : un premier four CC1 dans lequel se trouve un serpentin servant à mélanger et à préchauffer les réactifs, un second four CC2, contenant une barrette enduite de

catalyseur, qui fournit majoritairement la chaleur nécessaire à la réaction et un troisième four CC3 qui se trouve après la partie catalytique. Son rôle est de compenser les pertes thermiques et d'avoir un meilleur contrôle de la température dans la zone catalytique. Pour obtenir le profil de température dans la zone catalytique, quatre thermocouples sont placés à la paroi du réacteur. Deux thermocouples (TTF1 et TTF2) placés à l'entrée et à la sortie de la zone catalytique mesurent les températures d'entrée et de sortie du gaz réactif. Le thermocouple mobile fournit également un profil de température complet le long du réacteur.

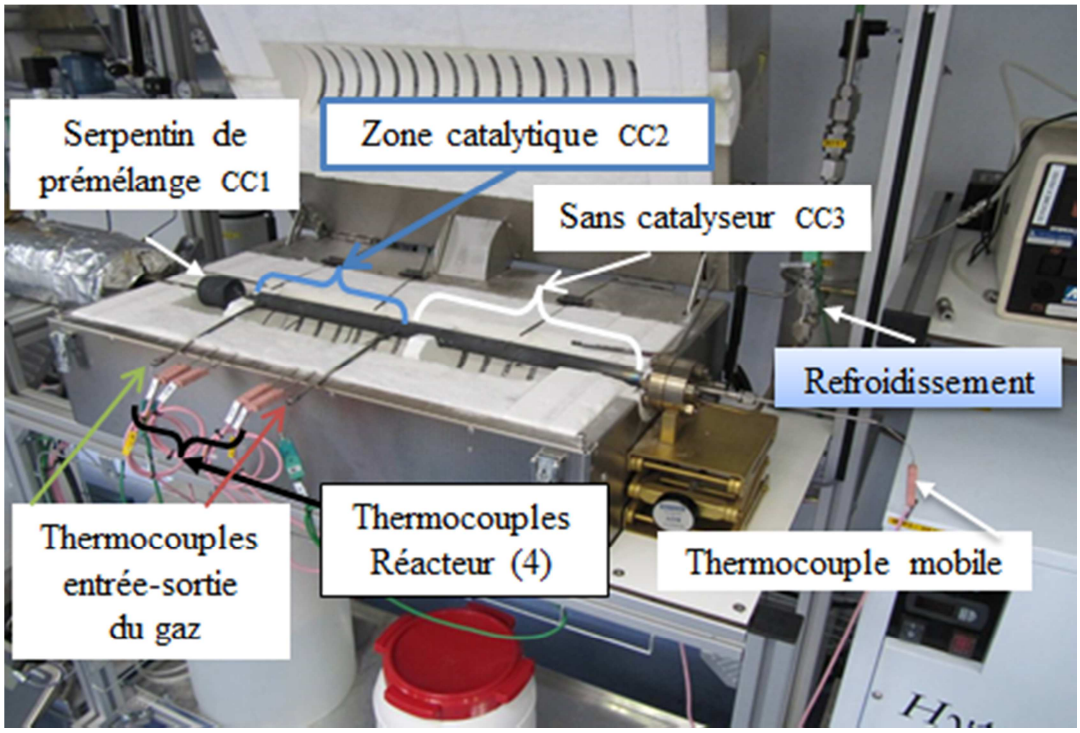


Figure 2.3 : Vue du réacteur en position dans le four du pilote de cinétique.

A la sortie du réacteur, un refroidissement brusque du gaz de synthèse est effectué pour éviter le phénomène de « metal dusting». Cette étape permet de condenser et de récupérer sous forme liquide l'eau qui n'a pas réagi. Cette dernière est pesée à l'aide d'une balance pour déterminer son débit. Le gaz de synthèse sec (mélange de CH_4, H_2, CO, CO_2) est ensuite récupéré à la sortie gaz où la fraction molaire de chacune des espèces est déterminée à l'aide d'un analyseur infrarouge.

La Figure 2.4 présente une vue longitudinale ainsi qu'une coupe de la zone catalytique du microréacteur. Quatre zones peuvent être distinguées : le thermocouple mobile, le gaz réactif, la barrette catalytique et les parois solides du réacteur.

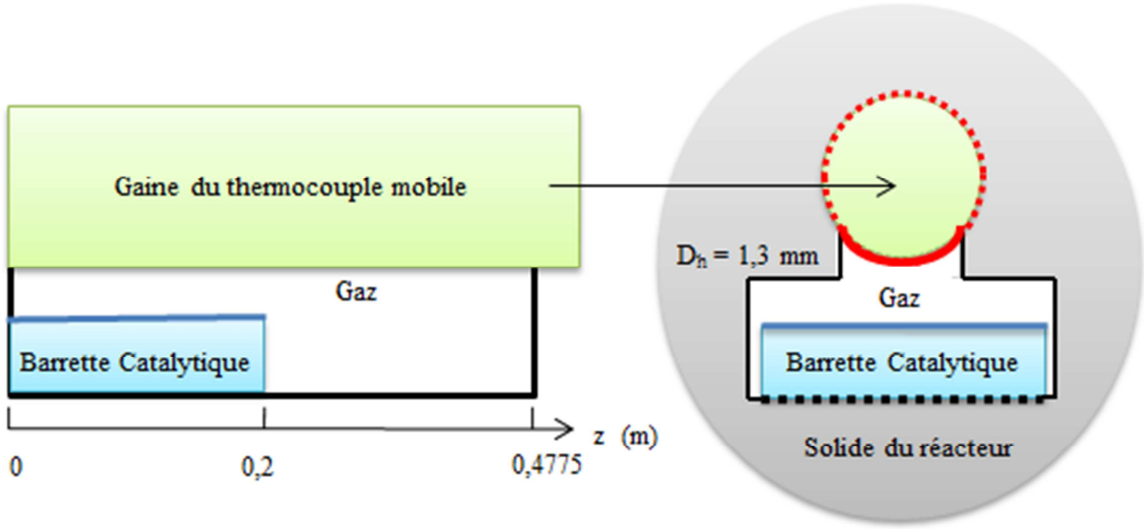


Figure 2.4 : Vue longitudinale et coupe radiale de la zone catalytique.

Dans un premier temps, le micropilote est utilisé pour obtenir de l'information sur les transferts de chaleur et de matière. Un modèle sera calé sur ces paramètres afin de réduire leurs incertitudes dans la partie cinétique. Après cette étape de caractérisation des transferts, le micropilote servira à extraire l'information cinétique à partir des mesures en conditions réactionnelles. La description du pilote est faite à l'aide d'un modèle numérique permettant de remonter aux paramètres cinétiques de la réaction.

2.1.1. Estimation des surfaces ou périmètres d'échange

La Figure 2.5 montre une vue en coupe du porte-échantillon, ainsi que les différents périmètres d'échange de chaleur et/ou de matière. Le gaz réactif circulant dans le réacteur échange de la chaleur par convection avec le thermocouple mobile, le catalyseur et la paroi du réacteur. Il échange aussi de la matière avec la couche catalytique où a lieu la réaction chimique. Les périmètres de contact entre la barrette catalytique et le réacteur, et entre le thermocouple mobile et le réacteur, constituent des zones de discontinuité du transfert thermique par conduction. Pour caractériser le transfert thermique, nous avons défini un coefficient de transfert de chaleur par convection entre le gaz et l'ensemble des parois avec lesquelles il est en contact et deux résistances de transfert de chaleur entre la barrette catalytique et le réacteur, et entre le thermocouple mobile et le réacteur. Ces coefficients de transfert thermique seront déterminés par des mesures expérimentales.

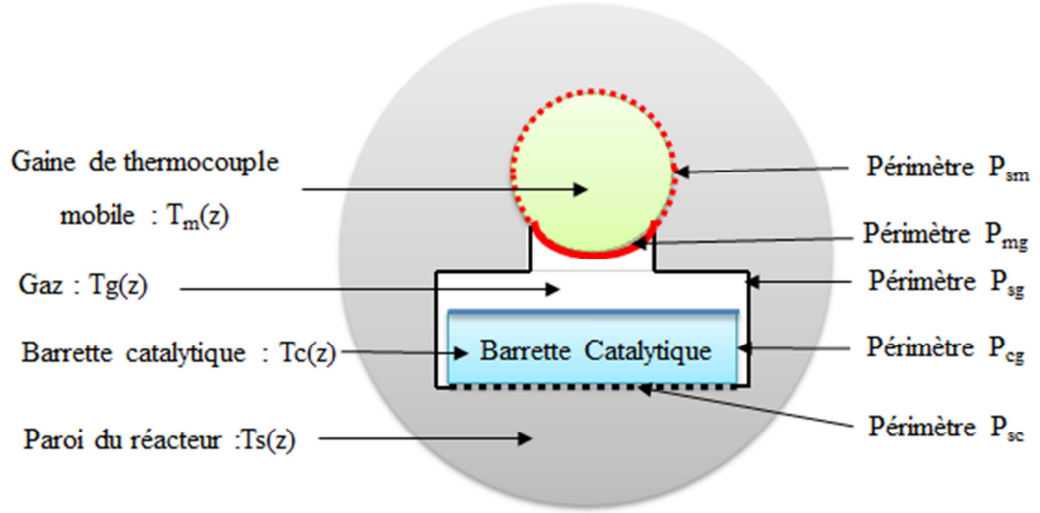


Figure 2.5 : Coupe radiale de la zone catalytique et définitions des périmètres de contact entre ces zones.

Le Tableau 2-1 présente la signification et les dimensions des différents périmètres.

Tableau 2-1 : Signification et dimensions des différents périmètres du porte-échantillon.

P_{sm}	Périmètre de contact entre le solide du réacteur et le thermocouple mobile						
P_{mg}	Périmètre de contact entre le thermocouple mobile et le gaz						
P_{cg}	Périmètre de contact entre le catalyseur et le gaz						
P_{sc}	Périmètre de contact entre le catalyseur et le solide du réacteur						
P_{sg}	Périmètre de contact entre le solide du réacteur et le gaz						
	Section droite [m^2]		Périmètres des interfaces [mm]			Total [mm]	
	Sg	P_{sm}	P_{mg}	P_{sg}	P_{cg}	P_{sc}	P_{tot}
	$7{,}26\ 10^{-6}$	4,71	4,71	11,2	8,2	5	24,11

2.1.2. Capteurs et instrumentation

Pour la mesure des températures, le micropilote dispose de :

- 2 thermocouples (TTF1 et TTF2) pour mesurer la température du gaz en entrée et en sortie de la zone catalytique respectivement,
- 4 thermocouples fixes dans la paroi solide du réacteur permettant d'avoir le profil de température de la masse du réacteur,
- 1 thermocouple mobile dans sa gaine cylindrique juste au-dessus de l'échantillon $T_m(z)$, permettant de mesurer le profil axial continu.

La Figure 2.6 montre le positionnement des thermocouples sur la zone catalytique du microréacteur.

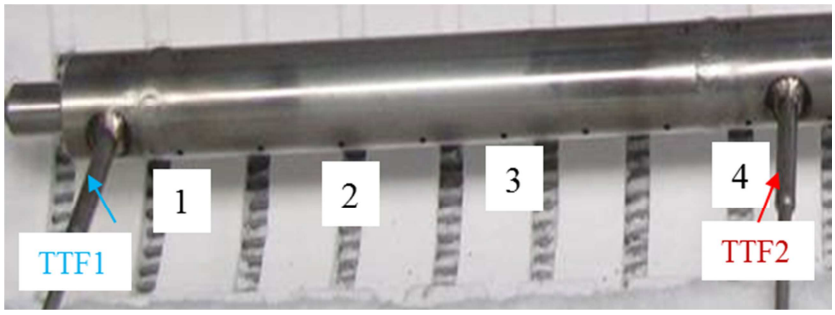


Figure 2.6 : Schéma du microréacteur avec positionnement des thermocouples de peau (sur CC2), TTF1 et TTF2.

Un profil de température expérimentale peut donc être caractérisé de façon graphique par une représentation semblable à celle de la Figure 2.7.

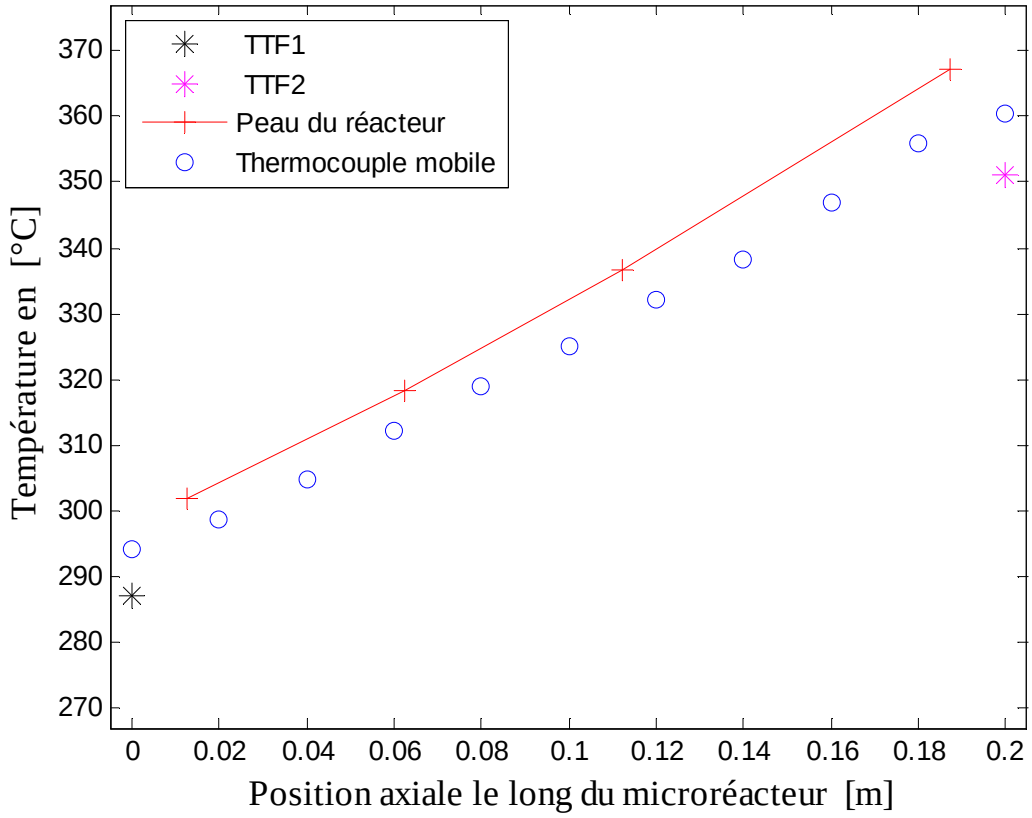


Figure 2.7 : Exemple de résultats attendus de mesures de températures sur le micropilote.

Des tests de fonctionnement sous azote plus eau ont été réalisés et ont permis de valider la vaporisation, les régulations des sources distribuées sur le micropilote ainsi que les différents déclenchements de sécurité. La justesse de l'identification paramétrique des constantes cinétiques de la réaction dépend de la précision des appareils de mesures et de la bonne représentation par le modèle des phénomènes de transfert de chaleur et de matière au sein du réacteur.

Plusieurs expériences ont été réalisées pour quantifier les erreurs de mesures et pour caractériser les phénomènes de transfert de chaleur et la réaction. L'étude du transfert de matière sur le pilote s'avérait délicate en raison des petites dimensions (1-2 mm), des incertitudes de mesures et du couplage entre les phénomènes de transfert et la réaction. Le coefficient de transfert de matière externe entre la barrette catalytique et le gaz réactif a été déterminé par simulation numérique en utilisant Fluent®.

2.1.3. Bilan de matière à froid « sans réactions chimiques »

Pour vérifier la bonne marche des instruments de mesure du micropilote, le réacteur est alimenté en gaz (CH_4, $N_{2,}$ ...). Les débitmètres placés à l'entrée et à la sortie du micropilote ainsi que l'analyseur infrarouge sont utilisés pour vérifier les bilans de matière sur chaque espèce et le bilan de matière global. Ces expériences, réalisées en absence de réactions chimiques, ont permis d'étalonner les débitmètres du dispositif de mesure notamment celui de mesure de la fraction molaire en CH_4 à l'entrée du réacteur. Les erreurs de mesure sur la conversion du méthane varient entre 2 à 5 % selon le niveau de température, le temps de passage et l'échantillon testé. Les erreurs de mesure de température sur le pilote sont égales à 1 % de la température mesurée soit environ 8°C.

2.2.Estimation des paramètres de transfert thermique

La caractérisation du transfert thermique dans le microréacteur est effectuée en réalisant des mesures expérimentales de températures. Ces dernières permettent d'obtenir de l'information sur les gradients internes, les écarts de température entre les différentes parties du système, les résistances au transfert et les coefficients réels de transfert de chaleur. Pour des raisons techniques de fabrication du porte-échantillon, 3 zones peuvent être distinguées :

- le microréacteur : il est en contact direct avec le four et sa température axiale est mesurée en 4 points par des thermocouples,
- la barrette catalytique à la surface duquel le catalyseur est déposé : il s'agit d'une barrette en alumine qui est glissée dans le réacteur, sans être soudée ; il existe donc une résistance de contact avec le réacteur,
- la gaine du thermocouple mobile : la gaine est soudée en 3 points dans sa rainure, mais le contact n'est pas parfait avec la paroi du réacteur, d'où l'existence d'une autre résistance au transfert.

2.2.1. Définition des résistances de contact

On définit deux résistances au transfert de chaleur :

- R_{sm} : résistance entre le solide du porte-échantillon et la gaine du thermocouple mobile. Le périmètre d'échange correspondant à cette résistance est P_{sm}.
- R_{sc} : résistance entre le solide du porte-échantillon et la barrette catalytique. Le périmètre d'échange correspondant est P_{sc}.

On peut relier ces résistances aux flux de chaleur transférés entre le réacteur et le gaz. Il faut pour cela considérer des associations de résistances en série, pondérées par les surfaces d'échange correspondantes donc, par les périmètres d'échange. On peut ensuite isoler le coefficient global correspondant à ces associations de résistances. Ainsi, si on appelle h_{loc} le coefficient d'échange local moyen entre le gaz et l'ensemble des parois solides avec lesquelles il est en contact (gaine mobile, catalyseur et réacteur), le coefficient global d'échange incluant toutes les résistances et leurs périmètres respectifs s'obtient par l'égalité des flux spécifiques par unités de longueur :

$$\varphi(\mathrm{w/m}) = \mathrm{H_{global}}\left(\mathrm{P_{mg}} + \mathrm{P_{sg}} + \mathrm{P_{cg}}\right)\left(\mathrm{T_s} - \mathrm{T_g}\right) \tag{2.1}$$

On a aussi

$$\varphi\left(\frac{\mathrm{w}}{\mathrm{m}}\right) = \left[\frac{\mathrm{P_{mg}}}{\frac{P_{mg}}{P_{sm}}R_{sm} + \frac{1}{h_{loc}}} + h_{loc}P_{sg} + \frac{\mathrm{P_{cg}}}{\frac{P_{cg}}{P_{sc}}R_{sc} + \frac{1}{h_{loc}}}\right]\left(\mathrm{T_s} - \mathrm{T_g}\right) \tag{2.2}$$

Cette expression (2.2) permet de vérifier que le coefficient global est égal au coefficient local moyen lorsque les résistances R_{sc} et R_{sm} sont nulles.

2.2.2. Bilans de chaleur

Afin de déterminer expérimentalement les résistances et le coefficient de transfert de chaleur local moyenné sur l'ensemble de la surface d'échange, on écrit le bilan de chaleur sur le gaz. Lorsqu'il n'y a pas de réactions, le flux molaire est constant le long du canal. On supposera aussi la chaleur sensible localement constante, ce qui n'empêche pas ensuite de tenir compte numériquement de sa variation avec la température. On obtient alors :

$$\frac{\mathrm{dT_g}}{\mathrm{dz}} = \frac{\mathrm{H_{global}}\left(\mathrm{P_{mg}} + \mathrm{P_{sg}} + \mathrm{P_{cg}}\right)}{\mathrm{F_e}C_{pg}}\ \left(\mathrm{T_s} - \mathrm{T_g}\right) \tag{2.3}$$

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{1}{F_e C_{pg}} \left[\frac{P_{mg}}{\frac{P_{mg}}{P_{sm}} R_{sm} + \frac{1}{h_{loc}}} + h_{loc} P_{sg} + \frac{P_{cg}}{\frac{P_{cg}}{P_{sc}} R_{sc} + \frac{1}{h_{loc}}} \right] (T_s - T_g) \quad (2.4)$$

où F_e désigne le débit molaire de gaz et C_{pg} sa chaleur sensible. T_s, la température du réacteur, est une fonction de l'abscisse z. Afin de déterminer les profils de température dans la gaine du thermocouple mobile et dans l'échantillon catalytique en fonction des autres températures et des résistances, on écrit l'égalité des flux entrant et sortant sur chacun de ces volumes :

- pour la gaine du thermocouple mobile T_m,

$$\frac{P_{sm}}{R_{sm}} (T_s - T_m) = h_{loc} P_{mg} (T_m - T_g) \quad (2.5)$$

- pour l'échantillon catalytique T_c

$$\frac{P_{sc}}{R_{sc}} (T_s - T_c) = h_{loc} P_{cg} (T_c - T_g) \quad (2.6)$$

On en déduit les températures telles que :

$$T_m = \frac{T_s + \frac{h_{loc} P_{mg} R_{sm}}{P_{sm}} T_g}{1 + \frac{h_{loc} P_{mg} R_{sm}}{P_{sm}}} \quad (2.7)$$

$$T_c = \frac{T_s + \frac{h_{loc} P_{cg} R_{sc}}{P_{sc}} T_g}{1 + \frac{h_{loc} P_{cg} R_{sc}}{P_{sc}}} \quad (2.8)$$

On retrouve bien le fait que lorsque les deux résistances sont nulles, la température de la gaine et celle de l'échantillon catalytique sont égales à la température du solide. Inversement, si les résistances sont très grandes et le transfert convectif très facile (h_{loc} très grand), alors la gaine et l'échantillon sont en équilibre avec le gaz et T_m=T_c=T_g.

2.2.3. Détermination expérimentale des résistances et du coefficient de transfert de chaleur

Pour déterminer expérimentalement les trois paramètres de transfert thermique ($h_{loc,}$ R_{sm} et R_{sc}), le protocole expérimental décrit ci-dessous a été utilisé. Le réacteur est alimenté par un flux gazeux composé d'hélium, d'azote et/ou de vapeur d'eau. Les zones de température du four intitulées CC1 et CC2 sont éteintes et la partie CC3 est allumée avec une consigne fixée à 500°C ou à 280.5W. La pression est fixée à 10 bars. Les débits de gaz

utilisés pour une partie des tests sont répertoriés dans le Tableau 2-2. Ces expériences se déroulent en absence de réactions chimiques. Une barrette inerte est introduite dans la zone catalytique pour travailler dans les mêmes conditions hydrodynamique que les mesures cinétiques.

Tableau 2-2 : Protocole de détermination expérimentale des coefficients de transfert thermique dans microréacteur.

Test	5	6	7	8	9	12	13
Débit N_2 (NL/h)	200	200	200	200	200	200	150
Débit He (NL/h)	200	200	0	0	200	200	0
Débit H_2O (g/h)	500	500	0	0	0	0	500
Consigne four CC3	500°C	280 W	500°C	280 W	280 W	500°C	500°C

2.2.4. Identification des coefficients de transfert de chaleur

Les coefficients de transfert thermique sont déterminés par minimisation de l'écart entre les températures modélisées et celles mesurées sur le microréacteur en utilisant la fonction *fminsearch* de la toolbox optimisation de Matlab®. L'algorithme ci-dessous a été utilisé :

- Interpolation le long du réacteur de la température de peau TTP^{exp} (z_i) en TTP(z)
- Initialisation de R_{sm}, R_{sc} et h_{loc},
- Résolution de l'équation différentielle pour trouver $T_g(z)$,
- Déduction du profil modélisé $T_m(z)$,
- Calcul de l'écart entre le modèle et l'expérience, F,

$$F = \left(TTF2_{(modèle)} - TTF2_{(expèrience)}\right)^2 + \sum_{zi\ du\ profil\ T_m}^{n} \left(T_{m_{expérience}} - T_{m_{modèle}}\right)^2$$

- Identification de R_{sm}, R_{sc} et h_{loc} par minimisation de F.

La Figure 2.8 présente les profils de température expérimentale et modélisée, après identification des paramètres de transfert thermique. L'écart entre la température expérimentale du réacteur et celle du thermocouple mobile confirme l'existence de la résistance thermique R_{sm}. Nous remarquons aussi que R_{sm} est inférieure à R_{sc} : en effet, le gradient de température entre le thermocouple mobile et le réacteur est beaucoup plus faible que celui entre la barrette catalytique et le réacteur. La barrette catalytique est presque à l'équilibre thermique avec le gaz. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : un transfert de chaleur par convection efficace (h_{loc} grand) et/ou une valeur élevée de la résistance R_{sc}.

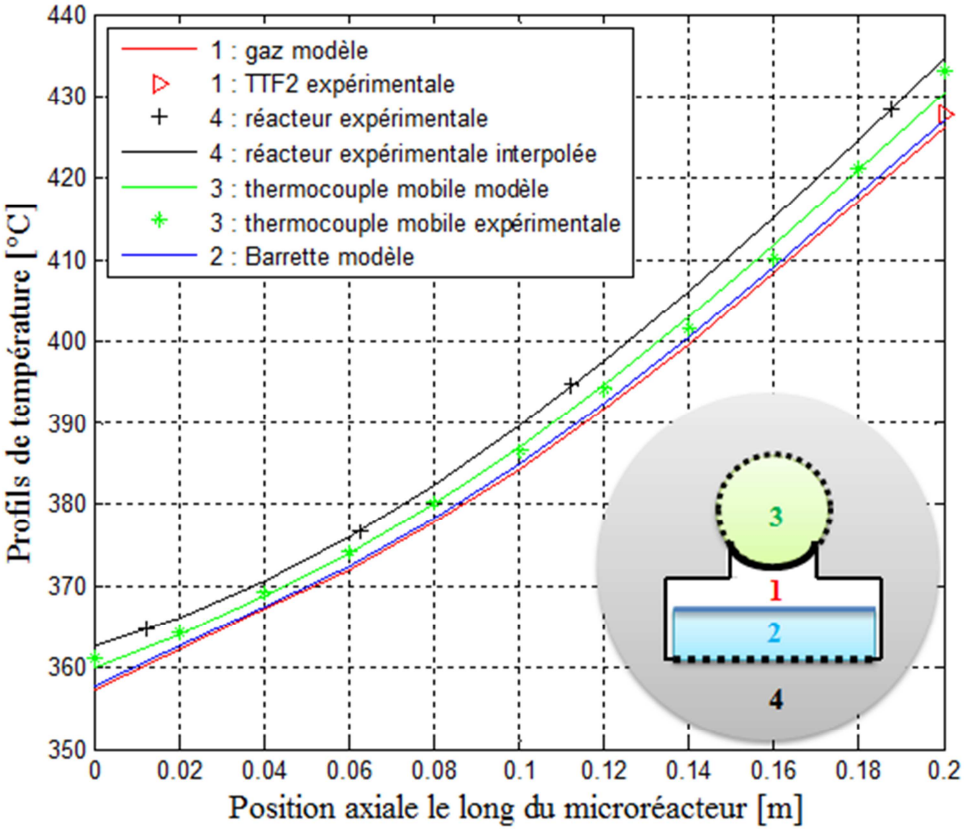


Figure 2.8 : Profils de température dans le microréacteur après identification des paramètres de transfert thermique.

La fonction F à minimiser présente des minima locaux qui sont très proches. Pour des valeurs de F très peu différentes, on retrouve le même h_{loc}, par contre les valeurs les deux résistances changent fortement. Par conséquent, pour chaque expérience, nous avons calculé une valeur moyenne et un écart type pour chaque paramètre. Le Tableau 2-3 présente la sensibilité des paramètres (h_{loc}, R_{sm} et R_{sc}) par rapport à la fonction F pour l'expérience 6.

Tableau 2-3 : Sensibilité des paramètres h_{loc}, R_{sm} et R_{sc} par rapport au critère F.

Expérience 6	**h_{loc}**	**R_{sm}**	**R_{sc}**	**F**
	654	0,0057	0,0067	78,21247726
	437	0,0086	0,0001	78,21247744
	700	0,0053	0,0495	78,21247772
	568	0,0066	0,0019	78,21247848
	504	0,0074	0,0008	78,21247886
	580	0,0065	0,0022	78,21247949
	606	0,0062	0,0030	78,21247954
	498	0,0075	0,0007	78,2124798
Moyenne	561	0,0068	0,0073	78,21247861
Ecart-type	84	0,0010	0,0159	9,45431E-07

L'analyse des résultats montre que la résistance R_{sc} est difficile à identifier car l'écart-type sur ce paramètre est supérieur à sa valeur moyenne pour chacune des expériences. Ce constat n'est pas surprenant : la résistance R_{sc} caractérise le différentiel de température entre la barrette catalytique et le réacteur. L'absence de mesure de température sur la barrette catalytique explique en grande partie les incertitudes sur ce paramètre R_{sc}.

2.2.5. Résultats

Pour caractériser le transfert thermique dans la partie catalytique du réacteur, nous introduisons les nombres de Reynolds (Re) et de Nusselt (Nu) qui caractérisent respectivement, la nature du régime d'écoulement et le transfert de chaleur par convection. Les formules suivantes sont utilisées pour les calculer.

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u_c D_h}{\mu} \tag{2.9}$$

$$\mathrm{Nu} = \frac{h_{loc} D_h}{\lambda} \tag{2.10}$$

Les résultats de la caractérisation du transfert thermique dans le microréacteur sont résumés dans le Tableau 2-4. Les expériences 5 et 6, 7 et 8 de même que 9 et 12 sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Seule la condition limite à la paroi du réacteur change (flux thermique ou température imposé dans la partie CC3). Nous précisons ici que la partie catalytique sur laquelle on souhaite caractériser le transfert thermique est chauffée indirectement par conduction au sein du métal du réacteur.

Tableau 2-4 : Caractéristiques thermiques expérimentales du microréacteur.

Test	5	6	7	8	9	12	13
Débit N_2 (NL/h)	200	200	200	200	200	200	150
Débit He (NL/h)	200	200	0	0	200	200	0
Débit H_2O (g/h)	500	500	0	0	0	0	500
Consigne four CC3	500°C	280 W	500°C	280 W	280 W	500°C	500°C
R_{sc} [m2.K/W]	0,0205	0,0073	0,0215	0,0212	0,0133	0,0046	0,0103
R_{sm} [m2.K/W]	0,0033	0,0068	0,0088	0,0031	0,002	0,0018	0,0038
h_{loc} [W/m2.K]	600	561	369	348	493	509	439
Nusselt	6,87	6,56	7,87	7,32	3	3,15	10,38
Reynolds	1394	1423	345	341	381	389	1306

La Figure 2.9 montre la variation du coefficient moyen de transfert de chaleur par convection (h_{loc}) en fonction du nombre de Reynolds. Nous constatons une «bonne»

reproductibilité des résultats. Ce dernier varie peu avec le nombre de Reynolds. Cependant, les résultats expérimentaux ne sont pas assez précis pour permettre de prédire l'évolution du transfert de chaleur en fonction des conditions opératoires (composition du gaz et régime d'écoulement).

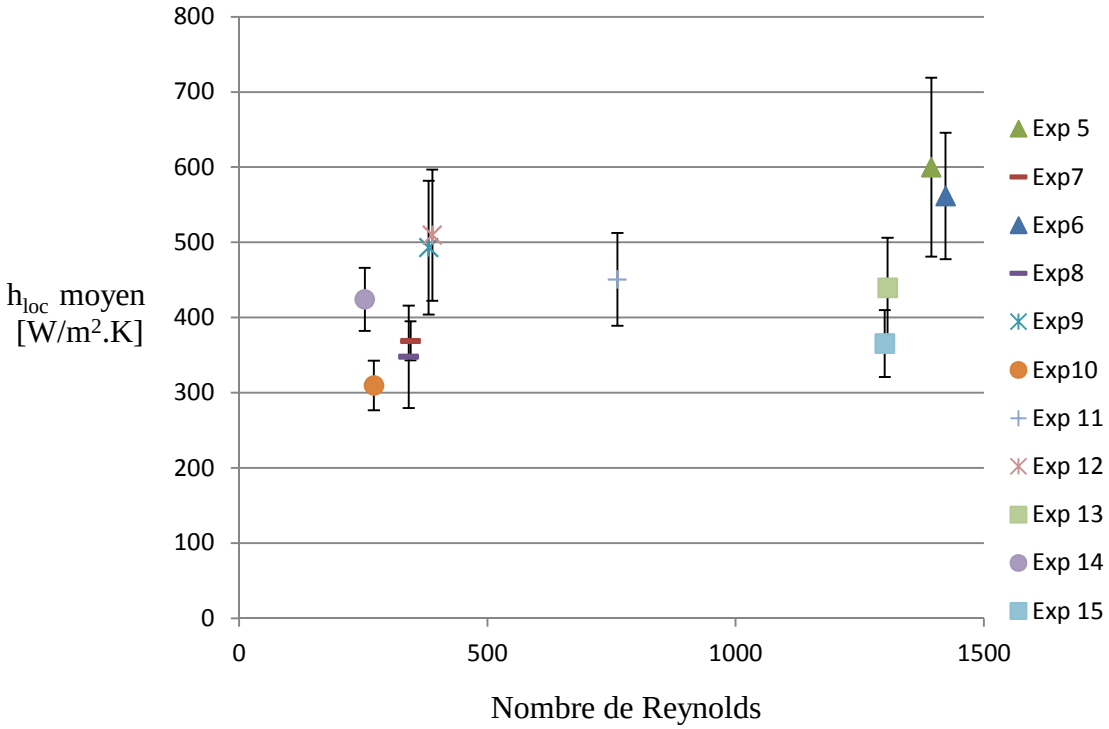


Figure 2.9: Variation de hloc en fonction du nombre de Reynolds.

Pour quantifier l'impact des effets d'entrée sur la valeur de h_{loc}, nous avons calculé pour l'ensemble des tests les longueurs d'établissement des profils thermiques (L_{th}) pour chaque expérience à l'aide de la formule (2.11) (Midoux, 1993). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2-5.

$$L_{th} = 0{,}05 Re Pr D_h \qquad (2.11)$$

Les longueurs nécessaires à l'établissement des profils thermiques (L_{th}) varient entre 0,6 à 6 cm et ne sont pas négligeables devant la longueur du réacteur (zone catalytique 20 cm). Par conséquent, pour bien représenter le transfert thermique par convection dans le modèle du réacteur, il faut nécessairement une corrélation permettant de tenir en compte le développement des profils thermique dans le réacteur.

Tableau 2-5 : Influence des effets d'entrée sur h_{loc}.

Nombre de Nusselt	Nombre de Reynolds	Nombre de Prandtl	Lth en (cm)
6,9	1394	0,5	3,6
6,6	1423	0,5	3,6

7,9	345	0,7	1
7,3	341	0,7	1
3	381	0,3	0,6
6,3	271	0,9	1,2
9,7	762	0,9	3,4
3	389	0,3	0,6
10	1306	0,9	6
7,9	253	0,9	1
8,4	1300	0,9	6

Pour l'ensemble des expériences, les valeurs moyennes du nombre de Nusselt et de h_{loc} sont respectivement égales à 7 et 442 [W/m^2.K].

Pour un canal rectangulaire chauffé par un flux de chaleur constant, Kays et Crawford (1993) proposent la corrélation suivante pour estimer le nombre de Nusselt en régime laminaire établi:

$$\mathrm{Nu_H} = 8{,}235(1 - 1{,}883\alpha + 3{,}767\alpha^2 - 5{,}814\alpha^3 + 5{,}361\alpha^4 - 2\alpha^5) \qquad (2.12)$$

avec α le rapport entre la profondeur et la largeur du canal.($\alpha = 0{,}2$ dans notre cas). Lorsqu'une condition limite de température de paroi constante est appliquée la précédente corrélation devient :

$$\mathrm{Nu_T} = 7{,}541(1 - 2{,}610\alpha + 4{,}970\alpha^2 - 5{,}119\alpha^3 + 2{,}702\alpha^4 - 0{,}548\alpha^5) \qquad (2.13)$$

En utilisant ces corrélations pour α = 0,2, le nombre de Nusselt est égal à 5,7 pour une condition de flux de chaleur constant et 4,8 lorsqu'une température de paroi constante est imposée. Le coefficient local moyen d'échange de chaleur dépend de la conductivité thermique du gaz circulant dans le réacteur. Dans le cas de nos expériences, en prenant ces corrélations, la valeur du h_{loc} est comprise entre 260 et 960 W/m^2/K pour un flux de chaleur constant et entre 225 et 800 W/m^2/K pour une température de paroi constante.

Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs moyennes de h_{loc} mesurées. La différence entre les nombres de Nusselt théoriques et expérimentaux peut s'expliquer par la différence de géométrie mais aussi par les erreurs expérimentales de mesure de température. Les écarts de température sont très faibles et proches des erreurs de mesures des thermocouples. Les résistances de contact R_{sm} et R_{sc} sont dues en grande partie à la conduction par les points de contact réels entre les solides et à la conduction à travers le gaz présent dans les interstices. Les Figures 2.10 et 2.11 présentent, respectivement, l'évolution des résistances thermiques R_{sm} et R_{sc} en fonction de l'inverse de la conductivité thermique du gaz λ. Si les résistances thermiques étaient dues à une fine couche de gaz

d'épaisseur e, elles seraient proportionnelles à e/λ. Malgré la dispersion des résultats expérimentaux, il est possible d'estimer l'épaisseur équivalente de la couche de gaz correspondante à chaque résistance. Les valeurs moyennes des résistances R_{sm} et R_{sc} sur l'ensemble des tests ainsi que les épaisseurs de gaz équivalentes sont répertoriées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Valeurs des résistances thermiques sur l'ensemble des tests.

Résistance moyenne (m^2.K/W)	R_{sm}	R_{sc}
Moyenne	0,0038	0,0134
Ecart-type	0,0022	0,0067
Epaisseur de gaz équivalente (mm)	0,23	0,8

Les mesures expérimentales de température dans le réacteur en absence de réactions chimiques montrent un transfert de chaleur efficace qui se caractérise par de faibles gradients entre les différentes zones du réacteur. Elles ont également permis de déterminer les valeurs moyennes des résistances au transfert thermique (R_{sm} et R_{sc}).

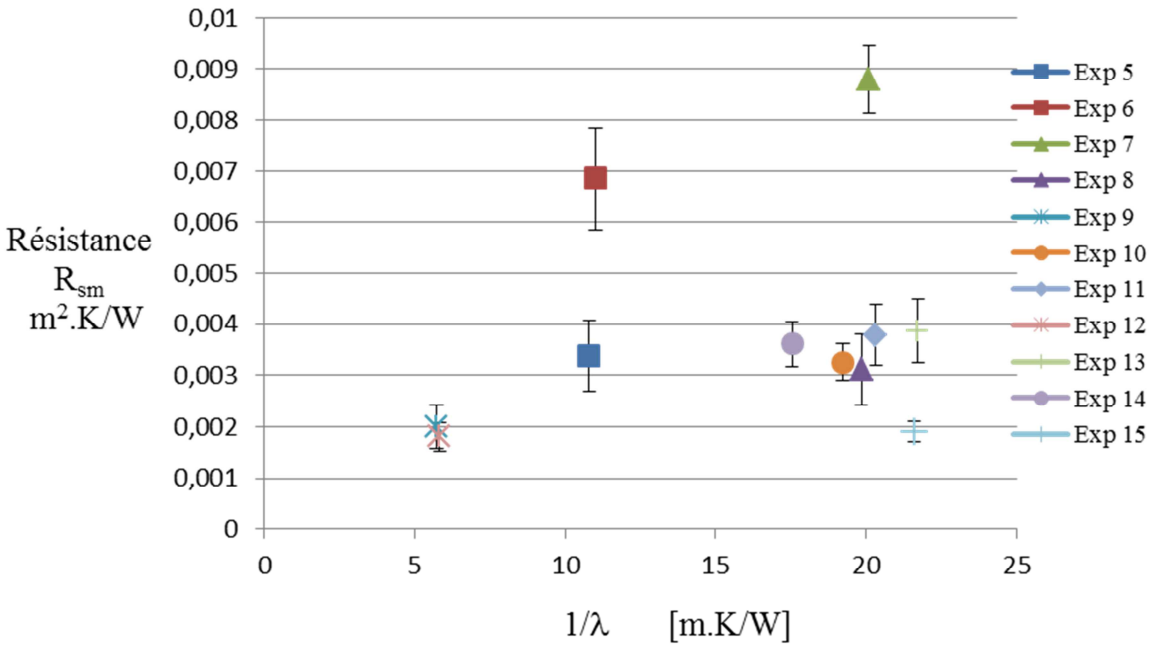


Figure 2.10 : Résistance expérimentale R_{sm} en fonction de 1/λ.

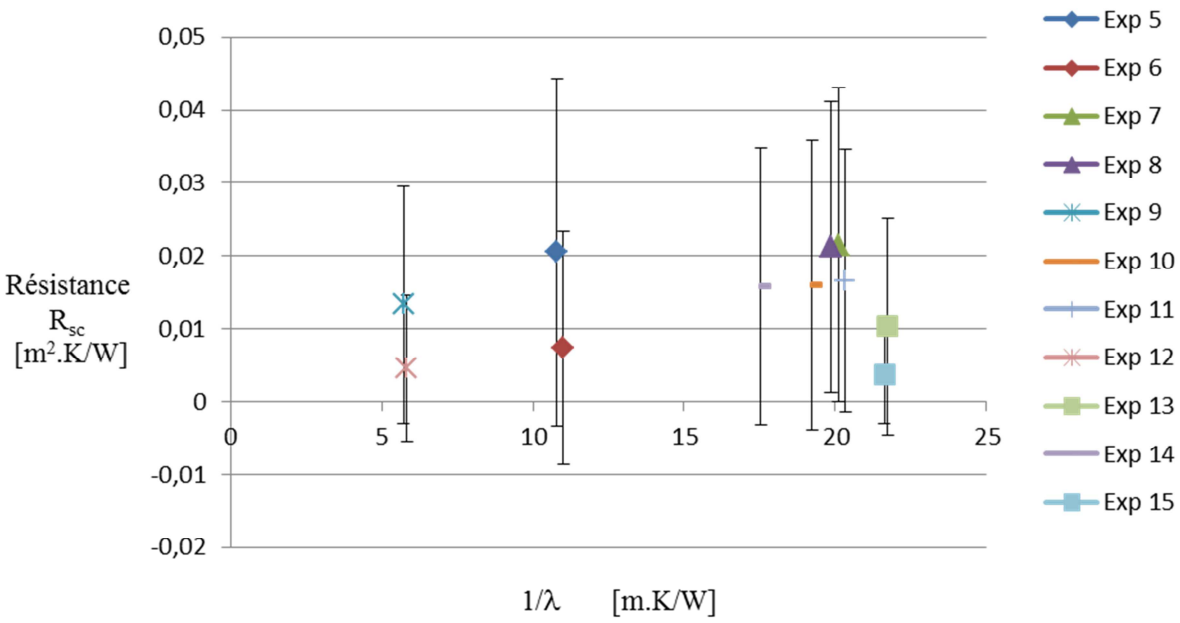


Figure 2.11 : Résistance expérimentale R_{sc} en fonction de $1/\lambda$.

Les valeurs du coefficient local moyen d'échange de chaleur par convection sont en bon accord avec les prédictions de la littérature. Néanmoins, les résultats de ces tests ne permettent pas d'établir une corrélation fiable pour prédire le h_{loc} en fonction de l'hydrodynamique et de la nature des gaz. Une bonne représentation des phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le modèle du réacteur est nécessaire pour estimer avec précision la cinétique de la réaction. C'est pour cette raison que des simulations du transfert thermique et du transfert de matière dans le réacteur sont effectuées en utilisant le logiciel de simulation de mécanique des fluides numérique Fluent®. Les résultats de ces simulations sont utilisés pour établir les corrélations à partir desquelles le coefficient local de transfert de chaleur ainsi que celui de transfert matière sont calculés.

2.3. Caractérisation numérique du transfert thermique dans la partie catalytique du réacteur

Le coefficient de transfert de chaleur est généralement calculé en utilisant une corrélation entre les nombres de Nusselt et de Graetz locaux. Pour des canaux à section circulaire, rectangulaire ou triangulaire, des études expérimentales et théoriques ont permis d'établir les corrélations adéquates (Djilali et al., (2008); Phan et al., (2003) ; Groppi et Tronconi, (1997) ; Shah et London, (1978)). Ces études montrent également que la géométrie du canal peut influencer considérablement les caractéristiques du transfert de chaleur et de matière.

Pour caractériser le transfert thermique par convection, le logiciel Fluent® est utilisé pour simuler les expériences précédemment réalisées. Fluent® est un logiciel de simulation CFD « Computational Fluid Dynamics » (Mécanique des Fluides Numérique), qui dispose d'un ensemble de méthodes numériques permettant d'obtenir une solution d'un problème de mécanique des fluides et/ou de transfert thermique. Les solutions sont obtenues par la résolution numérique des équations de Navier-Stokes en les discrétisant par la méthode des volumes finis.

L'objet de la simulation est d'obtenir une solution convergée, indépendante du maillage et respectant la physique du problème afin de pouvoir en tirer un maximum d'informations quantitatives. Il est tout à fait possible de traiter des problèmes complexes avec moins d'hypothèses qu'une approche analytique. La simulation par CFD est moins coûteuse qu'une approche expérimentale. En revanche, elle est limitée par l'ordre des méthodes numériques utilisées, la précision du modèle et les ressources de calcul.

La CFD permet aujourd'hui d'avoir des solutions très satisfaisantes grâce au développement des méthodes numériques et à l'amélioration de la puissance et de la mémoire des calculateurs. La résolution par simulation numérique sous Fluent® passe par trois étapes :

- la définition d'un maillage et des conditions aux frontières. La qualité du maillage est très importante.
- la résolution des équations par un solveur. Il existe différentes méthodes de discrétisation d'ordre plus ou moins élevé et divers modèles.
- le post traitement.

2.3.1. Principe et mise en œuvre sous Fluent®

Les caractéristiques du microréacteur ont été présentées sur les Figures 2.4 et 2.5. Le maillage de la géométrie du microréacteur effectué à l'aide du logiciel Gambit® est présenté sur la Figure 2.12. Pour nous assurer de l'indépendance de la solution par rapport au maillage, nous avons réalisés des simulations avec trois types de maillages de densités différentes. Celui retenu (Figure 2.12) résulte d'un compromis entre la précision des calculs et le temps nécessaire pour atteindre la convergence.

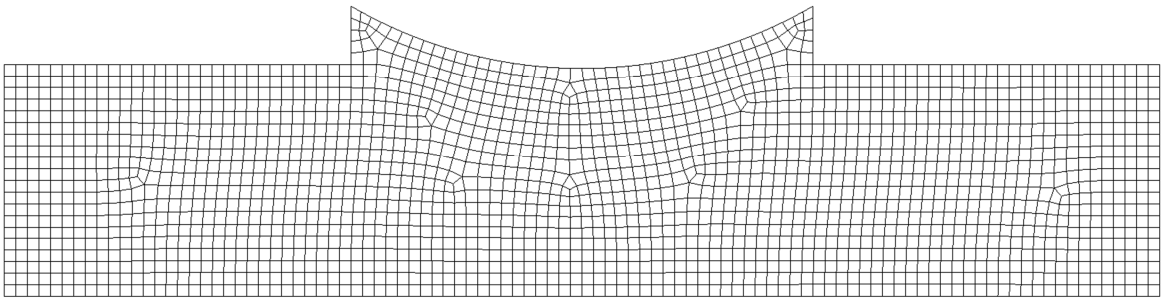


Figure 2.12 : Vue en coupe du maillage du microréacteur sous Gambit®.

Après la construction du maillage, la géométrie est chargée dans le logiciel Fluent®. Plusieurs simulations sont alors effectuées en modifiant la vitesse d'entrée du gaz dans les conditions opératoires suivantes : le réacteur est alimenté en azote à 1127°C. La pression est fixée à 20 bar. Les parois du réacteur sont maintenues à une température constante de 850°C. La simulation repose sur les hypothèses suivantes :

- écoulement laminaire en régime permanent,
- profil de vitesse plat à l'entrée,
- propriétés physiques du gaz constantes,
- transfert de chaleur par rayonnement négligé,
- température de paroi constante,
- écoulement développé à la sortie du réacteur.

Le gaz qui s'écoule échange de la chaleur par convection avec les parois du réacteur. Une partie de son énergie est récupérée afin de maintenir à la paroi la condition limite de température constante.

2.3.2. Résultats

Les Figures 2.13 et 2.14 montrent les contours de vitesse et de température. La convergence des calculs est vérifiée en suivant l'évolution des résidus de l'équation d'énergie et de continuité au cours des itérations. Elle est atteinte au bout de 2000 itérations. Généralement, les calculs convergent lorsque les résidus atteignent 10^{-6}. Dans notre cas, il faut les pousser à 10^{-16}. On constate une déformation du profil de vitesse plat imposé à l'entrée qui peut être expliqué par le développement des profils de vitesse (J. Taine et al., 2008).

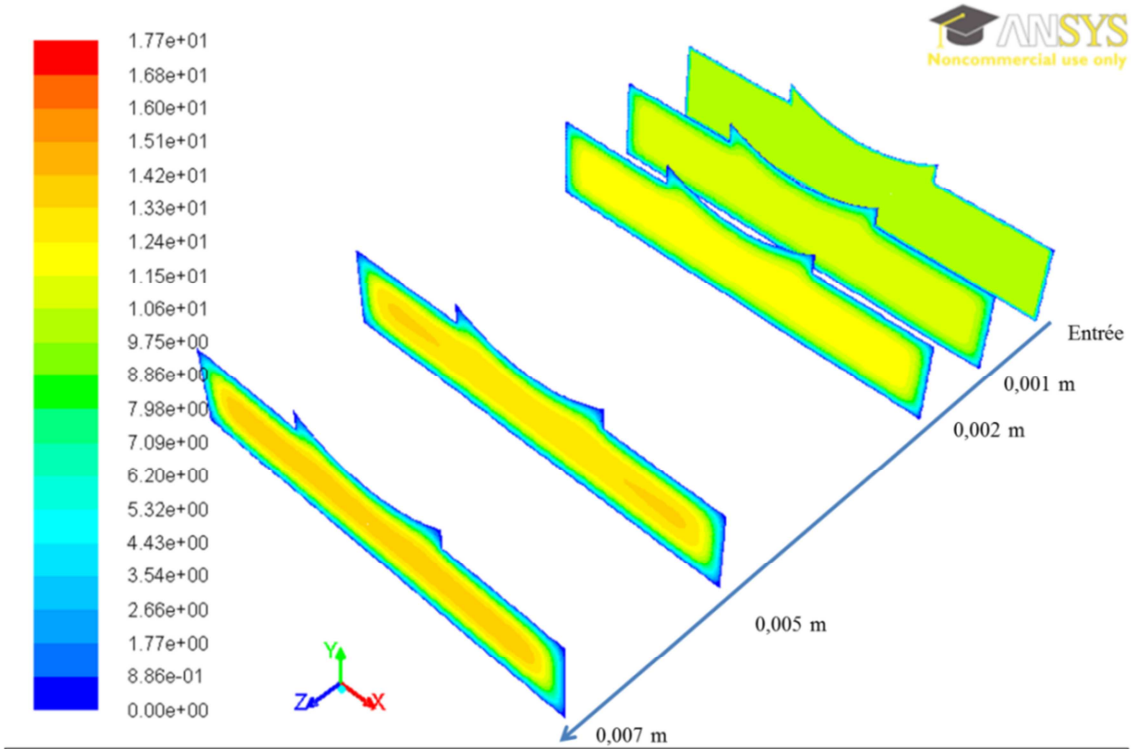


Figure 2.13 : Evolution de la vitesse du gaz le long du réacteur (m/s).

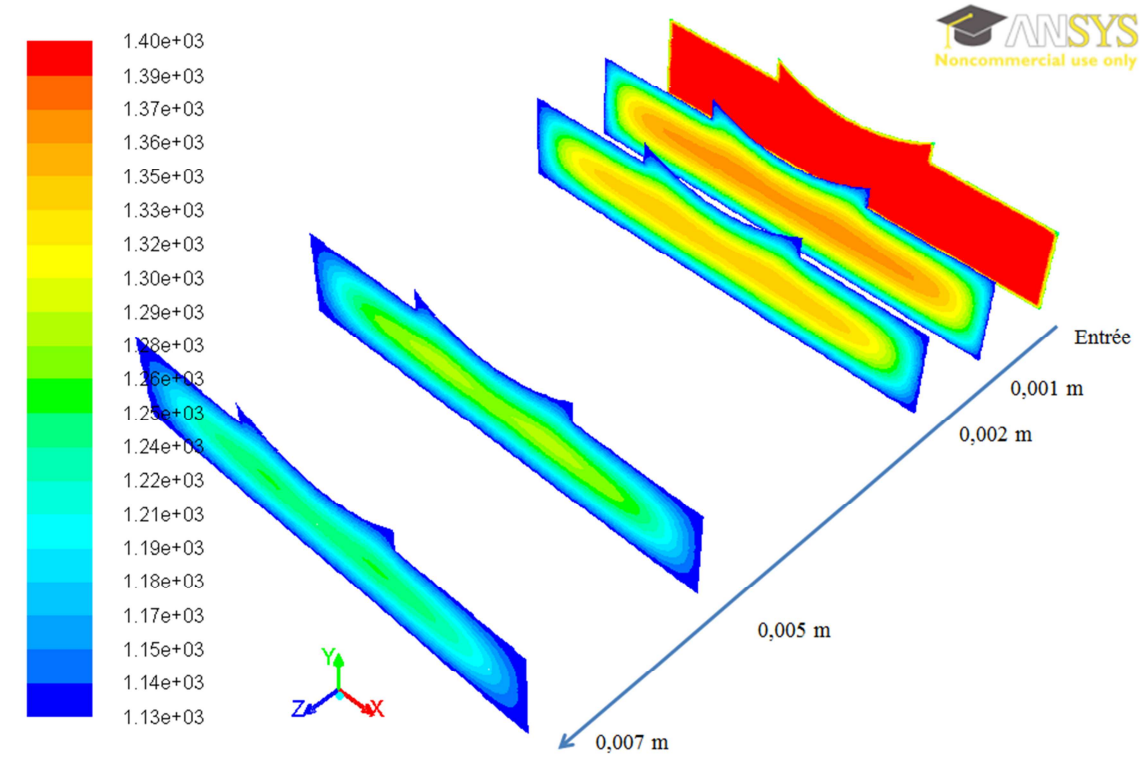


Figure 2.14 : Contour de températures le long du réacteur (K).

La Figure 2.15 montre l'évolution du flux thermique à la paroi. Pour cette simulation, la vitesse moyenne du gaz à l'entrée est de 1 m/s. Le nombre de Reynolds correspondant est égal à 120. Le flux thermique à la paroi est très élevé en raison du grand écart entre la température d'entrée du gaz (1127 °C) et celle de la paroi (850°C). Le flux thermique

diminue considérablement pour s'annuler vers la sortie du réacteur où le gaz est à l'équilibre thermique avec la paroi du réacteur.

2.3.3. Post-traitement des résultats

Les résultats présentés précédemment sont utilisés pour calculer le coefficient local de transfert de chaleur par convection dans le réacteur. Pour cela, on réalise plusieurs coupes le long du réacteur. Pour chacune des abscisses retenues, on calcule :

- Le flux thermique à la paroi : Q(z)
- La température moyenne du gaz pondérée par les débits :

$$T_g(z) = \frac{\iint u_c T_g dS}{\iint u_c dS} \tag{2.14}$$

Le coefficient de transfert de chaleur local est alors calculé en utilisant la relation suivante :

$$\mathrm{h_{loc}}(z) = \frac{\mathrm{Q}(z)}{\left(T_p(constante) - T_g(z)\right)} \tag{2.15}$$

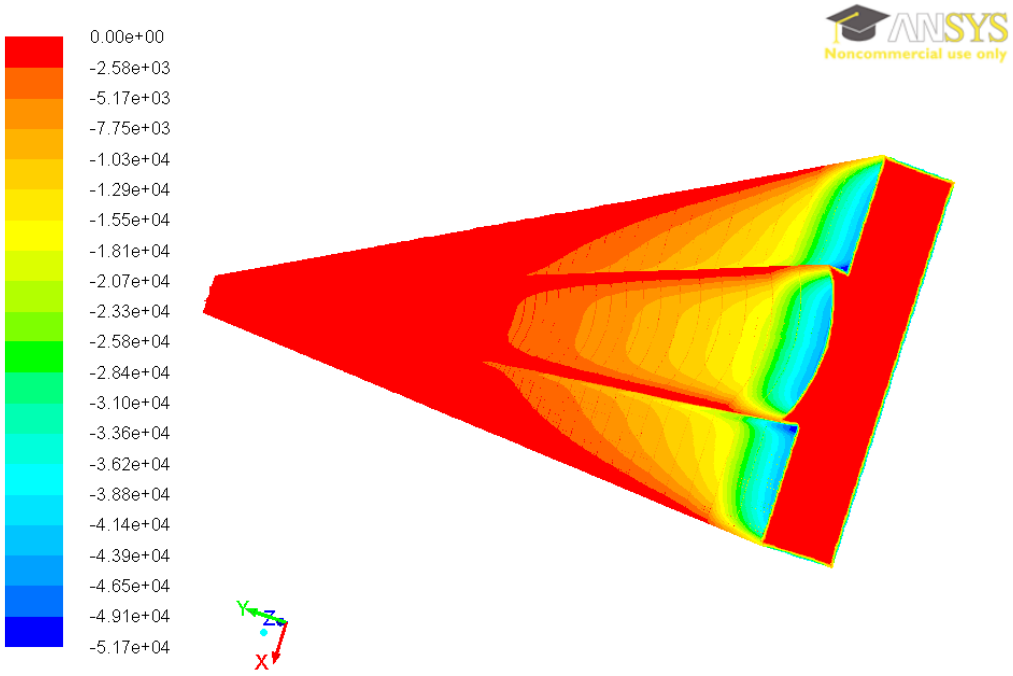


Figure 2.15 : Contours du flux thermique à la paroi Q(z) (W/m^2).

Une fois le $\mathrm{h_{loc}}$ connu, nous calculons le nombre de Nusselt local :

$$\mathrm{Nu}(z) = \frac{\mathrm{h_{loc}}(z) D_h}{\lambda(z)} \tag{2.16}$$

Cette procédure est utilisée pour calculer Nu(z) pour chacune des expériences simulées. La variation du nombre de Nusselt local le long du microréacteur est présentée sur la Figure 2.16. Pour l'ensemble des simulations, les nombres de Nusselt tendent vers une valeur asymptotique de 4,43. Cette valeur est légèrement différente de la prédiction de la littérature (4,83). En effet, Kays et Crawford (1993) rapportent un nombre de Nusselt moyen de 4,83 dans le cas d'un canal rectangulaire de même facteur de forme (α = profondeur/largeur) avec les mêmes conditions limites à la paroi. La géométrie du canal du microréacteur n'est pas tout à fait rectangulaire à cause de la présence du thermocouple mobile. La valeur du nombre de Nusselt dans les microcanaux dépend considérablement de leur forme géométrique. Ainsi, l'écart entre la valeur du Nusselt en régime établi et la prédiction de la littérature provient certainement de cette différence de géométrie.

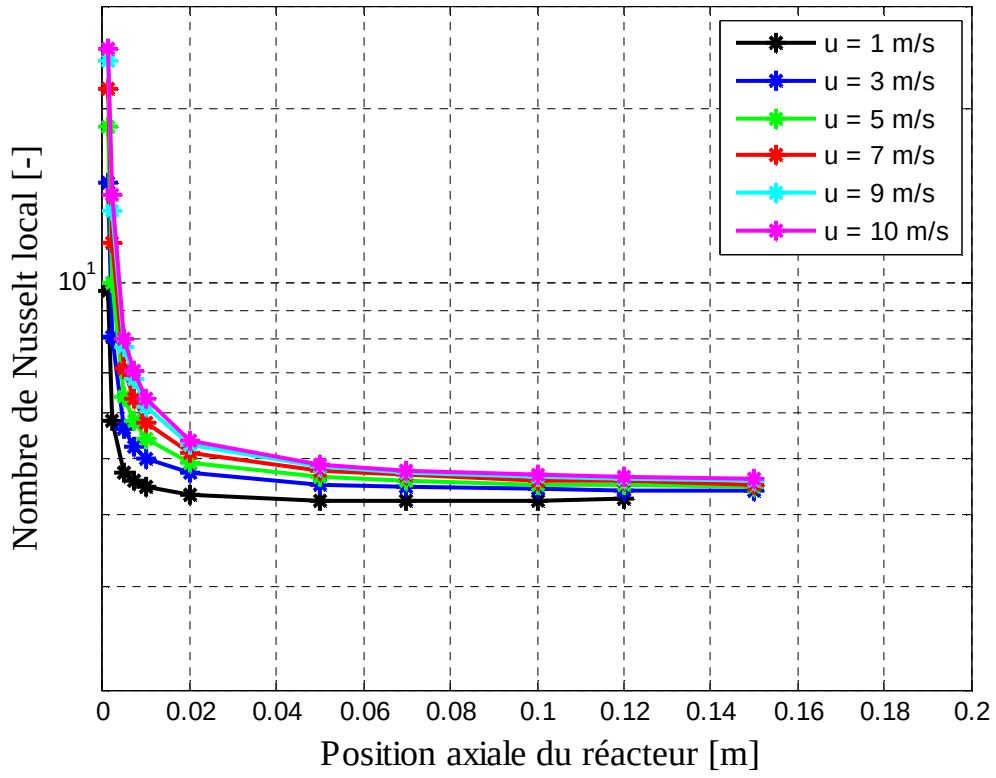


Figure 2.16 : Evolution du nombre de Nusselt local le long de la position axiale du microréacteur

Les nombres de Nusselt locaux sont beaucoup plus élevés à l'entrée du microréacteur. Leurs valeurs augmentent avec la vitesse du gaz à l'entrée. Dans la région d'entrée, les profils de vitesse et de température sont en développement. Le h_{loc} y est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche limite thermique qui diminue lorsqu'on augmente

la vitesse du gaz à l'entrée ((J. Taine et al., 2008). Pour tenir compte des effets d'entrée sur le Nusselt local, nous introduisons le nombre de Graetz thermique local $Gz_{th}(z)$.

$$\mathrm{Gz_{th}(z)} = \frac{RePr\mathrm{D_h}}{\mathrm{z}} \qquad (2.17)$$

La Figure 2.17 présente l'évolution du nombre de Nusselt local en fonction du nombre de Graetz pour l'ensemble des simulations. Lorsque le Graetz est inférieur à 10, le Nusselt tend vers sa valeur asymptotique.

D'après Morini (2006), l'impact des effets d'entrée sur la valeur moyenne du nombre de Nusselt est négligeable pour des nombres de Graetz inférieur à 10. En dessous de cette valeur, on peut considérer que l'écoulement est établi : le Nusselt devient constant et tend vers sa valeur asymptotique. Par contre, pour des nombres de Graetz supérieurs à 10, les effets d'entrée ne peuvent plus être négligés. Nos valeurs sont en accord avec les conclusions de Morini.

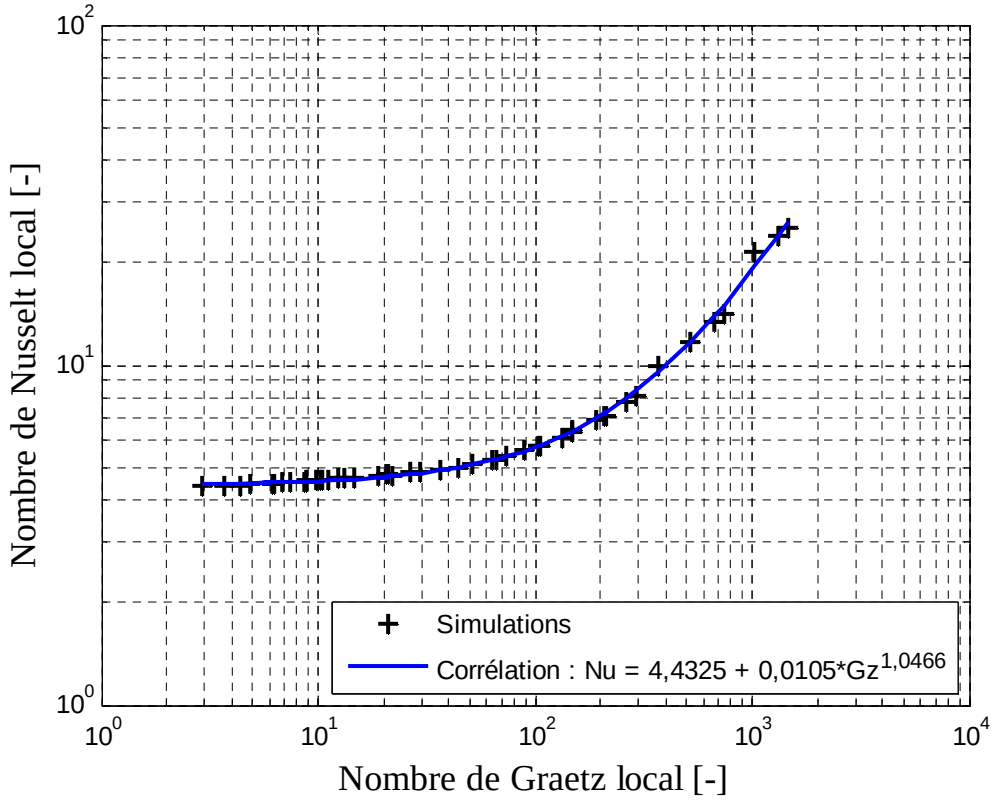


Figure 2.17 : Evolution du nombre de Nusselt local en fonction du nombre de Graetz local dans la zone catalytique du réacteur (CC2).

Les résultats de ces simulations permettent d'établir la corrélation (2.18) entre les nombres de Nusselt et de Graetz locaux. Elle sera utilisée dans le modèle cinétique du microréacteur

pour représenter le transfert de chaleur par convection dans la partie catalytique du microréacteur.

$$\mathrm{Nu}(z) = 4{,}4325 + 0{,}0105\mathrm{Gz}(z)^{1{,}0466} \qquad (2.18)$$

2.4. Caractérisation du transfert thermique dans la partie non-catalytique du réacteur

Nous avons également caractérisé numériquement le transfert thermique dans la partie du réacteur qui ne contient pas la barrette catalytique. La Figure 2.18 montre les couples radiales des zones catalytique (CC2) et non-catalytique (CC3) du microréacteur. Le canal est plus large dans la partie non-catalytique en raison de l'absence de la barrette catalytique dans cette zone. Des simulations identiques à celles décrites ci-dessus ont été réalisées. La variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Graetz est présentée sur la Figure 2.19. Lorsque le Graetz local est inférieur à 10, le régime est établi, le Nusselt tend vers une valeur asymptotique de 3,32. Cette valeur est en parfaite adéquation avec la littérature. Kays et Crawford (1993) calculent un Nusselt en régime établi de 3,34 pour un canal rectangulaire ayant le même ratio α et la même condition limite. Ces résultats montrent par ailleurs que la déformation du canal par la présence du thermocouple mobile impacte peu le transfert de chaleur dans CC3.

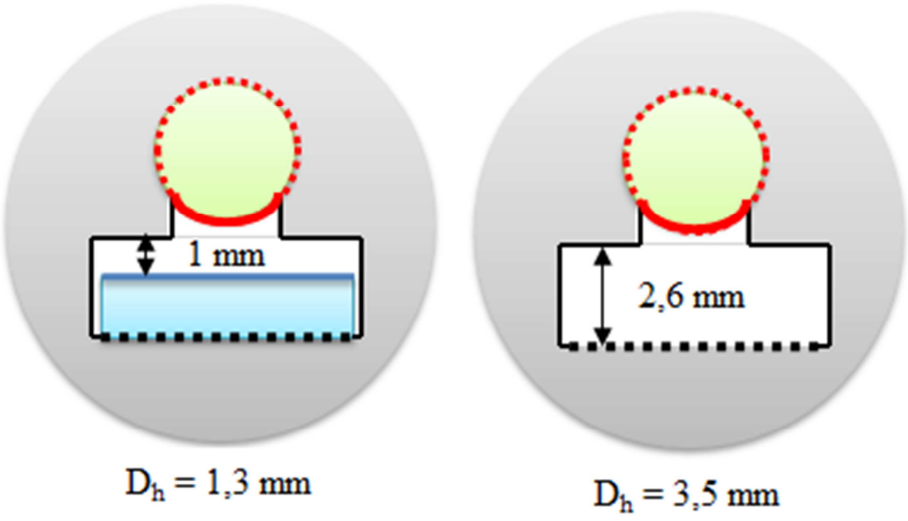


Figure 2.18 : Coupe radiale des zones CC2 et CC3 du microréacteur.

La corrélation entre les nombres de Nusselt et de Graetz locaux donne la relation suivante :

$$\mathrm{Nu}(z) = 3{,}328 + 0{,}01689\mathrm{Gz}(z)^{0{,}9639} \qquad (2.19)$$

Elle sera utilisée pour représenter les transferts de chaleur dans la partie non-catalytique du réacteur. Le transfert de chaleur est beaucoup plus efficace dans la partie catalytique du réacteur puisque le nombre de Nusselt en régime établi dans la partie CC3 (3,32) est inférieur à celui de la zone catalytique (4,43). L'augmentation de la profondeur du canal entraine une augmentation du diamètre hydraulique qui est inversement proportionnel au coefficient local de transfert de chaleur. C'est ce qui explique les écarts entre les nombres de Nusselt en régime établi.

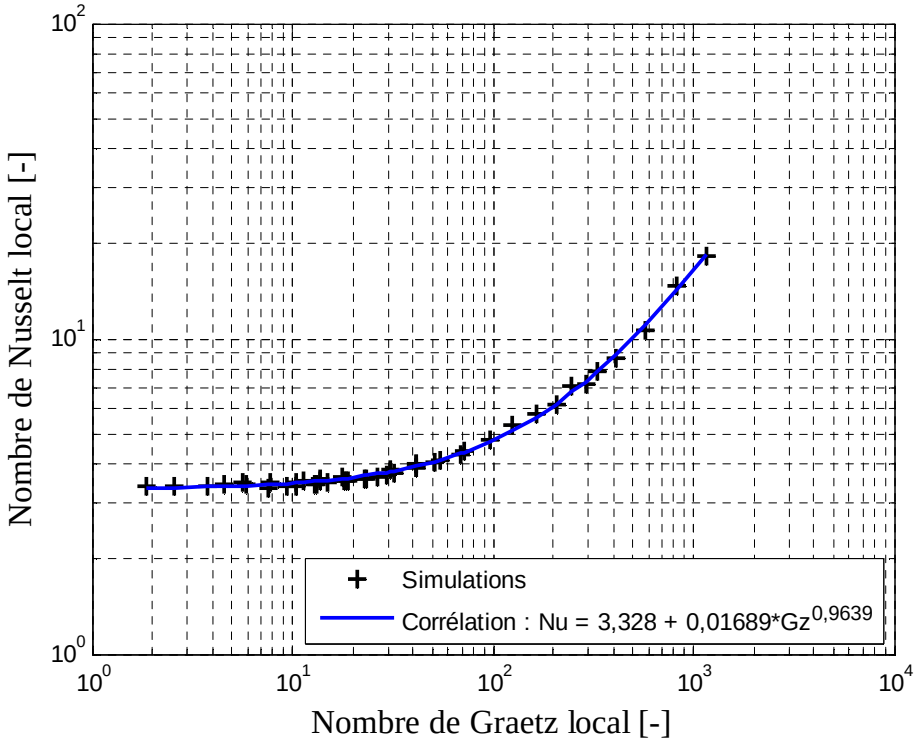


Figure 2.19 : Evolution du nombre de Nusselt local en fonction du nombre de Graetz local dans la zone non-catalytique du réacteur (CC3).

2.5. Caractérisation numérique du transfert de matière dans la zone catalytique

Le coefficient de transfert de matière externe (k_d) entre la barrette catalytique et le gaz réactif doit être calculé à partir du nombre de Sherwood. Il est difficile d'estimer avec précision expérimentalement le k_d sur la partie catalytique du microréacteur à cause des différentes incertitudes de mesures et du couplage entre les phénomènes de transfert de chaleur, de matière et la réaction.

Pour calculer le nombre de Sherwood local, on utilise le logiciel Fluent® pour simuler un transfert thermique dans lequel la configuration d'échange de chaleur est identique à celle du transfert de matière dans CC2. Les conditions de flux de matière sont représentées par des conditions de flux de chaleur et la concentration est représentée par la température.

Cette approximation est correcte car le nombre de Lewis du gaz est égal à 1. Le protocole suivant est utilisé. Le microréacteur est alimenté avec un flux d'azote à 500 K. La pression est fixée à 20 bars. Une condition limite de température de paroi constante de 1123 K est imposée sur la paroi catalytique pour représenter la condition limite de concentration constante à la paroi catalytique (Male et al., 2004). Les autres parois qui n'échangent pas de matière avec le gaz réactif sont représentées par des conditions thermiques adiabatiques.

Cette configuration du transfert thermique est analogue à celle du transfert de matière dans la zone catalytique du réacteur. Par analogie, nous considérons que le nombre de Nusselt est équivalent à celui de Sherwood.

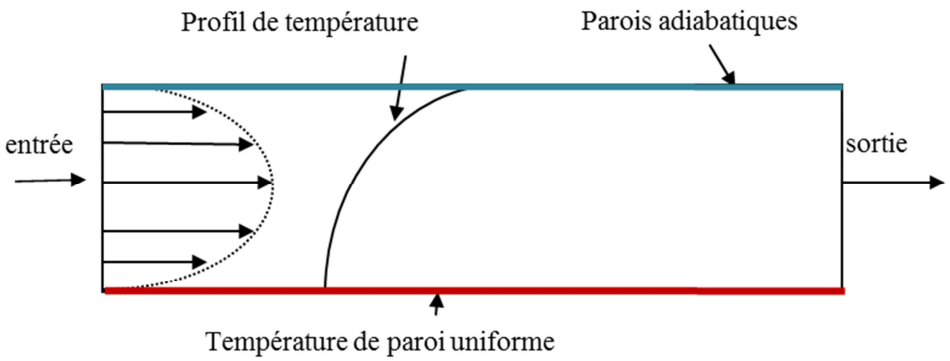


Figure 2.20 : Configuration du transfert thermique simulé pour calculer le nombre de Sherwood.

Comme pour le transfert thermique, plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier la vitesse du gaz à l'entrée. Le coefficient local moyen d'échange de chaleur est estimé par la relation suivante:

$$h_{loc}(z) = \frac{\Phi(z)}{\left(T_p - T_m(z)\right)} \qquad (2.20)$$

où $\Phi(z)$ désigne le flux de chaleur à la paroi catalytique, T_p et T_m en [K] représentent respectivement, la température de la paroi catalytique et la température moyenne du gaz à la position z.

A partir de la relation (2.20), nous calculons les nombres de Nusselt locaux. La Figure 2.21 présente leur variation le long de la position axiale de la zone catalytique. Pour toutes les simulations, les nombres de Nusselt locaux tendent vers une valeur asymptotique de 3,98. Cette valeur est en bon accord avec la littérature. En effet, Kays et Crawford (1993) rapportent un nombre de Nusselt moyen de 3,909 dans le cas d'un canal rectangulaire de même facteur de forme α qui n'échange de la chaleur que sur une de ses faces. Le nombre de Graetz est introduit pour tenir compte du développement des profils de vitesse et de

température à l'entrée. La Figure 2.22 présente la variation du nombre de Nusselt local en fonction du nombre de Graetz.

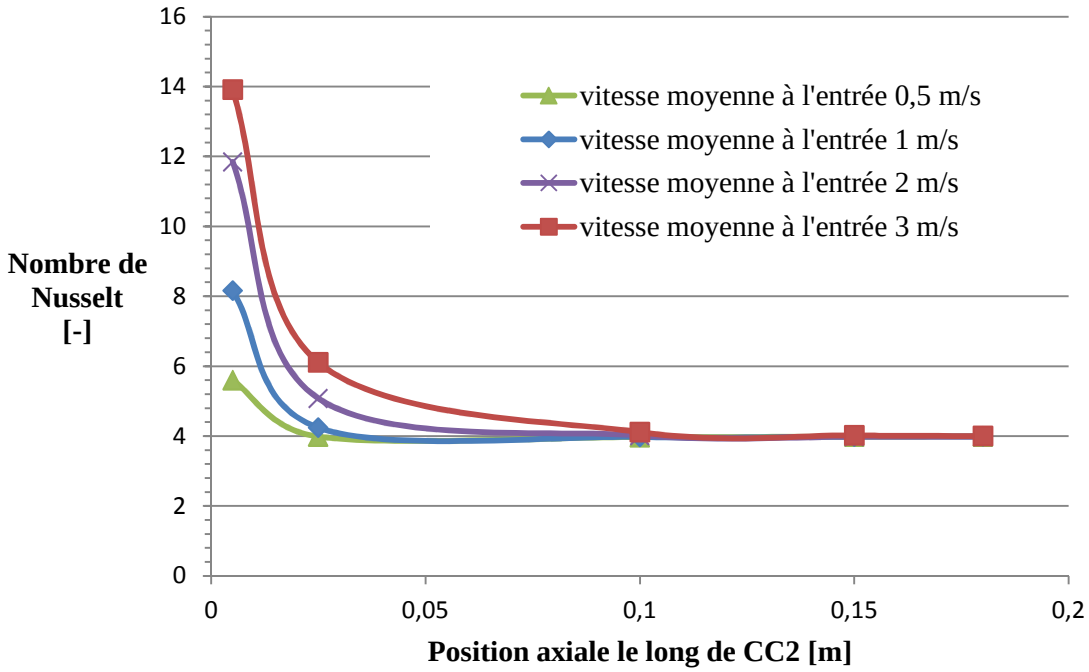


Figure 2.21 : Evolution du nombre de Nusselt local le long de la zone catalytique.

Lorsque le Graetz est inférieur à 10, le Nusselt est constant et tend vers une valeur limite de 3,98. Pour des nombres de Graetz supérieurs à 10, les effets d'entrée ne peuvent plus être négligés.

Par analogie au transfert de matière, la corrélation entre les nombres de Nusselt et de Graetz locaux est utilisée pour représenter le transfert de matière dans la partie catalytique du réacteur. Ainsi, le nombre de Nusselt sera remplacé par celui de Sherwood et celui de Prandlt dans le Graetz local sera remplacé par le nombre de Schmidt (relation (2.21)).

$$\mathrm{Sh(z)} = 3{,}98 + 0{,}018\mathrm{Gz_m(z)}^{1{,}03} \qquad (2.21)$$

Avec

$$\mathrm{Gz_m(z)} = \frac{\mathrm{ReScD_h}}{Z} \qquad (2.22)$$

Cette corrélation sera utilisée dans le programme cinétique du micropilote pour représenter le transfert de matière dans la zone catalytique en utilisant la relation (2.23).

$$\mathrm{k_d} = \frac{ShD_m}{\mathrm{D_h}} \qquad (2.23)$$

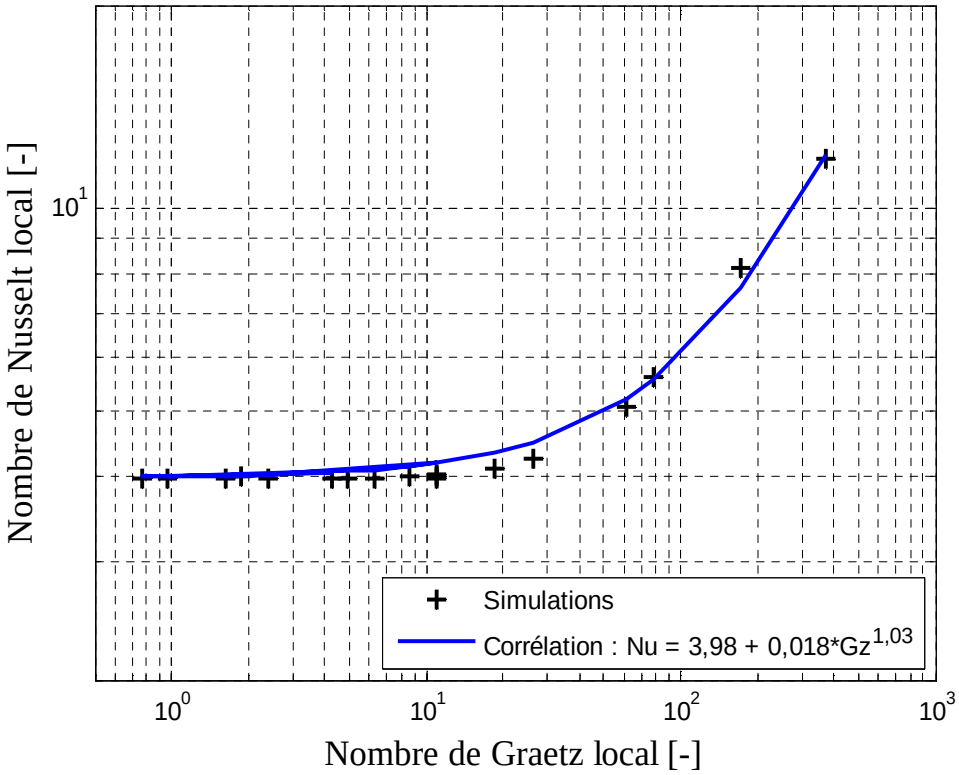


Figure 2.22 : Evolution du nombre de Nusselt local en fonction du nombre de Graetz local.

Après la caractérisation expérimentale et la simulation numérique des phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le microréacteur, nous abordons, dans la section suivante, l'estimation des pertes thermique sur le micropilote.

2.6. Analyse des pertes thermiques dans le micropilote

La réaction de reformage du méthane nécessite un apport externe de chaleur. Dans le caisson du micropilote, le four est équipé de résistances électriques qui fournissent la chaleur nécessaire à la réaction. Une partie de cette chaleur est perdue par convection naturelle entre le pilote et l'air environnant. La quantification des pertes thermiques permet de déterminer la quantité de chaleur réellement reçue par le réacteur pour chaque expérience. Cette dernière est nécessaire pour déterminer la cinétique de la réaction. Pour quantifier les pertes thermiques dans le micropilote et prédire leur évolution en fonction du niveau de température, une mesure expérimentale est préférable à une estimation par corrélation, et peut être réalisée en se basant sur un bilan thermique global (en absence d'écoulement de fluide) :

$$MCp\frac{dT}{dt} = \Phi_{\text{chauffe}} - \Phi_{pertes} \tag{2.24}$$

où MCp [J/K] désigne la capacité calorifique du caisson contenant le four et le réacteur, T [K] la température moyenne du caisson, Φ_{chauffe} [W] la puissance thermique fournie par le

four et Φ_{pertes} [W] le flux des pertes thermiques vers l'extérieur. Les températures sont enregistrées en plusieurs points dans le caisson, au cours d'un créneau de puissance de chauffe du four à l'aide de l'ensemble des thermocouples du micropilote. La Figure 2.23 montre l'évolution de la température moyenne au cours de ce créneau.

Pendant environ 26300 s, le four est chauffé avec une puissance totale de 816 W. La température monte rapidement jusqu'à atteindre 900 °C. Ensuite, le chauffage est arrêté et la baisse de température est suivie jusqu'à atteindre environ 100°C. En comparant les vitesses de chauffe et de refroidissement du bloc à un même niveau de température, l'analyse de cette courbe permet d'isoler MCp et Φ_{pertes} indépendamment.

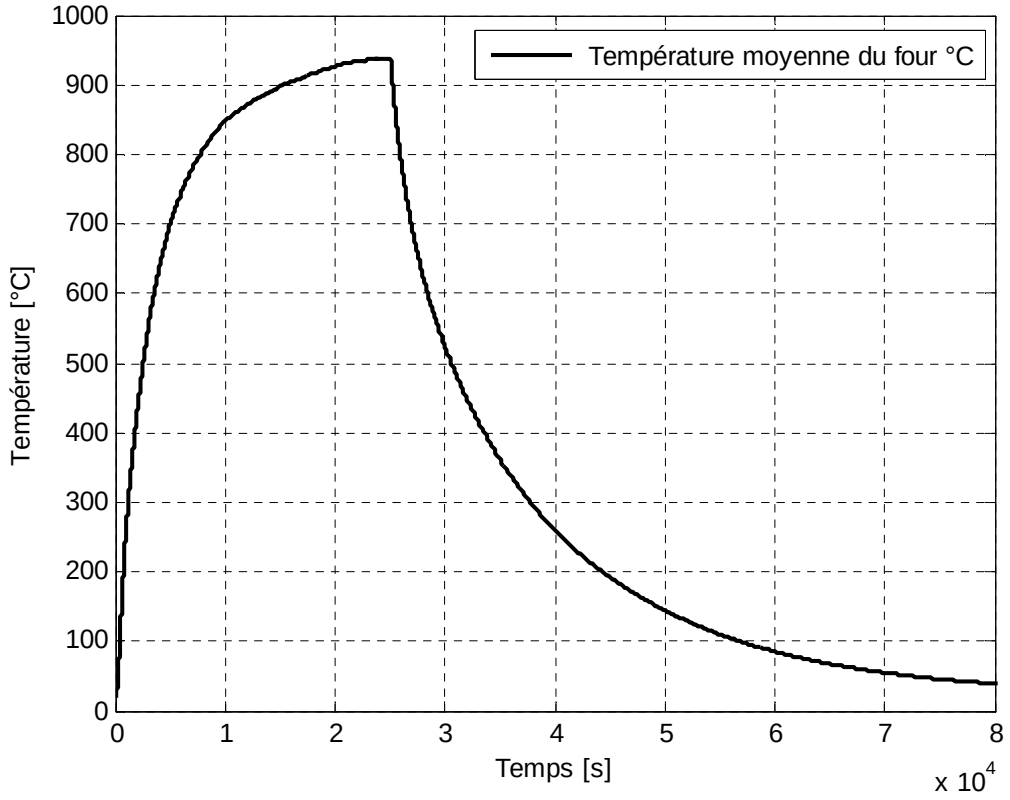


Figure 2.23 : Evolution de la température moyenne dans le caisson contenant le microréacteur au cours d'un creneau de chauffe.

2.6.1. Méthode utilisée pour estimer les pertes thermiques du caisson

La méthode utilisée pour le traitement des mesures se décompose comme suit :

- les mesures brutes de températures en différents points du caisson sont moyennées, sans pondération particulière.

- les points de mesure sont triés par classes de température, chaque classe ayant une largeur de 5 K : [100 ; 105], [105, 110]… en allant jusqu'à 900 °C, soit 161 classes.
- pour chaque classe, on distingue les points correspondant à la montée pendant la chauffe, et ceux de la descente pendant le refroidissement,
- pour chaque groupe de points, on effectue une régression linéaire ce qui permet d'obtenir la pente en K/s, aussi bien pendant la chauffe ($P_{montée}$) que pendant le refroidissement ($P_{descente}$).

On en déduit : la classe de température, la pente lors de la montée ($p_{montée}$) et la pente lors de la descente ($p_{descente}$). Connaissant la puissance de chauffe imposée (816 W et constante), on calcule les pertes pour chaque classe en utilisant la relation suivante

$$\Phi_{pertes} = \frac{\Phi_{\text{chauffe}} * P_{descente}}{P_{descente} - P_{montée}} \tag{2.25}$$

On peut finalement déduire le MCp, en fonction de la température

$$MCp = -\frac{\Phi_{pertes}}{P_{descente}} \tag{2.26}$$

2.6.2. Résultats

Les Figures 2.24 et 2.25 présentent respectivement, le flux de pertes et le MCp en fonction du niveau de température. Les pertes thermiques augmentent progressivement et atteignent la valeur limite de 816 W pour la dernière classe de température vers 900°C. On retrouve ici la valeur du plateau à la fin du créneau de chauffe : la température étant stable, toute la chaleur fournie est perdue sous forme de pertes, d'où cette valeur maximale de 816 W de pertes. Cependant, l'évolution du MCp ne correspond pas à celle attendue. On observe une augmentation puis une diminution, ce qui ne semble pas en accord avec les évolutions attendues pour un solide, dont la capacité calorifique devrait augmenter avec la température. L'évolution de la capacité calorifique du caisson pourrait être expliquée par la non-uniformité de la température au sein du caisson (cf. Figure 2.26).

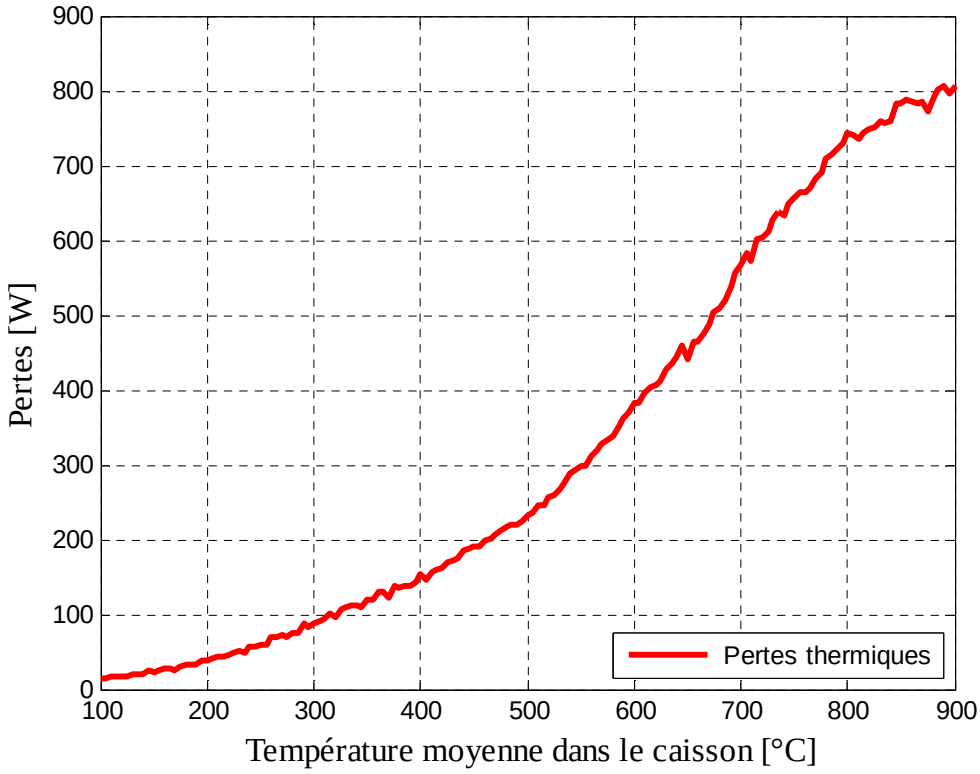


Figure 2.24 : Evolution des pertes thermiques en fonction de la température moyenne dans le caisson.

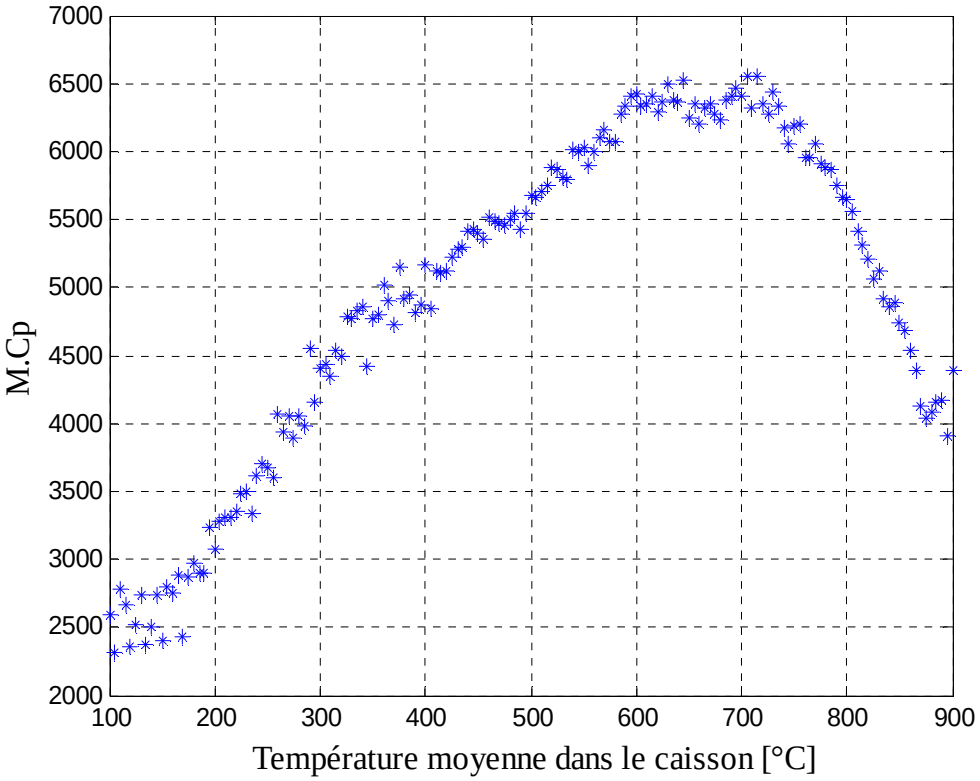


Figure 2.25 : Capacité calorifique de l'ensemble du caisson en fonction de la température moyenne dans le caisson.

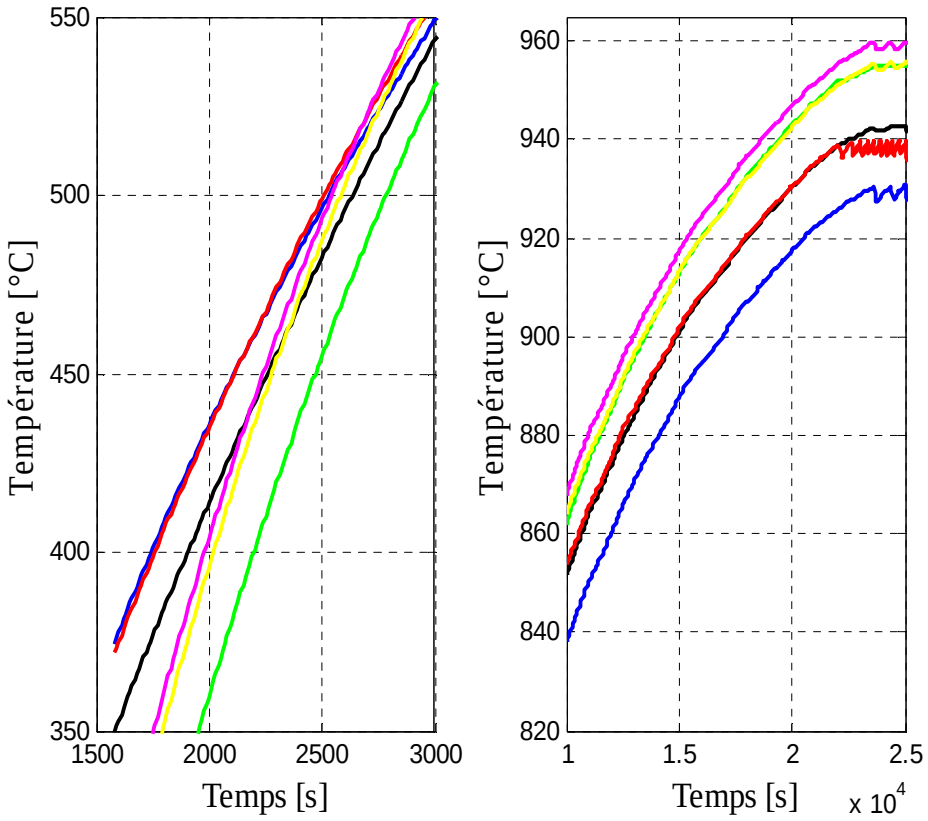


Figure 2.26 : Profils de température dans le caisson du micropilote (Température de peau du réacteur, TTF1, TTF2, thermocouple mobile etc).

2.6.3. Mesures des pertes en présence d'un écoulement d'azote

L'estimation des pertes thermiques a aussi été effectuée en faisant passer différents débits d'azote dans le microréacteur. Le flux de chaleur reçu par l'azote pourrait être calculé en faisant un bilan enthalpique entre l'entrée et la sortie du micropilote. Cependant, nous ne disposons pas de thermocouple de mesure de la température à la sortie du microréacteur (sortie de CC3), ce qui rend ce calcul impossible.

Dans un souci de simplification de la formulation mathématique du problème et sa résolution, nous avons inclus dans les pertes thermiques le flux de chaleur reçu par l'azote durant son séjours dans le réacteur (Φ_{N_2}). Le bilan thermique global dans ce cas s'écrit ainsi comme suit :

$$MCp\frac{dT}{dt} = \Phi_{\text{chauffe}} - (\Phi_{pertes} + \Phi_{N_2}) \qquad (2.27)$$

La même procédure que celle décrite précédemment a été utilisée pour estimer les pertes thermiques et le MC_P en fonction du niveau de température. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2.27. Les débits d'azote utilisés correspondent à des temps de passage de l'azote dans la zone catalytique compris entre 89 et 350 ms. Ils sont du même

ordre de grandeur que ceux utilisés pour les tests catalytiques. Comme dans le cas des tests sans écoulement de gaz, les pertes thermiques augmentent avec la température. Elles sont plus importantes que celles mesurées sans débit et augmentent sensiblement lorsque le débit d'azote diminue. Rappelons que le flux de chaleur reçu par l'azote est inclus dans les pertes thermiques ($\Phi_{pertes} + \Phi_{N_2}$). Il croît naturellement avec l'augmentation du temps de passage. C'est ce qui justifie les écarts observés.

Ces résultats montrent que les pertes thermiques sont très importantes et que pour atteindre un niveau de température donné dans le pilote, en plus de la chaleur nécessaire à la réaction, on doit fournir en fonction de la température à laquelle s'effectuent les tests catalytiques une importante quantité de chaleur pour compenser les pertes intrinsèques du pilote. Par exemple, pour réaliser des tests catalytiques à 800°C, la puissance thermique nécessaire est supérieure à 720 Watt.

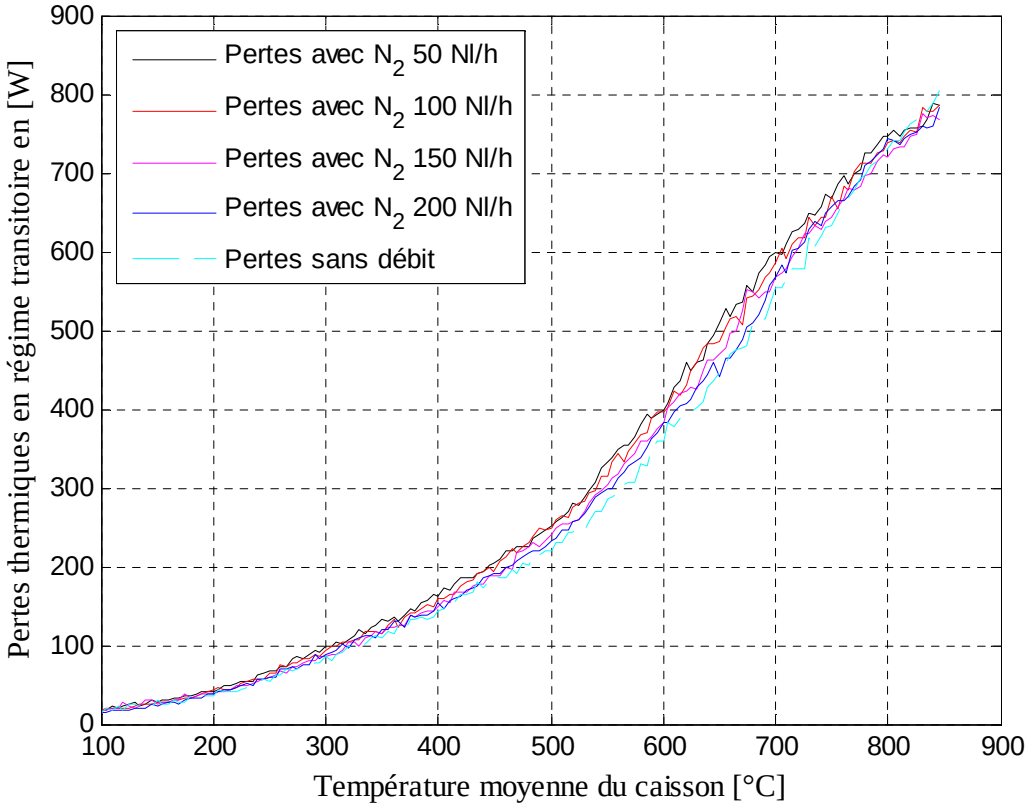


Figure 2.27 : Pertes thermiques en fonction du niveau de température.

La comparaison entre les pertes thermiques en présence ou non d'un débit d'azote montre que plus de 90% de la puissance électrique fournie par les résistances est perdue.

L'ordre de grandeur des pertes (90 %) est confirmé par les résultats des tests catalytiques en comparant la chaleur consommée par la réaction à celle imposée. Nous y reviendrons

dans le chapitre 4 consacré à l'analyse des résultats des tests catalytiques et à la détermination de la cinétique de la réaction de reformage.

2.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de manière détaillée le banc d'essai conçu pour tester, étudier le fonctionnement et améliorer les performances des nouveaux catalyseurs de reformage formulés dans le but d'intensifier le procédé SMR. La géométrie interne du microréacteur pilote a été présentée avec une description complète des différents périmètres d'échange de chaleur et/ou de matière. Les résultats des tests catalytiques qui y sont effectués seront utilisés pour déterminer la cinétique globale de la réaction. Pour cela, il est nécessaire de représenter correctement les phénomènes de transfert de chaleur et de transfert de matière dans le modèle cinétique du microréacteur. C'est ainsi que, des mesures de température ont été effectuées et ont permis d'évaluer les résistances au transfert thermique et une valeur moyenne du coefficient de transfert de chaleur par convection (h_{loc}) entre le gaz et la barrette catalytique.

Les valeurs de h_{loc} identifiées expérimentalement sont en bon accord avec les prédictions de la littérature. Cependant, les résultats obtenus n'ont pas permis d'établir une corrélation permettant de prédire leurs évolutions en fonction du régime d'écoulement et de la nature des gaz. Ils ne permettent pas non plus de considérer les phénomènes d'entrée, c'est-à-dire le développement des profils thermiques et hydrodynamiques dont la non prise en compte pourrait impacter la détermination de la cinétique de la réaction.

Par ailleurs, les petites dimensions du microréacteur, les erreurs de mesures et le couplage entre les phénomènes de transfert de chaleur, de matière et la réaction constituent également une difficulté à une évaluation expérimentale précise de la cinétique du transfert de matière dans le microréacteur. Pour réduire les incertitudes du modèle liées aux transferts, des simulations numériques ont été effectuées en utilisant Fluent® pour caractériser ses phénomènes. Les résultats ont permis d'établir les corrélations à partir desquelles les coefficients locaux de transfert de chaleur ainsi que ceux de transfert de matière pourront être calculés. Après la présentation du banc d'essai et sa caractérisation préalable, nous passons au chapitre suivant consacré à la présentation du modèle cinétique du micropilote.

Chapitre 3 : Modélisation du micropilote

Dans ce chapitre, nous présentons les modèles cinétiques développés pour analyser et interpréter les résultats des tests catalytiques effectués sur le micropilote. Il s'agit de modèles monodimensionnels de réacteurs pistons hétérogènes qui tiennent compte des phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le réacteur.

Un premier modèle de réacteur de la zone catalytique CC2 a été développé, il ne considérait pas l'activité catalytique des parois. Cette dernière négligeable (2 %) au début des tests catalytiques, a considérablement évoluée. Pour interpréter convenablement les résultats des tests catalytiques, un second modèle permettant de tenir compte de l'activité des parois a été développé. Ces modèles seront utilisés pour déterminer la cinétique globale de la réaction de reformage (SMR) à partir des résultats expérimentaux des tests catalytiques et quantifier la part de la conversion du méthane due à l'activité des parois du réacteur. Un formalisme cinétique dans lequel les effets de la microstructure sont regroupés sous une constante a été adopté. L'objectif est de pouvoir lier l'activité catalytique (acte chimique) et les propriétés microstructurales du catalyseur (acte physique). Nous abordons, dans la section suivante, les réactions et la formulation retenues pour représenter la cinétique.

3.1.Réactions et espèces prises en compte

Les modèles cinétiques développés considèrent les réactions de reformage du méthane SMR (3.1) et de Water Gas Shift WGS (3.2) qui sont celles généralement retenues pour modéliser les réacteurs de reformage catalytique à la vapeur.

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad \Delta rH_1 = 206{,}2\ kJ.mol^{-1} \qquad (3.1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad \Delta rH_2 = -\ 41\ kJ.mol^{-1} \qquad (3.2)$$

La cinétique de la réaction de reformage du méthane a été étudiée par plusieurs équipes de recherche au cours des deux dernières décennies (paragraphe 1.3.4 Vitesse et cinétique de la réaction de reformage). Il y a un accord général sur le fait que la cinétique de la réaction est du premier ordre par rapport au méthane. Cependant, l'énergie d'activation de la réaction varie très fortement 20-160 kJ/mol selon les études. La dispersion des valeurs de l'énergie d'activation peut s'expliquer pour la plupart des cas par les limitations par le transfert de chaleur et/ou de matière. Actuellement, il n'existe pas de consensus sur le mécanisme exact de la réaction SMR (Steam Methane Reforming).

Wang et al. (2004) ont développé et testé dans un microréacteur un catalyseur semblable à celui retenu dans le cadre de notre étude, $Rh/MgO–Al_2O_3$. La masse de rhodium dans le support a été optimisée pour améliorer la productivité volumique. Ils ont montré que ce catalyseur est extrêmement rapide, comme l'indiquent les taux de conversion élevés du méthane à faible temps de passage (60 % de conversion du méthane à 900°C, 1 atm et 25 ms de temps de contact). Le catalyseur est également résistant à la formation de carbone et stable sur une large gamme du ratio vapeur-sur-méthane. Aucun signe de désactivation n'a été observé pendant 14h de fonctionnement avec un ratio vapeur-sur-carbone égal à 1. En comparant l'activité catalytique du catalyseur dans un réacteur tubulaire conventionnel et dans un microréacteur, une amélioration significative de la conversion du méthane a été observée avec le microréacteur et est attribuée à l'amélioration des transferts de chaleur et de matière. Leurs résultats montrent également que l'activité catalytique dépend de la taille des particules de rhodium et de la microstructure du catalyseur.

Pour analyser le reformage du méthane dans un réacteur à microcanaux, Tonkovich et al., (2007) ont proposé les relations suivantes pour représenter les vitesses des réactions SMR et de WGS en exploitant les résultats des tests catalytiques de Wang et al. (2004).

$$R_{SMR} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)\left(P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}\right) \qquad A_1 = 1{,}273\ 10^8\ [\text{mol/m}^3_{\text{catalyseur}}/\text{s}]$$

$$R_{WGS} = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)\left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{K_2}\right) \qquad A_2 = 1{,}466\ 10^3\ [mol/m^3_{catalyseur}/s]$$

R_{SMR} : vitesse de la réaction SMR [$mol/m^3_{catalyseur}/s$]

R_{WGS} : vitesse de la réaction WGS [$mol/m^3_{catalyseur}/s$]

Les énergies d'activation des réactions SMR (E_{a1}) et WGS (E_{a2}) sont, respectivement, égales à 169500 J/mol et 67130 J/mol. K_1 et K_2 sont les constantes d'équilibre thermodynamique des deux réactions :

$$K_1 = \exp\left(-\frac{26830}{T} + 30{,}114\right)[\text{bar}^2] \qquad K_2 = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4{,}036\right)[-]$$

Pour le design de l'échangeur-réacteur microstructuré, la vitesse de la réaction principale doit être mesurée avec précision dans des conditions opératoires identiques à celles du fonctionnement du futur réacteur. Ainsi, il convient de souligner que l'estimation de la cinétique globale est plus appropriée que l'étude de la microcinétique de la réaction SMR,

qui viserait alors à identifier le mécanisme détaillé de la réaction et l'étape déterminant la vitesse. Par conséquent, un formalisme de cinétique globale, similaire à celui proposé par Tonkovich et al. (2007) a été retenu. La cinétique des réactions est alors exprimée en fonction des titres molaires des espèces dans le catalyseur comme suit :

$$R_{SMR} = k_{preexp1} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_c}\right)\left(y_{c,CH_4} y_{c,H_2O} - P^2 \frac{y_{c,H_2}^3 y_{c,CO}}{K_1}\right) K_\mu$$

$$R_{WGS} = k_{preexp2} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_c}\right)\left(y_{c,CO} y_{c,H_2O} - \frac{y_{c,H_2} y_{c,CO_2}}{K_2}\right) K_\mu$$

R_{SMR} : vitesse de la réaction SMR [$mol/m^2_{catalyseur}/s$]

R_{WGS} : vitesse de la réaction WGS [$mol/m^2_{catalyseur}/s$]

$K_{preexp1}$: facteur pré-exponentiel de la réaction SMR [$mol/m^2_{surface\ active}/s$]

$K_{preexp1}$: facteur pré-exponentiel de la réaction WGS [$mol/m^2_{surface\ active}/s$]

K_μ : constante de microstructure [$m^2_{surface\ active}/ m^2_{catalyseur}$]

$y_{c,i}$: fraction molaire de l'espèce i dans le catalyseur [-]

Contrairement à Tonkovich et al. (2007) qui ont exprimés la vitesse des réactions SMR et de WGS en [$mol/m^3_{catalyseur}/s$], nous les avons exprimées en [$mol/m^2_{catalyseur}/s$]. Irani et al. (2011) ont modélisé par CFD les réactions de reformage du méthane dans un réacteur monolithe et comparé les deux approches de modélisation aux résultats expérimentaux. Ils ont conclu que l'approche surfacique, plus facile à mettre en œuvre, est beaucoup plus précise que celle volumique. Elle permet de retrouver les résultats expérimentaux avec moins de 3 % d'écart en conversion pendant que celle volumique sous-estime la conversion de plus de 10 %.

Dans l'expression de la cinétique de la réaction, une constante (K_μ) fonction de la microstructure du catalyseur a été ajoutée. Ce terme (K_μ) doit permettre de lier l'activité catalytique aux caractéristiques microstructurales des catalyseurs. Pour le définir, il est nécessaire de connaître les principales caractéristiques des dépôts catalytiques. Après la détermination de la cinétique de la réaction, la simulation du modèle permettra de déterminer le flux et la composition du gaz de synthèse produit en fonction des conditions opératoires (température, pression, temps de passage, chaleur fournie, etc).

3.1.1. Introduction des avancements

La Figure 3.1 présente un schéma simplifié de la zone catalytique du micropilote. L'alimentation du réacteur peut contenir chacune des espèces possibles que sont : CH_4, H_2O, CO, H_2, CO_2 et éventuellement des inertes F_{inerte} (N_2).On définit F_0 le débit total des gaz réactifs :

$$F_0 = F_{CH_4,0} + F_{H_2O,0} + F_{CO,0} + F_{H_2,0} + F_{CO_2 0}.$$

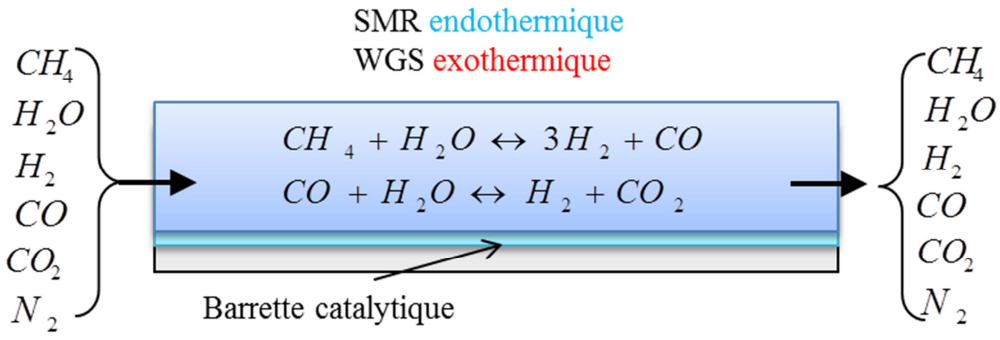


Figure 3.1 : présentation simplifiée du canal de la zone catalytique

La Figure 3.2 présente une coupe radiale du micropilote. Les différents périmètres de transfert de chaleur par conduction, par convection, de transfert de matière et de réactions y sont indiqués. Les paramètres (h_{loc},R_{sm}, R_{sc},K_{dj}, utilisés pour représenter ces phénomènes ont été déterminés par mesure expérimentale ou par simulations sous Fluent® et présentés au chapitre 2.

Si on introduit x_1 et x_2 les avancements respectifs des réactions SMR et de WGS, les débits molaires de CH_4, H_2O, CO, H_2 et CO_2 à une position quelconque se calculent à l'aide des formules suivantes :

$$F_{CH_4} = F_{CH_4,0} - x_1 F_0$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O,0} - (x_1 + x_2) F_0$$

$$F_{CO} = F_{CO,0} + (x_1 - x_2) F_0$$

$$F_{H_2} = F_{H_2,0} + (3x_1 + x_2) F_0$$

$$F_{CO_2} = F_{CO_2,0} + x_2 F_0$$

Le débit total est donné par la relation suivante :

$$F_{tot} = F_0 + F_{inerte} + 2x_1 F_0 = F_{inerte} + (1+2x_1)F_0$$

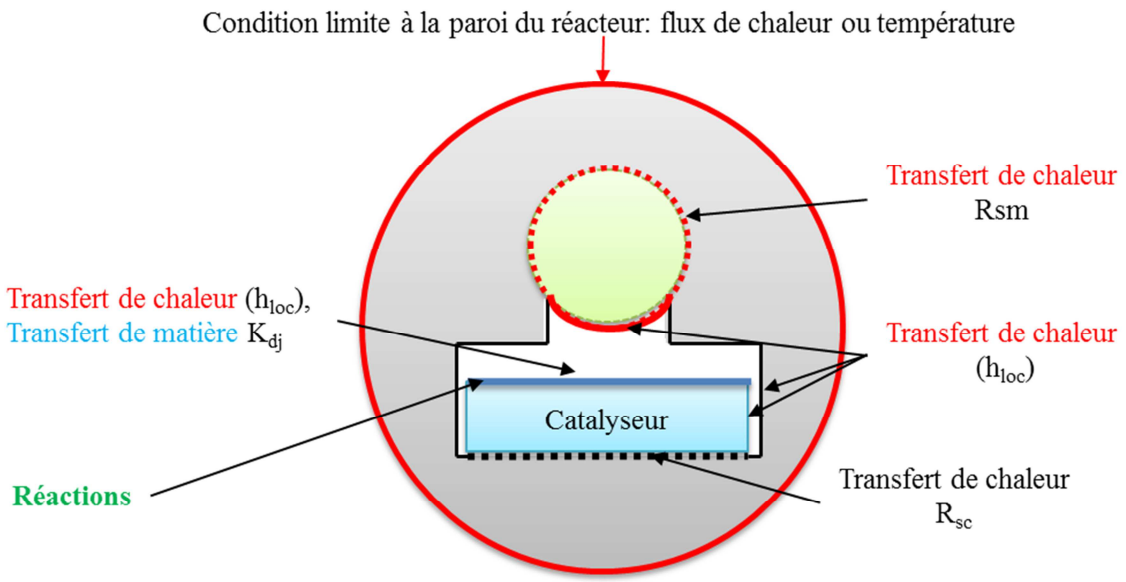


Figure 3.2 : Coupe radiale du micropilote.

3.1.2. Variables intermédiaires

On peut exprimer chacune des fractions molaires en fonction des deux avancements :

$$y_j = \frac{F_j}{F_{tot}} \qquad \text{par exemple : } y_{g,CH4} = \frac{F_{CH_4 0} - x_1 F_0}{F_{inerte} + (1+2x_1)F_0}$$

Les avancements x_1 et x_2 peuvent se calculer à partir des flux de méthane et de CO_2 tels que : $x_1 = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_0}$, $x_2 = \frac{F_{CO_2} - F_{CO_2,0}}{F_0}$

On a également les relations classiques : $y_{g,j} = \frac{C_{g,j}}{C_{T,g}} = \frac{P_j}{P}$ et $C_T = \frac{P}{RT_g}$

Le débit volumique et la vitesse moyenne du fluide peuvent aussi se calculer :

$$Q_T = \frac{F_{tot}}{C_T} = \frac{RT}{P}\left(F_{inerte} + (1+2x_1)F_0\right), \; u_c = \frac{Q_T}{\Omega_c} = \frac{RT}{P\Omega_c}\left(F_{inerte} + (1+2x_1)F_0\right)$$

Il est également possible de calculer la conversion de CH_4 (X_{CH4}) et la sélectivité en CO (S_{CO}) par les formules suivantes :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} = x_1 \frac{F_0}{F_{CH_4,0}} \quad \text{et} \quad S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{CO_2}}$$

3.2. Présentation du modèle de la zone catalytique sans activité des parois

Le modèle du film schématisé sur la Figure 3.3 est utilisé pour représenter les transferts de chaleur et de matière. Il considère séparément la phase gazeuse et la phase catalytique, au sein desquelles les fractions molaires des composés sont considérées uniformes. Les deux phases sont séparées par un film à travers lequel le transfert de matière est représenté par un coefficient de transfert ($k_{d,j}$). La Figure 3.3 représente également le flux thermique apporté à la phase catalytique par le four.

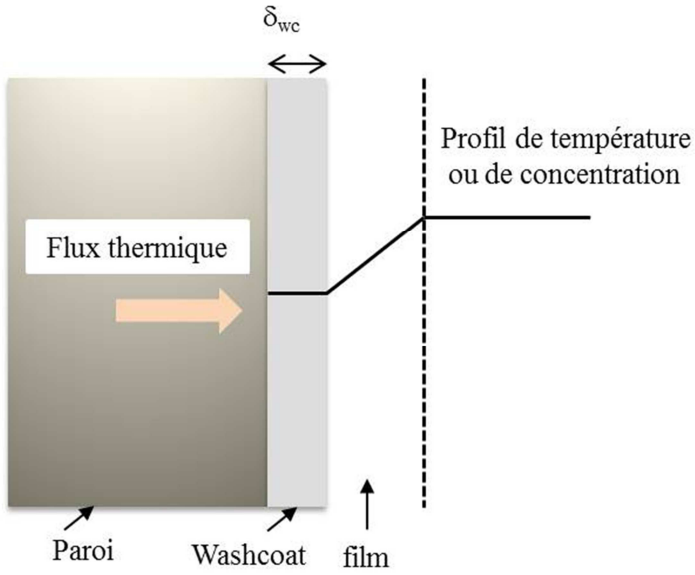


Figure 3.3 : Représentation de la surface de la barrette enduite de wash-coat.

En intégrant le modèle cinétique, la modélisation du microréacteur (zone catalytique CC2) est effectuée en écrivant successivement les équations de conservation de la masse, de l'énergie et de quantité de mouvement dans le microréacteur en régime permanent. Les équations du modèle sont présentées ci-après.

3.2.1. Hypothèses du modèle

Le modèle cinétique développé est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'écoulement du gaz réactif est supposé de type piston,
- le gaz est représenté par une loi des gaz parfaits (facteur de compressibilité ≈ 1),
- il n'existe pas de réaction en phase homogène,

- les réactions ont lieu à la surface du wash-coat déposé sur le porte-échantillon et il n'y a pas de limitation par le transfert interne dans le wash-coat,
- le transfert thermique par rayonnement est négligé,
- l'activité catalytique des parois du réacteur est négligée.

Nous présentons, dans cette partie, les équations régissant les bilans de matière, de chaleur et de quantité de mouvement pour l'étude de la cinétique des catalyseurs déposés sur la barrette catalytique du microréacteur.

3.2.2. Bilans de matière dans la phase gazeuse

La Figure 3.4 présente une coupe radiale et la définition des différents périmètres de transfert de chaleur et de matière utilisé dans le modèle. Le catalyseur est déposé à la surface de la barrette sur une distance égale à P_{sc}, les bords de la barrette sont inertes.

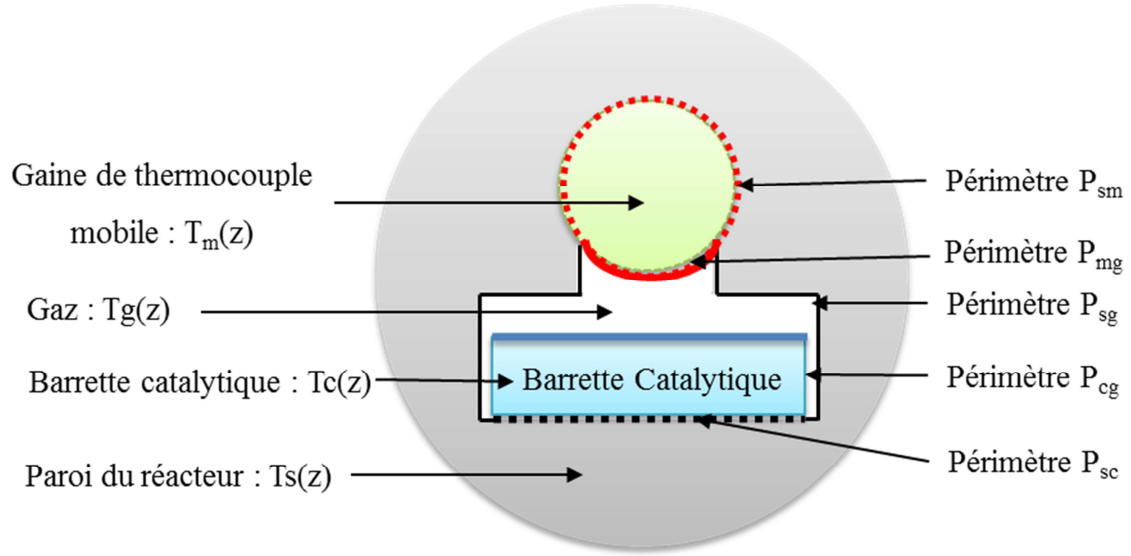


Figure 3.4 : Coupe radiale de la zone catalytique et définitions des périmètres de contact entre ces zones.

D'après le modèle du film, le flux molaire diffusionnel entre le gaz et la couche catalytique s'écrit comme suit :

$$J_{diff\ j} = k_{d,j} C_{T,g} (y_{g,j} - y_{c,j})$$

Le flux total spécifique transféré est:

$$J_j = J_{diff,j} + y_{g,j} J$$

avec J le flux total moyen (dû à la variation du nombre de moles via la stoechiométrie):

$$J = \sum J_j .$$

On définit f_j le débit molaire du constituant j dans le micropilote:

$$f_j = \Omega_c u_c C_{T,g} y_{g,j}$$

où Ω_c désigne la section de passage du gaz dans le microréacteur et u_c la vitesse moyenne d'écoulement du gaz réactif dans le micropilote. Le bilan de matière dans la phase gazeuse s'écrit donc comme l'égalité de la variation du débit molaire en écoulement et du débit transféré à la paroi (pas d'accumulation) :

$$f_{j,z} = f_{j,z+dz} + J_j P_{sc} dz$$

où P_{sc} est le périmètre de contact entre le gaz réactif et la barrette catalytique.

$$\text{Soit} \quad \frac{d(f_{j,z})}{dz} + J_j P_{sc} = 0$$

Après réarrangement, pour chacune des espèces en phase gazeuse, l'écriture du bilan de matière mène à l'équation différentielle ci-dessous décrivant l'évolution de la fraction molaire de l'espèce en fonction des variables du problème :

$$\frac{d(y_{g,j})}{dz} = k_{d,j} P_{sc} \left[\frac{P/RT_g}{F_{inerte} + (1 + 2x_1)F_0} \right] (y_{c,j} - y_{g,j}) \qquad (3.3)$$

avec j = CH_4, H_2O, H_2, N_2, CO et CO_2

Le coefficient de transfert de matière ($k_{d,j}$) est calculé à partir du nombre de Sherwood en utilisant la corrélation suivante issue des simulations du transfert de matière sous Fluent® (Voir section 2.5).

$$\mathrm{Sh(z)} = \frac{\mathrm{k_d D_h}}{D_m} = 3{,}98 + 0{,}018\mathrm{Gz_m(z)}^{1{,}03} \qquad (3.4)$$

avec

$$\mathrm{Gz_m(z)} = \frac{\mathrm{ReScD_h}}{Z} \qquad (3.5)$$

3.2.3. Bilans de matière dans la couche catalytique

On considère que la limitation au transfert de matière est uniquement externe du fait de la faible épaisseur du wash-coat (< 10µm). Le transfert de matière interne est négligé. Le

bilan de matière dans la couche catalytique s'écrit donc comme l'égalité du flux molaire de transfert de matière et du flux consommé par les réactions chimiques (pas d'accumulation) :

$$k_{d,j}C_{T,g}\left(y_{g,j}-y_{c,j}\right)+\left(\gamma_{1j}-2y_{g,j}\right)R_{sMR}+\gamma_{2j}R_{WGS}=0 \qquad (3.6)$$

γ_{1j} et γ_{2j} représentent respectivement les coefficients stœchiométriques des espèces pour la réaction SMR et pour la réaction de WGS.

3.2.4. Bilan enthalpique dans la phase gazeuse

Soit φ le flux de chaleur spécifique par unité de longueur de canal échangé par convection sur une distance dz entre le gaz et les parois (voir Figure 3.4). On a :

$$\varphi=\mathrm{h_{loc}}\left[\mathrm{P_{cg}}\left(\mathrm{T_g}-\mathrm{T_c}\right)+\mathrm{P_{sg}}\left(\mathrm{T_g}-\mathrm{T_s}\right)+\mathrm{P_{mg}}\left(\mathrm{T_g}-\mathrm{T_m}\right)\right] \qquad (3.7)$$

L'écriture du bilan enthalpique sur la phase gazeuse permet de décrire l'évolution de la température du gaz par l'équation différentielle suivante :

$$\mathrm{u_c\Omega_c C_{T,g}C_{pg}}\frac{\mathrm{dT_g}}{dz}+\varphi=0 \qquad (3.8)$$

Le coefficient local de transfert de chaleur par convection h_{loc} est calculé à partir du nombre de Nusselt en utilisant la corrélation suivante issue des simulations du transfert de chaleur dans la zone catalytique du réacteur. (Voir section 2.3).

$$\mathrm{Nu(z)}=\frac{\mathrm{h_{loc}(z)D_h}}{\lambda(z)}=4{,}4325+0{,}0105\mathrm{Gz_{th}(z)^{1{,}0466}} \qquad (3.9)$$

avec

$$\mathrm{Gz_{th}(z)}=\frac{\mathrm{RePrD_h}}{Z} \qquad (3.10)$$

3.2.5. Bilan enthalpique dans la couche catalytique

Au sein de la couche catalytique, l'écriture du bilan enthalpique consiste à égaliser les flux de chaleur provenant du four, de la phase gazeuse et les termes liés à la consommation par la réaction de reformage du méthane et ceux liés à la production par la réaction de Water Gas Shift.

$$\frac{\mathrm{P_{sc}}}{\mathrm{R_{sc}}}\left(\mathrm{T}_c-\mathrm{T_s}\right)+\mathrm{h_{loc}P_{cg}}\left(\mathrm{T_c}-\mathrm{T_g}\right)+\mathrm{R_{SMR}\Delta rH_1P_{sc}}+\mathrm{R_{WGS}\Delta rH_2P_{sc}}=0 \qquad (3.11)$$

3.2.6. Bilan de quantité de mouvement dans la phase gazeuse

La corrélation suivante proposée par Shah et London (1978), valable dans le cas d'un canal droit de section rectangulaire, est utilisée pour estimer la perte de charge dans le réacteur. α représente le ratio entre la profondeur et la largeur du canal.

$$\frac{\mathrm{dP}}{dz} = \mathrm{fRe}\frac{2\mu u_c}{D_h^2} \tag{3.12}$$

avec $\mathrm{fRe} = 24(1 - 1{,}3553\alpha + 1{,}9467\alpha^2 - 1{,}7012\alpha^3 + 0{,}9564\alpha^4 - 0{,}2537\alpha^5)$

3.2.7. Bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur

Le bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur s'écrit comme l'égalité des flux de chaleur échangés entre le réacteur et le gaz, le réacteur et le thermocouple mobile, le réacteur et la barrette catalytique au flux reçu du four.

$$\Phi \mathrm{P_s} = \mathrm{h_{loc}P_{sg}}\left(\mathrm{T_s} - \mathrm{T_g}\right) + \frac{\mathrm{P_{sm}}}{\mathrm{R_{sm}}}(\mathrm{T}_s - \mathrm{T_m}) + \frac{\mathrm{P_{sc}}}{\mathrm{R_{sc}}}(\mathrm{T}_s - \mathrm{T_c}) \tag{3.13}$$

Les résistances thermiques R_{sm} et R_{sc} font parties des paramètres du modèle. Elles ont déjà été déterminées par mesure expérimentale de températures. Elles valent respectivement 0,0038 et 0,0134 m^2.K/W.

Cette équation permet de calculer la température du réacteur (T_s). Pour cela, on a besoin de connaître précisément le flux de chaleur spécifique par unité de surface (Φ) qui a effectivement servi à convertir le méthane. L'analyse des pertes thermiques présentées dans le précédent chapitre n'a permis de connaître que l'ordre de grandeur des pertes thermique sur le pilote. La conversion du méthane et la température de sortie du gaz dans la zone réactive sont intimement liées au flux thermique réellement consommé par la réaction. Pour chaque expérience, ce dernier sera calculé en effectuant un bilan thermique qui fait intervenir les températures d'entrée et de sortie du gaz dans la zone catalytique et la conversion du méthane. Le profil de température expérimental du réacteur peut également être utilisé pour remplacer cette équation. Nous y reviendrons dans le prochain chapitre.

3.2.8. Bilan de chaleur dans le thermocouple

En régime permanent le bilan de chaleur sur le thermocouple s'écrit comme suit :

$$\frac{\mathrm{P_{sm}}}{\mathrm{R_{sm}}}(\mathrm{T}_s - \mathrm{T_m}) - \mathrm{h_{loc}P_{mg}}\left(\mathrm{T_m} - \mathrm{T_g}\right) = 0 \tag{3.14}$$

Une dernière équation est incluse dans le modèle pour calculer le temps de séjours réel des gaz réactifs dans le réacteur (zone catalytique).

3.3.Méthode de résolution

Le modèle cinétique est un système composé de 18 équations algébro-différentielles. Sa résolution permet de connaître l'évolution des fractions molaires de chacune des espèces dans chaque phase, le temps de séjour moyen, la perte de charge et les profils de température le long de l'axe z du micropilote. Pour résoudre ce système d'équations, nous avons défini 18 inconnues qui sont présentées dans le Tableau 3-1 ci-dessous.

Tableau 3-1 : Les variables du modèle et leurs significations

Numéro de la variable	Variable	Signification
1	T_g	Température dans la phase gazeuse
2	y_gCH_4	Fraction molaire de CH_4 dans la phase gazeuse
3	y_gH_2O	Fraction molaire de H_2O dans la phase gazeuse
4	y_gH_2	Fraction molaire de H_2 dans la phase gazeuse
5	y_gCO	Fraction molaire de CO dans la phase gazeuse
6	y_gCO_2	Fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse
7	y_gN_2	Fraction molaire de N_2 dans la phase gazeuse
8	P	Pression totale des réactifs
9	t_s	Temps de séjour réel
10	y_cCH_4	Fraction molaire de CH_4 dans la couche catalytique
11	y_cH_2O	Fraction molaire de H_2O dans la couche catalytique
12	y_cH_2	Fraction molaire de H_2 dans la couche catalytique
13	y_cCO	Fraction molaire de CO dans la couche catalytique
14	y_cCO_2	Fraction molaire de CO_2 dans la couche catalytique
15	y_cN_2	Fraction molaire de N_2 dans la couche catalytique
16	T_c	Température de la barrette catalytique
17	T_s	Température de peau du microréacteur
18	T_m	Température du thermocouple mobile

La fonction « ode15s » de Matlab est utilisée pour résoudre ce système. Ode15s utilise la méthode de Gear (méthode à pas liés de type prédicteur-correcteur à ordre et pas variables) adaptée aux systèmes raides d'ordre variable. L'initialisation du modèle est effectuée en imposant à l'entrée du réacteur (z=0) les valeurs à l'entrée de chacune des variables. Certaines d'entre elles comme la température du catalyseur, du thermocouple mobile et du réacteur sont inconnues. Elles seront initialisées en se basant sur la température d'entrée du gaz. La résolution du modèle nécessite une bonne initialisation de la température du catalyseur.

3.3.1. Vérification de la cohérence du modèle

Plusieurs tests numériques ont été réalisés pour vérifier la cohérence des résultats fournis par le modèle. Les tests effectués sont :

- **Somme des fractions molaires :** comme les équations ne contiennent aucune contrainte sur les fractions molaires, il est utile de vérifier que leur somme est effectivement égale à 1. Le test réalisé sur la phase gazeuse et sur la phase solide montre que cette condition est vérifiée par les résultats.
- **Vérification des bilans :** la conservation du bilan massique global et de l'énergie sont également vérifiées.

Le premier modèle cinétique que nous venons de présenter considère que les parois du réacteur sont inertes et que toute la conversion du méthane est due à l'activité du catalyseur. Des « blancs réacteur », c'est-à-dire des expériences où le réacteur est alimenté en gaz réactifs en absence de catalyseur, ont été réalisés avant et après les tests catalytiques dans le but de vérifier l'inertie du réacteur. Les résultats ont montré que l'activité intrinsèque au réacteur évolue au cours des tests en passant de 2 à 8 % en conversion du méthane avant les tests à 60 % de conversion après les tests catalytiques. Pour quantifier l'impact de cet effet des parois du réacteur, nous avons développé un modèle complet de réacteur qui tient compte de l'activité du catalyseur et des parois du réacteur dans la zone catalytique ainsi que de l'activité de la paroi dans la zone non-catalytique.

3.4.Présentation du modèle complet du réacteur

La Figure 3.5 rappelle la configuration du microréacteur et présente les coupes radiales des différentes zones. La température et la conversion du méthane seront utilisées pour estimer la cinétique de la réaction en utilisant les modèles cinétique du micropilote. La température du gaz est mesurée à la sortie de la zone catalytique CC2 (0,2 cm). Cependant, l'analyse des produits de la réaction pour remonter à la conversion à travers le bilan matière est effectuée à la sortie du réacteur (CC3) après refroidissement des gaz (paragraphe 2.1 Présentation du dispositif expérimental).

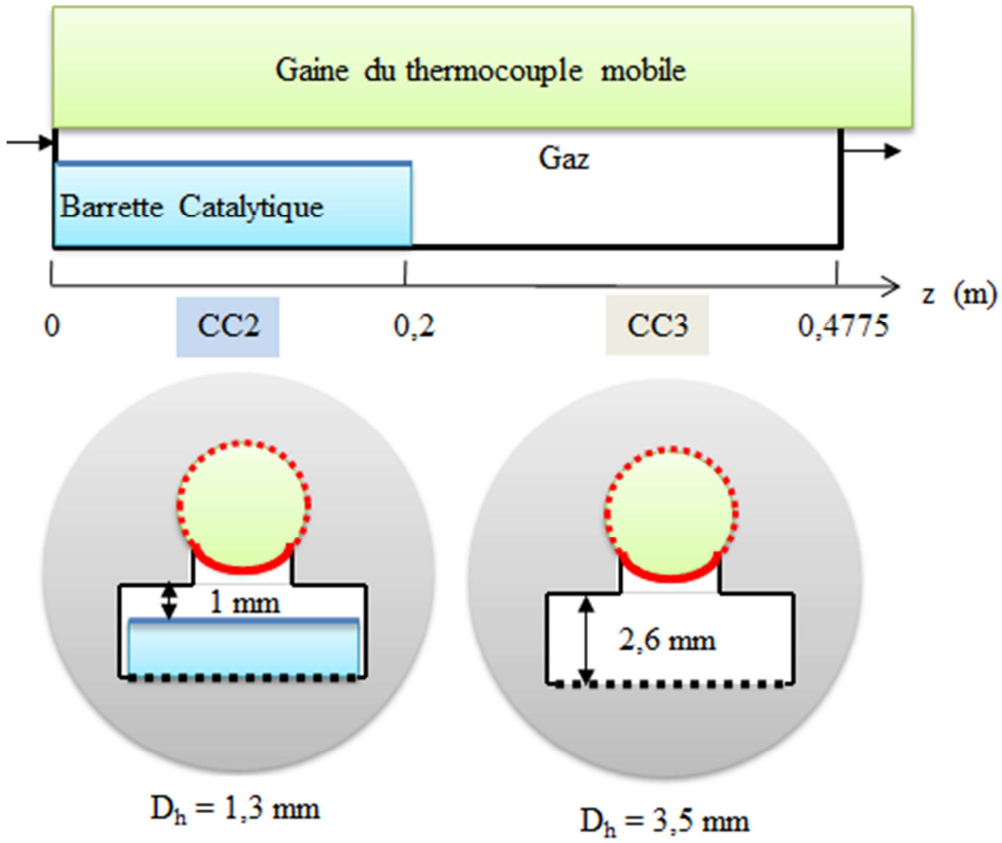


Figure 3.5 : Schéma simplifié du microréacteur incluant la zone non-catalytique en aval de la barrette catalytique.

L'activité des parois non-catalytique du réacteur (zones CC2 et CC3) empêche de connaître la conversion dû au catalyseur. Pour tenir compte de l'activité intrinsèque du réacteur, la procédure suivante a été adoptée :

- dans la partie catalytique (CC2), nous avons développé un modèle de réacteur à deux zones réactives (parois du réacteur + échantillon de catalyseur),
- dans la partie non-catalytique (CC3), un autre modèle est établi pour tenir compte de la réactivité des parois du réacteur.

Le modèle complet du réacteur est obtenu en couplant ces deux modèles de réacteur en série.

3.4.1. Cinétique de la réaction à la paroi

Le même formalisme est utilisé pour représenter la cinétique de la réaction à la paroi. La microstructure propre au réacteur étant inconnue, nous avons formulé la cinétique à la paroi de la manière suivante :

$$R_{SMR-p} = k_{p1} \exp\left(-\frac{E_{ap1}}{RT_c}\right)\left(y_{c2,CH_4} y_{c,H_2O} - P^2 \frac{y_{c2,H_2}^3 y_{c2,CO}}{K_1}\right)$$

$$R_{WGS-p} = k_{p2} \exp\left(-\frac{E_{ap2}}{RT_c}\right)\left(y_{c2,CO} y_{c,H_2O} - \frac{y_{c2,H_2} y_{c2,CO_2}}{K_2}\right)$$

R_{SMR-p} : vitesse de la réaction SMR à la paroi [mol/m^2_{paroi}/s]

R_{WGS-p} : vitesse de la réaction WGS à la paroi [mol/m^2_{paroi}/s]

K_{p1} : facteur pré-exponentiel de la réaction SMR à la paroi [mol/m^2_{paroi}/s]

K_{p2} : facteur pré-exponentiel de la réaction WGS à la paroi [mol/m^2_{paroi}/s]

E_{ap1} et E_{ap2} sont les énergies d'activation des réactions SMR et WGS à la paroi. Les paramètres cinétiques propres au réacteur seront déterminés à partir du « blanc réacteur » où l'activité de la paroi est maximale. Ceci permettra de surestimer l'activité des parois dans le modèle.

3.4.2. Equations du modèle de la zone catalytique avec activité des parois

Un modèle de réacteur piston hétérogène tenant compte des phénomènes de transfert de chaleur et matière et de la réaction dans les zones réactives (catalyseur et parois) est développé pour simuler la partie catalytique (CC2). Il est établi en écrivant successivement les bilans de conservation de la masse, de l'énergie et de quantité de mouvement.

3.4.3. Bilans de matière dans la phase gazeuse

Nous avons deux zones d'échange actives où se déroulent les réactions sur les périmètres P_{sc} (gaz-catalyseur) et P_{sg} (solide-gaz) (confère Figure 3.4). Pour chacune des espèces en phase gazeuse, l'écriture du bilan matière mène à l'équation différentielle ci-dessous décrivant l'évolution de la fraction molaire de l'espèce en fonction des variables du problème :

$$\frac{d(y_{g,j})}{dz} = k_{d,j}\left[\frac{P/RT_g}{F_{inerte} + (1+2x_1)F_0}\right]\left[P_{sc}(y_{c1,j} - y_{g,j}) + P_{sg}(y_{c2,j} - y_{g,j})\right] \quad (3.15)$$

avec j = CH_4, H_2O, H_2, N_2, CO et CO_2

$y_{c1,j}$: fraction molaire de l'espèce j dans le catalyseur [-]

$y_{c2,j}$: fraction molaire de l'espèce j à la paroi du réacteur [-]

Dans ce modèle, pour calculer le coefficient de transfert de matière $k_{d,j}$, on suppose une analogie entre le transfert de chaleur et le transfert de matière, c'est à dire que les nombres de Nusselt et de Sherwood sont supposés égaux. Le coefficient de transfert de matière $k_{d,j}$ est calculé à partir du nombre de Sherwood en utilisant la corrélation suivante issue de la simulation du transfert de chaleur dans la zone catalytique :

$$\mathrm{Sh(z)} = \frac{\mathrm{k_d(z)D_h}}{D_m(z)} = 4{,}4325 + 0{,}0105\mathrm{Gz_m(z)}^{1{,}046} \qquad (3.16)$$

avec

$$\mathrm{Gz_m(z)} = \frac{\mathrm{ReScD_h}}{z} \qquad (3.17)$$

3.4.4. Bilans de matière à la paroi du réacteur

Le bilan de matière à la paroi du réacteur s'écrit comme l'égalité du flux molaire de transfert de matière et du flux consommé par les réactions chimiques (pas d'accumulation) :

$$k_{d,j}C_{T,g}\left(y_{g,j} - y_{c2,j}\right) + \left(\gamma_{1j} - 2y_{g,j}\right)R_{SMR-p} + \gamma_{2j}R_{WGS-p} = 0 \qquad (3.18)$$

3.4.5. Bilan enthalpique dans la phase gazeuse

On définit T_p la température de la paroi réactive. Soit φ le flux de chaleur spécifique par unité de longueur échangé par convection sur une distance dz entre le gaz et les parois. On a :

$$\varphi = \mathrm{h_{loc}}\left[P_{cg}\left(T_g - T_c\right) + P_{sg}\left(T_g - T_p\right) + P_{mg}\left(T_g - T_m\right)\right] \qquad (3.19)$$

L'écriture du bilan enthalpique sur la phase gazeuse permet de décrire l'évolution de la température du gaz par l'équation différentielle suivante :

$$\mathrm{u_c\Omega_c C_{T,g} C_{pg}}\frac{\mathrm{dT_g}}{dz} + \varphi = 0 \qquad (3.20)$$

3.4.6. Bilan enthalpique sur les parois du réacteur

La complexité du microréacteur qui présente plusieurs zones de transfert de chaleur et/ou de matière différentes ne permet pas d'écrire facilement le bilan enthalpique à la paroi du réacteur. On définit ainsi une résistance thermique R_{sp} très faible (10^{-5} m^2.K/W) permettant de lier la température de la paroi réactive (T_p) à la température du solide (T_s). On suppose

que la conduction au sein du métal est rapide. La température de la paroi réactive (T_p) est égale à celle du métae. Le bilan enthalpique à la paroi du réacteur s'écrit comme l'égalité des flux de chaleur transférés par convection, consommé par le réacteur et celui reçu par conduction de la paroi du réacteur.

$$\frac{P_{sg}}{R_{sp}}\left(T_p - T_s\right) + h_{loc}P_{sg}\left(T_p - T_g\right) + R_{SMR-p}\Delta rH_1 P_{sg} + R_{WGS-p}\Delta rH_2 P_{sg} = 0 \quad (3.21)$$

3.4.7. Bilan enthalpique sur le microréacteur

Le bilan de chaleur sur le microréacteur s'écrit comme l'égalité des flux de chaleur échangés entre le solide du réacteur et l'ensemble des parois avec lesquelles il est en contact. Soit (Φ) le flux de chaleur reçu du four. Le bilan enthalpique s'écrit comme suit :

$$\Phi P_s = \frac{P_{sm}}{R_{sp}}\left(T_s - T_p\right) + \frac{P_{sm}}{R_{sm}}\left(T_s - T_m\right) + \frac{P_{sc}}{R_{sc}}\left(T_s - T_c\right) \quad (3.22)$$

Comme pour le premier modèle, la simulation demande de connaître précisément le flux de chaleur effectivement reçu par le réacteur. Ce dernier est difficilement approximable par un bilan thermique en considérant les températures d'entrée et de sortie du gaz réactif et la conversion du méthane en raison du manque de mesures de température à la sortie CC3 du microréacteur. Il reste toutefois possible de remplacer cette équation par le profil expérimental de température du réacteur.

Les bilans matières dans la couche catalytique ainsi que les bilans enthalpiques dans le thermocouple mobile et dans le catalyseur, les relations utilisées pour calculer la perte de charge et le temps de séjour réel sont les mêmes que ceux établis pour le premier modèle et présentés précédemment. L'ensemble des équations forme un système algébro-différentiel résolu sous Matlab® en utilisant la même procédure que celle utilisée pour résoudre les équations du premier modèle.

3.5.Modèle de la zone non-catalytique

Pour modéliser la partie non-catalytique du réacteur, nous avons écrit les mêmes bilans de conservation de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement. Le même modèle de réacteur piston hétérogène tenant compte des phénomènes de transfert de chaleur et de matière est retenu. La simulation du transfert thermique dans cette partie du réacteur nous a

permis de disposer de la relation suivante à partir de laquelle on peut calculer le Nombre de Nusselt.

$$\mathrm{Nu(z)} = 3{,}328 + 0{,}01689\mathrm{Gz(z)}^{0{,}9639} \qquad (3.23)$$

Par analogie entre les transferts de chaleur et de matière, cette même relation est utilisée pour représenter le transfert de matière en substituant les nombres de Nusselt et de Graetz thermique, respectivement, par les nombres de Sherwood et de Graetz massique.

3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les réactions et le formalisme retenu pour représenter dans les modèles du micropilote la cinétique des réactions. Une constante fonction de la microstructure du catalyseur a été ajoutée afin lier l'activité catalytique et les propriétés microstructurales du catalyseur.

Deux modèles mathématiques détaillés permettant de prendre en compte ou de négliger l'activité des parois non-catalytique du réacteur ont été développé pour estimer la cinétique des réactions de reformage (SMR et WGS) à partir des résultats des tests catalytiques effectués sur le micropilote. Il s'agit de modèles monodimensionnels considérant le transfert de chaleur dans le microréacteur et le transfert de matière entre le gaz et la barrette catalytique.

Pour augmenter la précision des modèles, au lieu d'utiliser les corrélations disponibles dans la littérature, les coefficients de transfert de chaleur par conduction (R_{sm}, R_{sc}), par convection (h_{loc}) ainsi que le coefficient de transfert de matière ont été déterminé (chapitre 2) soit par mesure expérimentale de température ou par simulation numérique. Ces modèles serviront à quantifier l'impact des parois non-catalytique du réacteur sur l'activité des catalyseurs et à estimer la cinétique de la réaction principale SMR.

Chapitre 4 : Analyse des résultats expérimentaux et détermination des paramètres cinétiques

L'intensification du procédé de reformage du méthane par le développement d'échangeurs-réacteurs entraîne une modification de l'architecture du réacteur conventionnel composé de tubes remplis de grains de catalyseur. Cette évolution du design du réacteur doit être couplée au développement de nouveaux catalyseurs facilement déposables dans les microcanaux de l'échangeur-réacteur microstructuré après sa fabrication et permettant d'atteindre des taux de conversion équivalents à ceux du procédé classique avec des temps de séjour du gaz réactif beaucoup plus courts. C'est dans ce cadre que de nouveaux catalyseurs ont été conçus et testés sur le banc cinétique présenté de manière détaillée dans le chapitre 2 et dédié à la mesure de l'activité des catalyseurs synthétisés. Le banc cinétique permet de simuler expérimentalement le comportement d'un canal de l'échangeur-réacteur pilote, et de déterminer l'ensemble des paramètres pouvant influencer l'activité du catalyseur, de classer les différentes formulations testées et de valider les solutions développées pour optimiser la conversion.

Nous présenterons dans la première partie de ce quatrième chapitre la composition et le procédé de synthèse des nouveaux catalyseurs ainsi que les différentes grandeurs mesurables les caractérisant (surface spécifique, épaisseur de wast-coat, dispersion, …).

Dans la deuxième partie, nous aborderons la mesure des performances catalytiques de ces nouveaux catalyseurs, l'influence de la quantité de métal actif, de l'épaisseur du dépôt et de la nature du support sur l'activité catalytique. La troisième partie sera consacrée à la détermination de la cinétique globale de la réaction à partir des résultats des tests catalytiques. La connaissance de la vitesse de la réaction est nécessaire pour dimensionner et pour simuler convenablement le fonctionnement de l'échangeur-réacteur de taille semi-industrielle.

Les travaux présentés ici se sont déroulés dans le cadre d'une active collaboration entre le LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés), le CRCD (Centre de Recherche Claude Delorme) d'Air Liquide et le SPCTS (Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface) de Limoges. Les catalyseurs sont synthétisés et caractérisés au SPCTS à Limoges dans le cadre de la thèse de Damien Di Marco. Ils sont ensuite envoyés

au CRCD où ils sont caractérisés à nouveau et testés sur le banc cinétique. Le LRGP est chargé de développer des modèles permettant d'analyser et d'interpréter les résultats des tests catalytiques, de proposer les conditions de réalisation de mesures exploitables, c'est-à-dire, des expériences à partir desquelles on peut estimer la cinétique de la réaction.

4.1.Formulation et Caractérisation des catalyseurs

Les échantillons testés dans le micropilote sont constitués d'un catalyseur déposé sur un substrat en forme de barrette. Les dimensions des échantillons de catalyseur sont précisées sur la Figure 4.1.

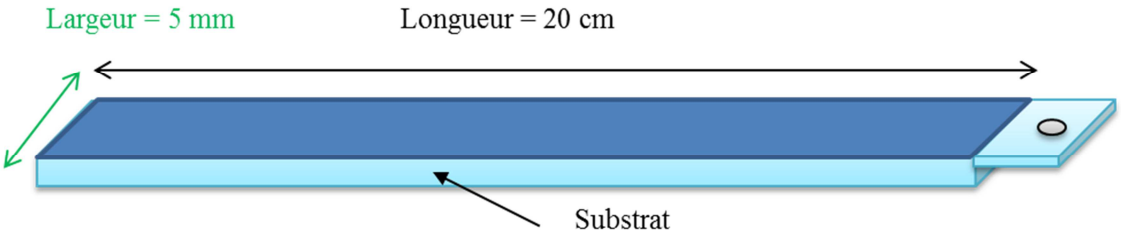


Figure 4.1 : Caractéristiques des barrettes testées sur le micropilote.

Le catalyseur est constitué d'une phase active dispersée à la surface d'un support, comme présenté sur la Figure 4.2. Le support n'a pas d'activité catalytique : c'est un empilement de grains en céramique dont le but est de développer une grande surface spécifique. La surface spécifique permet aussi d'isoler physiquement les particules de la phase active et donc d'en limiter la coalescence. Deux supports sont utilisés, le spinelle ($MgAl_2O_4$) commercial SASOL et un spinelle obtenu par procédé sol-gel.

Le spinelle commercial est constitué de particules compactes, sans porosité interne. Dans le cas du support synthétisé par sol-gel, la microstructure interne est développée et des micropores sont formés à l'intérieur du squelette (en conséquence, des paramètres de tortuosité τ_p et porosité interne ε apparaissent). La phase active est constituée de petites particules de rhodium dispersées à la surface du support. L'épaisseur de wash-coat varie entre 2 et 10 µm. La teneur en rhodium des catalyseurs varie entre 1 et 20 % en masse. Comme l'activité d'un catalyseur dépend de la densité des sites actifs, la phase active doit présenter les particules les plus petites et les plus dispersées possible.

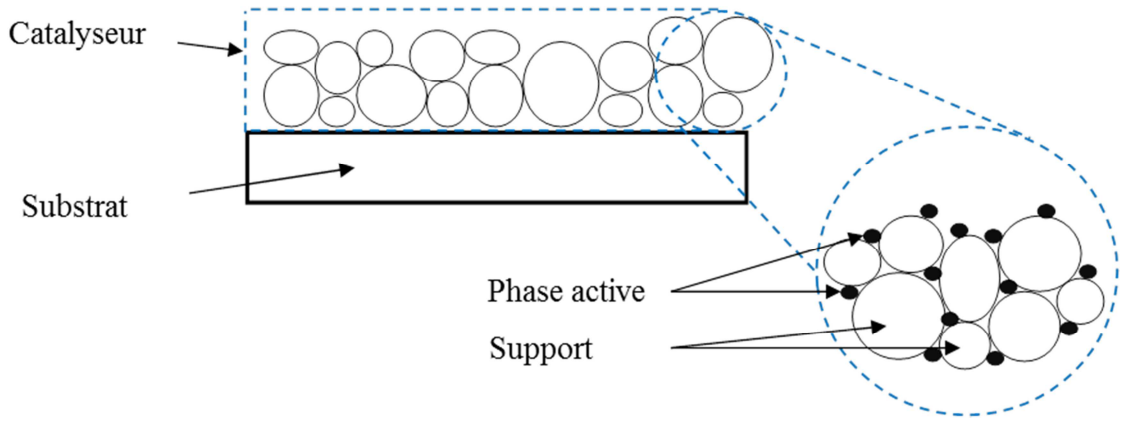


Figure 4.2 : Constitution du catalyseur.

La phase active est déposée par imprégnation sur le support, puis calcinée. Tout le métal imprégné ne devient pas un site actif du catalyseur. Certaines particules deviennent inaccessibles aux réactifs, soit à cause de la taille du pore du support, soit par agglomération des particules de métal en diverses couches.

Pour les barrettes préparées en utilisant un support spinelle ($MgAl_2O_4$), la constante de microstructure K_μ est exprimée par la relation suivante :

$$K_\mu = A_m M_C PR \quad \left(\frac{m^2_{sma}}{m^2_{paroi}}\right) \tag{4.1}$$

où A_m correspond à la surface de métal actif (sma) par gramme de métal actif [$m^2_{métal\ actif}/g_{métal\ actif}$], M_C la masse de catalyseur déposée par m^2 de surface projetée [$g_{wash\text{-}coat}/m^2_{wash\text{-}coat\ surface}$] et PR la teneur en métal actif du catalyseur [%].

4.1.1. Protocole de synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs synthétisés sont constitués d'un support céramique d'aluminate de magnésium de type spinelle et d'une phase active métallique en rhodium. La synthèse complète d'un catalyseur comprend trois grandes étapes : la préparation ou la synthèse du support, son imprégnation avec des nitrates métalliques et une calcination. Les protocoles d'imprégnation sont présentés sur la Figure 4.3. Après la calcination, le catalyseur est mis en suspension dans un mélange MEK/éthanol (60 %/40 %) pour pouvoir être déposé sur le substrat. Le taux de charge des suspensions utilisées pour l'ensemble des catalyseurs est de 8 % volumique. De plus, les suspensions contiennent 2 % massique de dispersant CP213 et 4 % massique de liant LP51/03 par rapport à la masse de catalyseur. Six enductions successives sont nécessaires pour réaliser un dépôt de 10 µm d'épaisseur tandis que deux suffisent pour un dépôt de 2 µm.

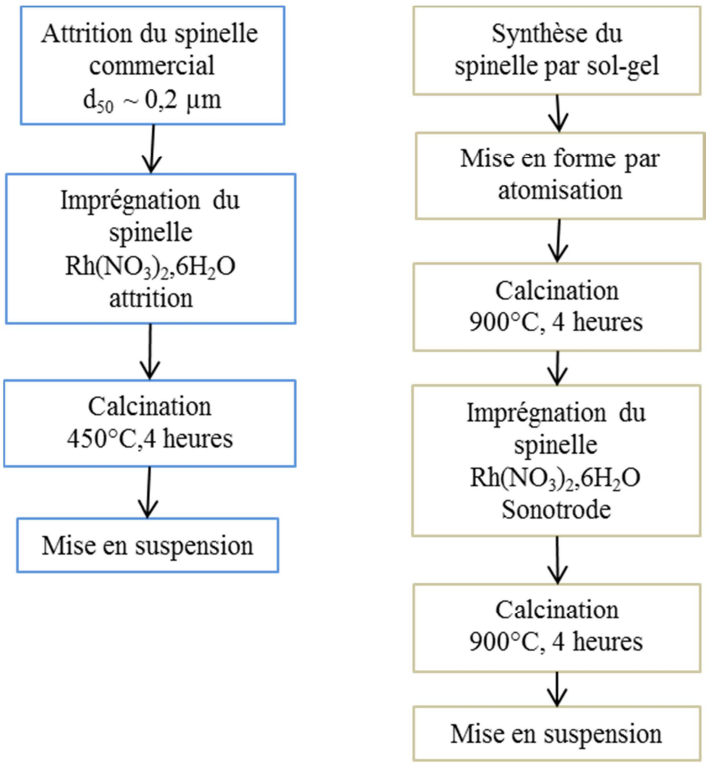


Figure 4.3 : Protocoles de synthèse des catalyseurs selon l'origine du support.

Pour les tests catalytiques, les catalyseurs sont repérés selon le taux de rhodium, la nature du substrat et l'épaisseur du dépôt. Ainsi, un catalyseur avec un support spinelle contenant 20% en masse de rhodium et d'épaisseur 10 µm sera dénommé : 20%RhS-10µm. La nomenclature est définie dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Nomenclature des catalyseurs.

x%Rh	S/ +AlMg	-xµm
Teneur en rhodium	Spinelle commercial / méso-poreux	Epaisseur du dépôt

4.2. Grandeurs mesurables sur les catalyseurs

La caractérisation des catalyseurs par physisorption, chimisorption et microscopie électronique permet de mesurer les grandeurs ci-dessous. Ces grandeurs sont utiles pour relier les performances catalytiques du catalyseur à sa microstructure et pour le développement du modèle cinétique.

4.2.1. Surface spécifique du support (S_{BET})

La surface spécifique du support est déterminée à partir d'isothermes de physisorption par la méthode B.E.T. (méthode conçue par Brunauer, Emmet et Teller). Il s'agit de la surface développée par un solide ramenée à l'unité de masse, qui s'exprime en m^2/g. La mesure est

réalisée sur un appareillage de type ASAP 2020 (Micromeritics) en mode physisorption d'azote sur une poudre.

4.2.2. Taille des pores (σ)

La taille des pores du support est déterminée par mesure B.J.H. (méthode conçue par Barret, Joyner et Halenda) sur une poudre. La mesure repose sur la physisorption d'un gaz à la surface du solide comme pour la méthode B.E.T mais sur une plage de pression étendue. Il est possible d'obtenir la taille moyenne des pores qui s'exprime en nanomètre.

4.2.3. Masse volumique de la fraction solide du catalyseur (ρ_S)

La masse volumique de la fraction solide du catalyseur correspond à la masse de l'échantillon ramenée au volume du solide. Elle s'exprime en g/cm^3 et se mesure avec un pycnomètre à hélium sur une poudre.

4.2.4. Porosité du dépôt (ε)

La porosité du dépôt, exprimée en %, est calculée à partir de la masse volumique apparente du dépôt (ρ_A) et de la masse volumique de la fraction solide du catalyseur.

4.2.5. Epaisseur du dépôt (δ_{wc})

L'épaisseur du dépôt est mesurée par microscopie électronique sur les barrettes. Pour obtenir une mesure fiable, l'épaisseur est contrôlée en trois points sur chaque barrette (haut, milieu et bas). Elle s'exprime en micromètre (μm).

4.2.6. Masse de catalyseur (m_{cata})

La masse de catalyseur déposée est obtenue par pesée de la barrette avant et après dépôt et calcination. Elle varie entre 5 et 60 mg selon le type de support et l'épaisseur déposée. Elle peut être inférieure dans le cas d'un dépôt sol-gel directement sur la barrette.

4.2.7. Surface de métal actif (A_m)

La surface de métal actif correspond à la surface de métal accessible par le gaz, ramenée à l'unité de masse. Elle s'exprime en $m^2/g_{métal}$ et se mesure par chimisorption sur une poudre. Deux outils de caractérisation sont disponibles pour cette mesure : l'ASAP2020 et l'AutoChem (Micromeritics). Il est possible d'obtenir la surface de métal actif en fonction de la masse de catalyseur (m^2/g_{cata}).

4.2.8. Dispersion métallique (D)

La dispersion traduit la disponibilité du métal à la surface du support pour la réaction catalytique en comparaison de la totalité du métal introduit. Elle diminue avec l'augmentation de la taille des particules et se mesure par chimisorption. La dispersion s'exprime en pourcent (%).

4.2.9. Taille des particules métalliques (d_p)

La taille des particules métalliques peut être mesurée en utilisant différents outils. Dans le cas d'une poudre, la mesure peut être réalisée par chimisorption et contrôlée par microscopie électronique. Dans le cas d'un dépôt, la quantité de catalyseur est trop faible pour réaliser une mesure par chimisorption. La taille des particules est donc mesurée uniquement par microscopie électronique. Elle s'exprime en nanomètre (nm).

Le Tableau 4-2 récapitule l'ensemble des grandeurs mesurables en pratique, ainsi que l'unité de mesure et le type d'échantillon.

Tableau 4-2 : Récapitulatif des grandeurs mesurables sur les dépôts catalytiques.

Grandeur		**Unité**	**Echantillon**	
Surface BET	S_{BET}	m^2/g	Poudre	Avant vieillissement
Taille des pores	σ	nm	Poudre	Avant vieillissement
Masse volumique	ρs	g/cm^3	Poudre	Avant vieillissement
Porosité	ε	%	Poudre	Avant vieillissement
Epaisseur du dépôt	δ_{wc}	μm	Dépôt	Avant et après vieillissement
Masse de catalyseur	m_{cata}	mg	Dépôt	Avant vieillissement
Surface de métal actif	A_m	m^2/g_{cata} ou $m^2/g_{métal}$	Poudre	Avant vieillissement
Dispersion	D	%	Poudre	Avant vieillissement
Taille des particules	d_p	nm	Poudre	Avant vieillissement

Les outils de caractérisation à disposition au SPCTS et au CRCD d'Air Liquide permettent de mesurer les principales caractéristiques des catalyseurs. Cependant, plusieurs appareils nécessitent des quantités de matière importantes et ne permettent pas de mesurer l'ensemble des caractéristiques d'un dépôt de quelques microns. Par conséquent, les mesures sont réalisées sur une poudre de catalyseur. Ces limitations sont problématiques pour les caractérisations après vieillissement en conditions opératoires car la quantité de catalyseur déposée sur les barrettes est insuffisante pour une mesure.

4.3.Présentation du banc cinétique

Une vue générale du banc cinétique, dont une présentation détaillée a été effectuée au Chapitre 2, est montrée sur la Figure 4.4. Le banc cinétique se compose d'une partie amont avec les arrivées de gaz, d'eau ainsi que des systèmes de régulation du débit. La partie centrale est composée du réacteur, siège de la réaction catalytique, dans lequel se trouve la barrette avec le catalyseur. La dernière partie se compose du système de séparation d'eau, des vannes de régulation de la pression ainsi que des analyseurs gaz.

Le réacteur est instrumenté à l'aide de plusieurs thermocouples qui permettent de mesurer la température du réacteur ainsi que les températures d'entrée et de sortie des réactifs dans la zone catalytique.

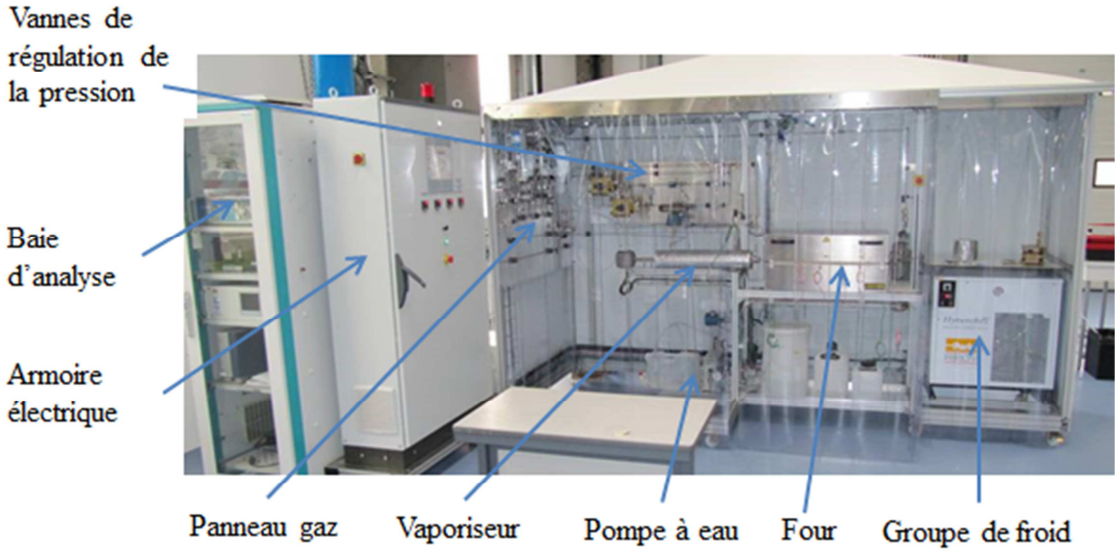


Figure 4.4 : Banc cinétique.

Le four qui contient le réacteur se compose de 3 zones distinctes : un surchauffeur, la zone d'essai CC2 où se situe la barrette catalytique, ainsi qu'une troisième zone CC3 qui permet d'assurer une température homogène sur l'ensemble de la zone CC2.

L'ensemble réalisé en HR230 (un alliage composé principalement de fer, de nickel et de chrome) est sensible à la corrosion en présence d'eau à haute température. Le réacteur présente une conversion propre non négligeable. Pour l'évaluer, on effectue des essais dénommés « blanc réacteur ». Ceux-ci sont des expériences où le réacteur est alimenté en réactifs dans les mêmes conditions opératoires que les tests catalytiques en absence de catalyseur.

Les conversions du méthane et les sélectivités en CO obtenues pour les différents essais à blanc réalisés au cours des tests catalytiques sont reportées sur la Figure 4.5. Les mesures sont réalisées en présence d'une barrette inerte en alumine. Les temps de passage sont supérieures à ceux retenus pour les tests catalytiques en effet, ils ont été calculé en considérant tout le volume du réacteur (CC2 et CC3)

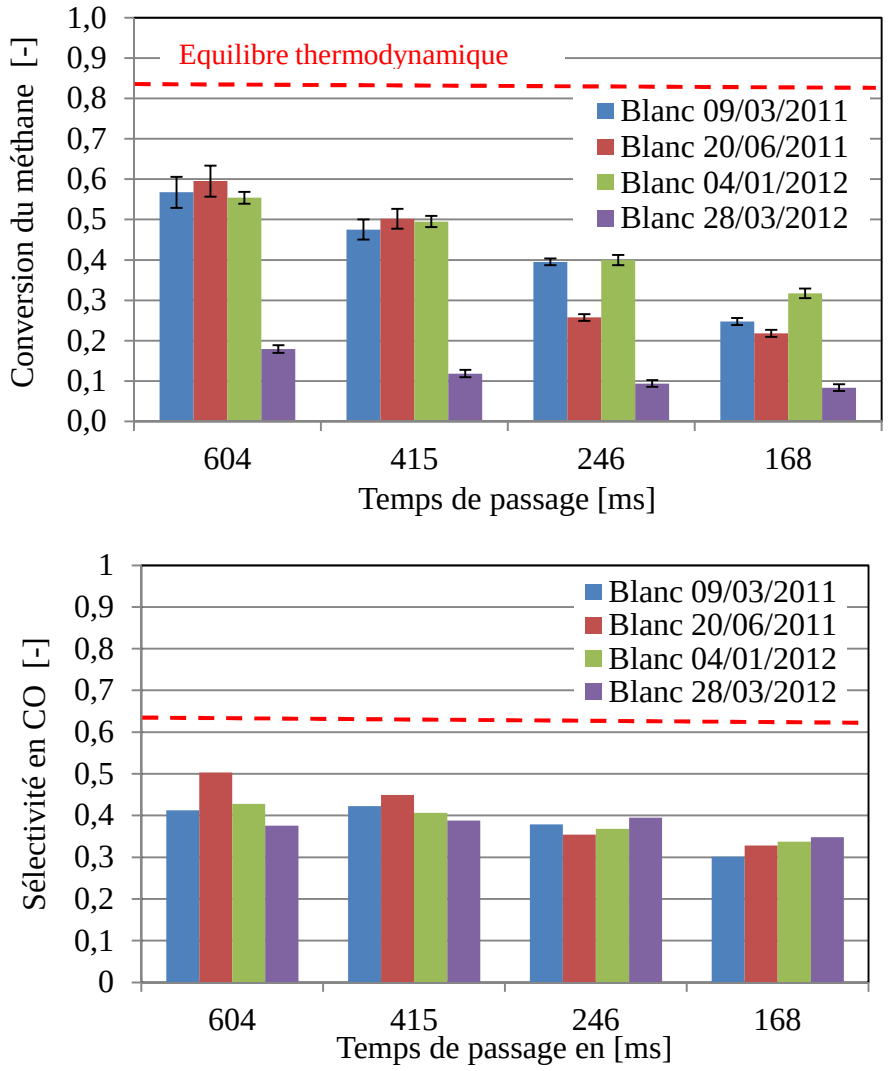


Figure 4.5 : Evolution de la conversion et de la sélectivité en CO du réacteur seul à 850°C.

Chronologiquement, les trois premiers essais (09/03/2011, 26/06/2011 et 04/01/2012) sont similaires à l'exception de quelques variations à 246 ms et 168 ms induites certainement par des variations de l'état de réduction de la surface interne du réacteur. Ils ont tous été réalisés après des tests avec des catalyseurs ayant atteint des taux de conversion importants. Le réacteur avait donc préalablement été en présence d'hydrogène à haute température ce qui a réduit le nickel en surface et qui explique les performances très importantes du réacteur seul. Le dernier blanc ayant été effectué après un essai avec des taux de conversion très faibles, et donc en présence d'une atmosphère chargée en eau, les

parois du réacteur étaient probablement oxydées. La conversion propre au réacteur était par conséquent plus faible. La conversion du méthane intrinsèque au réacteur pose des problèmes d'interprétation des résultats en présence des catalyseurs. Nous y reviendrons dans la section 4.10.2.

Les résultats montrent également une importante formation de CO_2 sur le pilote avec une sélectivité en CO comprise entre 30 et 50 %. L'analyse des profils de température expérimentale dans le réacteur (section 4.7) a permis de conclure que la réaction de Shift se fait sur la partie non-catalytique du réacteur vers la sortie de CC3 (voir section 4.7). En effet, la température dans la zone catalytique du réacteur est supérieure à 800°C et, dans ces conditions, l'énergie libre de Gibbs de la réaction de WGS est positive. Elle est donc négligeable et c'est plutôt la réaction inverse de « reverse WGS » qui est favorisée. Ainsi, dans la suite du document, nous ne commenterons pas les sélectivités en CO puisque la réaction de WGS ne se fait pas sur la partie catalytique du réacteur où les températures sont supérieures ou égale à 800°C.

4.3.1. Protocole de réduction des catalyseurs

Les caractéristiques du premier cycle de réduction sont résumées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Caractéristiques du premier cycle thermique de réduction.

Gaz de réduction	5% H_2/N_2
Débit de gaz	10-100 Nl/h
Cycle thermique	5 °C/min, 750 °C – 3 heures

La réduction est réalisée à pression atmosphérique. L'injection du gaz de réduction dans le réacteur débute après un balayage à l'azote à température ambiante. Elle est coupée après 1 heure de palier à 750°C.

4.3.2. Mesure des performances catalytiques

Plusieurs essais sont réalisés pour étudier les influences de la teneur en rhodium, de l'épaisseur du dépôt ou de la nature du substrat sur les performances du catalyseur. Après la réduction du catalyseur, le réacteur est alimenté en méthane et en vapeur d'eau avec un rapport molaire eau sur méthane égal à 3. La pression dans le réacteur est fixée à 20 bar. Les tests catalytiques sont réalisés à trois températures (800, 850 et 900°C). Pour un niveau de température fixé dans le réacteur, les tests catalytiques sont effectués en variant le temps de contact du gaz réactif dans le réacteur (147, 100, 60, 41 et 147 ms).

Le temps de passage ou de contact t_s est défini comme le rapport entre le volume de la zone catalytique et le débit volumique du gaz réactif dans les conditions de température et de pression à l'entrée du réacteur. La formule suivante est utilisée pour le calculer :

$$t_s = \frac{V_{\text{réacteur zone catalytique}}}{Q_{\text{gaz réactif dans les conditions d'entrée}}} \qquad (4.2)$$

Dans le cas de la mesure de l'activité du réacteur seul, pour calculer le temps de contact, la même formule est utilisée. Le volume de la zone catalytique est remplacé par le volume total du réacteur (CC2 + CC3). Dans la pratique industrielle, il est plus courant de représenter le temps de contact par la Vitesse Volume Horaire dénommée VHH qui représente le rapport entre le débit volumique des réactifs entrant dans les conditions normales (0°C, 1 bar) et le volume du catalyseur. Le Tableau 4-4 présente les temps de contact en VVH.

Tableau 4-4 : Correspondance entre temps de passage et VVH en fonction de l'épaisseur de wash-coat (δ_{wc}).

δ_{wc} (µm)	2		10	
	ts (ms)	VVH (h^{-1})	t_s (ms)	VVH (h^{-1})
	147	$8{,}3\ 10^7$	147	$1{,}6\ 10^7$
	101	$1{,}2\ 10^8$	101	$2{,}3\ 10^7$
	60	$1{,}9\ 10^8$	60	$3{,}9\ 10^7$
	41	$2{,}8\ 10^8$	41	$5{,}7\ 10^7$

4.3.3. Conditions opératoires

Après réduction du catalyseur, montée en température sous azote puis passage sous méthane et vapeur d'eau, on effectue un essai à 147 ms pendant 7 jours. Ensuite, on fait varier le temps de contact (100, 60 et 41 ms) sur trois jours minimum. A la fin de l'essai, le premier temps de contact de 147 ms est testé à nouveau pour vérifier la stabilité du catalyseur et pour contrôler la désactivation.

Chaque série de mesures dure un mois, répartie comme suit : 3 semaines et un jour de mesure des performances catalytiques du catalyseur, suivies de 2 jours pour la réalisation de blancs réacteur. Les jours restants sont nécessaires au refroidissement du four. Les blancs réacteur sont réalisés avant et après les tests catalytiques en présence d'une barrette inerte pour vérifier l'inertie du réacteur ou pour quantifier son activité intrinsèque. Le Tableau 4-5 présente le déroulement des tests pour un catalyseur donné.

Tableau 4-5 : Déroulement d'une série d'essais pour un catalyseur.

Semaine 1	Semaine 2

Lu	Ma	Me	Je	Ve	Sa	Di	Lu	Ma	Me	Je	Ve	Sa	Di
147 ms													
							101 ms						
										60 ms			
Semaine 3							Semaine 4						
Lu	Ma	Me	Je	Ve	Sa	Di	Lu	Ma	Me	Je	Ve	Sa	Di
41 ms													
			147 ms						Blancs réacteur				
	Tests catalytiques												
	Chargement, déchargement et maintenance												
	Blancs réacteur												

L'analyse des résultats du premier cycle de réduction a montré que le premier protocole de réduction ne permettait pas de réduire complètement le catalyseur. Un balayage à l'hydrogène a été mis en place afin de réduire les catalyseurs sous hydrogène pur. Les caractéristiques de ce deuxième cycle sont reportées dans le Tableau 4-6 suivant.

Tableau 4-6 : Caractéristiques du deuxième cycle thermique de réduction.

Gaz de réduction	Hydrogène (100 % H_2)
Débit de gaz	5 Nl/h
Cycle thermique	5°C/min, 750°C – 1 heure

4.3.4. Caractéristiques des catalyseurs utilisés sur le banc cinétique

Les caractéristiques des différents catalyseurs sont présentées dans le Tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Caractéristiques principales des catalyseurs utilisés sur le banc cinétique.

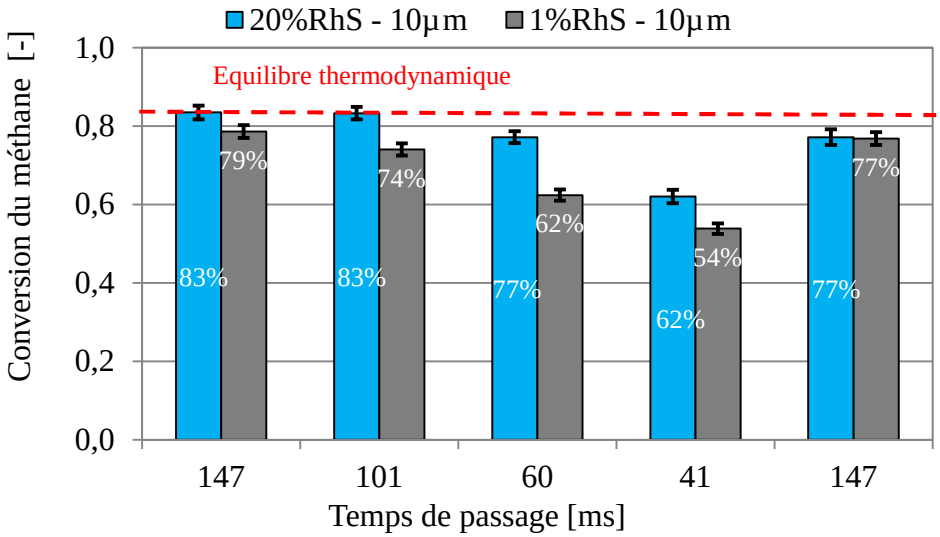
Référence	Teneur massique Rh %	Dispersion (%)	A_m (m^2/g)	Tailles des particules (nm)	δ_{wc} (µm)	Masse du catalyseur (mg)
20% RhS-10µm	20	18	80	5	10	21,6
20% RhS-2µm	17,5	21	93	5	2	3,8 et 4,2
5% RhS-2µm	5,3	35	153	3	2	7,2
1% RhS-10µm	1,1	48	210	2	10	22,4
1% Rh+AlMg-10µm	0,8	56	245	2	10	13,4

Le changement d'échelle engendré par le passage du procédé standard de vaporeformage du méthane à un échangeur-réacteur millimétrique implique des modifications profondes du catalyseur. Dans le cadre de cette étude, le rhodium est préféré au nickel, utilisé industriellement, pour son activité catalytique intrinsèque nettement supérieure (Simsek et

al., 2011). D'autre part, le rhodium présente l'avantage d'être très peu sensible à la formation de carbone, un problème récurrent sur les catalyseurs à base de nickel. Cependant, le prix des métaux nobles, et notamment celui du rhodium, est bien supérieur à celui du nickel et il est donc nécessaire d'en minimiser la teneur dans les catalyseurs. Un des objectifs des tests catalytiques consiste à trouver la teneur minimale en rhodium permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique de la réaction à temps de passage très faible.

4.3.5. Modification du taux de rhodium

Pour étudier l'impact du taux de rhodium sur l'activité catalytique, quatre essais portant sur des catalyseurs synthétisés à partir du support commercial ont été réalisés sur le banc cinétique à 850°C pendant 200 heures sous 20 bars avec un ratio molaire eau:carbone égal à 3:1. L'étude a porté sur trois taux massiques de rhodium (1 %, 5 % et 20 %) et des épaisseurs de dépôt de 2 µm et 10 µm. La Figure 4.6 présente les conversions du méthane ainsi que les sélectivités obtenues sur des catalyseurs contenant 1 % et 20 % de rhodium pour une épaisseur de dépôt de 10 µm.



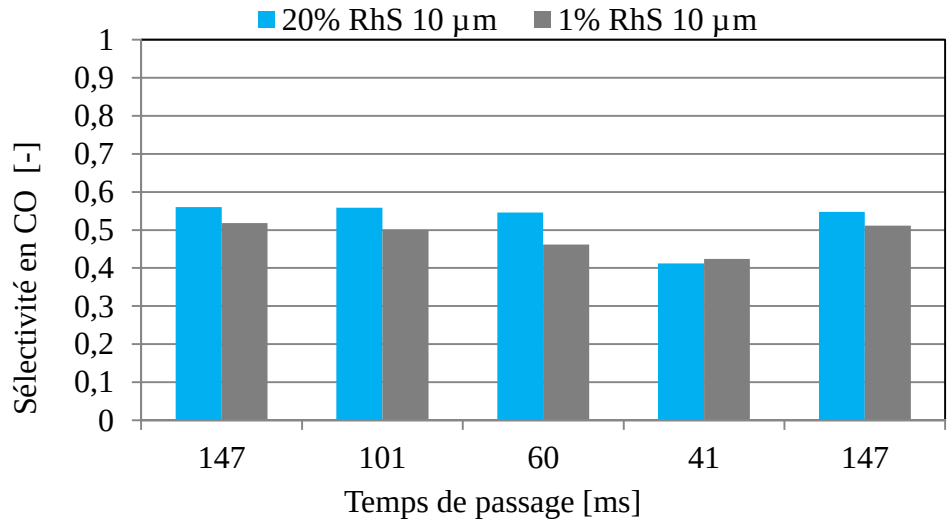


Figure 4.6 : Impact du taux de rhodium sur la conversion et sur la sélectivité à différents temps de contact pour des dépôts de catalyseur d'une épaisseur de 10 µm.

L'impact du taux de rhodium est nettement visible avec une différence de conversion de 4% dès 147 ms en faveur du catalyseur 20%RhS qui se trouve à l'équilibre thermodynamique. L'écart de conversion atteint ensuite un maximum de 15 % à 60 ms avant de se réduire à 8 % à 40 ms. Le retour à un temps de contact de 147 ms met en évidence une chute de la conversion du catalyseur 20% RhS de 6% ce qui le place au même niveau que le 1 % RhS. La désactivation du catalyseur 20% RhS est principalement liée à la coalescence des particules de rhodium avec une taille moyenne qui passe de 5 nm après réduction à 9 nm après vieillissement. La Figure 4.7 présente l'évolution de la microstructure du catalyseur 20%RhS.

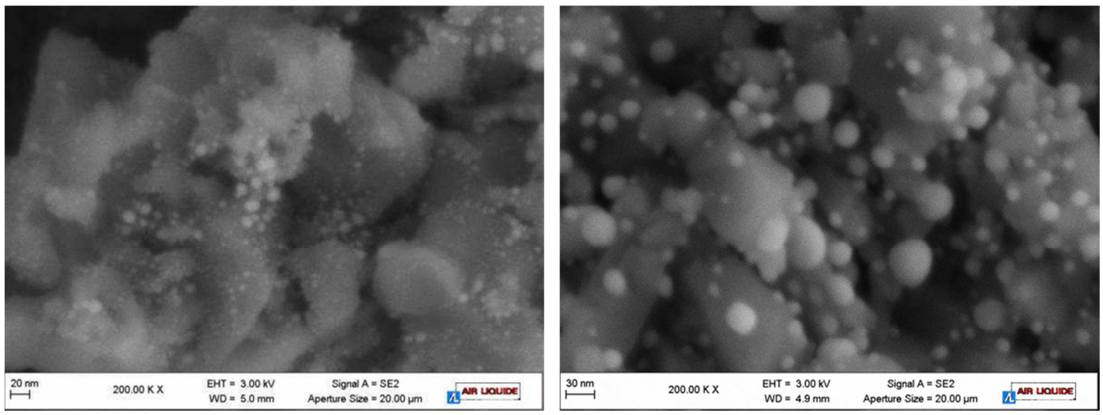


Figure 4.7 : Microstructure du catalyseur 20%RhS avant (gauche) et après passage au banc cinétique pendant 200 heures (droite).

La Figure 4.8 regroupe les résultats des essais réalisés sur des catalyseurs 5% RhS-2µm et 20% RhS-2µm avec une épaisseur de 2 µm. Aucun des catalyseurs n'est ici à l'équilibre. Nous précisons ici que le premier catalyseur 20%RhS-10µm qui a permis d'atteindre

l'équilibre thermodynamique contenait 5 fois plus de métal actif que le catalyseur 20%RhS-2µm.

On remarque que le catalyseur contenant 5 % de rhodium est plus performant que celui à 20 %. Cet écart grandit encore en fin d'essai avec une différence de 8% en faveur du catalyseur 5% RhS. La coalescence des particules de rhodium explique les performances du catalyseur 20% RhS-2µm. Cette coalescence augmente avec la diminution de l'épaisseur du catalyseur (comparaison entre 20% RhS-10µm et 20% RhS-2µm).

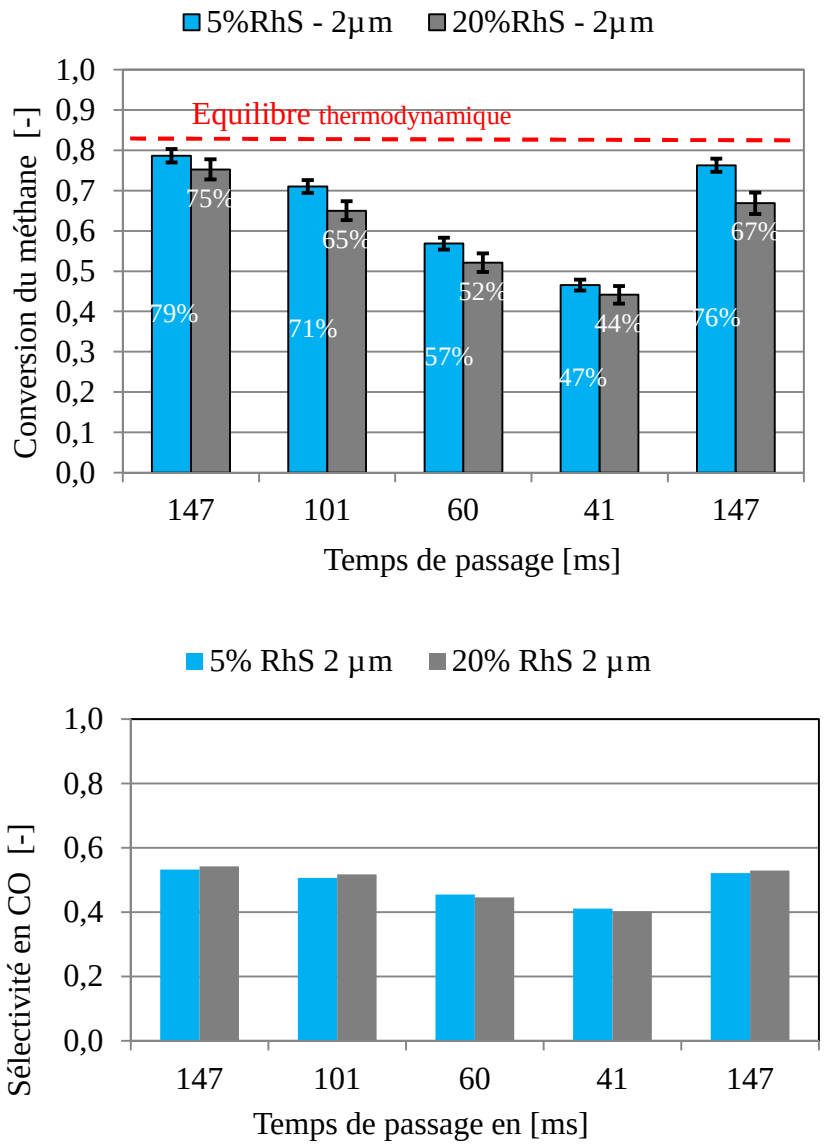


Figure 4.8 : Impact du taux de rhodium sur la conversion et sur la sélectivité en fonction du temps de contact pour des dépôts de catalyseur d'une épaisseur de 2 µm.

En conclusion, seul le catalyseur contenant 20 % de rhodium arrive à atteindre l'équilibre thermodynamique lorsque le dépôt est suffisamment épais (10 µm). Cependant, le nombre important de particules de rhodium en surface du support entraine une proximité qui

favorise la coalescence rapide du métal dans les conditions opératoires. Cette coalescence, dont l'effet est exacerbé dans le cas de dépôts de faible épaisseur, nuit gravement aux performances avec des baisses d'activité significatives après quelques heures de fonctionnement seulement. Il est donc préférable d'opter pour un catalyseur faiblement chargé en rhodium combiné avec une épaisseur de dépôt importante. En pratique, l'épaisseur est limitée par des problèmes de cohésion du catalyseur et il a été démontré expérimentalement qu'au-delà de 10 µm des fissures apparaissent entrainant une fragilisation du dépôt. La coalescence touche en fait l'ensemble des catalyseurs même si elle est moins marquée lorsque la teneur en rhodium est faible. Le développement d'un support ultra-divisé est donc particulièrement intéressant.

4.3.6. Modification de l'épaisseur

L'utilisation d'un échangeur-réacteur implique non seulement des changements importants pour le catalyseur mais aussi la mise au point d'un procédé de mise en forme du catalyseur conduisant à des épaisseurs de dépôt adaptées tant aux substrats qu'à la réaction. D'une part, des études préliminaires sur le sujet ont mis en évidence une limite d'épaisseur comprise entre 10 µm et 20 µm pour l'obtention d'un dépôt cohésif et non fissuré. D'autre part, les premiers résultats obtenus avec le catalyseur 20% RhS tendent à démontrer que l'épaisseur joue un rôle important sur les performances du catalyseur. L'objectif de cette étude est donc de déterminer précisément le rôle de l'épaisseur sur les performances des catalyseurs.

L'étude a été réalisée à masse de rhodium sensiblement constante de façon à mesurer uniquement l'impact de l'épaisseur sur les performances. Les essais ont été conduits sur des catalyseurs contenant respectivement 1 % et 5 % de rhodium pour des épaisseurs de 10 µm et 2 µm (cf. Tableau 4-8). Malgré la différence de masse des catalyseurs, les résultats sont comparables puisqu'aucune désactivation du catalyseur n'a été mesurée à l'issue des essais. Les conditions opératoires sont identiques à celles de l'essai précédent, à savoir 850°C sous 20 bars avec un ratio eau : carbone égal à 3.

Tableau 4-8 : Masse de rhodium et surface de métal actif associée présente dans les catalyseurs 1%RhS – 10µm et 5%RhS – 2µm.

Référence	Masse de rhodium (mg)	SMA (m^2/g_{Rh})
1% RhS – 10 µm	0,22	210
5% RhS – 2 µm	0,36	153

Les performances des catalyseurs reportées sur la Figure 4.9 démontrent que pour des temps de contact supérieurs ou égaux à 147 ms, l'épaisseur n'influe pas sur les performances. En revanche, si le débit des réactifs augmente, les performances du dépôt de 10 µm chutent moins vite avec un gain maximum de 7 % à 40 ms par rapport au dépôt de 2 µm. Ce résultat pourrait se justifier par la différence de microstructure des catalyseurs. En effet, la dispersion des sites est plus importante dans le cas du 1%RhS-10µm.

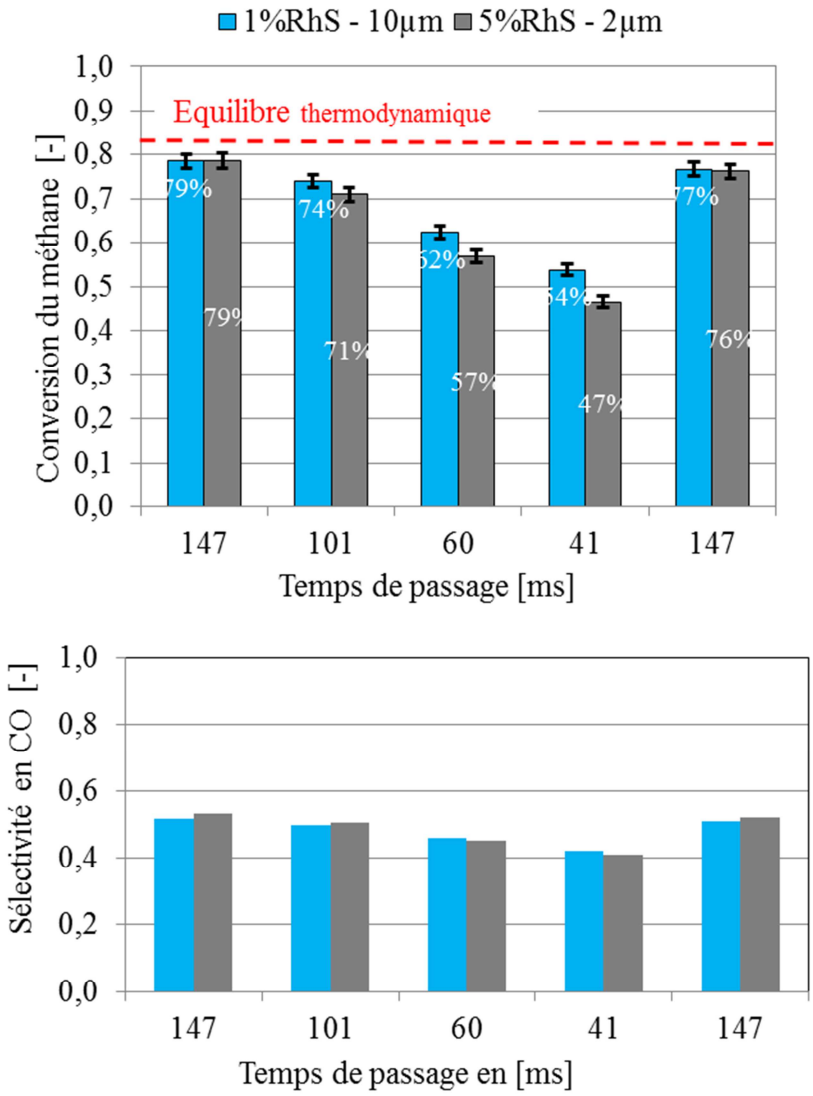


Figure 4.9 : Impact de l'épaisseur sur la conversion et la sélectivité pour différents temps de contact à masse de rhodium constante.

D'autre part les performances identiques à 147 ms démontrent que les réactifs réagissent sur l'ensemble des sites actifs et donc que le gaz pénètre bien dans l'épaisseur du dépôt. Il n'y a pas de limitation liée à la diffusion des gaz dans le catalyseur.

En résumé, à masse de rhodium constante, la diminution de l'épaisseur du catalyseur réduit les performances uniquement pour des temps de contact courts, c'est-à-dire inférieurs à 147 ms. L'étude démontre aussi indirectement qu'à taux de rhodium constant la variation de

l'épaisseur du dépôt entraine une modification des performances du catalyseur puisque le nombre de sites actifs est modifié. Par conséquent, il est préférable d'avoir un dépôt catalytique de forte épaisseur faiblement chargé en rhodium pour maximiser les performances.

4.3.7. Modification du support

Le support ultra-divisé développé au SPCTS a été testé sur le banc cinétique pour comparer son activité avec celle du support spinelle commercial. Le support a été synthétisé par voie dérivée du procédé sol-gel puis mis en forme par atomisation avant d'être imprégné avec 1% massique de rhodium. Les conditions opératoires sont identiques aux précédents essais, à savoir 850°C, 20 bars avec un ratio molaire eau: carbone égal à 3:1. Les conversions détaillées présentées sur la Figure 4.10 mettent en évidence un manque important de performances du support méso-structuré et surtout un début de désactivation à l'issue de l'essai. Ces résultats sont très étonnants car les caractéristiques des catalyseurs frais ainsi que la microstructure du nouveau support laissaient espérer l'effet inverse. Les sélectivités des deux essais étant identiques aux erreurs de mesure près, c'est bien le catalyseur qui est en cause. L'analyse du dépôt de 1%Rh+AlMg a mis en évidence une forte érosion du catalyseur durant l'essai avec, localement, une mise à nu du substrat. Ce phénomène explique à lui seul les performances mesurées au cours de l'essai d'autant que la microstructure du catalyseur après essai est conforme aux attentes avec des particules de rhodium inférieures à 10 nm correctement dispersées (Figure 4.11). La perte de matière catalytique a réduit fortement le nombre de sites actifs engendrant une perte de conversion. Les résultats démontrent que l'érosion est présente dès le début de l'essai et s'amplifie pendant ce dernier. Le dépôt de spinelle méso-poreux est donc physiquement instable.

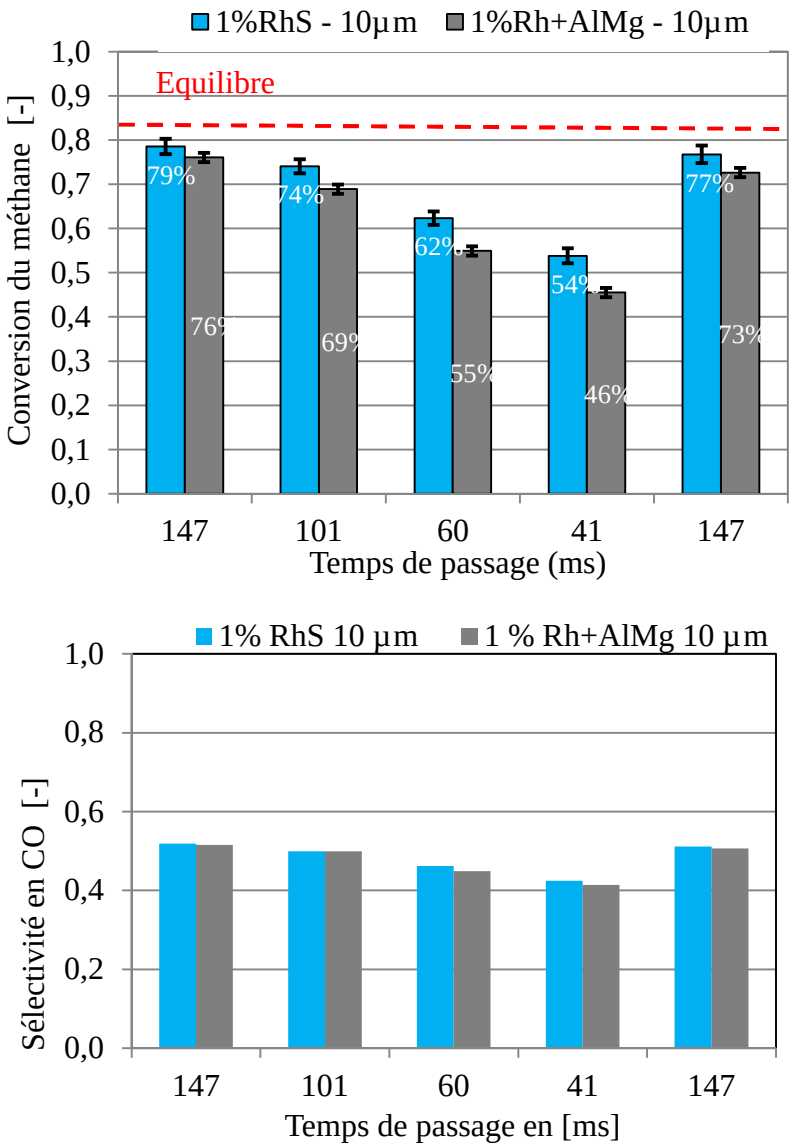


Figure 4.10: Impact du support sur la conversion et la sélectivité pour différents temps de contact et des dépôts de catalyseurs (support commercial et support par voie sol-gel) de 10 µm et contenant 1 % de rhodium.

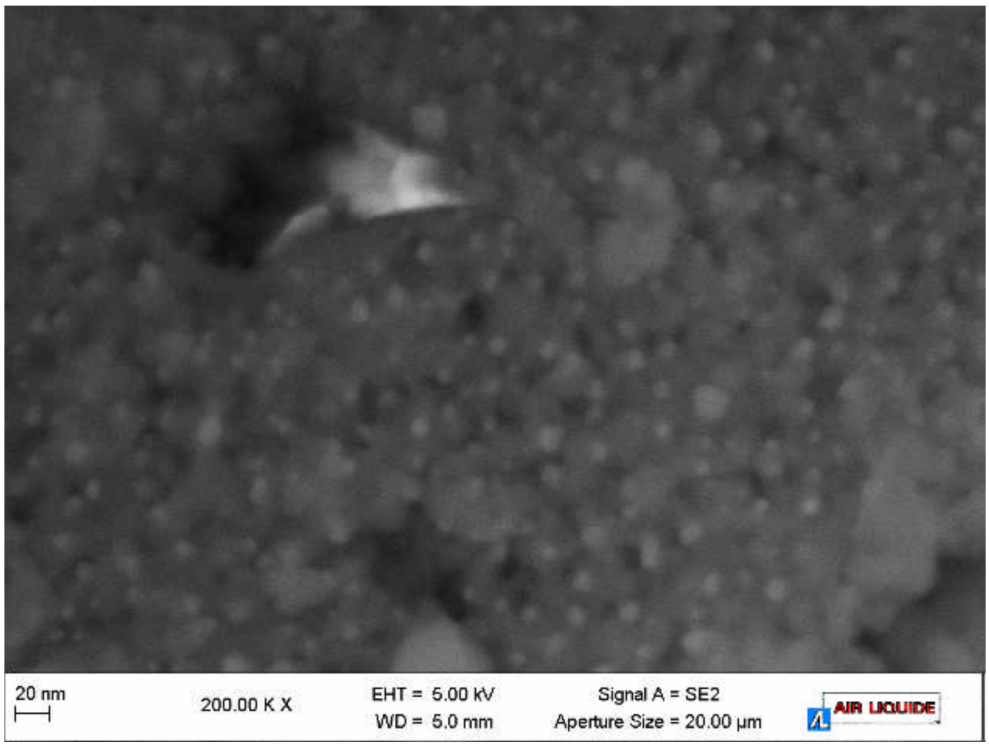


Figure 4.11 : Microstructure du catalyseur 1%Rh+AlMg après l'essai.

L'explication de ce phénomène est liée à la morphologie du support mis en forme par atomisation. Ce procédé conduit à la formation de granules creuses micrométriques extrêmement légères comme le montre la Figure 4.12.

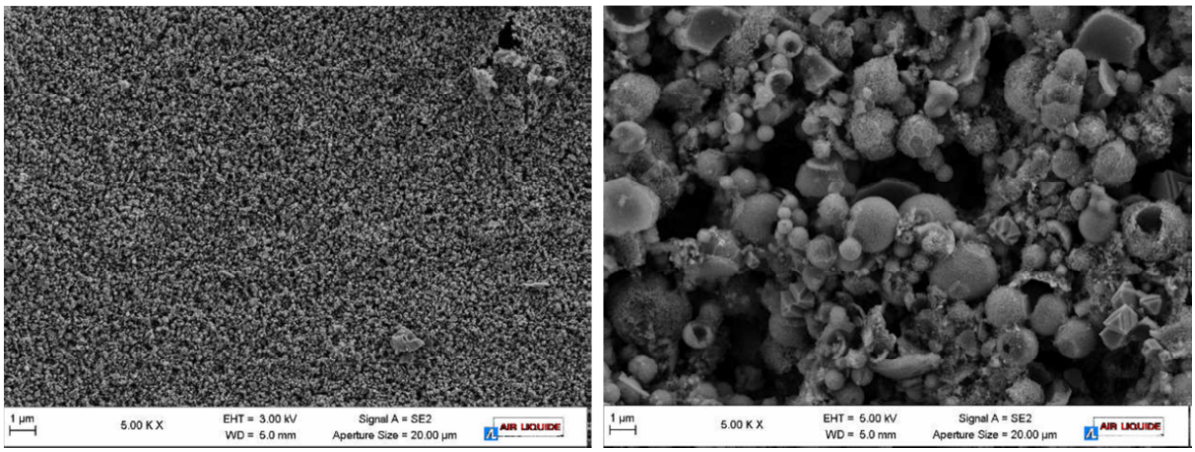


Figure 4.12 : microstructure d'un dépôt de catalyseur utilisant un support commercial (gauche) et un support méso-structuré (droite).

Le dépôt du catalyseur 1%Rh+AlMg est donc similaire à un empilement de billes. Lorsque ce dernier est soumis à un écoulement gazeux tangentiel, la contrainte appliquée sur le dépôt entraine les sphères qui roulent les unes sur les autres. La morphologie du support est donc la cause principale de cette érosion.

En conclusion, le support ultra-divisé mis en forme par atomisation n'est pas compatible en l'état avec l'application échangeur-réacteur. Celle-ci nécessite un catalyseur cohésif, capable de résister à des vitesses de gaz importantes.

Ces essais ont contribué à l'identification des paramètres critiques des dépôts catalytiques pour l'application échangeur-réacteur. Ainsi, si le rôle de l'épaisseur est négligeable pour des temps de contact supérieurs à 150 ms, il est nécessaire de limiter la teneur en rhodium à 5 % maximum pour éviter des phénomènes de vieillissement accéléré par la coalescence liée à la proximité des particules.

4.4. Taille des particules métalliques actives et performances catalytiques

Les performances des catalyseurs de vaporeformage du méthane sont intimement liées à leur microstructure. La réaction de vaporeformage se décompose en étapes élémentaires. Une récente étude réalisée sur les énergies libres associées aux différentes réactions élémentaires intervenant lors du vaporeformage du méthane a permis d'identifier deux étapes limitantes : la dissociation du méthane et la recombinaison des atomes de carbone et d'oxygène en monoxyde de carbone (Wei et al., 2004 ; Jones et al., 2008). Les énergies libres associées aux différents mécanismes réactionnels sont présentées sur la Figure 4.13.

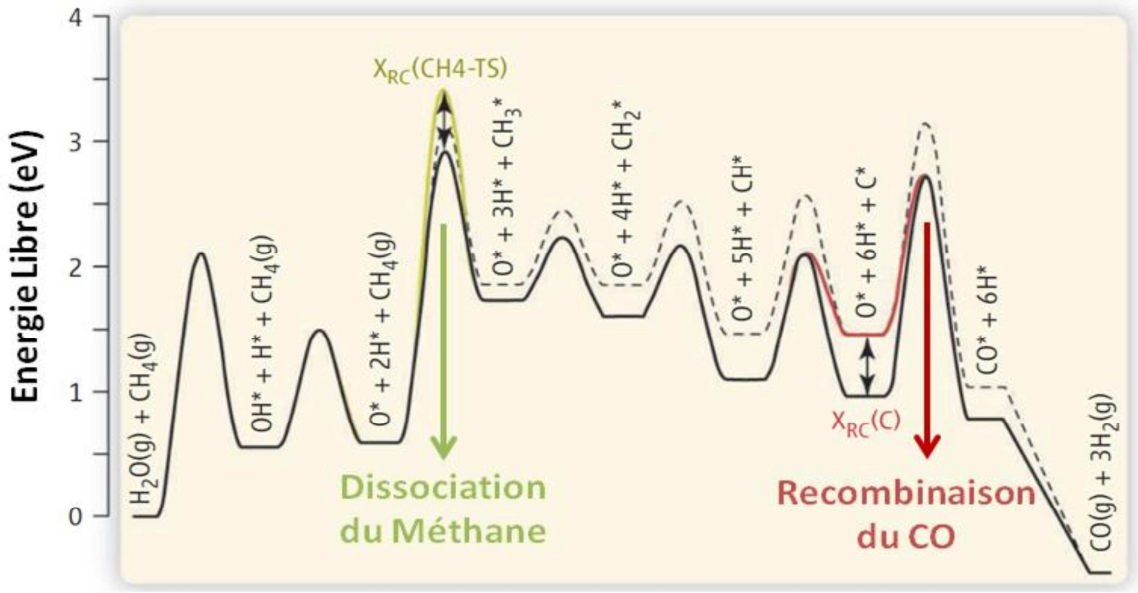


Figure 4.13 : Energies libres associées aux différents mécanismes réactionnels de la réaction de vaporeformage sur une particule de ruthénium (Norskov et al., 2002).

La réaction de dissociation du méthane implique de casser une liaison σ (Ligthart et al., 2011). Elle se produit à la surface d'un seul atome de métal (Van Santen et al., 2009). Cette réaction est favorisée par les atomes de faible coordinence situés sur les sommets ou

sur les arêtes des particules actives métalliques du catalyseur. Les petites particules présentant un plus grand nombre de sommets et d'arêtes (Figure 4.14), la réaction de dissociation du méthane sera favorisée sur des catalyseurs présentant une surface de métal actif importante.

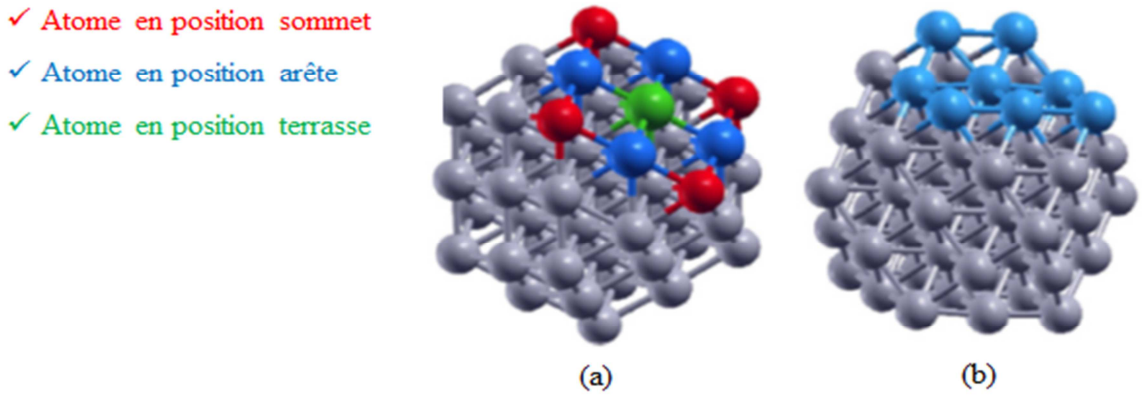


Figure 4.14 : (a) Particule octaédrique de rhodium de 1nm (55 atomes), (b) Atomes de rhodium en configuration terrasse sur une particule octaédrique de 1nm (55 atomes)(Ligthart et al., 2011).

La recombinaison des atomes de carbone et d'oxygène en monoxyde de carbone implique la création d'une liaison π (Norskov et al., 2002 ; Zubkov et al., 2003). C'est une réaction à haute barrière énergétique qui se produit préférentiellement sur des arrangements de 5 ou 6 atomes disposés en terrasse (Figure 4.14 (b)). Ce type de configuration atomique autorise la migration des atomes de carbone et d'oxygène à la surface de la particule métallique. Van Hardeveld et Hartog (1969) ont déterminé que la densité de sites en terrasse était maximale pour des nanoparticules de métal comprises entre 1,8 et 2,5 nm. Toutefois, Ligthart et al. (2011) ont mis en évidence la désactivation rapide des particules de rhodium ayant une taille inférieure à 2,5 nm. Ce phénomène est lié à l'oxydation des très petites particules dans les conditions opératoires de la réaction de vaporeformage (température > 600°C et S/C = 3). Ces résultats montrent l'intérêt de contrôler précisément la microstructure des catalyseurs et en particulier la taille des particules métalliques actives. Une taille voisine de 3 nm semble être un optimum. Par ailleurs, cette taille doit être préservée en conditions opératoires en limitant les phénomènes de coalescence par ancrage mécanique et/ou chimique des particules actives sur leurs supports.

4.5. Comparaison de l'activité des différents catalyseurs

Pour mettre en évidence l'influence de la température et de la microstructure du catalyseur sur les performances catalytiques, nous comparons les taux de conversion du méthane obtenus sur trois barrettes catalytiques présentant des caractéristiques différentes en termes

d'épaisseur de wash-coat, de taille de particules de métal actif et de teneur en métal actif. Ces barrettes ont été testées dans les conditions industrielles du procédé (20 bars, 800, 850 et 900 °C). Le Tableau 4-9 présente leurs principales caractéristiques.

Tableau 4-9 : Caractéristiques des catalyseurs

Echantillon	20% RhS-2%µm	1% RhS-10µm	5% RhS-2µm
δ_{wc} (µm)	2	10	2
A_m (m^2_{sma}/g_{Rh})	93	210	153
Tailles des particules de Rh (nm)	5	2	3
Masse de catalyseur (mg)	4,2	22,4	6,79
Teneur massique en rhodium (%)	17,5	1,1	5,3
K_μ (m^2_{sma}/m^2_{paroi})	68 ± 51	52 ± 13	55 ± 25

Les incertitudes relatives sur A_m et la teneur massique en rhodium sont respectivement égales à 5 % et 10 %. L'incertitude absolue sur la masse de catalyseur est égale 2 mg. Les échantillons 20%RhS-2µm et 1%RhS-10µm ont été testés respectivement à 800, 850 et 900°C. L'échantillon 5%RhS-2µm n'a été testé qu'à 850°C. La Figure 4.15 présente les conversions du méthane obtenues en fonction du temps de passage et de la température.

Comme attendu, nous retrouvons qu'une augmentation du temps de passage des gaz réactifs et/ou de la température améliore significativement la conversion du méthane. Les résultats montrent par ailleurs que l'échantillon 1%RhS-10µm a une activité catalytique supérieure à celle de l'échantillon 5%RhS-2µm qui, à son tour, est plus actif que l'échantillon 20%RhS-2µm. La surface spécifique des catalyseurs suit la même évolution que leur activité catalytique. Cependant, ces deux grandeurs ne varient pas dans les mêmes proportions. La surface spécifique est fonction de la dispersion des sites actifs au sein du catalyseur qui est inversement proportionnelle à la taille des particules de rhodium. Ainsi, en première analyse, la différence d'activité pourrait être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique suite à la diminution de la taille des particules de métal actif. Ces données expérimentales confirment les résultats de la littérature. En outre, elles illustrent l'effet de la microstructure du catalyseur sur ses performances.

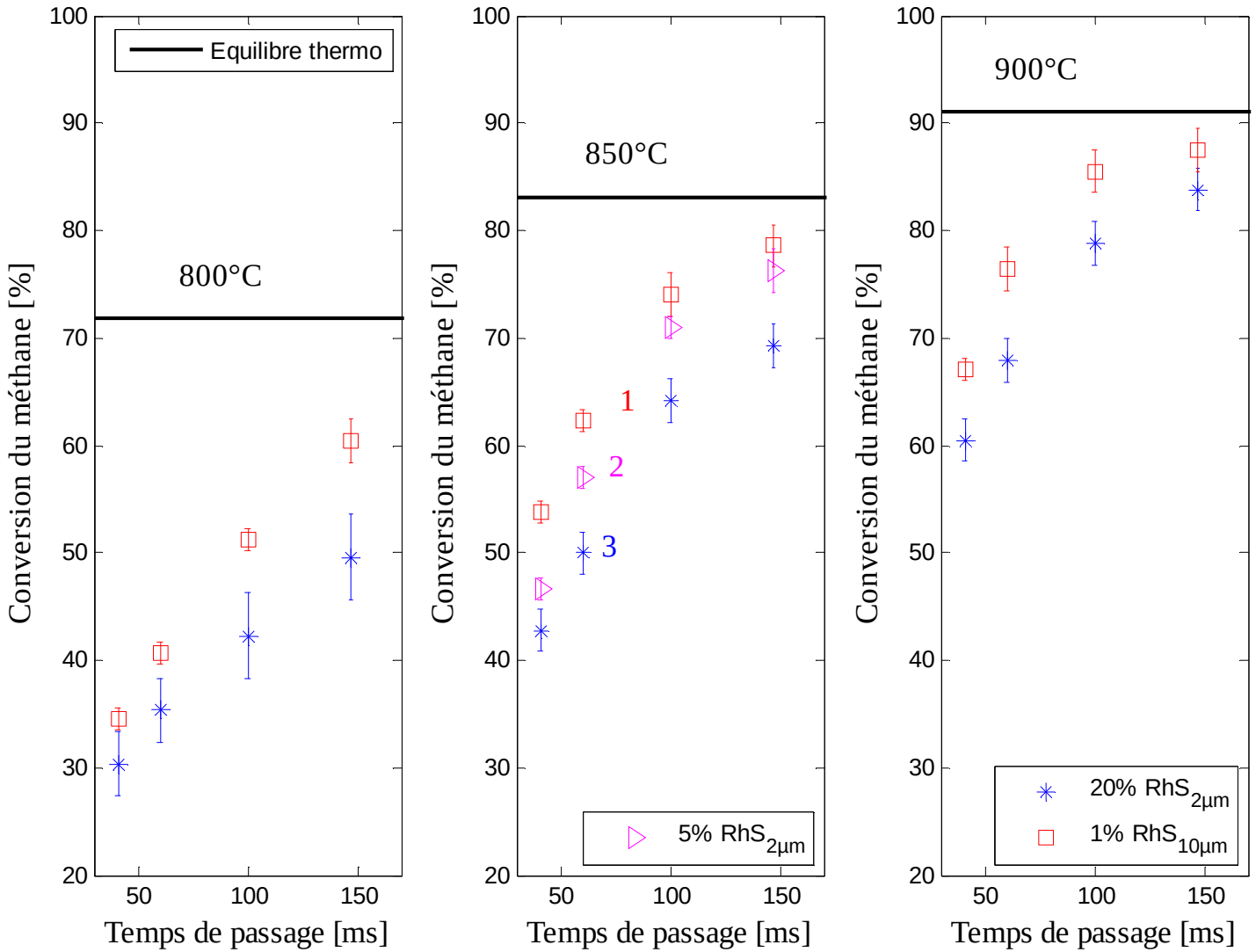


Figure 4.15 : Conversions du méthane en fonction du temps de passage et de la température à 20 bar et pour un rapport eau :méthane égal à 3.

On peut également noter une augmentation de l'activité catalytique lorsqu'on diminue la de rhodium dans le catalyseur. Comme nous l'avons souligné dans l'analyse des résultats expérimentaux, un catalyseur très chargé en métal actif favorise la coalescence des particules et conduit à une baisse de son activité. Le catalyseur idéal pour le réacteur pilote semi-industriel devrait donc être caractérisé par une faible teneur en rhodium et par des particules de métal actif les plus petites et les plus dispersées possibles sur une épaisseur d'environ 10 µm.

D'après la formulation de la cinétique de la réaction, l'augmentation de l'activité catalytique doit se traduire par une augmentation de la constante de microstructure. Or, les constantes de microstructure calculées en utilisant la formule (4.1) évoluent très peu, pour ces trois catalyseurs et ce, dans le sens inverse de l'activité catalytique. Parmi les raisons qui peuvent expliquer ce phénomène, on peut retenir les incertitudes de mesure sur les différents paramètres intervenant dans le calcul de K_μ surtout celle sur la masse du catalyseur. Notons cependant que l'influence de la microstructure n'est visible que lorsque le catalyseur fonctionne en régime chimique pur c'est-à-dire lorsque la cinétique est l'étape limitante du processus réactionnel. Pour mettre en évidence la relation entre la microstructure et l'activité catalytique c'est-à-dire l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la constante de microstructure, nous avons réalisé des simulations du modèle du micropilote (zone CC2) après la détermination des paramètres cinétiques de la réaction SMR. L'interprétation des résultats obtenus nous renseignera davantage sur les relations entre la constante Kµ et l'activité catalytique. Elle sera présentée vers la fin du chapitre à la section 4.10.

Les tests catalytiques présentés ci-dessus ont permis d'optimiser le protocole de réduction des catalyseurs, d'évaluer leurs performances catalytiques et de valider l'outil expérimental pour la mesure cinétique. Les résultats montrent qu'il est possible d'atteindre l'équilibre thermodynamique à faible temps de passage (147 ms) pour un canal revêtu de catalyseur sur une seule face. Nous allons maintenant quantifier les pertes thermiques en conditions réactionnelles et effectuer une analyse des temps caractéristiques pour appréhender le régime de fonctionnement du catalyseur et choisir les tests qui seront convenables pour estimer la vitesse de la réaction. La quantification des pertes thermiques dans le pilote est très importante ; en effet, elle permet de connaître le flux de chaleur qui a réellement servi à la réaction. Ce flux est un des paramètres des modèles de microréacteur à partir desquels la cinétique sera estimée. Il doit être connu avec précision.

4.6.Pertes thermiques dans le micropilote

L'analyse des pertes thermiques présentées dans le chapitre 2 à la section (2.6) montrait que plus de 90 % de la puissance électrique apportée par le four est perdue. Cependant, elle n'a pas permis d'établir une relation permettant de relier les pertes thermiques et le niveau de température dans le réacteur. Le flux de chaleur imposé à la paroi du réacteur est un des paramètres du modèle cinétique. Sa connaissance précise est nécessaire pour estimer correctement les paramètres de la cinétique de la réaction. Le Tableau 4-10 présente le résumé des conditions opératoires des tests catalytiques à 850°C. La puissance effectivement reçue par le fluide réactionnel peut être calculée en effectuant un bilan thermique entre l'entrée et la sortie de la zone catalytique en considérant la conversion du méthane, les températures d'entrée et de sortie du gaz. La relation suivante issue du bilan thermique est utilisée :

$$\Phi = \mathrm{X}_{\mathrm{CH}_4} F_{CH_{4,e}} \Delta r H_1 + \sum_{j=1}^{N_{espèces}} F_{j,e} \int_{TTF1}^{TTF2} C_{pg,j} dT \tag{4.3}$$

La comparaison de la puissance effectivement reçue par le milieu (Φ) à la puissance totale imposée sur les parties CC1, CC2 et CC3 du micropilote confirme bien l'ordre de grandeur des pertes thermiques (> 90 % de la puissance électrique imposée).

La relation (4.3) est utilisée pour estimer, pour chaque test, le flux thermique imposé à la paroi du réacteur en divisant la puissance thermique reçue par le fluide réactionnel à la surface externe du microréacteur.

Etant donné que le flux thermique est calculé à partir de la conversion du méthane (X_{CH4}) et de la température de sortie des réactifs (TTF2) qui, à leur tour, sont utilisées dans le critère d'optimisation, l'estimation de la cinétique de la réaction sera également effectuée en imposant, comme condition limite à la paroi, les profils expérimentaux de température du réacteur. Il suffit pour cela de remplacer les équations (3.13) et (3.22) du Chapitre 3 directement par les températures de parois mesurées pour chaque test. En effet, dans le modèle, ces équations permettent de calculer la température de la paroi.

Tableau 4-10 : Conditions opératoires des tests catalytiques à 850°C sur la barrette 5 % RhS 2µm.

Temps de passage (ms)		147	101	60	41
Débit CH_4 (Nl/h)		38	55	93	136
Débit H_2O (g/h)		91	133	225	329
Température entrée (°C)		856	857	859	859
Température sortie (°C)		853	850	845	841
Puissance imposée CC1 (W)		312	337	385	450
Puissance imposée CC2 (W)		274	290	303	308
Puissance imposée CC3 (W)		213	215	220	229
Puissance effectivement reçue par le milieu Φ (W)		81	109	145	172
Fraction de la puissance effectivement reçue par le milieu (%)		10	13	16	17
Profil de température de paroi du réacteur (°C)					
1,25 cm	TTP1	848	849	853	856
6,25 cm	TTP2	837	836	836	836
13,75 cm	TTP3	844	840	835	833
18,75 cm	TTP4	850	850	842	838

4.7.Profils de température en conditions réactionnelles

Les Figures 4.16 à 4.19 présentent les profils de température dans le réacteur en conditions réactionnelles à 800, 850 et 900°C pour des temps de passage de 60 ms. Les températures dans le réacteur diminuent progressivement dans la zone catalytique CC2, stagnent à l'entrée de CC3 avant de chuter brusquement (à partir de 35 cm) vers la sortie du four. TTF1 et TTF2 sont respectivement, les températures d'entrée et de sortie du gaz dans la zone catalytique (CC2). Il n'existe pas de thermocouple de mesure de la température du gaz à la sortie de la zone non-catalytique (CC3).

L'endothermicité de la réaction de reformage explique les chutes de température observées sur la zone catalytique. A la sortie de la zone catalytique, le thermocouple mobile indique une température constante sur les 15 premiers centimètres de CC3, ce qui semble indiquer que l'essentiel de la conversion du méthane se déroule dans la zone catalytique et sur le catalyseur. La comparaison des quantités de chaleur imposées dans CC2 et dans CC3 (voir Figures 4.17 et 4.18) en présence d'une barrette active et pour le blanc réacteur mène à la même conclusion. On remarque aussi une très forte chute de la température à la sortie de la zone non-catalytique du réacteur. Ceci est dû à l'échange de chaleur par convection naturelle entre la sortie du micropilote et l'air environnant (~25°C).

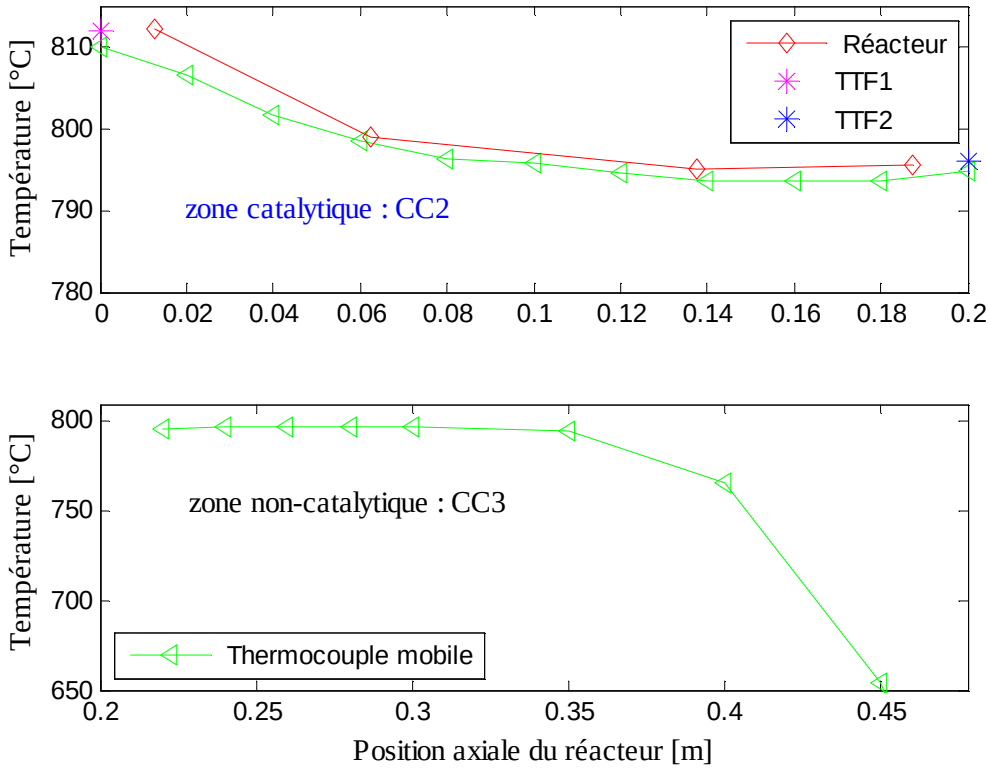


Figure 4.16 : Profils de température le long du réacteur en conditions réactionnelles (800°C) pour un temps de passage de 60 ms.

L'étude thermodynamique des réactions de reformage présentées dans le premier chapitre montre que l'énergie libre de Gibbs de la réaction de WGS est positive lorsque la température est supérieure à 800°C (Figure 1.5). Par ailleurs, l'analyse du gaz à la sortie du micropilote montre la présence de CO_2. La réaction de Shift semble donc se produire dans le micropilote. Cependant, elle est beaucoup plus probable vers la sortie de la zone non-catalytique (CC3) que sur CC2 où la température est généralement supérieure à 800°C.

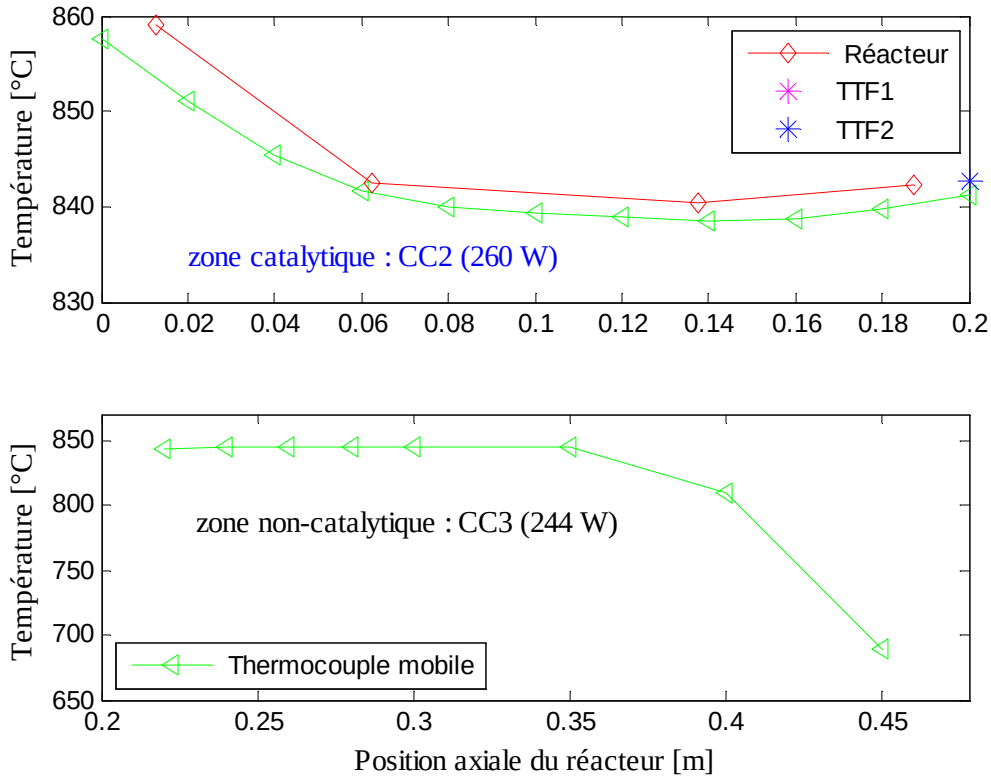


Figure 4.17 : Profils de température le long du réacteur en conditions réactionnelles (850°C) pour un temps de passage de 60 ms.

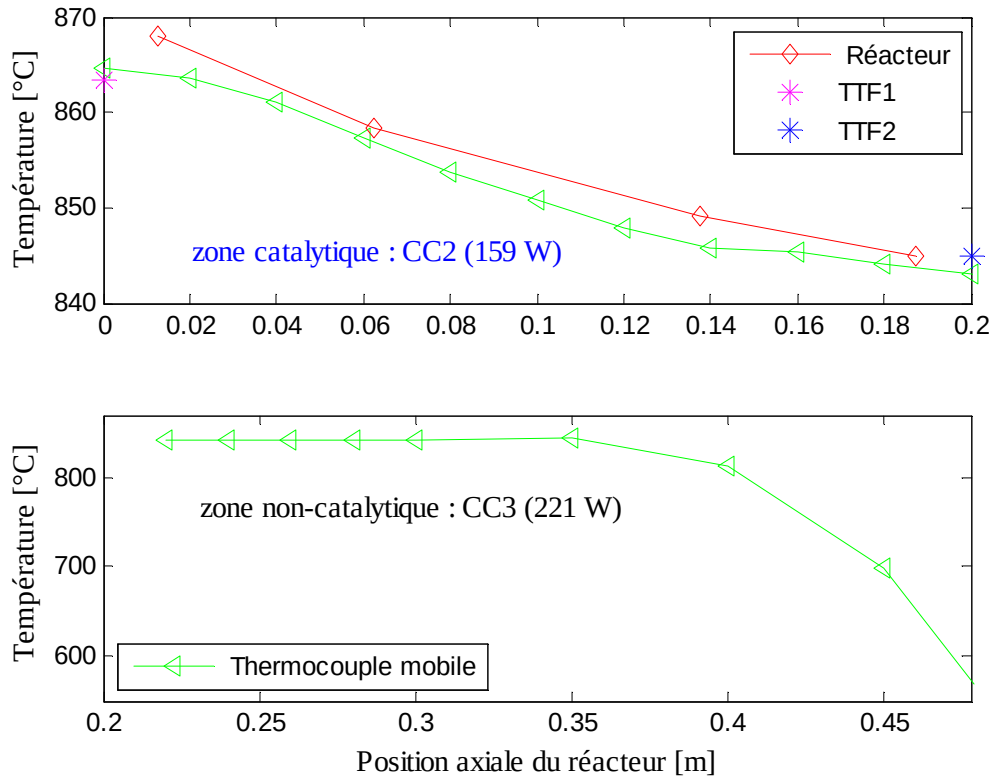


Figure 4.18 : Profils de température le long du réacteur en présence d'un échantillon inerte (850°C) pour un temps de passage de 60 ms (blanc réacteur du 04/01/2012).

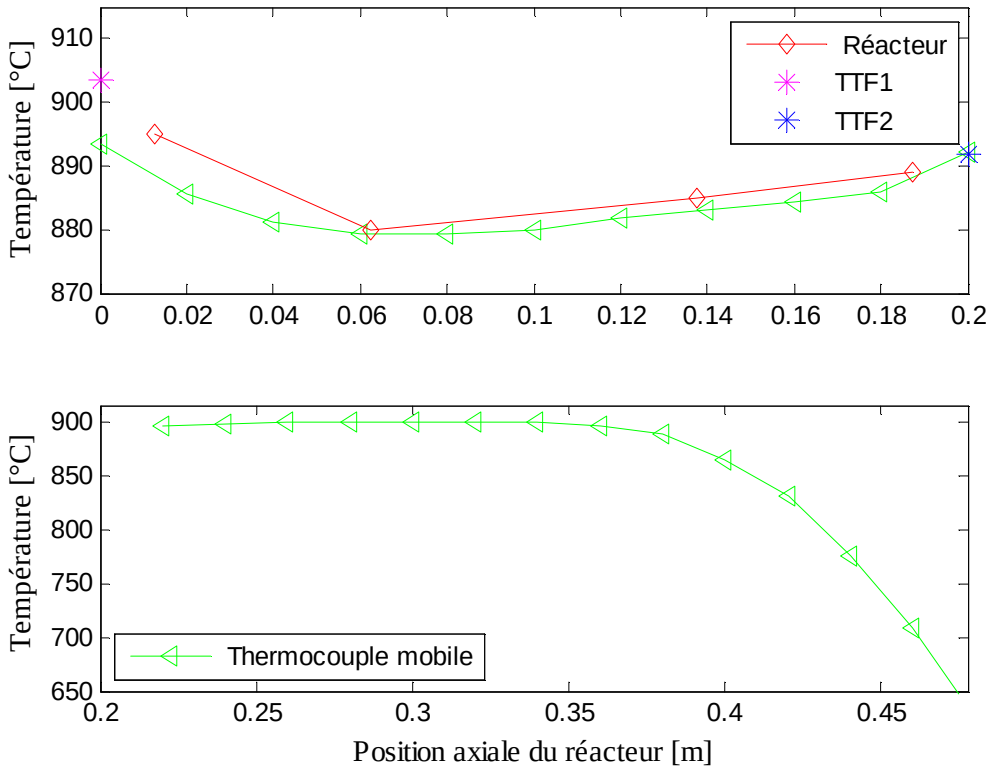


Figure 4.19 : Profils de température le long du réacteur en conditions réactionnelles (900°C) pour un temps de passage de 60 ms.

4.8. Analyse des temps caractéristiques

La réaction hétérogène de reformage catalytique du méthane fait intervenir des processus de nature physique (les transferts de matière externe et interne et le transfert de chaleur) et de nature chimique (la réaction). Ces différents processus se déroulent à des vitesses différentes et sont généralement couplés entre eux. La vitesse apparente globale de la réaction chimique est régie par le phénomène le plus lent d'entre eux.

Commenge et al. (2009) définissent le temps caractéristique d'un phénomène physique ou chimique comme le temps nécessaire pour un système gouverné par ce phénomène pour évoluer d'un état donné vers son état d'équilibre. Cette définition se réduit en pratique au rapport entre une quantité d'extensité transférée (ou transformée) sur la vitesse de transfert (ou de transformation) de cette extensité. Par exemple, pour une réaction, le temps caractéristique relie un nombre de moles à une vitesse molaire de transformation, ce qui se simplifie en le rapport d'une concentration (mol/m^3) sur une vitesse de réaction ($mol/m^3/s$). En se basant sur cette définition, les temps caractéristiques de transfert de matière, de chaleur et de réaction peuvent être définis comme présentés dans le Tableau 4-11.

Lorsque les phénomènes physiques sont les processus limitants, c'est-à-dire lorsque t_m, t_{in} ou t_{ch} est inférieur à t_R, le catalyseur fonctionne en régime diffusionnel. En revanche, si le temps de réaction est le plus élevé, les processus réactionnels imposent la vitesse globale de la réaction. On parle, dans ce cas, d'un catalyseur qui fonctionne en régime chimique. Pour mesurer correctement la vitesse de la réaction, il faut nécessairement se placer dans les conditions expérimentales où la réaction est l'étape limitante. L'analyse des temps caractéristiques est introduite pour identifier en fonction du catalyseur et des conditions opératoires (T, P, t_s….) les expériences où la réaction serait l'étape limitante. Ces conditions doivent être utilisées pour estimer la cinétique de la réaction.

Tableau 4-11 : Définitions des temps caractéristiques.

Transfert de matière externe (gaz/paroi réactive)	$t_m = \frac{D_h^2}{2D_m Sh}$
Transfert de chaleur (gaz/paroi réactive)	$t_{ch} = \frac{\rho C_{pg} D_h^2}{4\lambda\, Nu}$
Transfert de matière interne (dans la couche catalytique)	$t_{in} = \frac{\delta_{wc}^2}{D_{eff}}$
Réaction SMR	$t_{R_{SMR}} = \frac{C_{CH_4}}{R_{SMR}}$
Réaction WGS	$t_{R_{WGS}} = \frac{C_{CO_2}}{R_{WGS}}$

D_{eff} représente la diffusivité effective du gaz (m^2/s). Elle est calculée à partir de la diffusivité molaire moyenne, de la porosité du catalyseur et de sa tortuosité. Leurs valeurs moyennes sont respectivement égales à 0,5 et 3 (Villermaux, 1993). δ_{wc} est l'épaisseur du dépôt de catalyseur.

L'analyse des temps caractéristiques permet de déterminer la température critique et/ou le diamètre hydraulique de canal à ne pas dépasser pour intensifier le procédé, c'est-à-dire éliminer ou réduire considérablement les limitations par les phénomènes de transfert (matière, chaleur). Pour réaliser le calcul de temps caractéristiques, nous avons développé un modèle de réacteur piston hétérogène tenant compte des réactions SMR et de WGS et les phénomènes de transfert de chaleur et de matière. Le canal simulé présenté sur la Figure 4.20 a un diamètre hydraulique de 1 mm et une longueur de 20 cm. Il est recouvert de catalyseur sur une épaisseur de 10 µm. La relation (2.18) issue des simulations du transfert de chaleur dans le microréacteur est utilisée pour représenter le transfert thermique par convection. Pour le transfert de matière, on suppose que les nombres de Nusselt locaux sont équivalents aux nombres de Sherwood locaux : la même formule est

utilisée en remplaçant respectivement les nombres de Nusselt et Graetz thermique par les nombres de Sherwood et de Graetz matière.

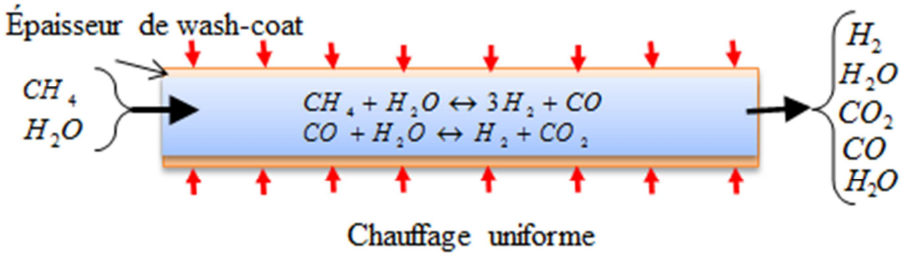


Figure 4.20 : Exemple de réacteur simulé pour l'étude des temps caractéristique.

Pour représenter les réactions, on utilise les cinétiques proposées par Tonkovich et al. (2007) présentées dans la partie 3.1 du chapitre 3.

Pour analyser la variation des temps caractéristiques en fonction du niveau de température dans le réacteur, des simulations sont effectuées dans des conditions opératoires proches de celles de fonctionnement du micropilote. Le réacteur est alimenté en méthane et en vapeur d'eau avec un rapport eau :méthane égal à 3. La pression est fixée à 20 bar et le temps de passage à l'entrée à 150 ms. Un flux de chaleur uniforme permettant d'avoir une température de sortie du gaz égale à celle d'entrée est appliquée à la paroi du canal. Les Figures 4.21 et 4.22 présentent les résultats obtenus.

Nous constatons que le temps de transfert de matière interne est extrêmement petit et négligeable devant ceux de réaction, de transfert de matière externe et de transfert de chaleur par convection. La réaction de WGS, plus rapide que celle SMR, est limitée par les transferts (chaleur et matière) dans les conditions opératoires simulées. Son temps caractéristique augmente car cette réaction exothermique est défavorisée par l'augmentation de la température. Lorsque la température est supérieure à 800°C, sa vitesse devient négative, c'est, la réaction inverse de reverse Water Gas Shift qui se fait.

Les temps caractéristiques de la réaction SMR et de transfert (chaleur, matière) diminuent lorsque la température augmente. Le transfert de chaleur n'est pas limitant, son temps caractéristique est toujours inférieur à celui de la réaction. A partir de 850°C, les temps caractéristiques des transferts de matière externe (3,7 ms) et de la réaction principale SMR (3,9 ms) sont du même ordre de grandeur, ce qui laisse présager de la possibilité de limitations par le transfert de matière.

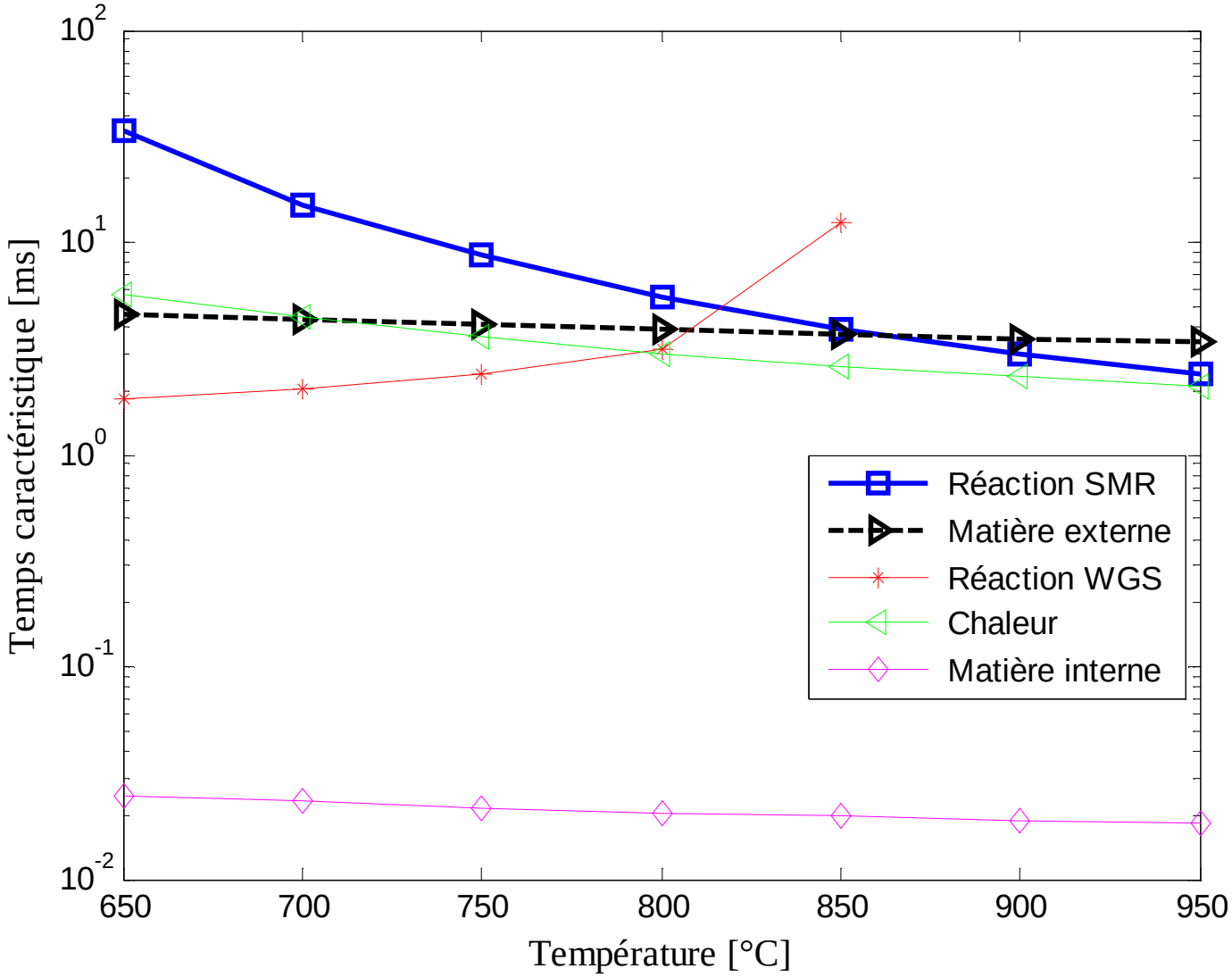


Figure 4.21 : Temps caractéristiques en fonction de la température.

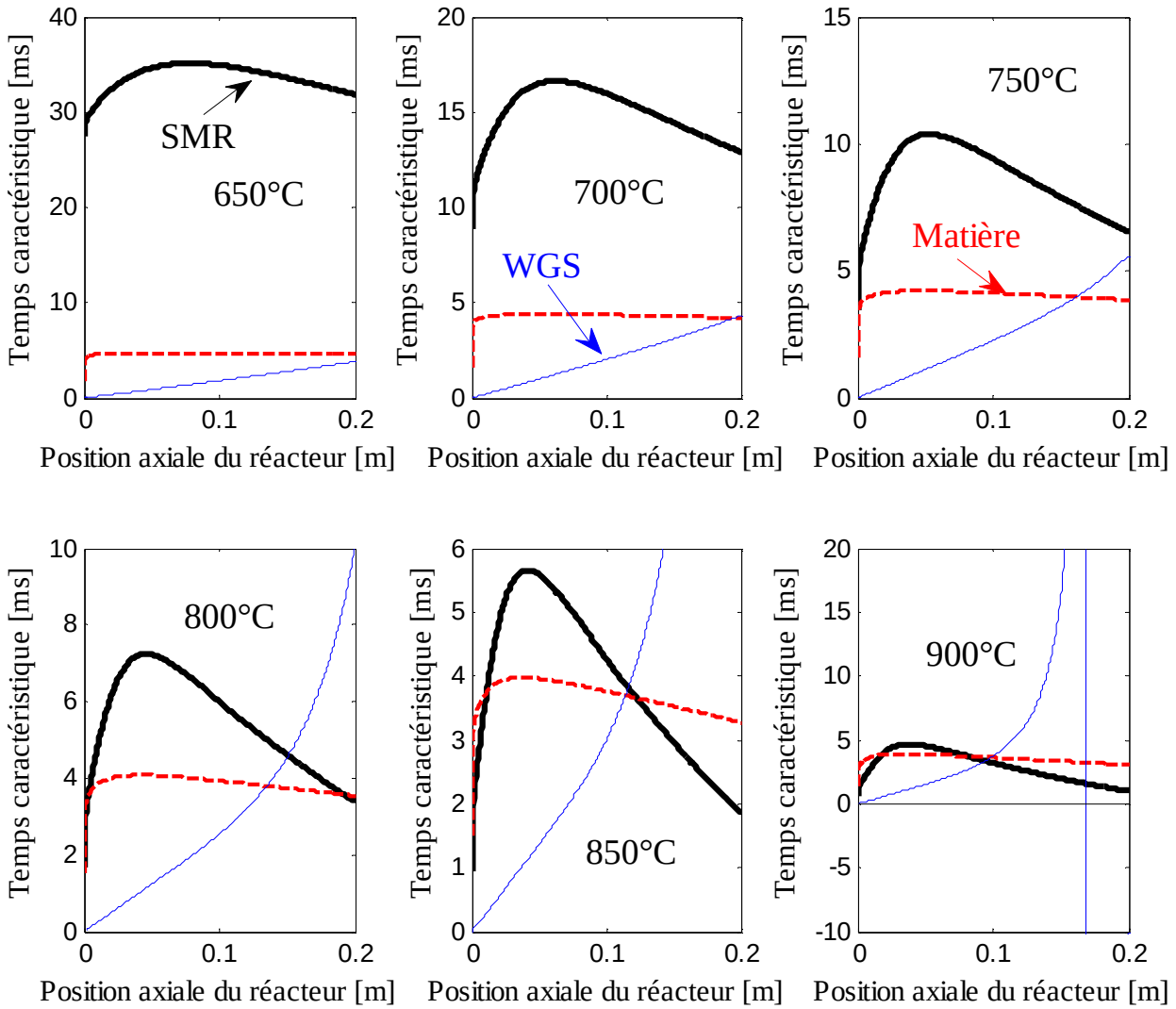


Figure 4.22 : Temps caractéristiques des réactions SMR, WGS et du transfert de matière externe en fonction de la température.

La vitesse de la réaction de WGS n'est pas mesurable dans la plage de température sur laquelle nous effectuons nos tests catalytiques car elle est plus rapide que les transferts de matière externe et de chaleur pour des températures inférieures à 800°C. Au-dessus de cette dernière, c'est la réaction inverse de reverse Water Gas Shift qui se fait.

A partir de 850°C, la cinétique de la réaction de reformage serait difficilement estimable car la réaction serait limitée par le transfert de matière. Lorsque la température augmente, la vitesse de la réaction endothermique de reformage (SMR) accélère ce qui entraine une réduction de son temps caractéristique. Le temps caractéristique du transfert de matière diminue également car le coefficient de diffusion du gaz augmente avec la température. Cependant, sa variation est moins marquée que celle du temps de la réaction principale.

Dans la section suivante, les résultats de l'analyse des temps caractéristiques sont utilisés pour discerner les tests convenables à l'estimation de la cinétique globale de la réaction SMR.

4.9. Acquisition de données cinétiques

Pour déterminer la cinétique des réactions, il est nécessaire de distinguer les tests catalytiques pour lesquels la réaction est l'étape limitante, c'est-à-dire les tests où le catalyseur fonctionne en régime chimique. Ainsi, les tests limités par le transfert de chaleur, le transfert de masse externe et ceux pour lesquels la conversion du méthane est égale à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique ne seront pas convenables.

Les tests catalytiques étant effectués à « haute » température (T > 800°C), nous avons considéré que la réaction de Water Gas Shift est négligeable. En effet, l'énergie libre de Gibbs de cette réaction est positive pour des températures supérieures à 800 °C. L'analyse des temps caractéristiques montre également que cette réaction est limitée par le transfert de matière externe dans nos conditions opératoires. Par conséquent, sa vitesse n'est pas mesurable. Dans la suite, on ne s'intéressera qu'à la réaction SMR dont l'estimation de la cinétique globale revient à identifier la constante pré-exponentielle et l'énergie d'activation. La procédure suivante a été utilisée.

Pour chaque test catalytique, la conversion du méthane et la température de sortie du gaz sont relevées expérimentalement. Les paramètres cinétiques sont alors estimés en minimisant la fonction F présentée ci-dessous. F est la somme, sur l'ensemble des expériences, du carré de la différence relative entre la conversion expérimentale du

méthane $X_{CH4}(exp)$ et celle calculée par le modèle $X_{CH4}(mod)$, et de la température de sortie expérimentale $T_g(exp)$ et la température de sortie calculée par le modèle $T_g(mod)$.

$$F = \sum_{i=1}^{Nexp} \left[\left(\frac{X_{CH_4}(mod) - X_{CH_4}(exp)}{X_{CH_4}(exp)} \right)^2 + \left(\frac{T_g(mod) - T_g(exp)}{T_g(exp)} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

L'identification des paramètres cinétiques revient à résoudre un problème d'optimisation non-linéaire sans contrainte. La fonction *fminsearch* disponible dans la toolbox optimisation de MATLAB est utilisée. *fminsearch* utilise l'algorithme du SIMPLEX. Cette identification est réalisée simultanément sur toutes les expériences retenues.

4.9.1. Mesure expérimentale de l'activité catalytique du réacteur

Pour estimer précisément la cinétique de la réaction SMR sur les catalyseurs, il est nécessaire de s'assurer que toute la conversion observée est totalement due au catalyseur. L'activité catalytique du réacteur seul a considérablement augmenté au cours des tests catalytiques. Pour estimer correctement la vitesse de la réaction au sein du catalyseur, il est nécessaire d'en tenir compte. C'est dans ce cadre que l'activité des parois du réacteur a été quantifiée à partir des résultats du deuxième « blanc réacteur » (blanc correspondant à l'activité maximale du réacteur datant du 20 juin 2011).

Le modèle complet du réacteur considérant l'activité des parois CC2 et CC3 a été utilisé (voir section 3.4.2 du chapitre 3). Le flux de chaleur reçu par le réacteur n'est pas calculable car nous ne disposons pas de thermocouple de mesure de la température du gaz à la sortie de CC3. Ainsi, les équations du modèle faisant intervenir le flux de chaleur ont été remplacées dans la zone catalytique par le profil de température de la paroi du réacteur et dans la zone CC3, par le profil de température fourni par le thermocouple mobile.

Estimer la cinétique de la réaction SMR à la paroi revient à déterminer la constante pré-exponentielle (k_{p1}) et l'énergie d'activation (Ea_{p1}) de la réaction SMR à la paroi. La procédure d'identification paramétrique présentée précédemment a été utilisée. Le Tableau 4-12 présente les paramètres cinétiques intrinsèques au réacteur seul (sans catalyseur). La Figure 4.23 montre les conversions et températures expérimentales ainsi que celles obtenues par le modèle après identification des paramètres cinétiques.

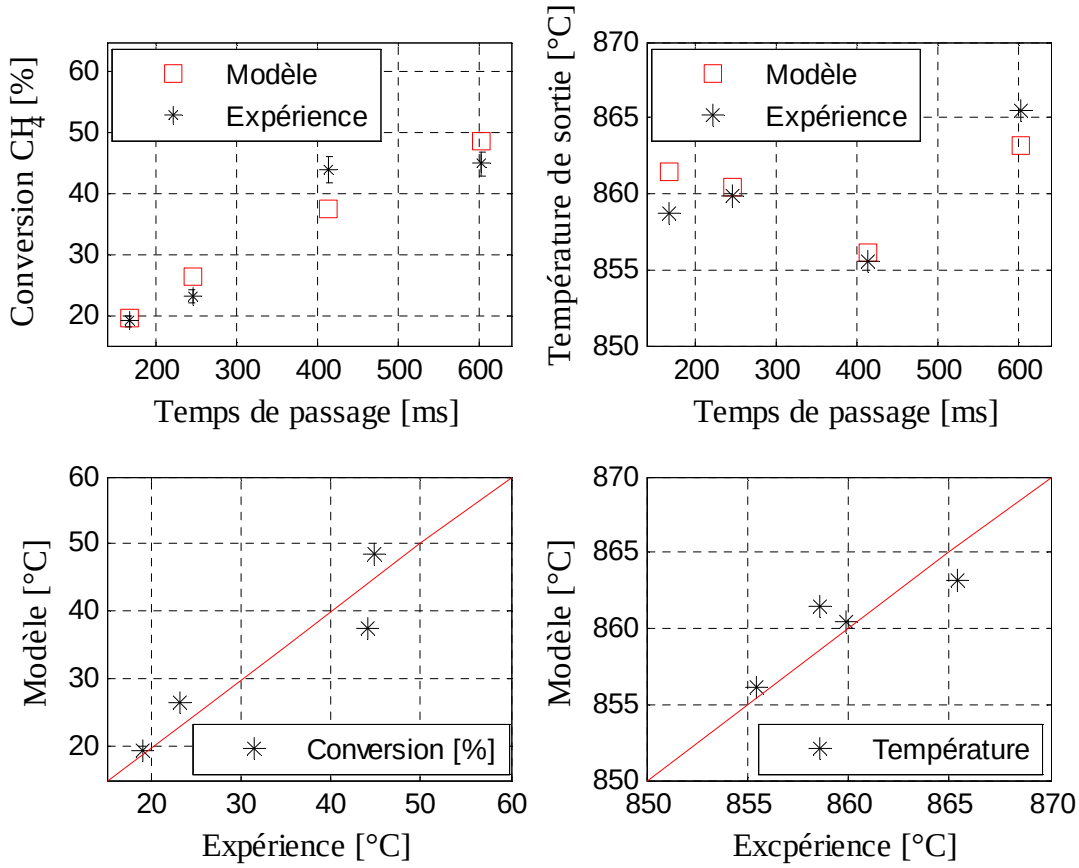


Figure 4.23 : Comparaison entre modèle et expérience en imposant une condition limite de température de paroi du réacteur.

Le modèle permet de retrouver les résultats expérimentaux avec un écart absolu moyen de 3% en conversion et 2°C en température. L'accord entre le modèle et l'expérience est donc satisfaisant.

Tableau 4-12 : Paramètres cinétiques du réacteur seul (sans catalyseur).

Paramètre cinétique de la réaction SMR à la paroi du réacteur	
K_{p1} (mol/m^2_{paroi}/s)	$8{,}43.10^{11}$
E_{ap1} (J/mol)	264000

4.9.1.1. Détermination de l'activité propre au catalyseur

Après la détermination de l'activité propre au réacteur, la cinétique globale de la réaction sur le catalyseur peut maintenant être estimée à partir du modèle complet (couplage de deux réacteurs en série) en considérant également l'activité des parois.

Pour estimer l'activité intrinsèque du catalyseur, seuls les résultats des tests catalytiques de l'échantillon 20%RhS-2 µm à 800 et à 850°C et l'échantillon 1%RhS-10 µm à 800 °C

seront utilisés. Les autres tests ne sont pas convenables car ils sont limités par le transfert de matière.

L'analyse des temps caractéristiques a montré qu'à partir de 850°C apparaissent des limitations par le transfert de matière externe. Par conséquent, les résultats des tests effectués à 900°C ne sont pas intégrés dans la liste des tests retenus.

Les résultats des tests catalytiques à 850 et 900°C sur les échantillons 1% RhS-10 µm et 5% RhS-2 µm ne seront également pas retenus. En effet, pour l'ensemble de ces tests, l'énergie d'activation tend systématiquement vers zéro lorsqu'on essaie d'estimer la cinétique globale de la réaction. Ceci est caractéristique d'une limitation par le transfert de matière externe prédominante. Les tests retenus pour identifier la cinétique de la réaction sont présentés en bleu sur la

Figure 4.*24*.

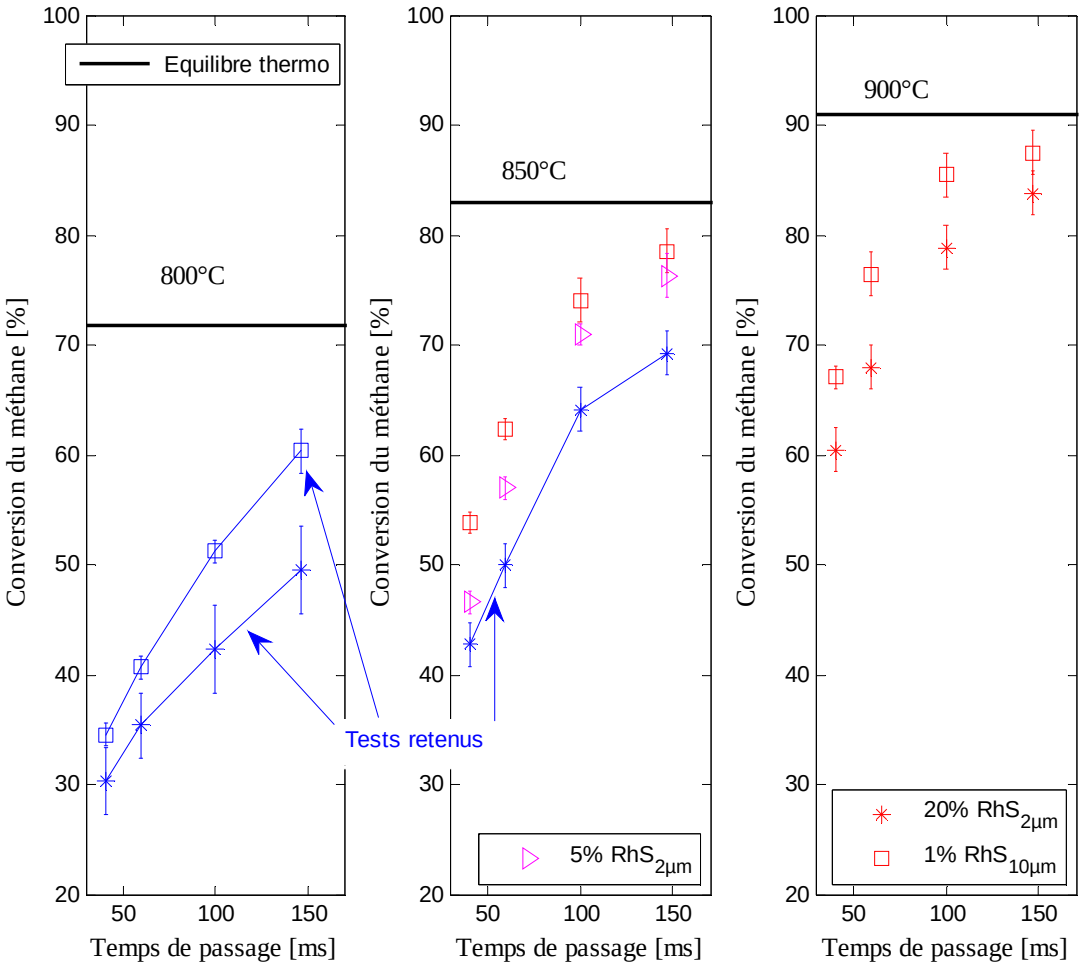


Figure 4.24 : Tests retenus pour estimer *la cinétique (en bleu).*

On note que pour les tests limités par le transfert de matière externe, les conversions obtenues à 850°C pour les catalyseurs 1% RhS-10 µm et 5% RhS-2 µm et à 900°C pour les catalyseurs 1% RhS-10 µm et 20% RhS-2 µm ne sont pas identiques. Ce phénomène peut être expliqué par la manière dont les tests catalytiques sont réalisés. En effet, un flux de chaleur est imposé à la paroi du réacteur pour maintenir une température de paroi constante. Etant donné que le catalyseur 1% RhS-10 µm est beaucoup plus actif, la puissance thermique imposée est supérieure à celle imposée pour le catalyseur 20% RhS-2 µm. C'est ce qui explique la différence de conversion du méthane observé. Les Tableaux 4-13 et 4-14 présentent respectivement, les flux thermiques à 900°C pour les deux catalyseurs. Ils sont effectivement plus importants pour le catalyseur le plus actif (1% RhS-10 µm).

Tableau 4-13 : Résultats expérimentaux des tests catalytiques à 900°c sur le catalyseur 20% RhS- 2µm.

Catalyseur		20% RhS-2 µm			
Temps de passage	ms	147	101	60	41
Température entrée	(°C)	923	926	926	923
Température sortie	(°C)	899	889	875	899
Conversion (%)	(%)	84	79	70	61
Puissance thermique CC2	(W)	183	204	228	228

Tableau 4-14 : Résultats expérimentaux des tests catalytiques à 900°c sur le catalyseur 1% RhS- 10µm.

Catalyseur		1% RhS-10 µm			
Temps de passage	ms	147	101	60	41
Température entrée	(°C)	902	902	903	904
Température sortie	(°C)	903	900	892	886
Conversion (%)	(%)	86	85	75	67
Puissance thermique CC2	(W)	287	310	351	372

Le même programme qui a servi à estimer l'activité intrinsèque du réacteur est utilisé pour estimer les paramètres cinétiques propres au catalyseur. Les constantes cinétiques, les conversions et températures expérimentales et celles calculées par le modèle sont répertoriées dans les Tableaux 4-15 et 4-16.

Tableau 4-15 : Paramètres cinétiques identifiés.

Paramètres cinétiques de la réaction SMR « catalyseur »	
$K_{preexp1}$ (mol/m^2_{sma}/s)	$9{,}47.10^7$

E_{a1} (J/mol)	166310

L'accord entre le modèle et l'expérience est tout à fait satisfaisant. Les conversions et températures du gaz calculées par le modèle correspondent bien à celles mesurées expérimentalement.

Tableau 4-16 : Comparaison entre modèle et expérience.

Temps de séjour [ms]		Conversion du méthane [%]		Température sortie gaz [°C]		Fraction de méthane convertie par le catalyseur [%]
		Modèle	Expérience	Modèle	Expérience	
40	1% RhS-10µm (800°C)	33	35	816	793	90
60		40	41	807	795	94
100		51	51	806	799	97
147		60	60	815	801	99
40	20% RhS-2µm (800°C)	30	30	776	777	95
60		37	35	768	780	97
100		45	42	764	787	98
147		50	50	785	791	99
40	20% RhS-2µm (850°C)	43	43	845	849	86
60		51	50	840	852	91
100		65	64	852	856	96
147		70	69	852	858	98

Ces résultats montrent, par ailleurs, qu'en présence de catalyseur, son activité l'emporte sur celle du réacteur. En effet, la part du catalyseur sur la conversion du méthane représente au minimum 86 %. Cette contribution du catalyseur sur la conversion totale augmente avec la température et le temps de passage. Ils confirment les bonnes performances du catalyseur malgré l'activité du réacteur. La différence d'énergie d'activation entre le catalyseur et les parois du réacteur (166 kJ/mol contre 264 kJ/mol) et le fait que le catalyseur est placé à l'entrée du réacteur dans la section chaude du four peuvent expliquer ces résultats. Par ailleurs, les transferts de chaleur et de matière sont également beaucoup plus rapides dans la zone catalytique du réacteur (CC2) que sur la partie non-catalytique (CC3) en effet, le diamètre hydraulique passe de 1,3 mm dans CC2 à 3,5 mm dans CC3.

En utilisant les profils de température présentés sur la Figure 4.17, nous avons tracé sur la Figure 4.25 l'évolution de la vitesse de la réaction SMR le long du réacteur sur les différentes zones réactives ainsi que celle du taux de conversion du méthane. La vitesse de

la réaction SMR est beaucoup plus rapide sur le catalyseur à base de rhodium que sur les parois réactives. La chute de température sur la partie CC3 (Figure 4.17) entraîne en toute fin de réacteur un déplacement de l'équilibre de la réaction de reformage dans le sens de la formation du méthane. Ceci se traduit par une légère baisse de la conversion du méthane vers la sortie de la zone CC3 du micropilote. L'intégration de ces courbes permet de spécifier la quantité de méthane convertie par le catalyseur.

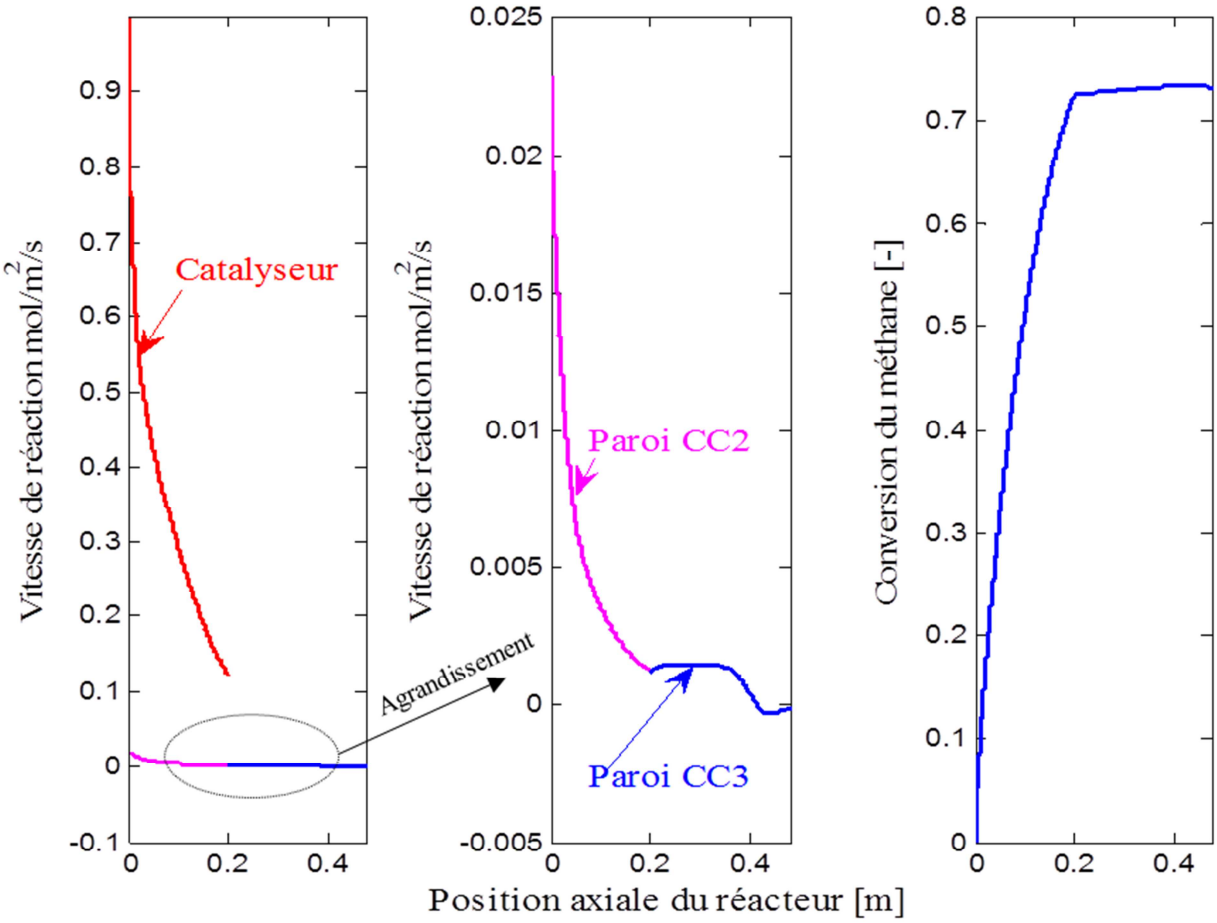


Figure 4.25: Evolution des vitesses de réaction le long du réacteur sur les différentes zones réactives (850°C, 20 bar et 60 ms). Le profil de température présenté sur la Figure 4.17 est utilisé comme condition limite.

Ces résultats confirment l'interprétation des profils thermiques dans le réacteur c'est-à-dire que l'essentiel de la réaction se fait dans la zone catalytique et sur le catalyseur : la réaction dans la zone CC3 est négligeable.

En se basant sur ces résultats, nous avons estimé la cinétique de la réaction SMR en négligeant l'activité des parois. Le premier modèle cinétique de la zone catalytique CC2 sans activité des parois (section 3.2) présenté dans le chapitre 3 est utilisé. Les paramètres cinétiques identifiés sont répertoriés sur le Tableau 4-17, de même que ceux proposés par Tonkovich et al. (2007), issus des travaux de Wang et al. (2004).

La Figure 4.26 présente les conversions et températures de sortie du gaz expérimentales et modélisées. On note un accord satisfaisant entre le modèle et l'expérience car les écarts moyens en conversion (1%) et en température (10°C) sont du même ordre de grandeur que les incertitudes de mesures sur le micropilote.

Tableau 4-17 : Paramètres cinétiques identifiés et comparaison avec la littérature.

Lokir	$\mathbf{K_{preexp1}}$ ($mol/m^2_{sma}/s$)	$\mathbf{E_{a1}}$ (J/mol)
	$1{,}69\ 10^8 \pm 0{,}45\ 10^8$	165740 ± 5200
Wang et al. (2004)	$\mathbf{K_{preexp1}}$ ($mol/m^3_{catalyseur}/s$)	$\mathbf{E_{a1}}$ (J/mol)
	$1{,}275\ 10^8$	169500

En comparant les paramètres cinétiques identifiés avec ceux de références issues de la littérature (Tonkovich et al., 2007) dans le cas du reformage du méthane en microcanaux en utilisant un catalyseur de formulation identique, nous remarquons que les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur. La différence de formulation de la cinétique de la réaction dans les deux études ne permet pas de comparer directement les constantes pré-exponentielles car elles n'ont pas les mêmes unités. En effet, Wang et al. (2004) rapportent leur vitesse au volume de catalyseur, alors que nous la rapportons à la surface de métal actif. Afin de pouvoir comparer les activités des deux catalyseurs, nous avons modélisé et simulé dans les mêmes conditions opératoires deux modèles de réacteur. La même épaisseur de wash-coat (10 µm) est utilisée. Seule la structuration du catalyseur change. Il s'agit d'un modèle de réacteur piston hétérogène monodimensionnel tenant compte des transferts de chaleur et de matière.

Pour comparer convenablement les activités des deux catalyseurs, il est nécessaire d'éliminer les limitations par le transfert de matière. Ainsi, le réacteur simulé est un microcanal revêtu de catalyseur de diamètre hydraulique 200 µm et de longueur 2,5 cm. Le temps de passage calculé à l'entrée du réacteur est 17,5 ms. Les caractéristiques structurales des catalyseurs et les résultats de simulation résumés sur le Tableau 4-18 et présentés sur la Figure 4.27 montrent que le catalyseur conçu dans le cadre du projet LokiR est beaucoup plus actif que celui de Wang et al. (2004). Il permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique à faible temps de passage (17,5 ms).

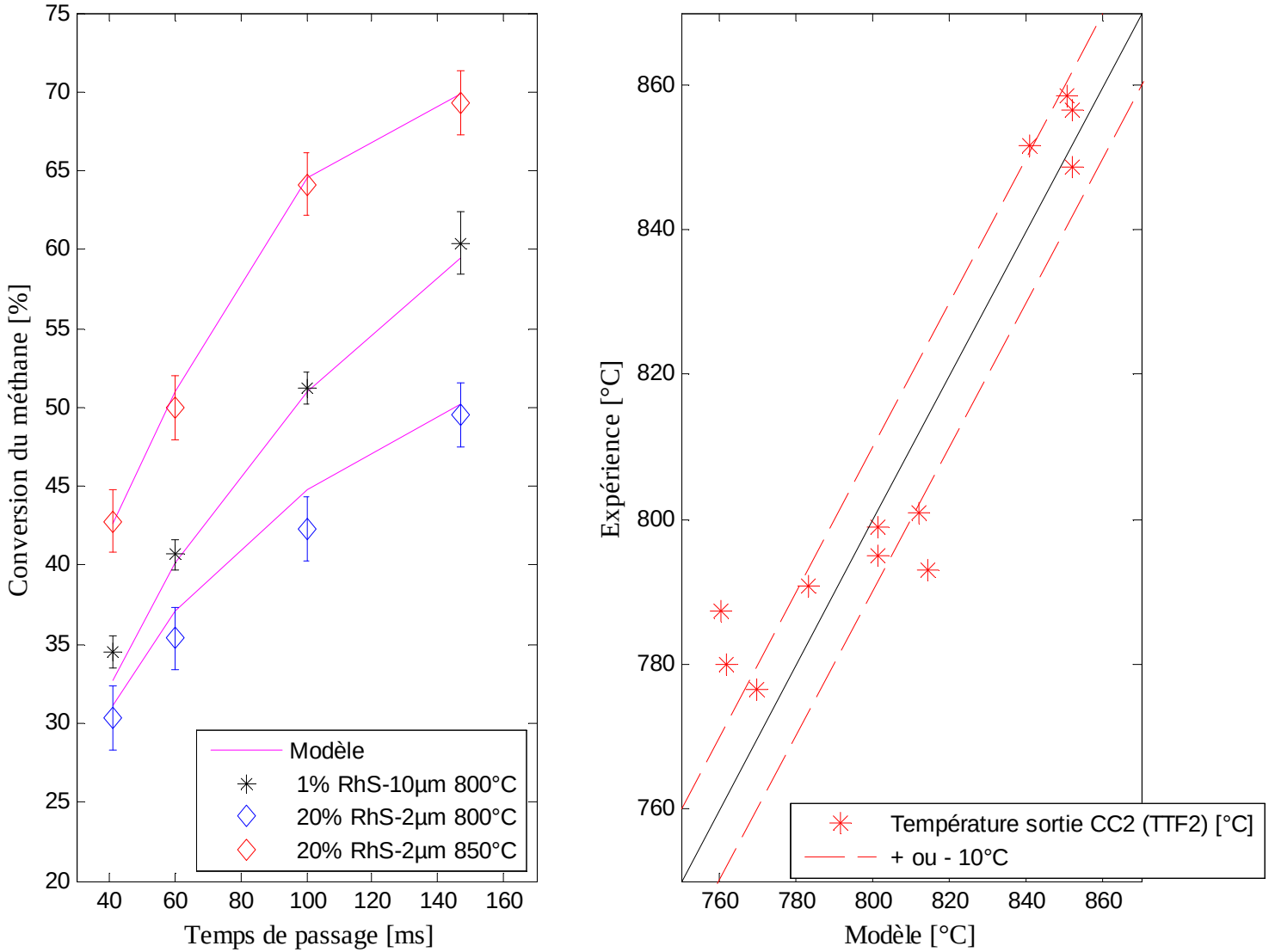


Figure 4.26 : Comparaison entre modèle et expérience en négligeant l'activité du réacteur (droite : conversion), (gauche : température de sortie du gaz zone catalytique CC2).

Tableau 4-18 : Comparaison du catalyseur LokiR avec celui de Wang et al. (2004).

Catalyseur	Wang et al. (2004)	LokiR
Chaleur fournie (W)	0,86	0,86
Débit du gaz réactif (Nm^3/h)	0,0013	0,0013
Température d'entrée (°C)	650	650
Température de sortie (°C)	890	846
Conversion du méthane (%)	79	83
Masse de rhodium (mg)	0,5 à 5	0,27
Taille des particules de rhodium (nm)	15	2
Dispersion (%)	10	48

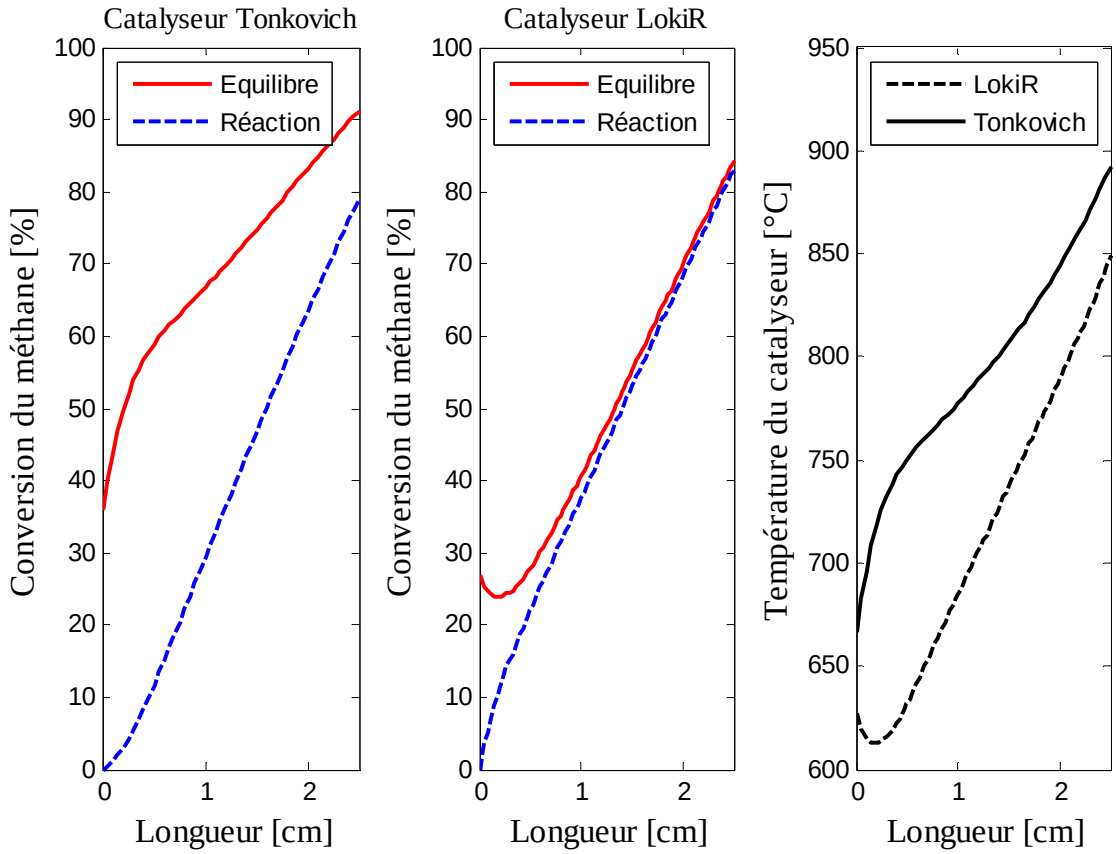


Figure 4.27 : Comparaison du catalyseur LokiR avec celui de Wang et al. (2004).

La différence considérable d'activité catalytique peut être expliquée par la différence de taille des particules de métal actif. Ces résultats montrent par ailleurs que l'activité catalytique augmente lorsqu'on diminue la masse du métal actif et la taille des particules de rhodium. Nous avons constaté expérimentalement la même tendance en exploitant les résultats des tests catalytiques effectués sur le micropilote. La différence d'activité entre les deux catalyseurs se voit également sur les profils de température du gaz. Le catalyseur LokiR plus actif absorbe plus de chaleur ce qui se traduit par une température de sortie du gaz plus faible.

4.9.1.2. Réacteur aluminisé

Pour valider expérimentalement les résultats du modèle, c'est-à-dire le fait que l'activité du catalyseur l'emporte sur celle du réacteur, un microréacteur aluminisé a été conçu et testé sur le micropilote. L'aluminisation a pour but de protéger la surface interne du réacteur et de supprimer ainsi son activité. La Figure 4.29 présente les conversions du méthane obtenues sur le réacteur non aluminisé et sur celui aluminisé. On remarque une rapide augmentation de la conversion intrinsèque du réacteur aluminisé. Son activité tend systématiquement vers celle du réacteur non aluminisé et semble indiquer des imperfections au niveau de l'aluminisation.

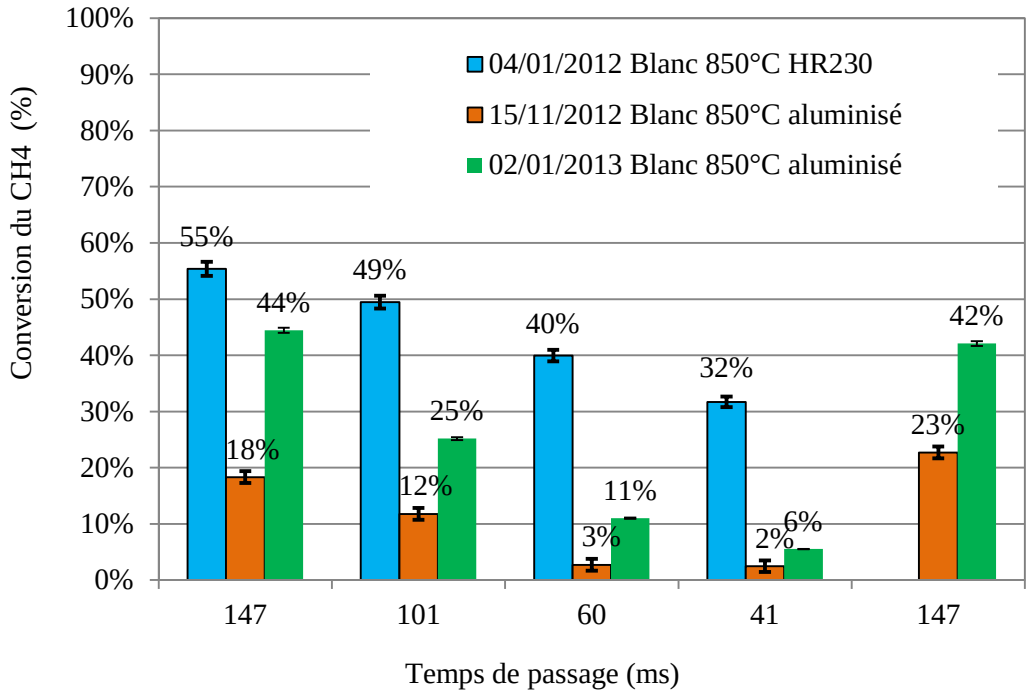


Figure 4.28 : Comparaison entre l'activité du réacteur non aluminisé et le réacteur aluminisé.

La Figure 4.29 présente les conversions obtenues en présence des barrettes catalytiques identiques à celles testées sur le réacteur non aluminisé.

L'activité catalytique des catalyseurs dans le réacteur « aluminisé » est inférieure à celle enregistrée avec le réacteur non aluminisé. Les résultats des tests catalytiques sur le réacteur aluminisé ne permettent pas pour le moment de valider la principale conclusion des modèles. En effet, son activité comme celle du premier réacteur évolue au cours des tests. Des investigations sur la géométrie interne du réacteur aluminisé mériteraient d'être effectuées pour expliquer la baisse de performances des catalyseurs car l'activité intrinsèque au réacteur est presque la même dans les deux cas.

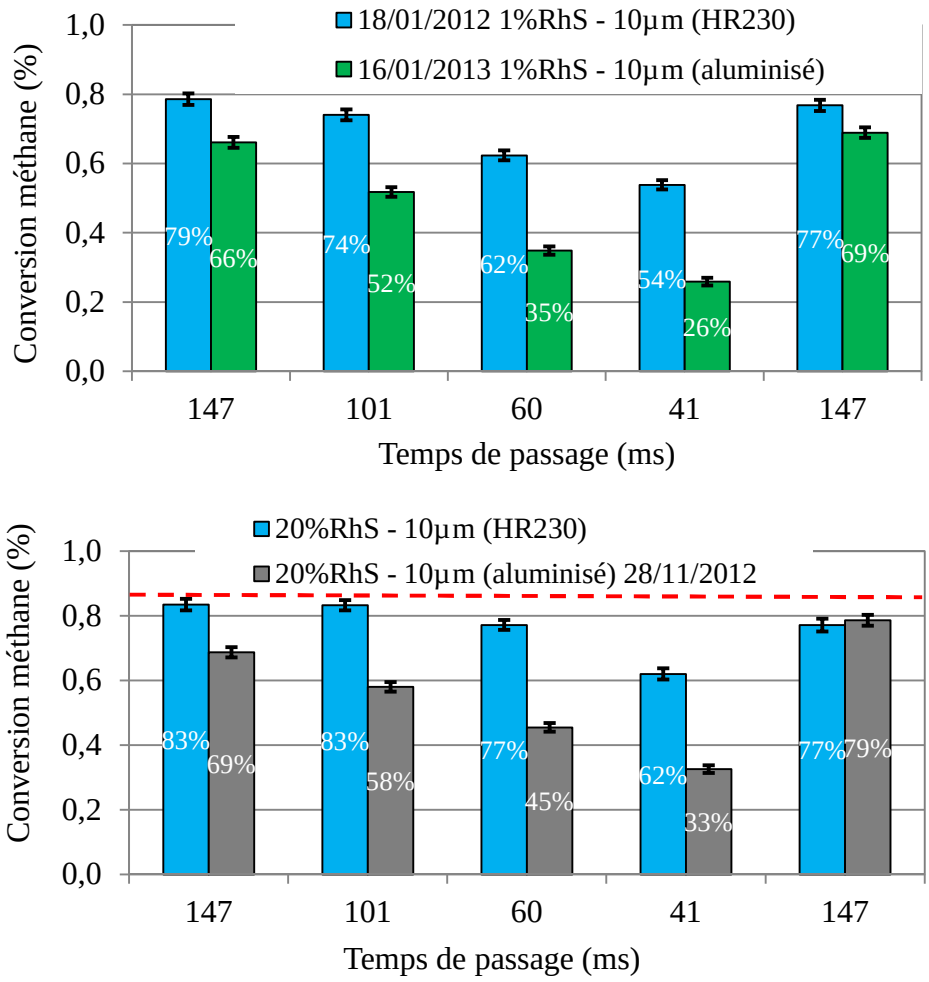


Figure 4.29 : Conversions du méthane obtenues sur le réacteur aluminisé à 850°C.

4.10. Relation microstructure et activité catalytique

L'activité d'un catalyseur en catalyse hétérogène dépend en grande partie de l'accessibilité des sites actifs et de leur dispersion à la surface du catalyseur. Il est possible de l'augmenter en jouant sur la microstructure du catalyseur comme le montrent les résultats des tests catalytiques. L'un des objectifs de l'étude cinétique consistait à développer et à valider une formulation de la cinétique de la réaction dans laquelle les effets de la microstructure sont regroupés sur une constante dénommée K_μ. Ainsi, l'activité catalytique devrait augmenter lorsque le K_μ augmente. Comme nous l'avons souligné précédemment, la constante de microstructure calculée par la relation (4.1) diminue sensiblement lorsque l'activité catalytique augmente, ce qui ne correspond pas à l'évolution attendue (cf. Tableau 4-8).

Pour comprendre davantage ce phénomène, nous avons réalisé des simulations avec le modèle cinétique du micropilote en faisant varier la constante de microstructure. Les

résultats de ces simulations permettent également de savoir dans quel sens il faut faire varier K_μ pour obtenir des tests exploitables (non-limités par le transfert de matière externe). En effet, l'augmentation de la constante K_μ accélére la vitesse apparente de la réaction jusqu'à ce qu'apparaissent les limitations.

La cinétique globale estimée sur les catalyseurs est utilisée pour représenter la réaction. Le catalyseur 20 % RhS-2µm est pris comme référence (K_μ = 68 m^2_{sma}/m^2_{paroi}). Pour ces simulations, la température du réacteur est maintenue constante à 850°C, la pression à 20 bar, et le temps de passage à l'entrée du réacteur vaut 150 ms. La conversion à l'équilibre thermodynamique dans ce cas est égale à 83 %.

La Figure 4.30 présente l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la constante de microstructure. L'activité catalytique est très sensible à la constante de microstructure. Elle augmente considérablement lorsqu'on augmente K_μ. Cependant, il existe une limite, au-delà de laquelle l'augmentation de K_μ n'a plus d'influence sur la conversion. Ce plateau correspond à une limitation par le transfert de matière externe.

L'influence de K_μ sur l'activité catalytique est davantage visible lorsque le catalyseur fonctionne en régime chimique pur. Les constantes K_μ mesurées expérimentalement sont sensiblement identiques et l'activité catalytique correspondante est proche de la région où le transfert de matière externe limite la réaction. C'est ce qui expliquerait la variation de K_μ en fonction de l'activité des catalyseurs pour nos expériences.

Toutefois, il existe deux voies pour valider notre approche visant à intégrer dans l'expression de la cinétique de la réaction un terme fonction de la microstructure du catalyseur. L'une consiste à effectuer des tests pour des constantes K_μ variant entre 20 et 50 : dans cet intervalle, le catalyseur fonctionne en régime chimique pur. Le régime chimique peut également être obtenu en abbaissant le niveau de température des tests catalytiques.

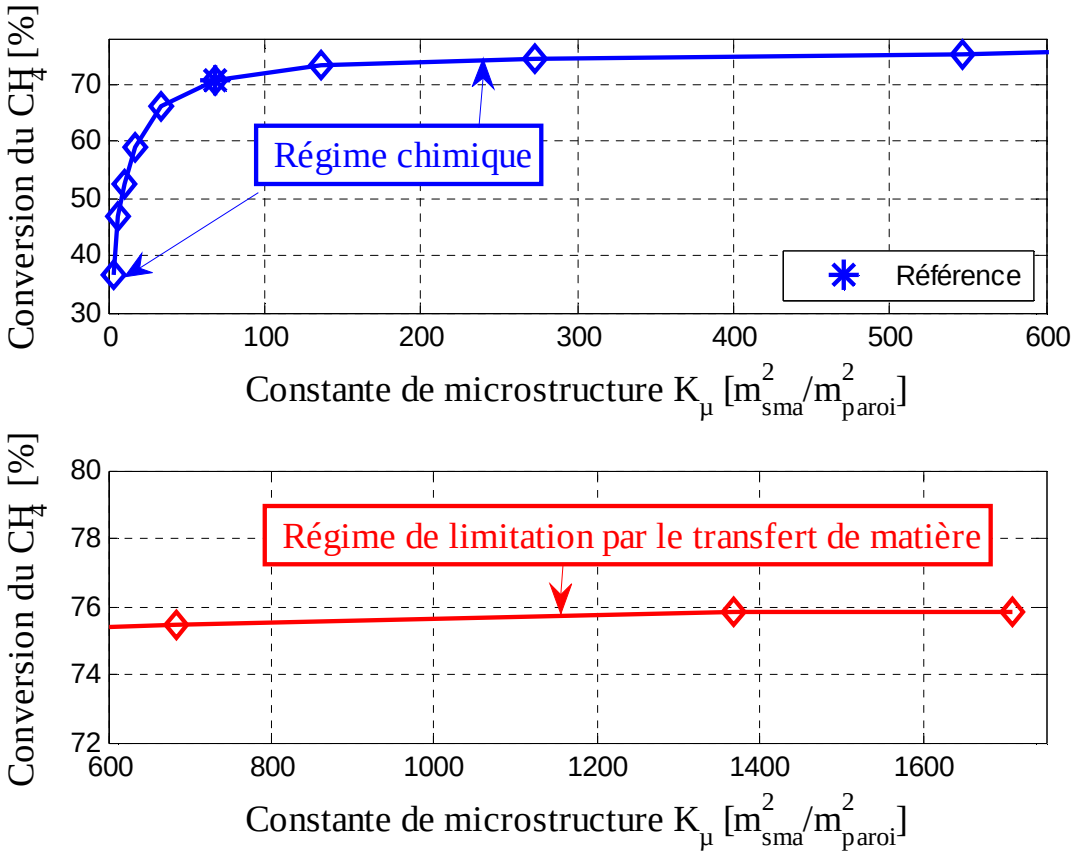


Figure 4.30 : Influence de la constante de microstructure sur l'activité catalytique.

La deuxième voie consiste à éliminer les limitations par le transfert de matière externe en diminuant le diamètre hydraulique du canal par augmentation de l'épaisseur de la barrette catalytique comme présenté sur la Figure 4.31.

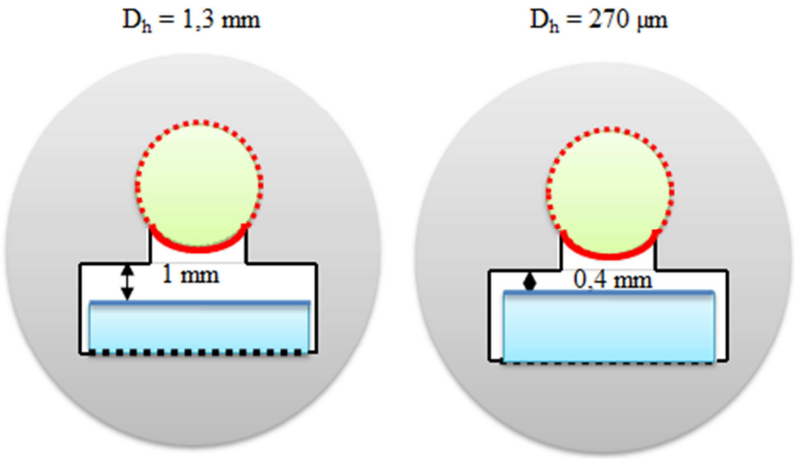


Figure 4.31 : Configuration proposée pour éliminer la limitation par le transfert de matière externe.

La seconde option est retenue cependant, nous ne disposons pas encore des résultats. La relation pour calculer le K_μ pourrait également être améliorée en ajoutant d'autres termes caractéristiques de la microstructure du catalyseur ou un facteur de forme prenant en

compte la densité de sommet et d'arête en fonction de la taille des particules comme le suggère la littérature (Ligthart et al., 2011).

4.11. Conclusion

La composition et le protocole de synthèse des catalyseurs développés pour intensifier la réaction SMR ont été présentés dans ce chapitre. Plusieurs tests catalytiques, effectués dans les conditions industrielles du procédé classique ont permis d'optimiser le protocole de réduction des catalyseurs, de valider leurs performances et de quantifier l'impact de l'épaisseur du dépôt, de la teneur en métal actif et de la nature du support sur l'activité catalytique.

Les catalyseurs préparés avec un support spinelle ($MgAl_2O_4$) commercial SASOL présentent de meilleures performances que ceux préparés par procédé sol-gel. En effet, ce catalyseur est physiquement instable : on a constaté une perte de matière active suite à une forte érosion du catalyseur. Pour l'ensemble des tests, nous avons remarqué que l'activité catalytique augmente lorsqu'on diminue la taille des particules métalliques.

La synthèse de l'ensemble des résultats permet de proposer pour le réacteur industriel un catalyseur contenant 1 % en rhodium avec une épaisseur de wash-coat de 10 µm et une taille de particule de métal actif d'environ 3 nm.

Les tests catalytiques ont permis de valider à la fois les catalyseurs et l'outil expérimental car une conversion du méthane correspondant à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique a été obtenue à faible temps de passage (147 ms) sur un canal revêtu de catalyseur sur une seule face.

L'analyse de la variation de l'énergie libre de Gibbs des réactions en fonction de la température a montré que la réaction de WGS est négligeable dans nos conditions opératoires (T > 800°C). L'estimation des temps caractéristiques de réaction, de transfert de chaleur et de matière, dans nos conditions opératoires, a aussi montré que la réaction de WGS est négligeable sur le pilote et non mesurable car elle serait limitée par le transfert de matière externe. Par conséquent, seule la réaction principale de reformage SMR a été considérée. L'analyse des temps caractéristiques a, par ailleurs, permis de trier les tests convenables pour estimer la cinétique globale de la réaction SMR.

L'activité catalytique du réacteur seul a considérablement augmenté au cours des tests catalytiques, ce qui nous a amené à la quantifier et à en tenir compte pour estimer

précisément la vitesse de la réaction sur le catalyseur. L'exploitation des résultats en utilisant les modèles cinétiques développés montre qu'en présence de catalyseur son activité l'emporte sur celle du réacteur. De même, la comparaison des puissances imposées et des profils expérimentaux de température pour les tests catalytiques et pour les « blancs réacteur » mène à la même conclusion. Les tests catalytiques effectués sur le réacteur aluminisé n'ont pas permis de vérifier expérimentalement les résultats du modèle. En effet, en testant les mêmes échantillons de catalyseur, on s'aperçoit d'une baisse de l'activité catalytique par rapport aux résultats obtenus sur le premier réacteur non-aluminisé. Une différence de géométrie entre les deux réacteurs peut entrainer des différences en termes de transfert de chaleur et de matière et pourrait expliquer ce phénomène.

Les résultats de l'identification paramétrique montrent que l'outil numérique développé est bien adapté et performant pour quantifier la cinétique de la réaction. En effet, le modèle permet de retrouver les résultats expérimentaux avec un écart absolu moyen de 2 % en conversion et 10°C en température. Les écarts entre le modèle et l'expérience sont satisfaisants puisqu'ils sont du même ordre de grandeur que les erreurs de mesure expérimentales sur le pilote. L'énergie d'activation (165740 J/mol) estimée est du même ordre de grandeur que celle de référence dans la littérature (169500 J/mol) (Wang et al., 2004). Les constantes pré-exponentielles ne sont pas comparables en raison de la différence de formulation de la cinétique des réactions. La comparaison des deux catalyseurs à base de rhodium de formulation « identique » dans les mêmes conditions opératoires montre que le catalyseur conçu dans le cadre du projet LokiR est beaucoup plus actif que celui de référence dans la littérature.

L'étude s'est focalisée sur la réaction principale, il serait intéressant de tester et de quantifier la vitesse de la réaction de WGS sur le pilote puisque l'échangeur-réacteur fonctionnera dans des gammes de température favorables au shift (520-900°C). En effet, la méconnaissance de la cinétique de cette réaction pourra impacter l'interprétation du pilote semi-industriel.

La cinétique globale estimée à partir de ces tests sera utilisée pour dimensionner et optimiser les performances du futur échangeur-réacteur semi-industriel.

Chapitre 5 : Conception d'un échangeur-réacteur: du concept théorique à la réalisation pratique

Le procédé SMR, très endothermique, a lieu sous pression élevée dans des tubes métalliques remplis de catalyseur. La chaleur nécessaire à la réaction est apportée aux tubes métalliques par des brûleurs qui doivent fonctionner à des températures élevées pour compenser les pertes thermiques dans le four. La résistance thermique des tubes métalliques oblige également à avoir des débits de gaz relativement faibles au sein du lit catalytique afin que les besoins en chaleur du reformage soient comblés et que le maximum de réactifs soient consommés et ainsi transformés en gaz de synthèse. Les systèmes industriels actuels sont donc sujets à de nombreuses déperditions d'énergie et à une perte d'efficacité. Une des clés possibles pour rentabiliser davantage ce procédé consiste à optimiser les transferts thermiques en faisant évoluer le design. C'est ainsi qu'un échangeur-réacteur est proposé pour améliorer l'efficacité globale du procédé et la productivité. Dans le cadre de sa conception, des simulations détaillées des écoulements réactifs internes de l'échangeur-réacteur de vaporeformage ont été effectuées pour déterminer la géométrie (canaux et parois) de l'échangeur-réacteur qui offre le design optimal en termes de fonctionnement et de contraintes de fabrication.

Cette étude est réalisée en forte interaction avec les partenaires universitaires et industriels en particulier en ce qui concerne la fabrication des équipements et les essais expérimentaux réalisés au cours du projet. Dans ce chapitre, nous présentons la conception de l'échangeur-réacteur semi industriel proposé pour intensifier le procédé, son dimensionnement ainsi que les différentes étapes de sa fabrication.

5.1. Choix de la taille des canaux du réacteur

Les performances d'un échangeur-réacteur sont fonction de l'efficacité des transferts de chaleur et matière dans les microcanaux. Ces transferts dépendent de la géométrie des canaux mais aussi de leur taille c'est-à-dire du diamètre hydraulique des canaux. Les coefficients locaux de transfert de chaleur par convection et de transfert de matière externe entre les réactifs et le wash-coat sont inversement proportionnels au diamètre du canal. La diminution de la taille des canaux permet d'intensifier les transferts et d'accroître la productivité de l'appareil. Cependant, la diminution du diamètre hydraulique entraîne une

augmentation de la perte de charge et peut poser des difficultés de fabrication. Le choix adéquat de la taille des canaux doit résulter d'un compromis entre la diminution des effets de limitation par transfert, la facilité de fabrication et d'enduction du catalyseur sur les canaux.

L'analyse des temps caractéristiques présentée au chapitre 4 a montré que le temps de transfert de matière interne au sein du wash-coat est extrêmement petit et négligeable devant ceux de la réaction SMR et de transfert de matière externe. Elle a également montré une limitation par le transfert de matière externe pour des microcanaux de diamètre hydraulique 1 mm à partir de 850°C et des temps de passage inférieur à 150 ms.

Dans cette partie, nous essayons de trouver la valeur critique du diamètre hydraulique en dessous de laquelle les limitations par les transferts de matière externe seraient éliminées dans l'échangeur-réacteur à concevoir et pour un temps de passage de 150 ms. Pour cela, on effectue des simulations dans des conditions opératoires proches de celles de fonctionnement des reformeurs classiques. Le réacteur est alimenté en méthane et en vapeur d'eau avec un rapport eau : méthane égal à 3. La pression est fixée à 20 bar. Les réactifs entrent à 520°C et sortent à 900°C en imposant une condition limite de flux de chaleur uniforme à la paroi.

Un exemple du canal simulé a été présenté sur la Figure 4.20 du chapitre 4. Son diamètre hydraulique varie entre 400 µm et 1 mm. On considère des canaux carrés (l_c=h_c). Les nombres de Nusselt et de Sherwood sont égaux à 3,6 en utilisant la relation (2.12) en page - 66 - proposée par Kays et Crawford ; (1993). La cinétique mesurée sur le micropilote est utilisée pour représenter la réaction SMR.

La Figure 5.1 présente les variations des temps caractéristiques de la réaction SMR et de transfert de matière externe le long du réacteur pour quatre valeurs différentes du diamètre hydraulique. On constate que la réaction serait limitée par le transfert de matière externe pour un diamètre hydraulique supérieur ou égale à 1 mm. La diminution de ce dernier permet de changer la hiérarchie entre les deux phénomènes (transfert de matière et réaction). Pour éliminer totalement la limitation par le transfert de matière externe à haute température, il est nécessaire d'utiliser des microcanaux de diamètre hydraulique inférieur à 400 µm. Un résultat similaire a été obtenu par Arzamendi et al. (2009) qui ont étudié l'intensification du procédé SMR dans un réacteur constitué de microcanaux carrés recouverts de catalyseurs à base de nickel. En faisant varier la dimension caractéristique du

canal entre 0,35 et 2,8 mm, ils ont montré qu'un diamètre hydraulique de 700 µm était une dimension caractéristique suffisante pour éliminer les limitations par transfert.

La différence de taille caractéristique (400 µm / 700 µm) provient certainement de la différence d'activité des catalyseurs (rhodium/nickel). Stefanidis et al. (2010), en étudiant l'intensification par miniaturisation du procédé SMR, ont comparé l'activité de catalyseurs à base de rhodium et à base de nickel. Ils ont trouvé que le temps de réaction pour le rhodium et pour le nickel dépend plus de la température que de la composition. Pour une température comprise entre 725°C et 1220°C, la cinétique avec le rhodium est 3 à 20 fois plus rapide que celle avec le nickel. En dessous de cet intervalle, l'activité du rhodium est le double de celle du nickel.

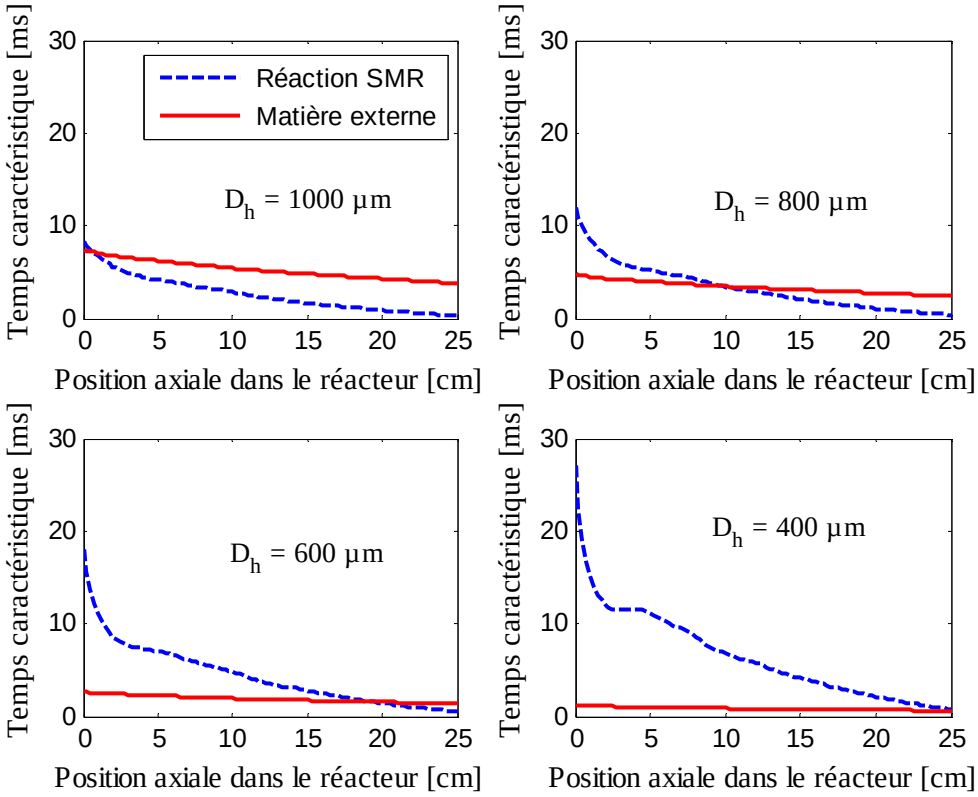


Figure 5.1 : Evolution des temps caractéristiques en fonction du diamètre hydraulique le long du canal.

La Figure 5.2 présente l'écart de température entre la couche catalytique et le gaz en fonction du diamètre hydraulique le long du canal. A l'exception du canal de diamètre hydraulique 1mm, il est intéressant de remarquer la diminution de l'écart de température lorsqu'on diminue la taille du canal. Le profil de l'écart observé pour le canal de 1mm peut être expliqué par la forte limitation par le transfert de matière et la faible vitesse de la réaction à l'entrée (les réactifs entrent à 520°C).

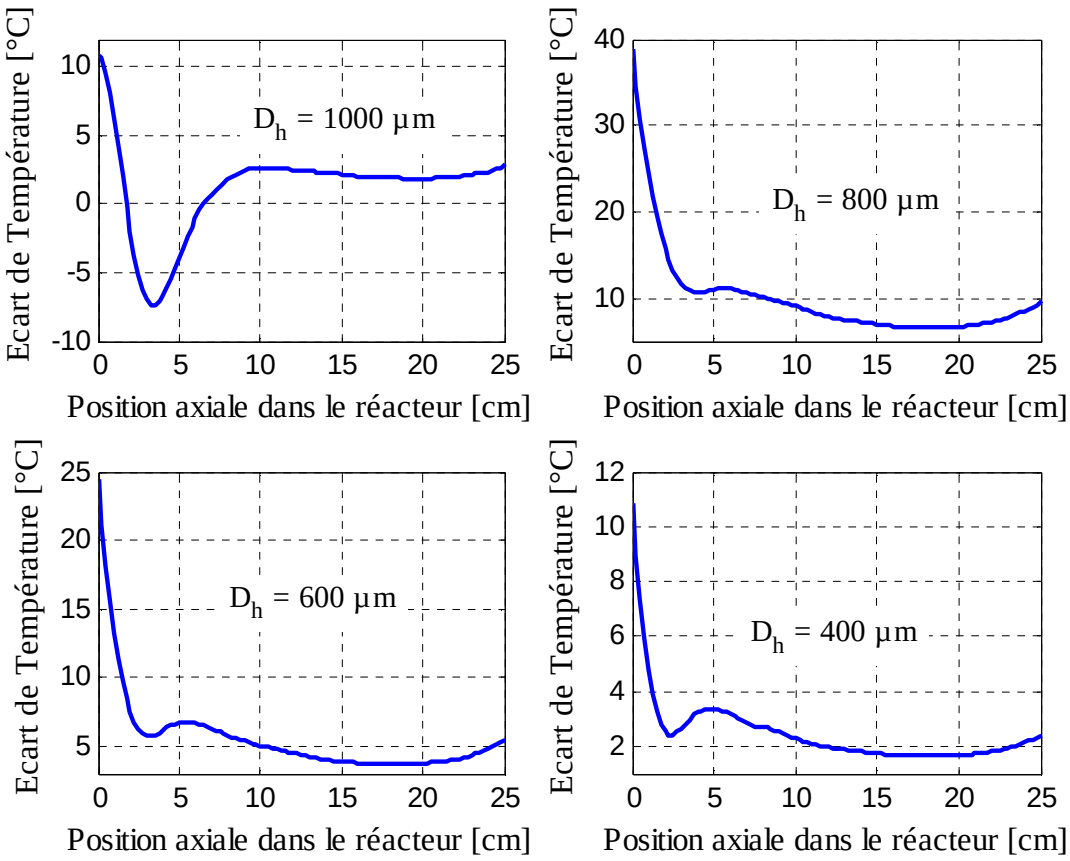


Figure 5.2 : Evolution de l'écart de température entre la couche catalytique et le gaz en fonction du diamètre hydraulique le long du canal.

De même, Zhai et al. (2010) ont réalisé une étude de simulation numérique détaillée d'un échangeur-réacteur autotherme composé de deux canaux adjacents remplis respectivement d'un catalyseur à base de rhodium pour la réaction SMR et d'un catalyseur à base de platine pour la réaction de combustion du méthane. La chaleur nécessaire à la réaction est transférée au canal réactionnel de reformage par conduction à travers une paroi métallique ou en céramique de faible épaisseur comme présenté sur la Figure 5.3.

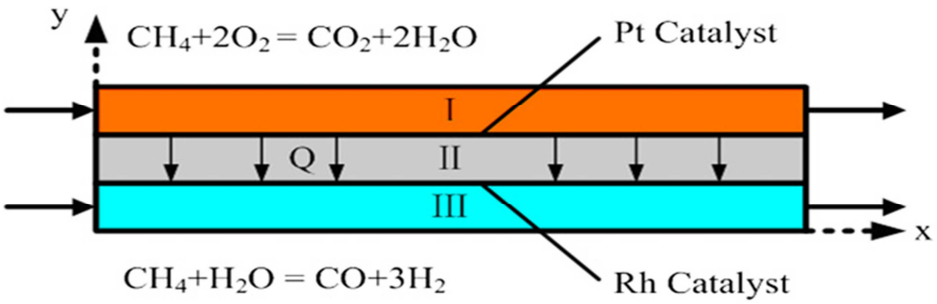


Figure 5.3 : Schéma du microréacteur simulé par Zhai et al. (2010).

Les prévisions de leur modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. Ils ont trouvé des temps de réactions de l'ordre de la milliseconde et mis en évidence le rôle important de la conductivité thermique du matériau dans le design du

réacteur. Un matériau avec une forte conductivité thermique permet d'avoir des profils de température uniforme et d'éviter la formation de point chaud.

Des limitations de la réaction SMR par le transfert de matière externe ont été également observées en analysant les conversions du méthane obtenues pour des canaux de profondeurs comprises entre 0,2 et 2 mm. Ils proposent une profondeur de 500 µm comme un bon compromis entre la facilité de fabrication et la minimisation des effets de limitation par les transferts. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé dans le cas de nos simulations. Il est important de souligner que les effets d'une limitation par le transfert de matière externe peuvent également être considérablement réduits en augmentant le temps de passage du gaz réactif. Ainsi, dans le cas de nos microcanaux, où le diamètre hydraulique est de l'ordre du millimètre, le temps de séjour retenu sera de l'ordre 350 ms. Nous présentons dans la section suivante, le modèle d'échangeur-réacteur proposé et son pré-dimensionnement.

5.2. Pré-dimensionnement de l'échangeur-réacteur

La Figure 5.4 présente le module élémentaire de l'échangeur-réacteur proposé dans le cadre de cette étude. Le module élémentaire est composé de cinq plaques : deux plaques de fumées en haut et en bas du module pour apporter la chaleur nécessaire, une plaque au milieu du module qui contient les produits de réaction et deux plaques réactionnelles. Les réactifs entrent en contact avec le catalyseur dans les plaques réactionnelles, puis retournent à contre-courant dans la plaque des produits pour fournir à leur tour la chaleur aux plaques réactionnelles. Les fumées rentrent à contre-courant des réactifs.

La simulation détaillée des écoulements réactifs internes de l'échangeur-réacteur permet de proposer une géométrie précise qui offre un design optimal en termes de fonctionnement et de contraintes de fabrication de tels équipements.

Nous présentons dans cette, l'étude de l'influence des paramètres géométriques des canaux (longueur, largeur et profondeur) sur les objectifs du procédé, à savoir afin de trouver la géométrie optimale des canaux. Les spécifications à respecter sont :

- une conversion du méthane de 90 %,
- une température de retour des produits inférieure à 900°C,
- un temps de passage inférieur à 350 ms,
- une perte de charge dans les canaux des fumées inférieure à 100 mbar,

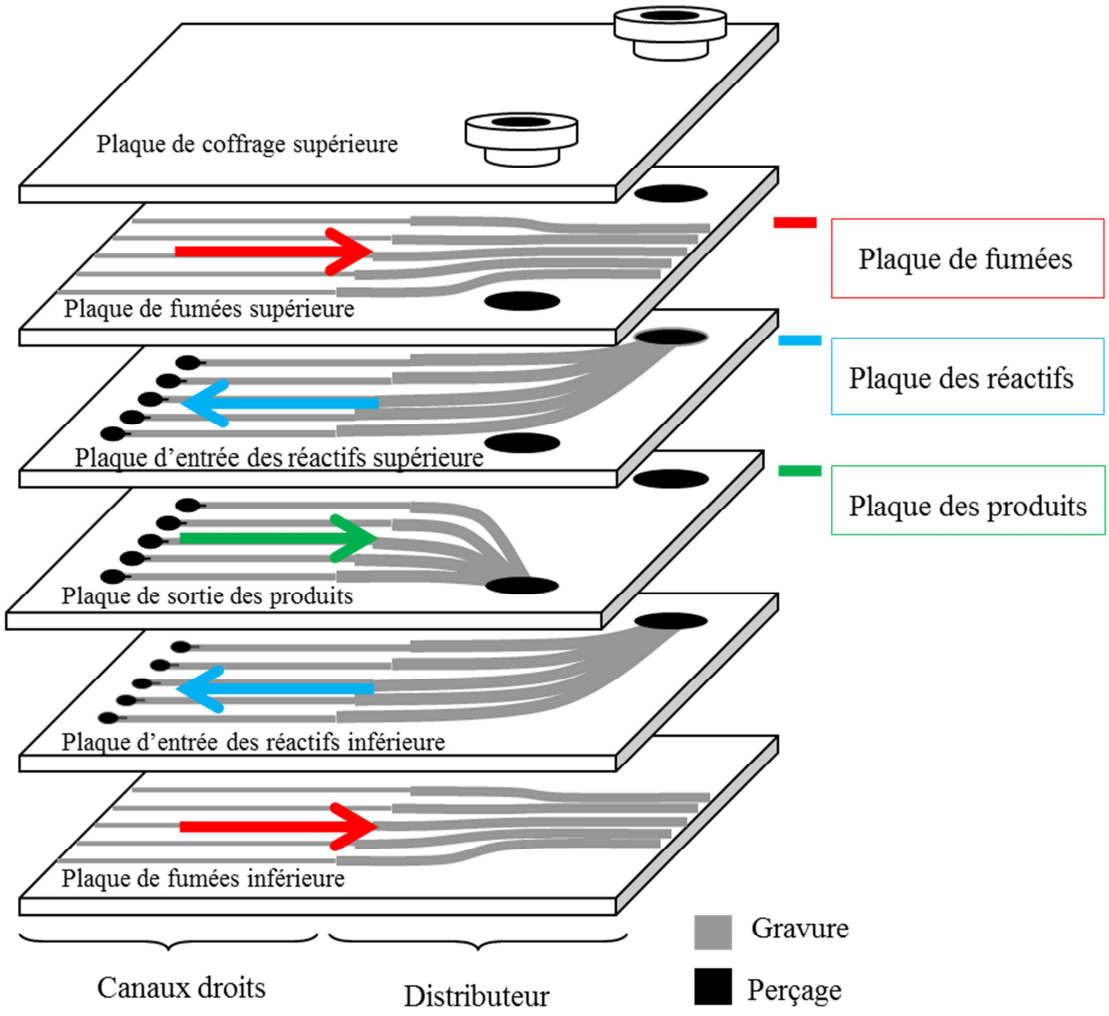


Figure 5.4 : Représentation 3D d'un échangeur-réacteur.

On étudie également, dans cette étape, l'influence des transferts sur les performances du module dans le but de justifier la possibilité de changer la forme des canaux ou introduire des accidents de parcours.

5.2.1. Modélisation simplifiée de l'échangeur-réacteur

Un modèle de calcul rapide et fiable a été développé sous Matlab® dans le but de pré-dimensionner l'échangeur-réacteur et d'étudier l'influence des paramètres géométriques et opératoires mis en jeu. Ce modèle ne considère que la deuxième partie du module (les canaux droit réactionnels sans le distributeur). La Figure 5.5 présente un schéma simplifié d'un module élémentaire de l'échangeur-réacteur.

Une symétrie au milieu du canal des produits peut être considérée. Par conséquent, nous travaillons sur la moitié d'un module. Les réactions SMR et de WGS ont été retenues.

5.2.2. Hypothèses retenues

Le modèle développé repose sur les hypothèses suivantes :

- écoulement piston du gaz réactif,
- le gaz est représenté par la loi des gaz parfaits,
- tous les canaux se comportent de manière uniforme,
- le catalyseur est extrêmement performant et permet d'atteindre instantanément l'équilibre thermodynamique,
- il n'y a pas de réaction en phase homogène,
- la réaction a lieu dans le wash-coat déposé sur la paroi des canaux,
- il n'y a pas de limitation de transfert interne dans le wash-coat,
- le transfert par rayonnement est négligeable,
- la température de la couche catalytique est homogène sur la section droite du canal,
- les canaux des fumées, produits et réactifs ont les mêmes dimensions,

l_c et h_c désignent respectivement la largeur et la hauteur du canal. l_{paroi} est la distance séparant deux canaux adjacents, e_f et e_p sont les épaisseurs de parois entre respectivement, un canal réactifs et un canal fumées et un canal réactifs et un canal produits. l_{paroi}, e_f et e_p sont égales à 1 mm dans le cadre de cette étude.

On définit h_{locf}, h_{locr} et h_{locp} respectivement les coefficients locaux de transfert de chaleur par convection dans les canaux de fumées, de réactifs et de produits. On définit également $k_{d,j}$ le coefficient local de transfert de matière entre le gaz et la couche catalytique dans les canaux réactifs.

5.2.3. Equations du modèle de l'échangeur-réacteur

La modélisation de l'échangeur-réacteur est effectuée en écrivant successivement les équations de conservation de la masse, de l'énergie et de la quantité de mouvement dans les canaux réactifs, de fumées et de produits en régime permanent. Les équations du modèle sont présentées ci-après.

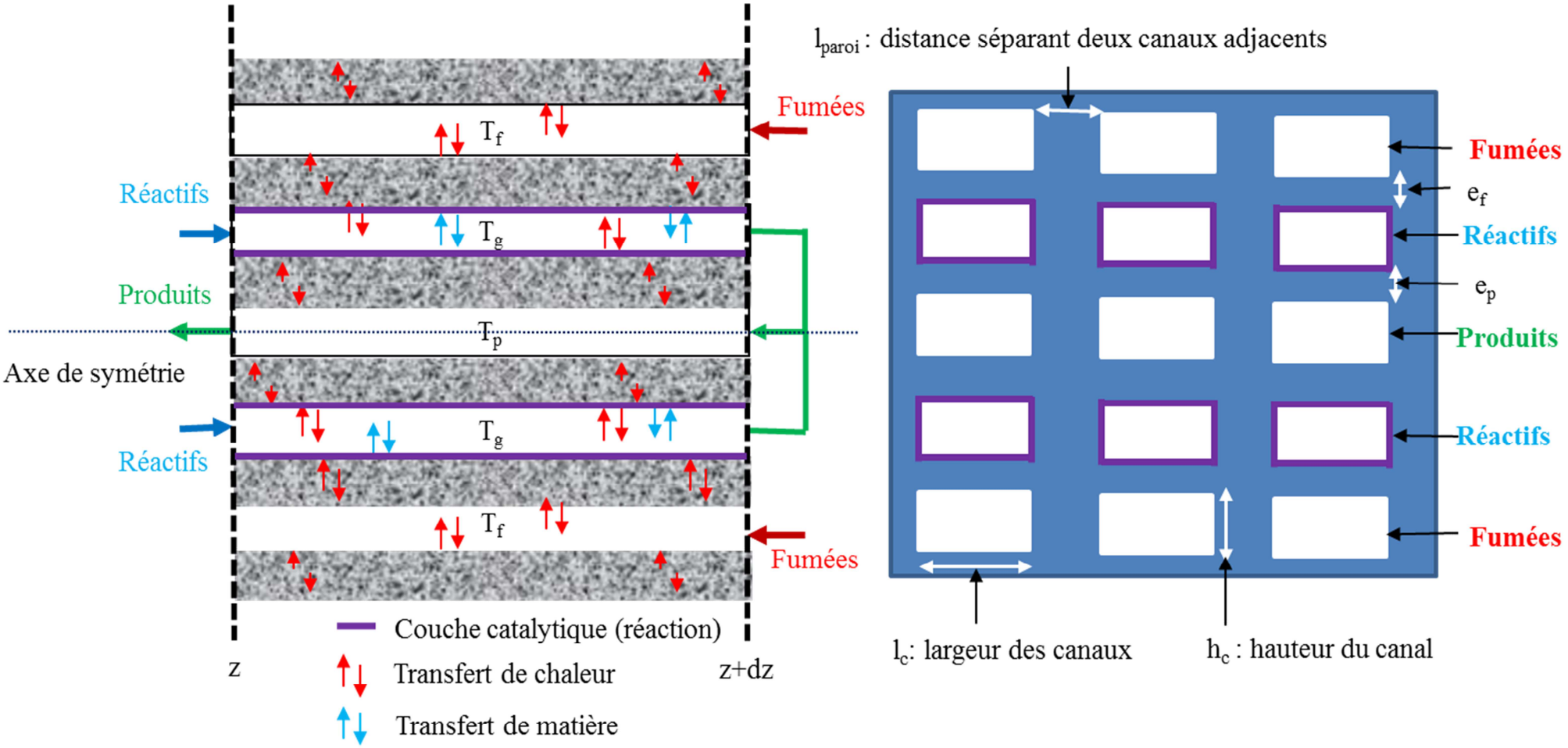


Figure 5.5 : Schéma simplifié de l'échangeur-réacteur (gauche : vue longitidunale) (droite : coupe latérale).

Bilans de matière dans la phase gazeuse dans les canaux des réactifs

Comme dans le cas du modèle du micropilote (paragraphe 3.2), en utilisant le modèle du film, le flux molaire diffusionnel dans la direction radiale s'écrit comme suit :

$$J_{diff\ j} = k_d C_T \left(y_{g,j} - y_{s,j} \right)$$

Le flux total spécifique transféré est [mol/m^2/s]:

$$J_j = J_{diff,j} + y_{g,j} J \qquad (1g)$$

avec le flux total moyen (dû à la variation du nombre de moles via la stœchiométrie):

$$J = \sum J_j$$

On définit f_j désigne le débit molaire du constituant j par canal tel que:

$$\mathrm{f}_j = l_c h_c u_c C_T y_{g,j}$$

C_T désigne la concentration totale de la phase gaz et u_c la vitesse d'écoulement dans le canal. Le bilan de matière dans la phase gazeuse s'écrit donc comme l'égalité de la variation du débit molaire en écoulement et du débit transféré à la paroi du canal (pas d'accumulation) :

$$\mathrm{f}_{j,z} = \mathrm{f}_{j,z+dz} + J_j dS_{wc}$$

$$\text{soit } \frac{\mathrm{d}(\mathrm{f}_{j,z})}{\mathrm{dz}} \mathrm{dz} + J_j dS_{wc} = 0$$

La surface totale de wash-coat S_{wc} est calculée par la relation suivante : $S_{wc} = 2(l_c + h_c)L$ avec L la longueur du canal. Ainsi, la surface élémentaire est $dS_{wc} = 2(l_c + h_c)dz$.

Le bilan de matière dans la phase gazeuse s'écrit ainsi comme suit:

$$\frac{d\left(u_c C_T y_{g,j}\right)}{dz} + \frac{4}{D_h} J_j = 0 \qquad (1g')$$

où on fait apparaître le diamètre hydraulique du canal $D_h = \dfrac{4 l_c h_c}{2(l_c + h_c)}$

$$C_T y_{g,j} \frac{d(u_c)}{dz} + u_c y_{g,j} \frac{d(C_T)}{dz} + u_c C_T \frac{d(y_{g,j})}{dz} + \frac{2(l_c + h_c)}{l_c h_c} J_j = 0 \qquad (2g)$$

La sommation de cette équation sur toutes les espèces j et en considérant que $\sum y_j = 1$ et le flux total moyen $J = \sum J_j$.

On obtient $$C_T \frac{d(u_c)}{dz} + u_c \frac{d(C_T)}{dz} + \frac{4}{D_h} J = 0 \qquad (3g)$$

En multipliant cette équation (3g) par y_j et en la retranchant de l'équation (2g) on aboutit à:

$$u_c C_T \frac{d(y_{g,j})}{dz} + \frac{4}{D_h}(J_j - y_{g,j} J) = 0 \qquad (4g)$$

En substituant l'équation (1g) dans (4g) on obtient :

$$u_c C_T \frac{d(y_{g,j})}{dz} + \frac{4}{D_{hc}} k_{d,j} C_T (y_j^g - y_j^s) = 0$$

$$\frac{d(y_{g,j})}{dz} = -\frac{4}{D_h u_c} k_{d,j} (y_j^g - y_j^s)$$

u_c est calculée à partir de la suivante :

$$u_c = \frac{F_{tot} RT_g}{P l_c h_c} = \frac{(1 + 2x_1) F_0 RT_g}{P l_c h_c}$$

En remplaçant u_c et le diamètre hydraulique par leur expression respective, pour chacune des espèces en phase gazeuse, l'écriture du bilan de matière permet d'aboutir à une équation différentielle décrivant l'évolution de la fraction molaire de l'espèce en fonction de l'ensemble des variables du problème :

$$\frac{d(y_{g,j})}{dz} = -2k_{d,j}(l_C + h_C) \frac{P}{RT[(1+2x_1)F_0]} (y_j^g - y_j^s)$$

avec j = CH_4, H_2O, H_2, CO et CO_2.

Bilans de matière dans la couche catalytique

On considère l'équilibre thermodynamique à la surface du catalyseur, les bilans de matière permettant de calculer les fractions molaires des différentes espèces dans le wash-coat ne sont pas issus de l'égalité des flux de transfert et de réaction, mais de la vérification des équilibres thermodynamiques. Les 5 bilans de matière sur chacune des espèces sont remplacés par :

- les expressions des deux constantes d'équilibre :

$$K_1(T_s)y_{s,CH_4}y_{s,H_2O} - P^2 y_{s,CO}y_{s,H_2}^3 = 0$$

$$K_2(T_s)y_{s,CO}y_{s,H_2O} - y_{s,CO_2}y_{s,H_2} = 0$$

- deux invariants stoechiométriques sur le carbone ($\theta_{C,0}$) et l'hydrogène ($\theta_{H,0}$):

$$\left(y_{s,CH_4} + y_{s,CO} + y_{s,CO_2}\right) - \theta_{C,0}\left(5y_{s,CH_4} + 3y_{s,H_2O} + 2y_{s,H_2} + 2y_{s,CO} + 3y_{s,CO_2}\right) = 0$$

$$\left(4y_{s,CH_4} + 2y_{s,H_2O} + 2y_{s,H_2}\right) - \theta_{H,0}\left(5y_{s,CH_4} + 3y_{s,H_2O} + 2y_{s,H_2} + 2y_{s,CO} + 3y_{s,CO_2}\right) = 0$$

où $\theta_{C,0} = \dfrac{y_{g,CH_4,0} + y_{g,CO,0} + y_{g,CO_2,0}}{5y_{g,CH_4,0} + 3y_{g,H_2O,0} + 2y_{g,H_2,0} + 2y_{g,CO,0} + 3y_{g,CO_2,0}}$

$$\theta_{H,0} = \frac{4y_{g,CH_4,0} + 2y_{g,H_2O,0} + 2y_{g,H_2,0}}{5y_{g,CH_4,0} + 3y_{g,H_2O,0} + 2y_{g,H_2,0} + 2y_{g,CO,0} + 3y_{g,CO_2,0}}$$

- et la somme des fractions molaires :

$$y_{s,CH_4} + y_{s,H_2O} + y_{s,H_2} + y_{s,CO} + y_{s,CO_2} = 1$$

Bilan enthalpique en phase gazeuse dans les canaux des réactifs

La Figure 5.6 montre une coupe latérale du module ainsi que les différentes zones de température. On suppose que la température de la couche catalytique T_S est homogène sur la section droite du canal et égale à celle de paroi du canal réactifs. On définit T_f, T_f^s respectivement, la température des fumées et celle de la paroi du canal fumées et T_p, T_p^s respectivement, la température des produits et celle de la paroi du canal produits.

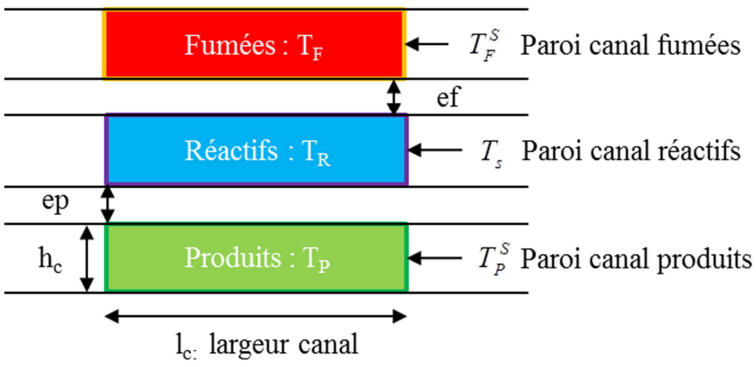


Figure 5.6 : Coupe latérale de la moitiè d'un module. (Définition des températures).

Soit h_j l'enthalpie de l'espèce j et N le nombre d'espèce de la phase gazeuse. Le bilan enthalpique sur une distance dz s'écrit comme suit :

$$\sum_{j=1}^{N}\left(f_j h_j\right)_z = \sum_{j=1}^{N}\left(f_j h_j\right)_{z+dz} + h_{locr} dS_{wc}\left(T_g - T_s\right) + dS_{wc}\sum_{j=1}^{N}\left(J_j h_j\right) \qquad (1t)$$

où l'avant-dernier terme correspond au flux de chaleur échangé par convection et le dernier terme au flux d'enthalpie échangé par le transfert de matière.

En substituant l'expression du flux molaire f_j ($f_j = l_c h_c u_c C_T y_{g,j}$), on obtient :

$$\sum_{j=1}^{N}\frac{d\left(u_c C_T y_j^g h_j\right)}{dz} + \frac{4}{D_h}\sum_{j=1}^{N}\left(h_j J_j\right) + \frac{4}{D_h} h_{locr}\left(T_g - T_s\right) = 0 \qquad (2t)$$

En négligeant les variations de vitesse et de concentration totale dans la phase gazeuse, le terme de dérivée se décompose tel que :

$$\sum_{j=1}^{N}\left[h_j\frac{d\left(u_c C_T y_j^g\right)}{dz} + u_c C_T y_j^g\frac{d\left(h_j\right)}{dz}\right] + \frac{4}{D_h}\sum_{j=1}^{N}\left(h_j J_j\right) + \frac{4}{D_h} h_{locr}\left(T_g - T_s\right) = 0 \qquad (3t)$$

or le bilan de matière dans la phase (1g') permet d'écrire :

$$h_j\frac{d\left(u_c C_T y_j^g\right)}{dz} = -\frac{4}{D_h} J_j h_j$$

La sommation de cette équation sur toutes les espèces et la substitution dans l'équation (3t) permettent de simplifier le bilan sous la forme :

$$\sum_{j=1}^{N}\left(u_c C_T y_j^g\right)\frac{d\left(h_j\right)}{dz} + \frac{4}{D_{hc}} h_{locr}\left(T_g - T_s\right) = 0 \qquad (4t)$$

L'enthalpie de l'espèce j dans la phase gaz peut s'écrire comme suit :

$$h_j = C_{p,j}\left(T_g - T_{ref}\right)$$

avec $C_{p,j}$ la capacité calorifique de l'espèce j. En intégrant l'expression de h_j l'équation (4t) dévient :

$$\sum_{j=1}^{N}\left(u_c C_T y_j^g C_{p,j}\right)\frac{dT_g}{dz} + \frac{4}{D_{hc}} h_{locr}\left(T_g - T_s\right) = 0 \qquad (5t)$$

Enfin, on définit la capacité calorifique moyenne du mélange C_{pg} telle que :

$$C_{pg} = \sum_{j=1}^{N} y_j^g C_{p,j}$$

Le bilan (5t) peut alors s'écrire :

$$u_c C_T C_{pg}\frac{dT_g}{dz} + \frac{4}{D_{hc}} h_{locr}\left(T_g - T_s\right) = 0 \qquad (6t)$$

En remplaçant u_c et D_h par leur expression respective, l'écriture du bilan enthalpique sur la phase gazeuse permet de décrire l'évolution de la température du gaz comme suit :

$$\frac{dT_g}{dz} = -\frac{2\left(l_C + h_C\right)h_{locr}}{C_{pg}\left[\left(1+2x_1\right)F_0\right]}\left(T_g - T_s\right)$$

<u>Bilan de chaleur dans la couche catalytique</u>

Les flux de chaleur consommés par la réaction SMR ou apportés par la réaction de WGS sont calculés à partir des flux nets de matière (J_{CH4} et J_{CO2}) entre le gaz et la paroi. A partir de l'écriture des bilans matière en phase gazeuse, on a : $J_j = -\frac{1}{2\left(l_c + h_c\right)}\frac{dF_j}{dz}$

Pour le méthane, on a $F_{CH_4} = F_{CH_4,0} - x_1 F_0$ ainsi, son flux spécifique transféré (J_{CH4}) s'écrit comme suit : $J_{CH_4} = \frac{F_0}{2\left(l_c + h_c\right)}\frac{dx_1}{dz}$

La fraction molaire de méthane de méthane est calculée par la relation suivante :

$$y_{g,CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - x_1 F_0}{\left(1+2x_1\right)F_0}$$

En dérivant on obtient :

$$\frac{dy_{g,CH_4}}{dz} = -\frac{F_0\left(F_0 + 2F_{CH_4,0}\right)}{\left((1+2x_1)F_0\right)^2}\frac{dx_1}{dz}$$

$$\frac{dx_1}{dz} = -\frac{\left((1+2x_1)F_0\right)^2}{F_0\left(F_0 + 2F_{CH_4,0}\right)}\frac{dy_{g,CH_4}}{dz}$$

$$\text{d'où } J_{CH_4} = -\frac{1}{2\left(l_c + h_c\right)}\frac{\left((1+2x_1)F_0\right)^2}{\left(F_0 + 2F_{CH_4,0}\right)}\frac{dy_{g,CH_4}}{dz}$$

et en remplaçant la dérivée de $y_{g,CH4}$:

$$J_{CH_4} = k_{d,CH_4}\frac{P}{RT}\frac{\left((1+2x_1)F_0\right)}{\left(F_0 + 2F_{CH_4,0}\right)}\left(y^g_{CH_4} - y^s_{CH_4}\right)$$

Une démarche similaire est adoptée pour calculer le flux de CO_2 : $F_{CO_2} = F_{CO_2,0} + x_2F_0$. Le flux spécifique de CO_2 transféré (J_{CO2}) s'écrit comme suit :

$$J_{CO_2} = -\frac{F_0}{2\left(l_c + h_c\right)}\frac{dx_2}{dz}$$

La fraction molaire de CO_2 est calculée par la relation suivante : $y_{g,CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} + x_2F_0}{\left(1+2x_1\right)F_0}$

en dérivant on obtient,

$$\frac{dy_{g,CO_2}}{dz} = \frac{1}{\left((1+2x_1)F_0\right)^2}\left[F_0\frac{dx_2}{dz}\left((1+2x_1)F_0\right) - 2F_0\left(F_{CO_2,0} + x_2F_0\right)\frac{dx_1}{dz}\right]$$

$$\frac{dx_2}{dz} = \frac{\left((1+2x_1)F_0\right)}{F_0}\frac{dy_{g,CO_2}}{dz} + \frac{2\left(F_{CO_2,0} + x_2F_0\right)}{\left((1+2x_1)F_0\right)}\frac{dx_1}{dz}$$

Finalement, le flux spécifique de CO_2 transférée s'écrit comme suit :

$$J_{CO_2} = -\frac{F_0}{2\left(l_c + h_c\right)}\left[\frac{\left((1+2x_1)F_0\right)}{F_0}\frac{dy_{g,CO_2}}{dz} + \frac{2\left(F_{CO_2,0} + x_2F_0\right)}{\left((1+2x_1)F_0\right)}\frac{dx_1}{dz}\right]$$

L'écriture du bilan enthalpique au sein de la couche catalytique, consiste à égaliser les flux de chaleur provenant des fumées, des produits, de la phase gazeuse, celui consommé par la réaction SMR et celui produit par la réaction de Shift :

$$\phi_{th} + h_{locr}\left(T_g - T_s\right) - \Delta rH_1.J_{CH_4} + \Delta rH_2.J_{CO_2} = 0$$

$$\text{avec} \quad \phi_{th} = 0{,}5h_{locp}\left(T_p - T_p^s\right) + h_{locf}\left(T_f - T_f^s\right)$$

Le facteur 0,5 provient du fait que la chaleur des canaux produits est transférée à deux canaux réactifs.

Bilan de matière dans les canaux des fumées et dans les canaux produits

Le débit molaire des fumées (F_F) est constant (pas de réaction en jeu). Les fumées entrent à contre-courant, pour l'écriture du bilan on effectue le changement de variable suivant : Z = L-z. On a alors :

$$F_{f,z} = F_{f,Z+dZ}$$

Le débit molaire des produits (F_p) est constant (pas de catalyseur dans les canaux produits) :

$$F_{p,z} = F_{p,z+dz}$$

Bilan enthalpique dans les canaux des fumées

L'écriture du bilan enthalpique sur les fumées permet de décrire l'évolution de la température des fumées comme suit :

$$\frac{dT_F}{dz} = -2h_{locf}\left(h_C + l_C\right)\left(T_F - T_F^S\right)\frac{1}{F_f Cp_{fumée}}$$

La température d'entrée des fumées est fixée ($T_F(z=L)$) et leur température de sortie est une spécification.

Bilan enthalpique dans les canaux des produits

L'écriture du bilan enthalpique sur les produits permet de décrire l'évolution de la température des produits comme suit :

$$\frac{dT_P}{dz} = -2h_{locp}\left(h_C + l_C\right)\left(T_P - T_P^S\right)\frac{1}{F_P Cp_{produit}}$$

Les conditions aux limites sont fixées par le retour des produits à contre-courant des réactifs. On a les relations suivantes :

$$F_P(z) = F_R(L)$$
$$T_g(L) = T_P(0)$$

On suppose que le flux convectif à travers une surface dS d'un canal des fumées (et produits) est identique au flux transféré par conduction à travers la surface dS du canal des réactifs.

Pour tenir compte du transfert préférentiel de chaleur entre les canaux, on attribue une efficacité d'ailette η_F pour les canaux des fumées et η_P pour les canaux des produits

$$2\eta_F h_{locf}(h_C + l_C)(T_F - T_F^S) - \lambda\frac{(T_F^S - T_S)}{e_F}(l_C + l_{paroi}) = 0$$

$$\eta_P h_{locp}(h_C + l_C)(T_P - T_P^S) - \lambda\frac{(T_F^s - T_S)}{e_F}(l_C + l_{paroi}) = 0$$

Bilan de quantité de mouvement

La corrélation ((3.12) page- 95 -), proposée par Shah et London (1978), est utilisée pour estimer la perte de charge dans les canaux de fumées, de réactifs, et de produits.

Une dernière équation indépendante est ajoutée dans le modèle pour calculer le temps de séjour des gaz réactifs dans les canaux réactionnels.

5.2.4. Méthode de résolution

Les 22 équations issues des bilans présentés ci-dessus constituent un système d'équations algébro-différentielles à doubles conditions aux limites. Afin de le résoudre en fonction de l'abscisse z d'un canal réactionnel, on définit les 22 inconnues comme présentées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Variables du modèle et leurs significations.

Numéro de la variable	variable	Signification
1	$y_{g,CH4}$	Fraction molaire de méthane dans la phase gazeuse
2	$y_{g,H2O}$	Fraction molaire d'eau dans la phase gazeuse
3	$y_{g,H2}$	Fraction molaire d'hydrogène dans la phase gazeuse
4	$y_{g,CO}$	Fraction molaire de monoxyde de carbone dans la phase gazeuse
5	$y_{g,CO2}$	Fraction molaire de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse

6	T_g	Température dans la phase gazeuse
7	T_F	Température dans les canaux des fumées
8	T_P	Température dans les canaux des produits
9	$y_{c,CH4}$	Fraction molaire de méthane dans le catalyseur
10	$y_{c,H2O}$	Fraction molaire d'eau dans le catalyseur
11	$y_{c,H2}$	Fraction molaire d'hydrogène dans le catalyseur
12	$y_{c,CO}$	Fraction molaire de monoxyde de carbone dans le catalyseur
13	$y_{c,CO2}$	Fraction molaire de dioxyde de carbone dans le catalyseur
14	x_1	Avancement de la réaction SMR
15	x_2	Avancement de la réaction de WGS
16	t_s	Temps de séjour réel
17	T_s	Température dans la phase solide
18	$T_{s,F}$	Température du solide côté fumées (paroi des fumées)
19	$T_{s,p}$	Température du solide côté produits (paroi des produits)
20	P	Pression dans les canaux des réactifs
21	P_p	Pression dans les canaux des produits
22	P_f	Pression dans les canaux des fumées

La résolution est réalisée en utilisant la fonction *ode15s* de Matlab, qui utilise la méthode de Gear adaptée pour les systèmes raides d'ordre variable. L'algorithme de résolution suivant est utilisé:

- initialisation des profils de T_F,T_p, T_F^S et T_s^p,
- appel du sous-programme 1 pour le calcul des T_g, T_s, $y_{c,i}$ et $y_{g,i}$,
- appel du sous-programme 2 pour recalculer T_F, T_P, T_F^S et T_P^S à partir du profil de T_s,
- évaluation d'un critère de convergence. Si les différences entre les températures (T_F, T_P, T_F^S et T_P^S) supposées et celles calculées sont inférieures à 0,5°C, on arrête le calcul, sinon, on continue les itérations.

Les paramètres du modèle sont : k_{dj}, h_{locr}, h_{locp} et h_{locf}. Comme les canaux ont la même forme et les mêmes dimensions, le nombre de Nusselt est le même dans tous les canaux. On suppose qu'après le distributeur les profils hydrodynamique et thermique sont développés, les nombres de Sherwood et de Nusselt sont donc constants. Les paramètres du modèle sont calculés à partir des relations suivantes :

$$k_d = \frac{D_m Sh}{D_h} \qquad h_{locr} = \frac{\lambda_R . Nu}{D_h} \qquad h_{locf} = \frac{\lambda_F . Nu}{D_h} \text{ et } h_{locp} = \frac{\lambda_p . Nu}{D_h}$$

La valeur du coefficient local de transfert de chaleur par convection dépendra de la conductivité thermique (λ_R, λ_F et λ_P) donc de la composition des gaz dans les canaux. On suppose que les canaux sont rectangulaires, la relation (2.12) en page - 66 - proposée par Kays et Crawford (1993) est utilisée dans le modèle pour calculer le nombre de Nusselt. Le

modèle fait intervenir également la conductivité thermique du matériau du réacteur (λm). Une valeur moyenne de 23 W/m/K a été utilisée.

Valeurs particulières fixées par les conditions d'entrée :

- température des fumées en z=L,
- température d'entrée des réactifs en z=0,
- 5 fractions molaires d'entrée des réactifs,
- pression d'entrée du gaz réactif.

Condition de cohérence physique :

- la température de retour des produits est égale à celle de sortie des réactifs en z=L.

Spécifications à respecter :

- température de sortie des réactifs (z=L au niveau de l'épingle) ≈ 900°C,
- une conversion d'environ 90%,
- température de sortie des fumées ≈ 550°C
- température de sortie des produits ≈ 550°C.

Paramètres libres :

Les paramétres libres pour le dimensionnement sont :

- dimensions des canaux : longueur, largeur et hauteur (L, l_c et h_c.)
- débit de réactifs entrant (le débit de fumées n'est pas libre, car le rapport avec le débit de réactifs est fixé par la configuration du réacteur).

5.3. Influence de la taille des canaux sur les objectifs du procédé

Dans cette partie, une étude paramétrique est réalisée afin d'observer l'évolution de la conversion en sortie et de la température de retour des produits en fonction des paramètres géométriques du module (L, l_c et h_c). La Figure 5.7 présente les profils de température attendus. Les dimensions des canaux ainsi que le débit sont variés pour des temps de séjour compris entre 50 et 800 ms.

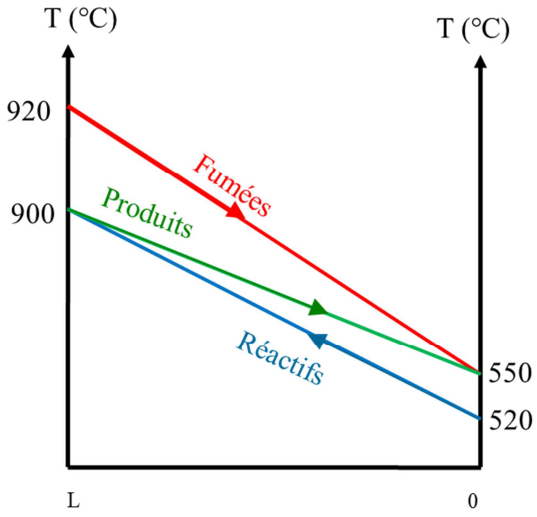


Figure 5.7 : Profils de température attendus

Nous présenterons également l'évolution de la perte de charge dans les canaux en fonction des conditions opératoires et des dimensions des canaux. Les caractéristiques des réactifs et des fumées sont indiquées dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Caractéristiques des fumées et des réactifs.

		Réactifs	**Fumées**
Débit	Nm^3/h	-	-
$T_{entrée}$	°C	520	920
T_{sortie}	°C	900	550
Pression	bar	20	2
Composition molaire	CH_4	25%	0,00%
	C_2	0,00%	0,00%
	H_2O	75%	8,03%
	O_2	0%	13,85%
	CO_2	0%	7,10%
	H_2	0%	0,%
	CO	0%	0,%
	N_2	0%	71,02%
	Total	100%	100%

5.3.1. Relation entre le débit des fumées et celui des réactifs

La relation entre le débit des fumées et celui des gaz réactifs est imposée par la configuration de l'échangeur-réacteur. Pour l'établir, on effectue un bilan thermique global sur un module : le flux thermique apporté par les fumées et les produits est égal à celui nécessaire pour chauffer les gaz réactifs de 520 à 900°C et atteindre un taux de conversion du méthane de 90 %. Ce qui se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{1}{2}F_P Cp_p(900-550)+F_f Cp_f(920-550)=-x_1F_0\Delta rH_1-x_2F_0\Delta rH_2+F_R Cp_r(900-550)$$

Cette équation permet de relier le débit des fumées à celui des réactifs par la relation suivant : $F_f \approx 3{,}5F_0$. Cette relation est approximative car nous ne connaissons pas les températures de sortie des fumées et des produits. Le facteur 3,5 est arrondit à 4 afin de s'assurer que les fumées apportent une puissance thermique suffisante pour atteindre les spécifications en termes de températures de sortie des réactifs et de conversion du méthane. Après le choix de la taille des canaux, nous effectuerons des simulations dans diverses conditions opératoires pour établir la relation entre le débit des réactifs et celui des fumées. Ce bilan enthalpique montre également que les produits de la réaction fournissent entre 25 et 30 % de la chaleur nécessaire à la réaction.

Pour l'optimisation de la taille des canaux du module, on effectue un balayage paramétrique en faisant varier les différentes dimensions du système (longueur, largeur et profondeur des canaux) et le débit d'alimentation. Nous traçons ensuite les évolutions de la conversion, de la température de sortie des réactifs et du temps de passage en fonction du débit des réactifs et de la taille des canaux. A partir de ces données, on construit des cartes de contraintes en éliminant les zones où les spécifications ne sont satisfaites. Les gammes de variation du débit et de la taille des canaux sont choisies en fonction des spécifications de fonctionnement du module citées ci-dessus et des contraintes de fabrication fournies par les partenaires.

5.3.2. Influence de la profondeur des canaux

Pour étudier l'influence de la profondeur des canaux sur les objectifs fixés, on a fait varier la profondeur des canaux et le flux de réactifs entrant. La largeur et la longueur des canaux sont respectivement fixées à 2 mm et 25 cm).

La Figure 5.8 représente l'évolution de la conversion en sortie, la température des fumées en sortie, la température des réactifs en sortie, et le temps de passage en fonction du débit d'entrée par canal et de la profondeur des canaux. La profondeur maximale des canaux est soumise à des contraintes de fabrication, la valeur optimale retenue pourra être régie par ces contraintes.

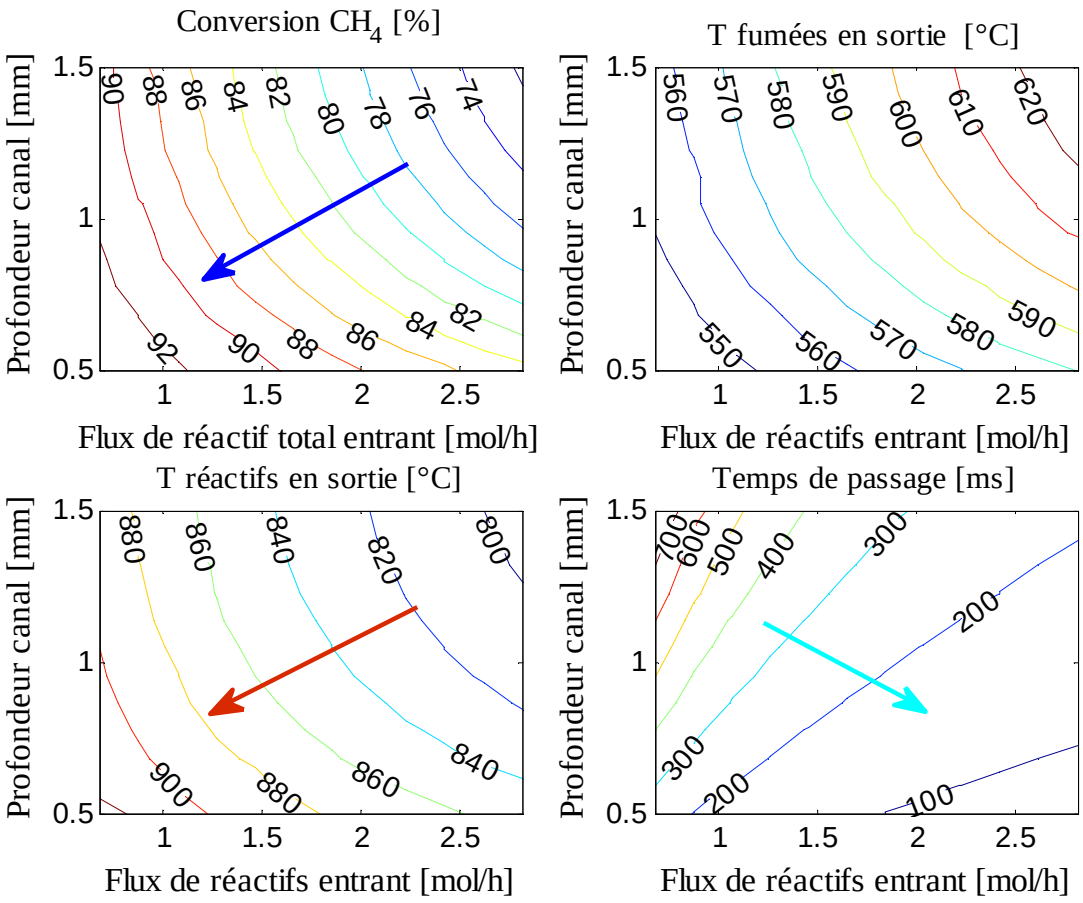


Figure 5.8 : Influence de la profondeur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé.

On remarque que pour avoir une conversion élevée, il faut baisser la profondeur des canaux ainsi que le débit. Cependant, le temps de séjour augmente. Il existe donc une zone optimale à l'intérieure de laquelle toutes les contraintes seront satisfaites.

Pour trouver la zone optimale, nous avons construit une carte des contraintes en éliminant les zones où la conversion est inférieure à la spécification (90 %), la température est supérieure à la spécification (900°C) et enfin celle où le temps de séjour est supérieur à la spécification (350 ms).

La Figure 5.9 présente la carte des contraintes obtenue. La zone blanche de la carte des contraintes correspond à la zone optimale. On remarque que la profondeur optimale des canaux dépend du débit de gaz réactifs à traiter. La profondeur maximale des canaux doit être limitée à 800 µm pour le débit minimal. L'augmentation du débit à traiter entrainera systématiquement une diminution de la profondeur du canal.

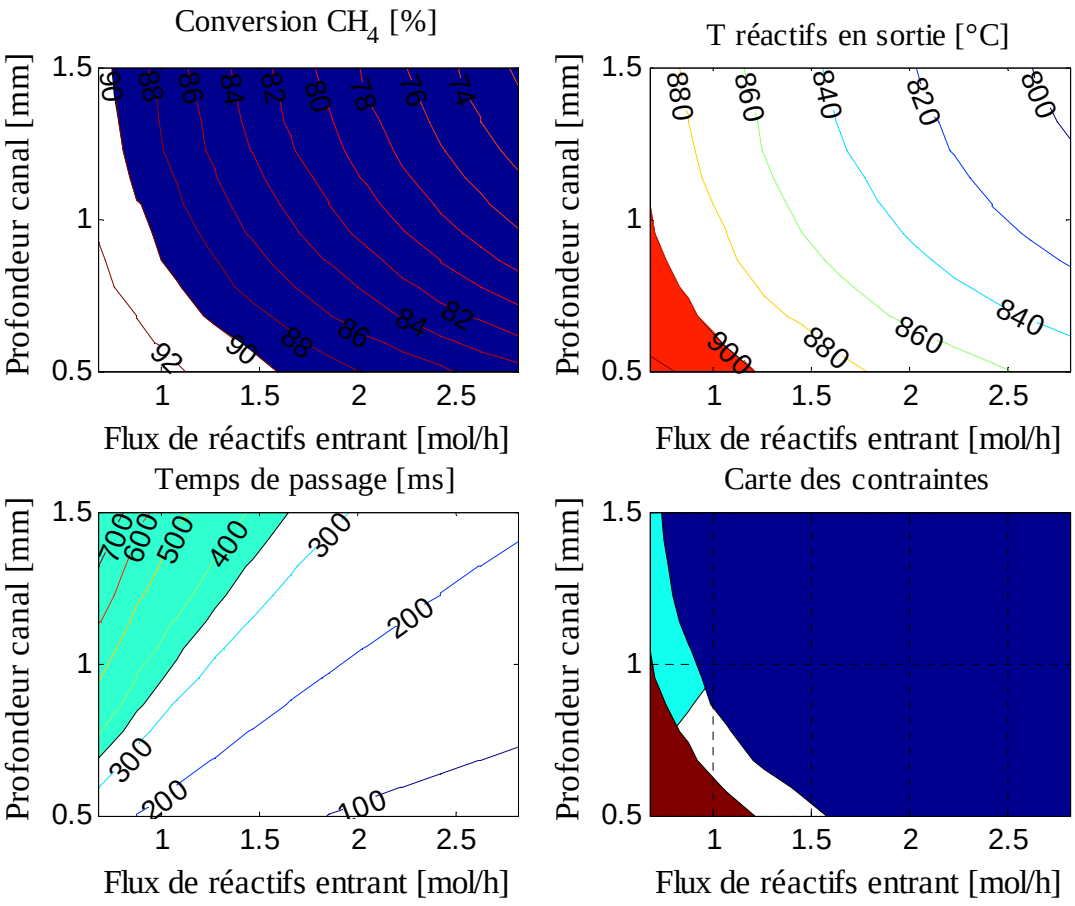


Figure 5.9 : Construction de la carte des contraines pour trouver la zone optimale (blanche).

La Figure 5.10 présente la perte de charge dans les canaux réactifs, produits et fumées en fonction de la profondeur des canaux et de du flux entrant. Pour un débit de réactifs donné, la perte de charge augmente lorsqu'on diminue la profondeur du canal, elle est beaucoup plus élevée dans les canaux fumées car le débit y est 4 fois plus élevé.

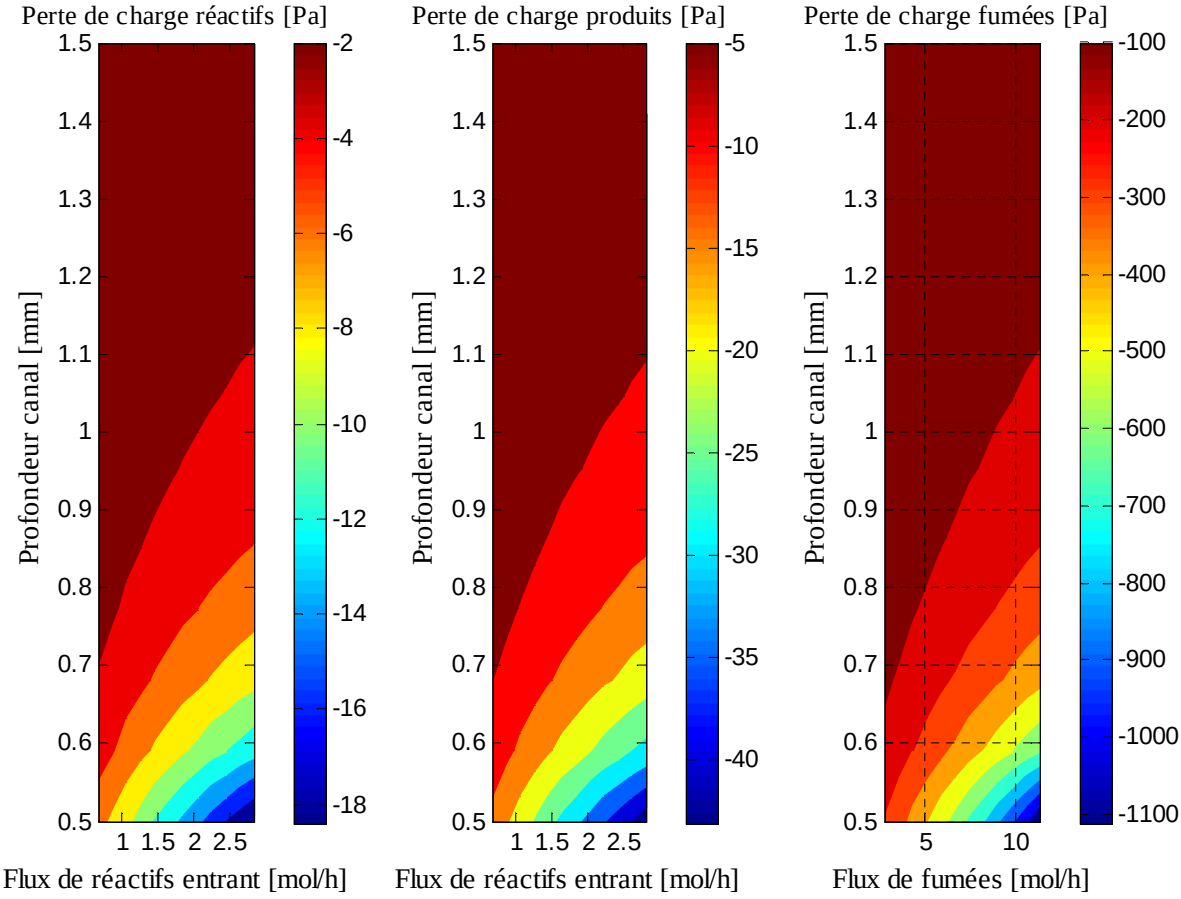


Figure 5.10 : Influence de la profondeur des canaux et du débit total sur la perte de charge dans les canaux réactifs, produits et fumées.

5.3.3. Influence de la largeur des canaux

La Figure 5.11 représente l'évolution de la conversion en sortie, la température des réactifs en sortie, la température des fumées en sortie et le temps de passage en fonction du débit d'entrée et de la largeur des canaux. La longueur et la profondeur des canaux sont respectivement égales à 25 cm est 800 µm). L'augmentation de la largeur du canal améliore la conversion. En effet, elle permet à la fois d'augmenter le temps de passage des réactifs et la surface d'échange. Elle favorise ainsi la productivité. Elle permet également de diminuer la perte de charge.

La Figure 5.12 présente la perte de charge dans les canaux réactifs, produits et fumées en fonction de la largeur et du flux entrant ainsi que la carte des contraintes obtenue en éliminant les zones qui ne satisfont pas les spécifications. La zone blanche de la carte des contraintes correspond à la zone optimale.

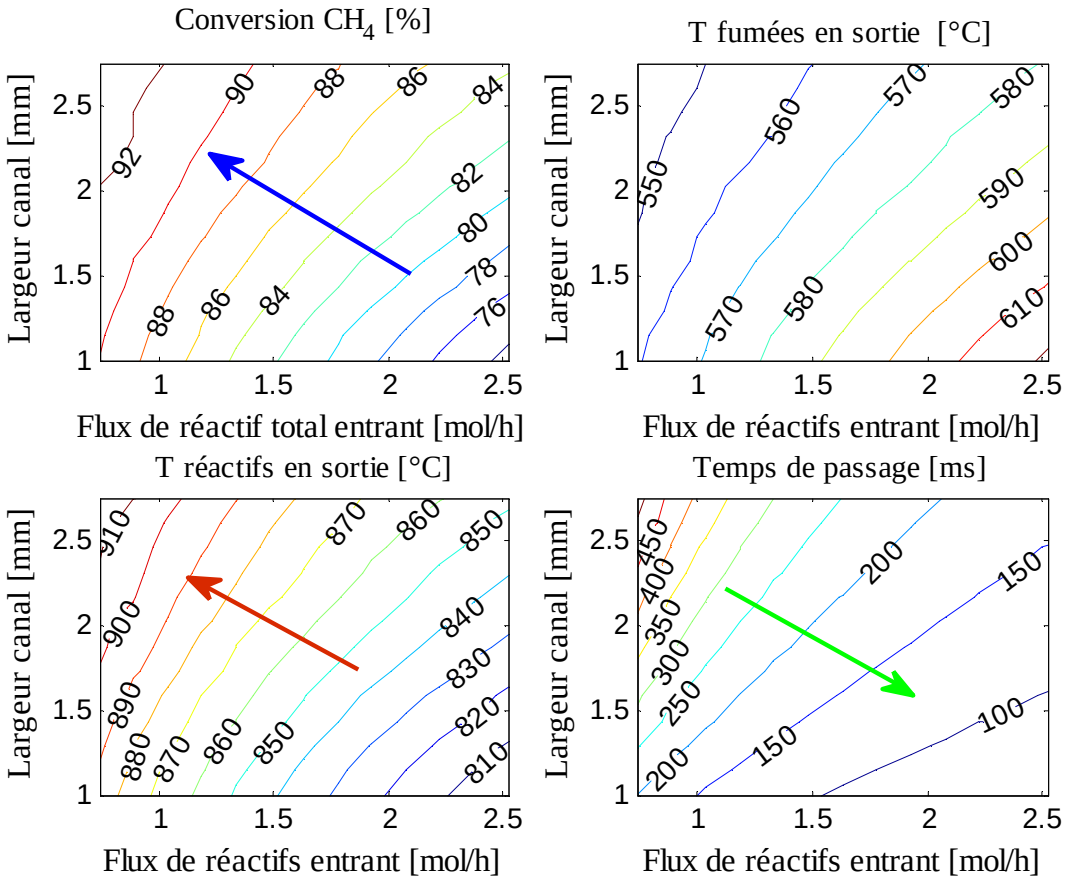


Figure 5.11 : Influence de la largeur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé.

La largeur optimale dépend du débit à traiter. Elle augmente lorsque le débit à traiter augmente. La largeur minimale peut être obtenue en imposant la perte de charge maximale admissible dans les canaux fumées.

La largeur optimale doit être choisie en intégrant dans les contraintes la perte de charge maximale admissible dans les canaux fumées et celle régie par la résistance mécanique du module. En effet, pour différentes raisons techniques, la largeur des canaux est soumise à différentes contraintes de fabrication. Ainsi, la largeur retenue, au final, ne pourra pas être inférieure à 1 mm. La largeur des canaux et l'espace inter-canaux sont fixés par la résistance mécanique du module, respectivement, à 2 et 1 mm (données fournie par le partenaire Fives Cryogénie). Cette contrainte fixe le nombre de canaux par plaque.

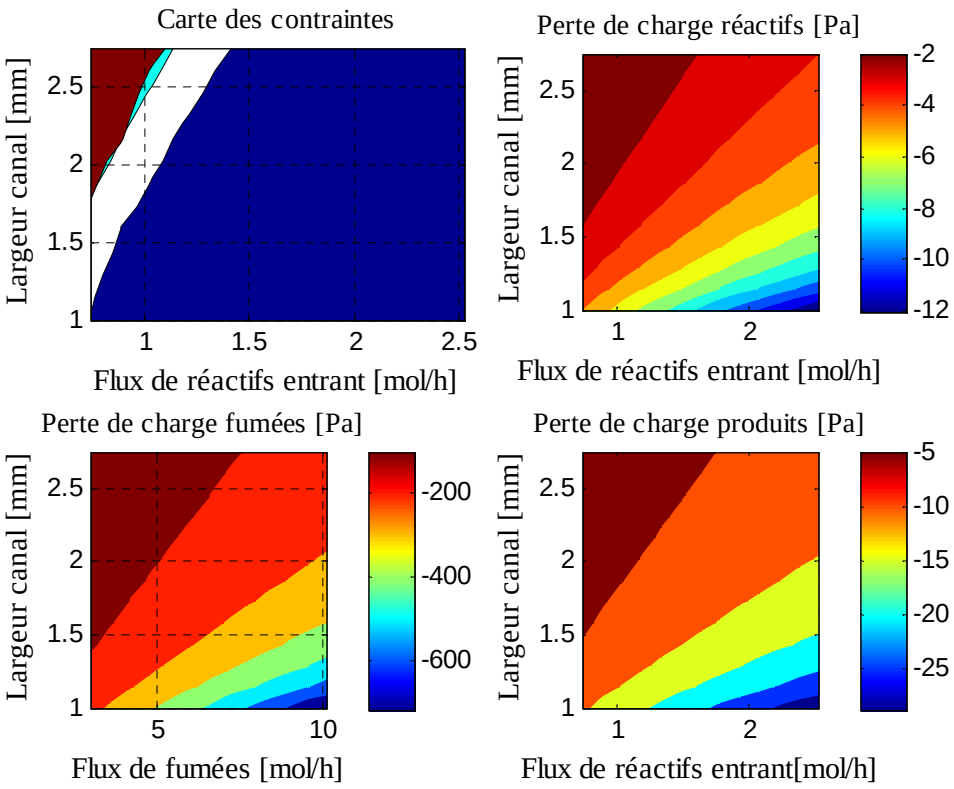


Figure 5.12: Carte des contraintes et influence de la largeur des canaux et du flux entrant sur la perte de charge dans les canaux (réactifs, produits et fumées).

5.3.4. Influence de la longueur des canaux

La Figure 5.13 représente l'évolution de la conversion en sortie, la température des réactifs en sortie, la température des fumées en sortie et le temps de passage en fonction du débit d'entrée et de la longueur des canaux. La largeur et la profondeur des canaux sont respectivement égales à 2 mm est 800 µm).

On remarque que pour améliorer la conversion, il faut augmenter la longueur des canaux et diminuer le débit. Ce qui correspond à une augmentation de la surface d'échange et du temps de passage. Cependant, l'augmentation de la longueur entraine aussi une augmentation de la perte de charge. La Figure 5.14 présente la perte de charge dans les canaux réactifs, produits et fumées en fonction de la largeur et du flux entrant ainsi que la carte des contraintes obtenue en éliminant les zones qui ne satisfont pas les spécifications. La zone blanche de la carte des contraintes correspond à la zone optimale.

La longueur optimale dépend du débit à traiter. Elle ne peut pas être supérieure à la longueur maximale des plaques. La valeur optimale retenue pourrait être régie par cette contrainte.

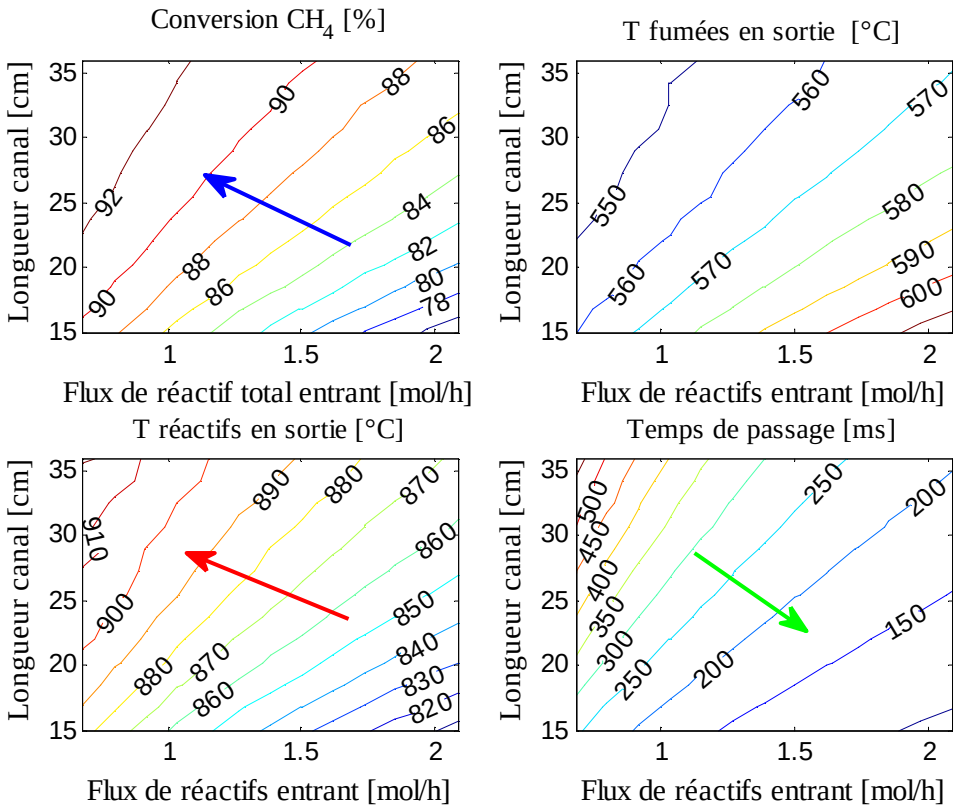


Figure 5.13 : Influence de la longueur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé.

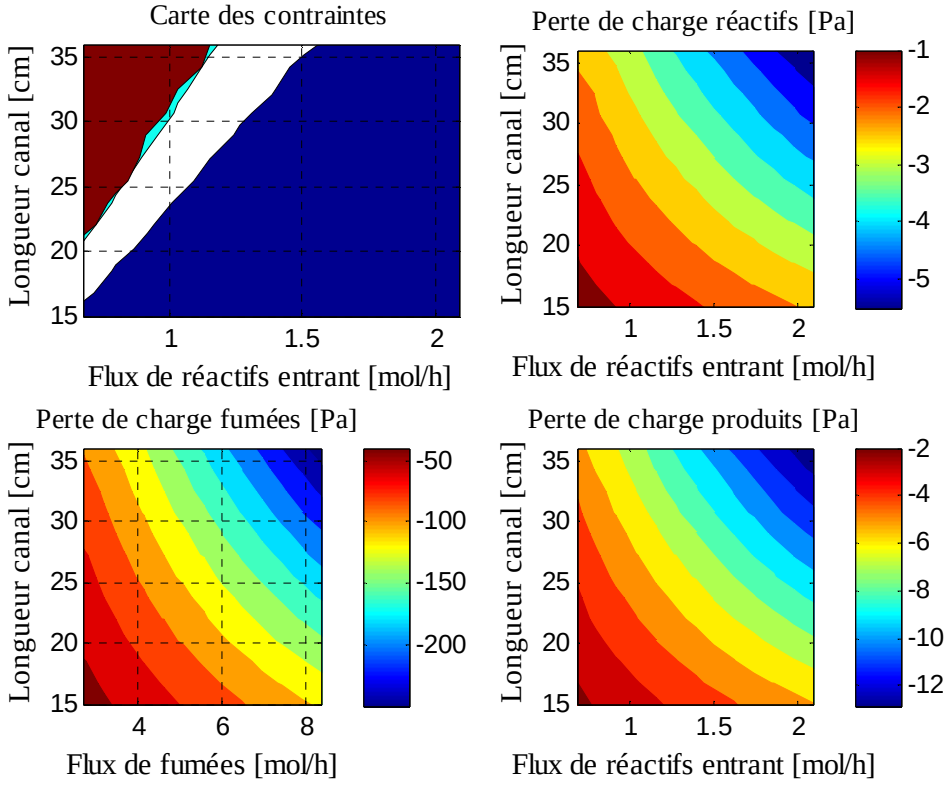


Figure 5.14 : Influence de la longueur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé.

Pour des raisons de rentabilité économique du procédé, il est nécessaire de minimiser la perte de charge dans les canaux en particulier celle des fumées. La longueur maximale des canaux peut ainsi être déterminée en imposant la perte de charge maximale admissible dans les canaux fumées. La Figure 5.15 présente la carte des contraintes, en imposant, en plus, une perte de charge dans les canaux fumées inférieure à 100 mbar. Cette contrainte supplémentaire limite la gamme de variation du débit total de gaz réactif à l'entrée de l'échangeur-réacteur et la longueur maximale des canaux à 31 cm.

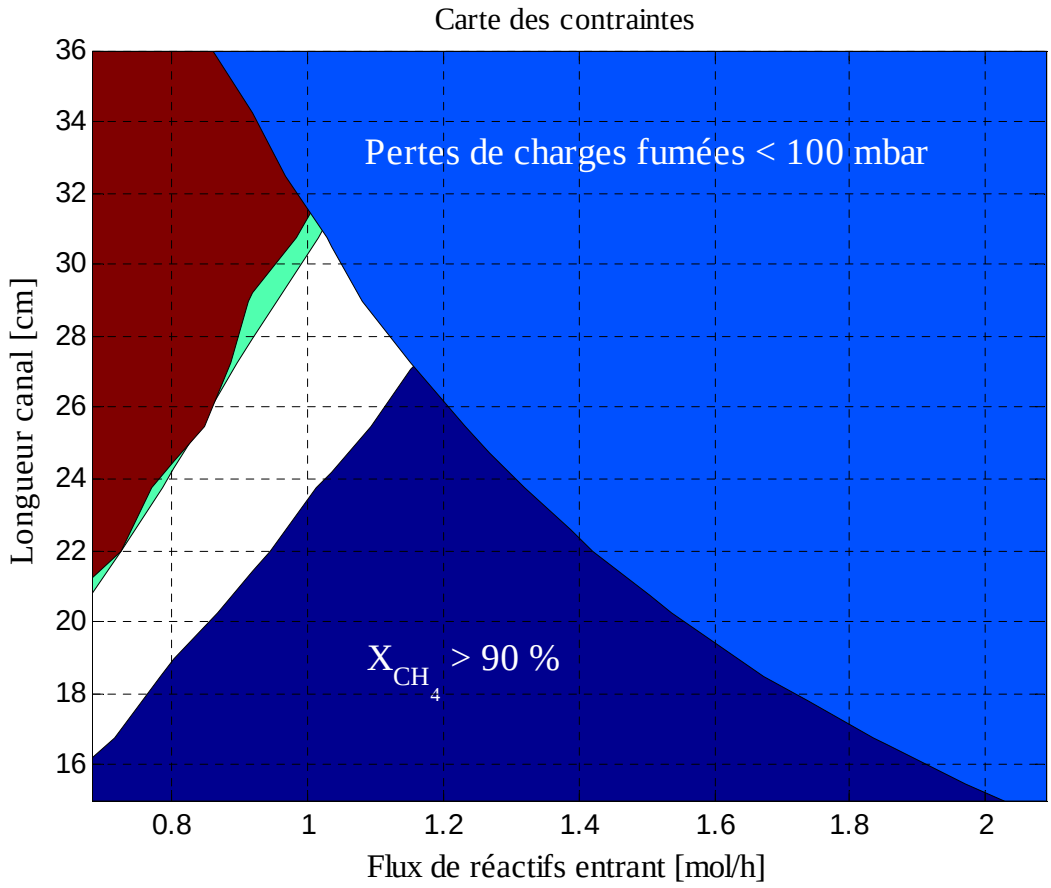


Figure 5.15: Longueur optimale des canaux en fonction des contraintes imposées par le procédé et les techniques de fabrication.

5.4. Choix de la taille des canaux

On remarque que, quelle que soit la géométrie des canaux, le modèle prédit qu'il est possible d'atteindre la conversion souhaitée de 90 % pour une température de retour des produits inférieure à 900°C. Ceci est dû au fait que la température de sortie des réactifs et la conversion sont liées par le transfert de chaleur. Pour améliorer la conversion, il faut travailler à une largeur de canaux maximale, une longueur maximale et une profondeur minimale. Chacun de ces paramètres est régi par des contraintes. En imposant les contraintes suivantes découlant des objectifs du procédé :

- une température de sortie des réactifs inférieure ou égale à 900°C,
- une conversion de 90 %,
- un temps de séjours inférieur à 350 ms,
- une perte de charge dans les canaux fumée inférieure à 100 mbar,

les résultats de l'optimisation de la profondeur des canaux montrent qu'il faut limiter la profondeur des canaux à 800 µm et traiter un débit compris entre 0,7 et 1,1 mol/h. La longueur et la largeur optimales dépendent du débit choisi dans cet intervalle. Pour les déterminer, il faut superposer toutes les zones optimales obtenues en variant les caractéristiques géométriques des canaux. Le protocole suivant peut être utilisé :

- choisir la profondeur et le débit à traiter dans la gamme autorisée par la profondeur des canaux,
- choisir la largeur en fonction du débit en tenant compte des contraintes de fabrication,
- réaliser ensuite un balayage paramétrique de la longueur et choisir la longueur optimale en fonction du débit à traiter et des contraintes de perte de charge.

La synthèse des différents résultats obtenus dans cette partie permet de proposer pour l'Echangeur-réacteur de Taille Réduite, dénommé ETR, des canaux de 25 cm de longueur, 2 mm de largeur et 800 µm de profondeur. Le débit optimal à traiter dans ce cas est de 1 mol/h de gaz réactif par heure par canal réactif soit 0,0224 Nm^3/h. Ainsi, le nombre total de canaux pour un module donné se déduit facilement du débit à traiter.

L'optimisation géométrique des dimensions des canaux présentée ci-dessus a permis de comprendre l'influence de la longueur, la largeur et la profondeur des canaux sur les objectifs du procédé. Elle permet également de proposer le design de l'ETR c'est-à-dire déterminer le nombre de canaux nécessaire pour traiter un débit donné de gaz réactif.

Les dimensions proposées ici ne sont pas exactement celles de l'échangeur-réacteur de taille réduite dénommée ETR construit durant le projet LOKIR. En effet, le dimensionnement avait été fait en considérant une température des fumées à l'entrée de 980°C.

L'hypothèse d'équilibre thermodynamique a été utilisée car cette étude a été réalisée au début du projet et ne nous ne disposions pas du banc cinétique et d'informations sur les vitesses des réactions sur les catalyseurs formulés.

Nous présentons dans la section suivante les tendances observées en représentant la réaction par la cinétique mesurée sur le micropilote. Seule la réaction principale de reformage du méthane est considérée car la complexité du banc cinétique n'a pas permis de mesurer la vitesse de la réaction de WGS.

5.5. Modélisation de l'échangeur-réacteur en considérant la cinétique mesurée sur le micropilote

Pour établir le modèle de l'échangeur-réacteur où la réaction est représentée par la cinétique mesurée sur le micropilote, le même modèle présenté précédemment avec les mêmes hypothèses est conservé, seules les équations de bilans de matière et de bilan enthalpique dans le wash-coat changent et s'écrivent respectivement comme suit :

Bilans de matière dans la couche catalytique

On considère que la limitation au transfert de matière est uniquement externe du fait de la faible épaisseur du wash-coat (< 10 µm). Le bilan de matière dans la couche catalytique s'écrit donc comme l'égalité du flux molaire de transfert de matière et du flux consommé par les réactions chimiques (pas d'accumulation) :

$$k_{d,j}C_{T,g}\left(y_{g,j} - y_{c,j}\right) + \left(\gamma_{1j} - 2y_{g,j}\right)R_{SMR} + \gamma_{2j}R_{WGS} = 0$$

γ_{1j} et γ_{2j} représentent respectivement les coefficients stœchiométriques des espèces pour la réaction SMR et pour la réaction de WGS.

Bilans enthalpiques dans la couche catalytique

Au sein de la couche catalytique, l'écriture du bilan enthalpique consiste à égaliser les flux de chaleur provenant des fumées, des produits, consommé par la réaction de reformage du méthane et produit par la réaction de Water Gas Shift.

$$\phi_{\mathrm{th}} + \mathrm{h_{locr}}\left(\mathrm{T}_g - \mathrm{T_s}\right) - R_{SMR}\Delta\mathrm{rH}_1 + \mathrm{R_{WGS}}\Delta\mathrm{rH}_2 = 0$$

$$\phi_{\mathrm{th}} = 0{,}5\mathrm{h_{locp}}(\mathrm{T}_P - \mathrm{T_s}) + \mathrm{h_{locf}}\left(\mathrm{T}_f - \mathrm{T_s}\right)$$

La même méthodologie est utilisée pour résoudre les équations du modèle. Les Figures 5.16 à 5.18 présentent les influences de la profondeur, la largeur et la longueur des canaux sur les objectifs du procédé, la perte de charge dans les canaux fumées ainsi que les cartes des contraintes en éliminant les zones qui ne satisfont pas les spécifications.

On observe les mêmes tendances et les mêmes dimensions optimales car la cinétique de la réaction est très rapide et le temps séjour (350 ms) est suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans la suite, le modèle de l'échangeur-réacteur où la réaction est représentée par la cinétique mesurée sur le micropilote sera utilisé.

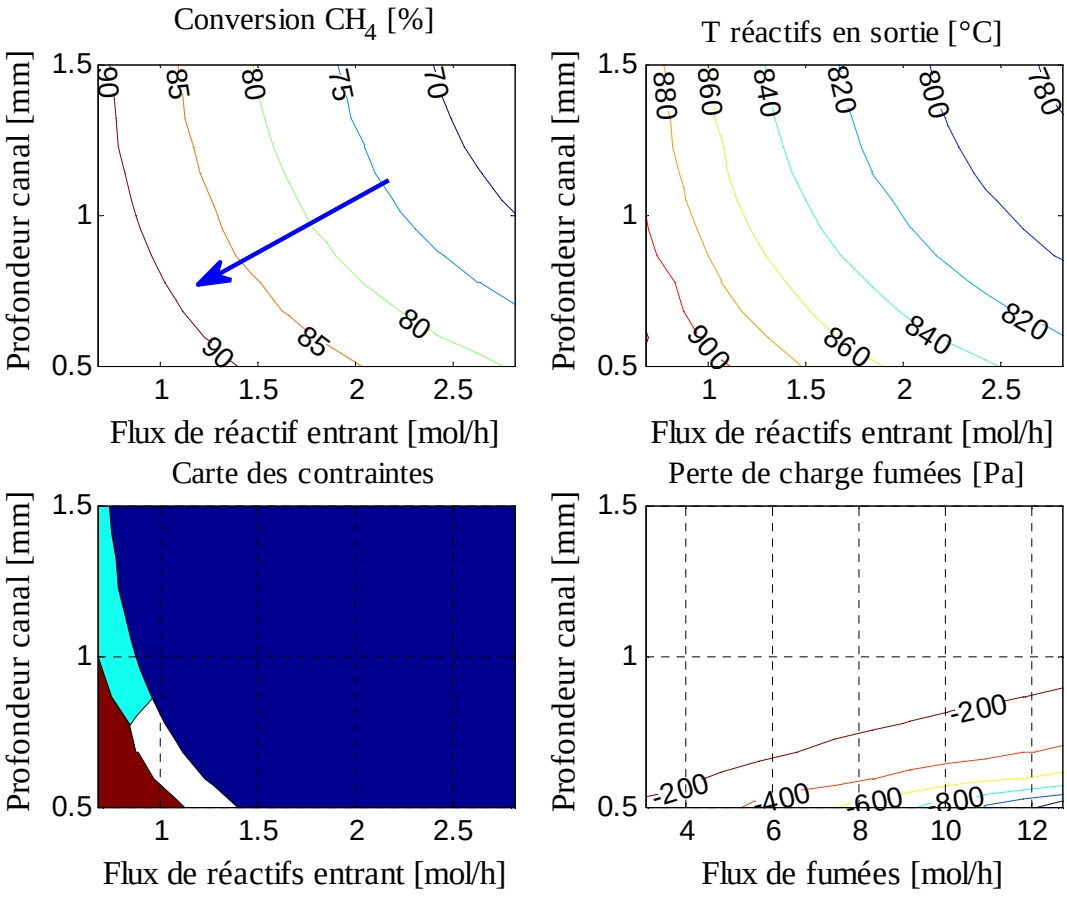


Figure 5.16 : Influence de la profondeur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé en considérant la cinétique de la réaction SMR.

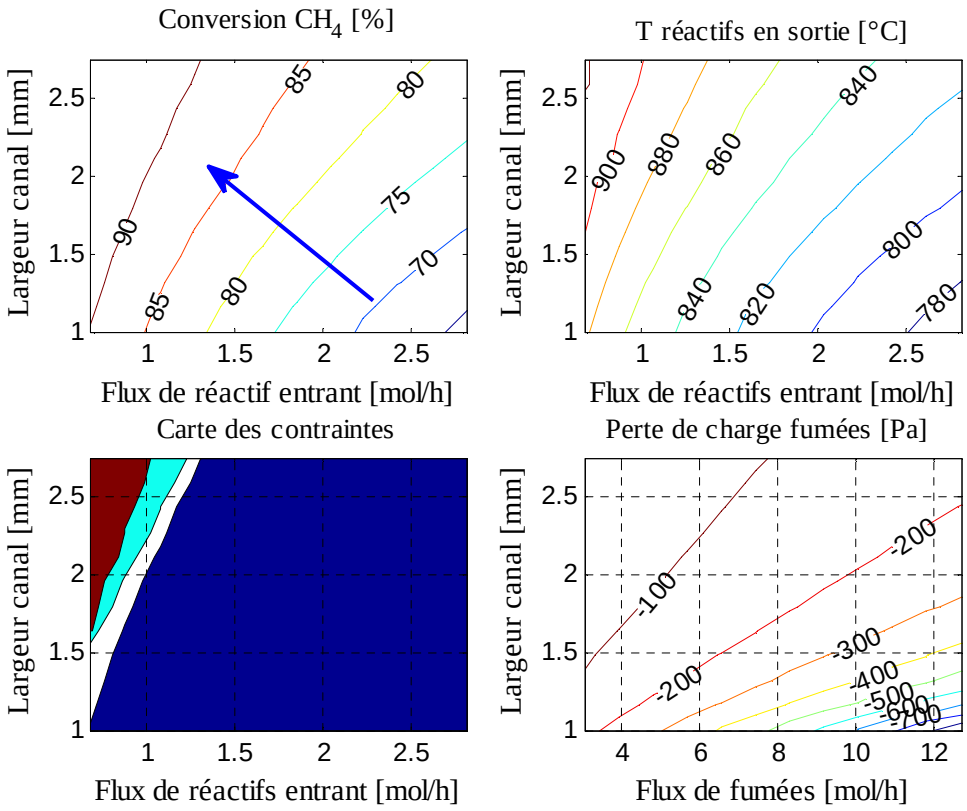


Figure 5.17 : Influence de la largeur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé en considérant la cinétique de la réaction SMR.

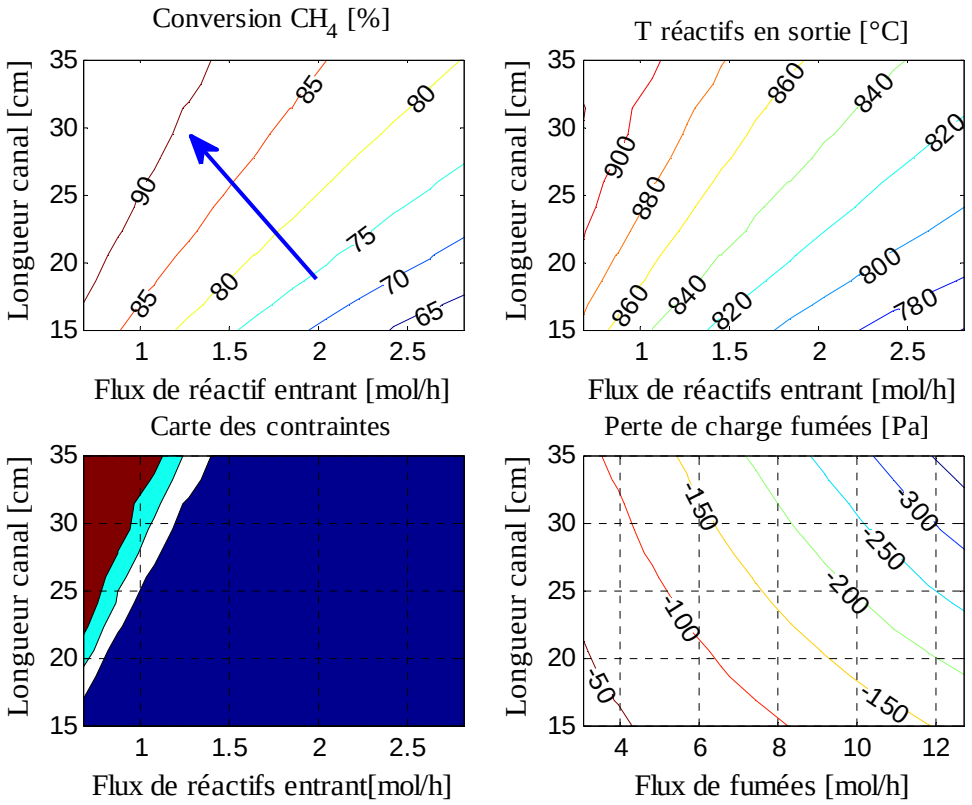


Figure 5.18 : Influence de la longueur des canaux et du débit total sur différentes caractéristiques du procédé en considérant la cinétique de la réaction SMR.

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, l'efficacité des transferts de chaleur et de matière dans les microcanaux dépendent considérablement de leur taille mais aussi de leur forme. Nous venons d'effectuer une optimisation de la taille des canaux en considérant qu'ils sont rectangulaires. En pratique, pour des raisons techniques de fabrication, les canaux ne sont pas rectangulaires. La Figure 5.19 présente la forme des canaux dans un échangeur microstructuré.

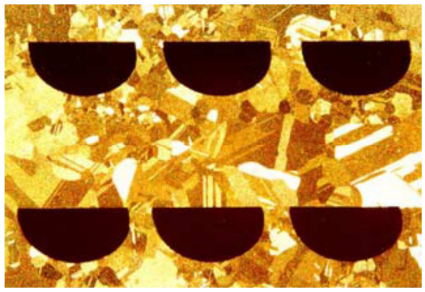


Figure 5.19 : Forme des canaux dans les échangeurs microstructurés. (Le Pierres et al., 2011).

Dans la section suivante, nous abordons l'influence des transferts sur les performances de l'échangeur-réacteur.

5.5.1. Influence des transferts sur les performances d'un module

L'objectif de cette partie est d'essayer d'améliorer la conversion (supérieure à 90 %) sans être obligé de diminuer considérablement la profondeur des canaux et sans que la température de retour des produits soit très élevée (inférieure à 900°C). Pour cela, l'influence du transfert de matière et de chaleur a été étudiée. La Figure 5.20 présente l'influence des nombres de Nusselt et de Sherwood sur la conversion et la carte des contraintes pour des canaux de longueur et profondeur identiques à celle de l'ETR proposée et de largeur respective 2 et 4 mm.

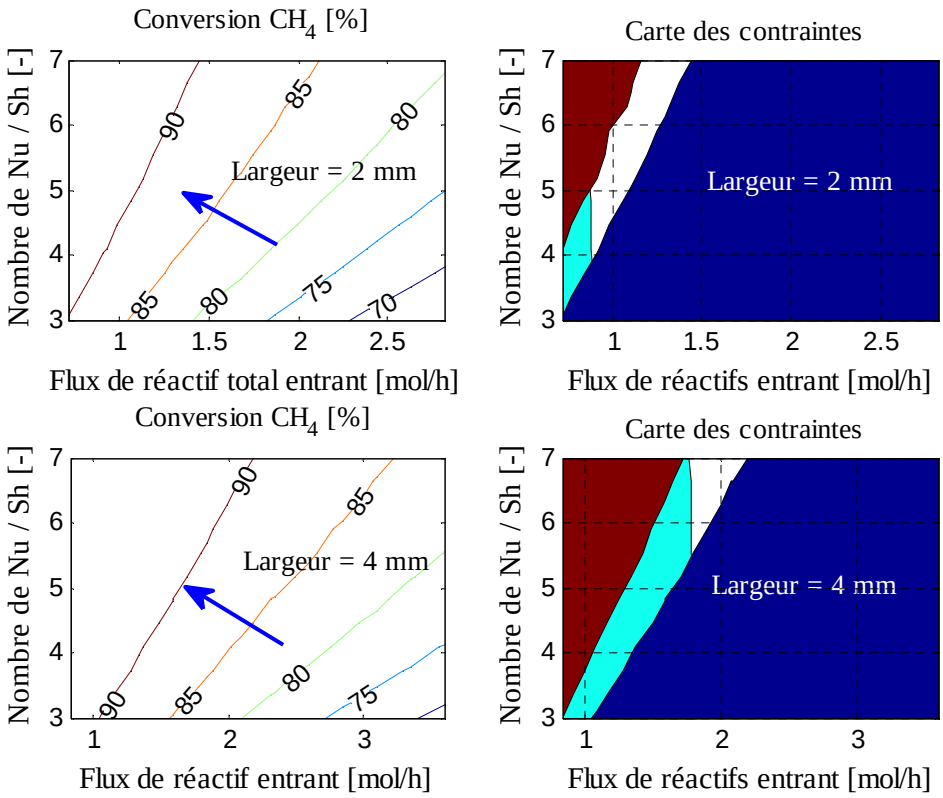


Figure 5.20 : Influence des transferts de chaleur et de matière sur les performances du module (longueur = 25 cm, profondeur = 800 µm).

D'après la Figure 5.20, on peut déduire que l'augmentation des nombres de Nusselt et de Sherwood améliore significativement la conversion du méthane. On remarque qu'à un débit donné, par exemple 1 mol/h, pour atteindre une conversion de 90 %, il faut un nombre de Sherwood et de Nusselt égal 4,5 pour des canaux de 2 mm et 5,5 pour les canaux de 4 mm. Donc pour un débit fixé, si on augmente la largeur des canaux, il faut améliorer le transfert pour avoir la même conversion.

C'est ce que montrait également l'influence de la profondeur des canaux : une augmentation du débit optimal dans la gamme opératoire autorisée entraîne une diminution de la profondeur du canal ce qui correspond à un ratio profondeur sur largeur plus petit donc à un nombre de Nusselt plus élevé et un diamètre hydraulique plus petit d'où une amélioration du transfert. Deux questions se posent à ce niveau :

- l'accélération des transferts suite à la diminution de la profondeur est-elle suffisante pour atteindre les caractéristiques de transfert souhaitées ?
- jusqu'où peut-on diminuer la profondeur des canaux pour éviter les risques de bouchage et faciliter l'introduction du catalyseur ?

Ces questions sont ouvertes et méritent d'être considérées lors du design d'un ETR. Les résultats montrent aussi qu'une dégradation des performances d'un ETR par un mauvais transfert de chaleur et/ou de matière peut être compensée par une augmentation du temps de passage pour atteindre les performances souhaitées. Le débit à traiter dans ce cas est moins important, une optimisation économique du procédé sera nécessaire pour faire le choix adéquat.

5.5.2. Etude de l'influence de la forme des canaux sur le transfert de chaleur

Dans cette partie, nous comparons les performances de transfert de chaleur pour deux géométries de canaux : canal droit (Figure 5.21) et canal avec accidents de parcours (Figure 5.22). Pour effectuer cette comparaison, il est nécessaire de modéliser l'écoulement dans les deux formes de canaux sur Fluent® en 3D en imposant une température constante à la paroi, puis extraire des résultats la valeur du nombre de Nusselt dans les deux cas afin d'identifier la forme de canal optimale.

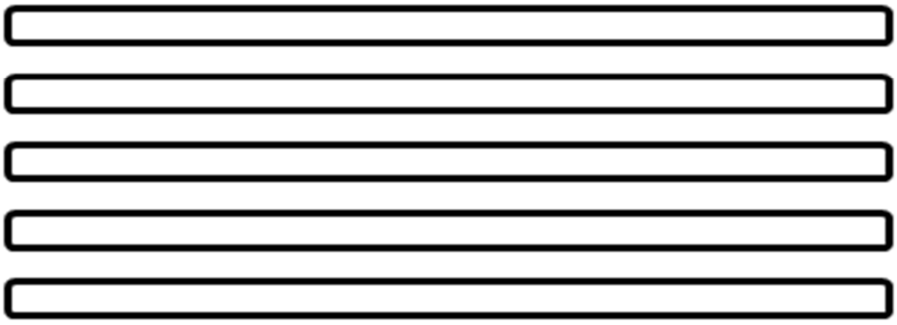


Figure 5.21 : Plaque réactive avec des canaux droits de longueur, largeur et profondeur respectivement égales à 20 cm, 2 cm et 800 µm.

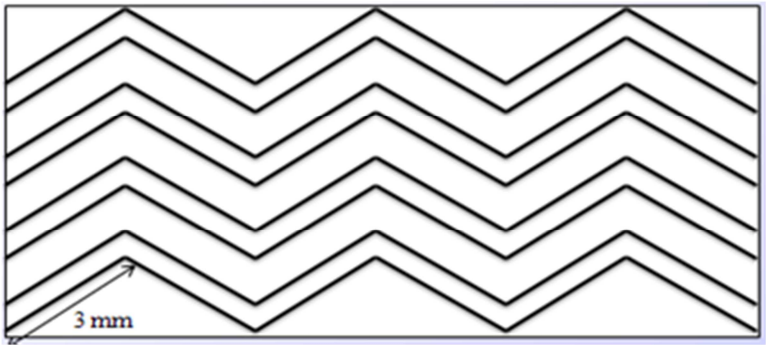


Figure 5.22 : Plaque réactive avec des canaux en zigzag avec un angle de 45° de longueur, largeur et pronfodeur respectivement égales à 28 cm, 2 cm et 800 µm.

La Figure 5.23 représente l'évolution des températures de l'azote dans un canal droit et dans un canal en zigzag.

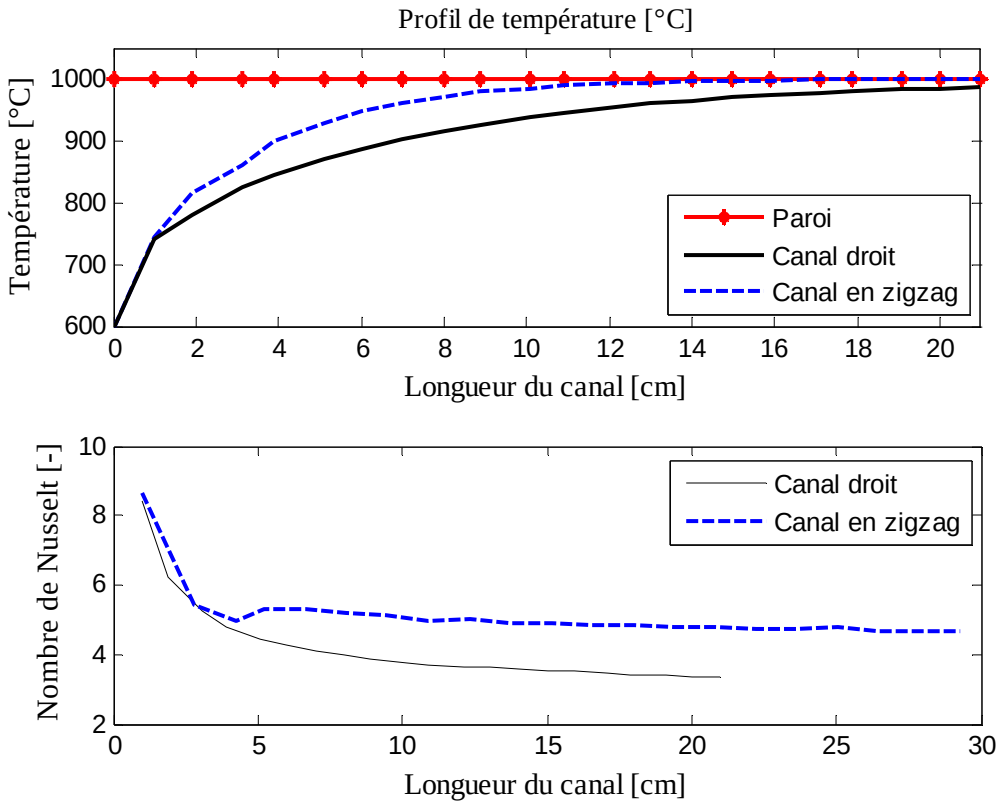


Figure 5.23 : Evolution des températures du fluide dans les canaux droits et les canaux en zigzag ainsi que du nombre de Nusselt local.

On remarque que la température du gaz dans le canal avec zigzag atteint plus rapidement la température imposée à la paroi. Cela montre qu'il y a une amélioration du transfert de chaleur. Pour quantifier cette amélioration, on a calculé dans chaque cas le nombre de Nusselt. La Figure 5.23 prouve qu'effectivement le transfert de chaleur est amélioré avec les chicanes. Dans les canaux droits, dès que le fluide atteint la première chicane, le nombre de Nusselt devient plus important que dans le canal droit.

Pour déterminer l'influence de la forme des canaux sur les performances de l'échangeur-réacteur, nous avons réalisé avec le modèle Matlab® des simulations d'un module élémentaire avec des canaux droits et un Nusselt de 4, puis un module avec des canaux en zigzag avec un Nusselt de 5. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau 5-3.

Sur une plaque de dimensions finies, la longueur développée d'un canal en zigzag est plus importante, cependant, le nombre de canaux par plaque diminue considérablement ainsi que la surface d'échange. Au final, on note une diminution de la productivité en « syngas » avec les canaux en zigzag à cause de la diminution de la surface d'échange. A cela s'ajoute

la contrainte de fabrication des canaux en zigzag et la mise en place de la couche catalytique. Par conséquent des canaux droits sont retenus pour la fabrication de l'échangeur-réacteur (ETR).

Tableau 5-3 : Comparaison entre des canaux droits et des canaux en zigzag sur une plaque de dimensions (350 x 120 mm).

	Canaux droits	Canaux en zigzag
Longueur (cm)	20	28
Surface d'échange (m^2)	0,0179	0,0172
Section de passage (m^2)	$5{,}12\ 10^{-5}$	$3{,}52\ 10^{-5}$
Nombre de canaux	32	22
Nusselt	4	5
Q_{syngas} (Nm^3/h)	0,75	0,72
Temps de séjour (ms)	350	350

Il est important de rappeler que le temps de séjour des réactifs dans l'échangeur-réacteur (350 ms) est suffisamment long pour réduire les effets des limitations par les transferts sur les performances de l'ETR.

Les résultats de l'optimisation géométrique de la taille des canaux en fonction des spécifications ont permis de proposer la taille optimale des canaux en fonction des spécifications du procédé et des contraintes de fabrication de l'échangeur-réacteur. Par contre, ils ne permettent pas de connaître avec précision la température de sortie des fumées, des produits et le débit de fumées nécessaire. Dans la section suivante, nous présentons la méthodologie de design d'un échangeur-réacteur, c'est-à-dire comment déterminer le nombre de canaux et le débit des fumées nécessaires pour satisfaire les spécifications du procédé après la détermination de la taille optimale des canaux.

5.6.Méthodologie de design d'un échangeur-réacteur

Nous présentons ici un résumé de la méthodologie de design d'un échangeur-réacteur. L'objectif du design est de déterminer le nombre de canaux nécessaire pour atteindre la productivité maximale et le débit des fumées tout en respectant les spécifications sur la perte de charge dans les canaux. L'exemple de référence consiste à concevoir un microreformeur capable de traiter 15 Nm^3/h d'un mélange de réactifs dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 5-4. La température maximale de sortie des gaz réactifs est fixée à 900°C.

Tableau 5-4 : Propriétés des fumées et des gaz réactifs.

Fumées	Réactifs

Débit	A déterminer	Débit	15 Nm^3/h
$T_{entrée}$	920°C	$T_{entrée}$	520°C
T_{sortie}	A déterminer	T_{sortie}	900°C (spécification)
$P_{entrée}$	2 bar	$P_{entrée}$	20 bars
Composition		Composition	
CH_4	0	CH_4	0,2351
H_2O	0,0803	H_2O	0,6942
H_2	0	H_2	0,0548
CO	0	CO	0,0001
CO_2	0,071	CO_2	0,0134
N_2	0 ,7102	N_2	0,0024
O_2	0,1385	O_2	0

Etape 1 : la première étape consiste à calculer la conversion du CH_4 à l'équilibre thermodynamique à 900°C et 20 bars (~92 %). Ensuite, on effectue un bilan de matière sur le réacteur pour calculer la productivité maximale en H_2 (10,5 Nm^3/h) et la quantité de gaz de synthèse produit (Q_{syngas} = 21,45 Nm^3/h). Seule la réaction SMR est considérée. Un bilan enthalpique est effectué sur le réacteur pour estimer approximativement la puissance de chauffe nécessaire (~ 12,3 kW).

Etape 2 : utilisation des outils de simulation

Pour la conception de l'échangeur-réacteur, nous avons développé deux outils de simulation. Le premier permet de déterminer en fonction de la dimension des canaux (longueur, largeur, profondeur), du débit à traiter et des spécifications, la puissance de chauffe nécessaire et la zone optimale à l'intérieur de laquelle se trouve le nombre optimal de canaux qu'il faut pour satisfaire les spécifications. La puissance de chauffe obtenue est utilisée pour calculer le débit des fumées.

<u>Outil 1 :</u>

La chaleur apportée par les fumées et les produits de la réaction est réprésentée par un flux de chaleur uniforme (cf. Figure 5.24). Nous supposons que tous les canaux sont équivalents. Un modèle de réacteur piston hétérogène considérant les tranferts de chaleur et de matière est utilisé pour simuler le canal réactif. Nous avons considéré que le nombre de Nusselt est égal à 4 et est identique à celui de Sherwood.

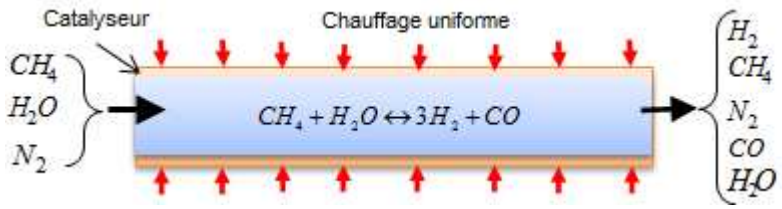


Figure 5.24 : Modèle du réacteur utilisé dans l'outil 1.

La cinétique mesurée sur le micropilote est utilisée pour représenter la réaction. Nous considérons que la masse de catalyseur déposée par unité de surface dans les canaux de l'ETR est identique à celle du micropilote. Le catalyseur 1%RhS-10µm a été choisi puisqu'il présentait les meilleures performances.

Les **paramètres de design** sont :

- les dimensions des canaux (largeur, profondeur, longueur) : 2 / 0,8 / 250 mm
- le nombre de canaux nécessaire,
- la puissance totale de chauffe nécessaire.

Les **spécifications** sont :

- pouvoir traiter un débit de gaz réactifs de 15 Nm^3/h,
- température de sortie maximale des réactifs inférieure à 900°C,
- perte de charge dans les canaux inférieure à 100 mbar,
- atteindre une productivité maximale en H_2 soit 10,5 Nm^3/h.

Le **critère de performance** est le nombre de canaux nécessaire qui détermine le volume du réacteur et la perte de charge dans les canaux (réactifs, produits, fumées). Dans les conditions définies ci-dessus, une simulation est effectuée en faisant varier la puissance de chauffe et le nombre de canaux.

La Figure 5.25 présente l'évolution du flux de H_2 produit, de la perte de charge, de la température de sortie des réactifs et du temps de séjour en fonction du nombre de canaux et de la puissance de chauffe imposée. Pour un flux de chaleur donné, la productivité en H_2 augmente lorsqu'on augmente le nombre de canaux. Cependant, il existe une limite au-delà de laquelle l'augmentation du nombre de canaux n'a plus d'influence sur la quantité d'hydrogène produite, sur la température de sortie du gaz et augmente le temps de séjour des réactifs dans le réacteur. Elle permet néanmoins de réduire la perte de charge. Par conséquent, il existe un nombre optimal de canaux pour satisfaire les spécifications.

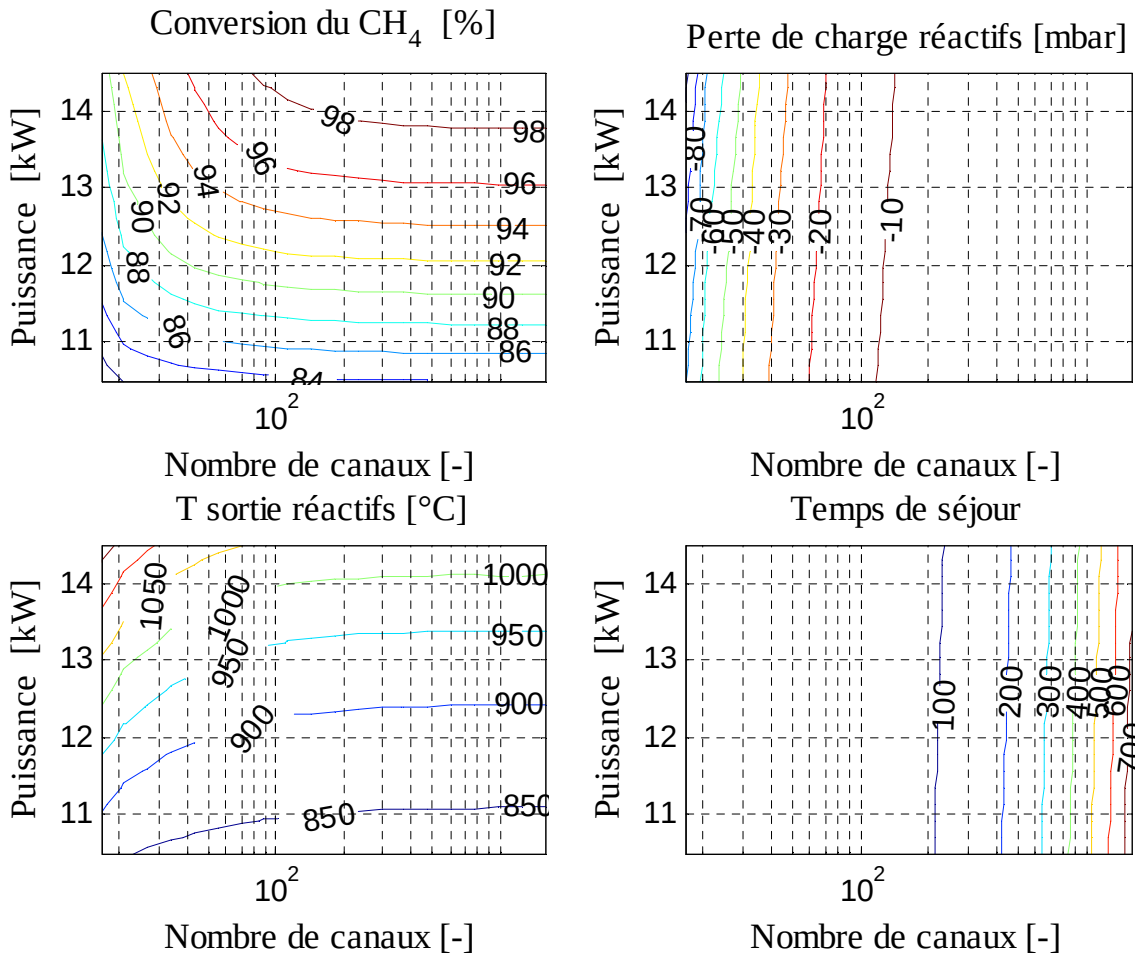


Figure 5.25 : Productivité en H_2, perte de charge coté réactifs et température de sortie du gaz en fonction de la puissance de chauffe imposée et du nombre de canaux.

La Figure 5.26 présente la carte des contraintes et la zone optimale à l'intérieur de laquelle se trouve le nombre de canaux nécessaires pour satisfaire les spécifications. La carte des contraintes est réalisée en éliminant les zones qui ne satisfont pas les spécifications. Pour atteindre une température de sortie des gaz réactifs de 900°C, une puissance de chauffe de 12413 W est nécessaire. Cette puissance thermique est utilisée pour calculer le débit des fumées.

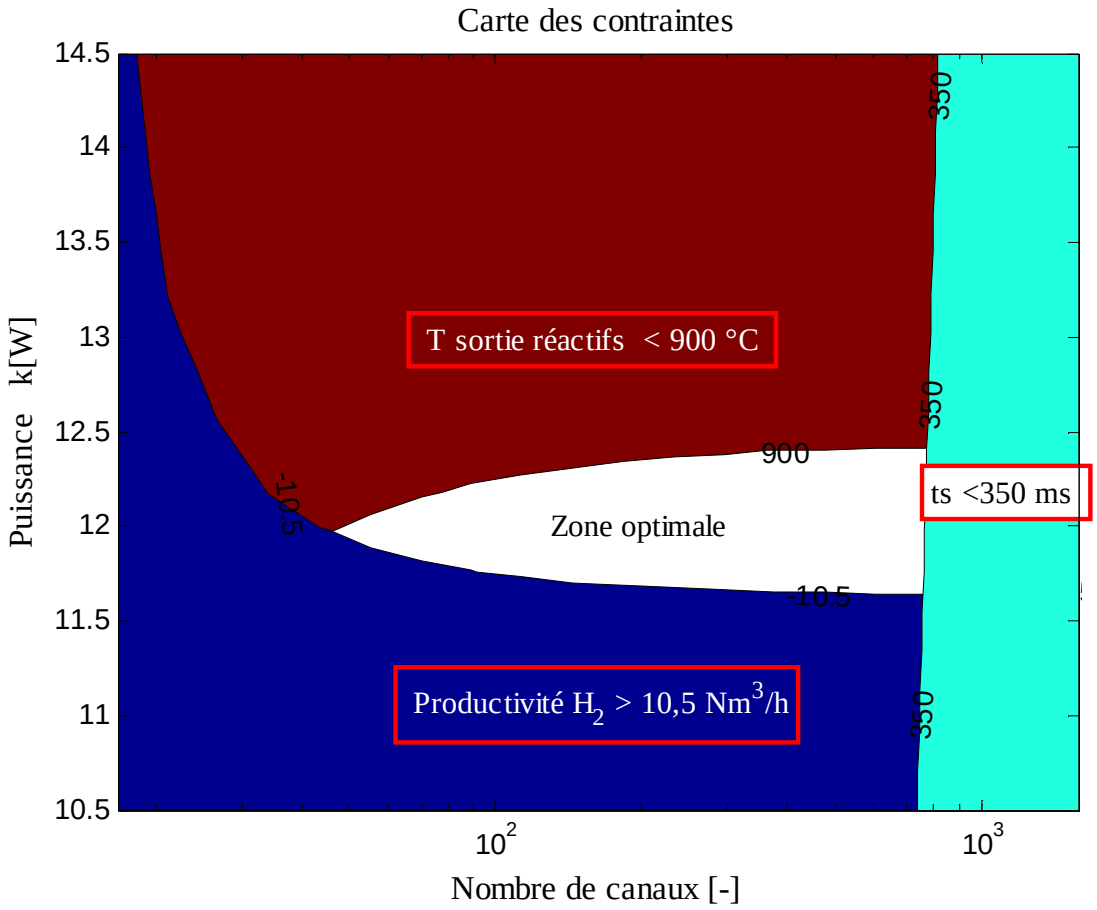


Figure 5.26 : Carte des contraintes.

Outil 2 :

Le second outil est le modèle d'échangeur-réacteur présenté dans la précédente section. Il est utilisé pour vérifier l'atteinte des spécifications, à savoir :

- une température de sortie maximale des réactifs inférieure à 900°C,
- une perte de charge dans les canaux inférieure à 100 mbar,
- atteindre la productivité maximale en H_2 de 10,5 Nm^3/h.

Avec la configuration proposée pour l'ETR, les produits apportent au minimum 25 % de la chaleur nécessaire à la réaction. Le premier outil a permis de déterminer la puissance maximale de chauffe nécessaire. Cette dernière est utilisée pour calculer le débit des fumées en utilisant la relation suivante :

$$F_{fumée} = \frac{0,75 * 12413}{\int_{T_{fe}}^{T_{fs}} Cp_f \, dT}$$

Avec T_{fe} et T_{fs} les températures d'entrée et de sortie des fumées et Cp_f la capacité calorifique moyenne des fumées. Le facteur 0,75 est ajouté pour tenir compte de la quantité de chaleur apportée par les produits.

Le débit des fumées dépend de leur température de sortie qui n'est pas encore connue. La procédure suivante est utilisée :

1. Pour un nombre de canaux donné, la température de sortie des fumées est fixée. Ensuite, on effectue un calcul itératif jusqu'à ce que la température de sortie des fumées calculée soit égale à celle imposée.
2. On vérifie les spécifications sur les pertes de charge et la température de sortie des réactifs.
3. Si les spécifications ne sont pas atteintes, augmenter le nombre de canaux et recommencer la procédure.

En adoptant la procédure décrite ci-dessus, le Tableau 5-5 présente l'influence du nombre de canaux sur les spécifications du procédé. On remarque que, lorsque le nombre de canaux est inférieur à l'optimum nécessaire (690), les spécifications ne sont pas satisfaites, les fumées sortent plus chaudes et leur débit est plus important.

Tableau 5-5 : Influence du nombre de canaux sur les spécifications du procédé.

Nombre de canaux	400	500	600	640	690
Reynolds gaz réactif	163	131	108	103	95
Reynolds fumées	1116	803	640	583	533
H_2 produit	10,3 Nm^3/h	10,4 Nm^3/h	10,5 Nm^3/h	Nm^3/h	10,5 Nm^3/h
Conversion du méthane	90 %	91 %	92 %	91 %	92 %
Ecart à l'équilibre thermo	1,5 %	1,3 %	1 %	1 %	1 %
Température réactifs	520°C-**893°C**	520°C-**897°C**	520°C-**906°C**	520°C-**901°C**	520°C-**905°C**
Température fumées	920°C-**665°C**	920°C-**633°C**	920°C-**619°C**	920°C-**608°C**	920°C-**603°C**
Temps de séjour réel	172 ms	217 ms	258 ms	280 ms	300 ms
ΔP fumées	**235 mbar**	**160 mbar**	**124 mbar**	**110 mbar**	**99 mbar**
Débit des fumées	92 Nm^3/h	82 Nm^3/h	78 Nm^3/h	75 Nm^3/h	74 Nm^3/h

5.6.1. Influence de la longueur et de largeur des canaux

Le Tableau 5-6 présente l'influence de la longueur et de la largeur sur le nombre de canaux, la perte de charge et la performance de l'ETR. L'augmentation de la longueur des canaux améliore la distribution des débit dans les canaux et diminue le nombre de canaux nécessaire cependant, elle augmente la perte de charge. L'augmentation de la largeur diminue le nombre de canaux et la perte de charge dans les canaux. Cependant, elle diminue les performance en raison de l'aumentation du diamètre hydraulique.

Nous avons aussi constaté que le temps de contact calculé à l'optimum de design permet de faire une extrapolation en changeant la dimension des canaux (longueur, largeur, profondeur) sans pour autant refaire le calcul itératif assez lourd décrit ci-dessus. Il s'agit juste de le garder constant. Les résultats présentés ici sont intéressants. Cependant, ils doivent être complétés par une évaluation économique qui tient compte de la possibilité de fabriquer le module échangeur-réacteur, l'arrangement des canaux dans un module pour assurer une distribution uniforme des fluides dans les canaux.

Tableau 5-6 : Influence de la longueur et de la largeur des canaux sur le nombre de canaux optimal, la perte de charge et les performances de l'ETR.

	Variation	Nombre de canaux	Perte de charge fumée	Performances
Longueur	+	-	+	Pas d'effet
Longueur	-	+	-	Pas d'effet
Largeur	+	-	-	-*
Largeur	-	+	+	+

* : augmentation du diamètre hydraulique et diminution l'efficacité du transfert de chaleur par convection surtout dans les canaux fumées.

Pour le design des prochains ETRs, nous conseillons de prendre les valeurs de Nusselt issus des simulations du transfert thermique avec la vraie géométrie des canaux pour éviter de surtestimer le transfert de chaleur voire les perforpmances de l'appareil lors de sa conception. Après la présentation de la simulation interne des écoulements permettant de proposer le design interne de l'échangeur-réacteur, nous abordons dans la section suivante la fabrication de l'appareil.

5.7.Plaques de l'échangeur-réacteur de taille réduite ETR

La Figure 5.27 présente la maquette de l'Echangeur-réacteur métallique à canaux de Taille millimétrique Réduite appelé ETR. Il est constitué d'un empilement de 50 plaques de faible épaisseur assemblées par soudure ou brasure. Il sera testé en continu dans les conditions industrielles du procédé (20 bar et une température comprise entre ≈ 500 et 920°C). L'ETR est un empilement de 10 modules élémentaires composés chacun de 5 plaques unitaires dans lesquelles des micro-canaux ont été usinés (conf. Figure 5.28). Comme présenté sur la Figure 5.28, un module élémentaire est composé de 2 plaques fumées, 2 plaques réactives et une plaque produit.

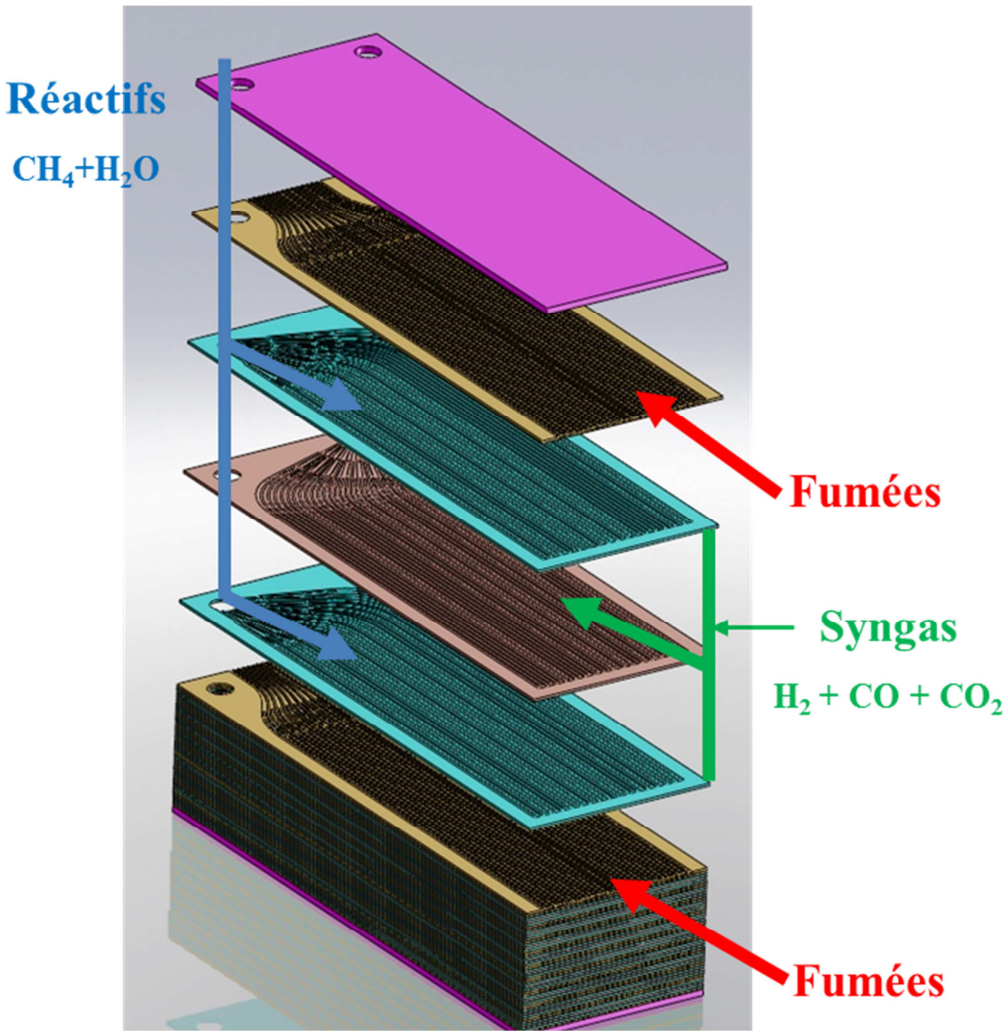


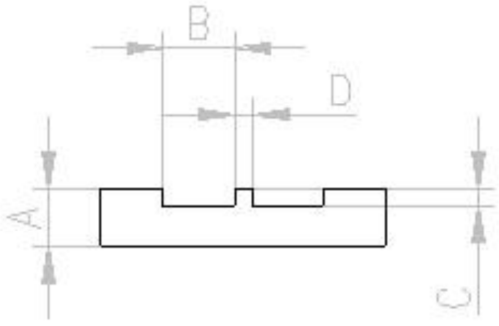
Figure 5.27 : Echangeur-réacteur de Taille Réduite ETR (source Air Liquide).

Les plaques fumées véhiculent un mélange (CO_2/N_2,…) simulant l'apport de chaleur issu des bruleurs d'un réacteur SMR. Sur le pilote d'expérimentation, ce mélange gazeux est chauffé par des fours électriques, il est porté à une température de 920°C en entrée de l'ETR.

La réaction de reformage est endothermique et se déroule sur les plaques réactives. Ces plaques sont revêtues de catalyseur à base de rhodium, et conduisent le mélange de gaz naturel (CH_4) et d'eau sous forme vapeur (H_2O). Le gaz synthétisé est réinjecté dans la plaque produit pour échanger de la chaleur avec les plaques réactives. La chaleur nécessaire à la réaction de reformage est donc apportée par les plaques fumées et les plaques produits. Au final, cela permet de minimiser l'apport de chaleur par les plaques fumées.

Figure 5.28 : Plaques composant un module élémentaire d'un ETR (source Institut de Soudure IS).

L'ETR est réalisé par assemblage de ces plaques sur lesquelles sont usinées chimiquement des microcanaux. Les plaques sont en Haynes HR 120 (un alliage à base de Fer et de Nickel). L'usinage des plaques a été réalisé par les sociétés MECACHIMIQUE et VECO. L'optimisation du design avec le modèle simplifié résolu sous Matlab® et en mécanique des fluides a permis de déterminer les dimensions des canaux et de définir la zone de distribution idéale pour l'homogénéité des vitesses et pression de gaz dans le réacteur mais également d'améliorer la tenue mécanique dans cette zone de distribution. Les différentes versions des plaques ont permis de définir le process d'usinage, le design en mécanique des fluides et le design en tenue thermomécanique. Les limites de l'usinage chimique pour notre configuration sont décrites ci-dessous :



- Epaisseur (cote A) : la limitation vient de l'approvisionnement de tôle chez HAYNES, en effet, les épaisseurs de tôle en HR 120 disponibles sont : 1.6, 2, 3.17 et 4 mm.
- Largeur des canaux (cote B) : Au minimum B = C, sans contrainte en taille maximum.
- Profondeur d'un canal (cote C) :1 mm maximum, car pour creuser plus, le temps d'usinage serait trop long et le masque en résine qui protège les surfaces à ne pas attaquer chimiquement ne résisterait pas.
- Inter paroi (cote D) : Au minimum D = C.

5.7.1. Conditions d'usinage de la société MECACHIMIQUE

Les faces des plaques sont sablées pour augmenter l'accroche du film. Un film imprimé en résine photosensible est déposé sur les faces de la pièce (L'impression reflète la géométrie finale à obtenir). L'ensemble film + pièce passe sous une lampe UV. La pièce est immergée dans un bain d'acide perchlofluorite ($HF + HClO_4$). Sur ce type de matière, il faut compter environ 0,14 mm d'enlèvement de matière par heure soit 6h de traitement pour un canal de 0,8 mm de profondeur. La largeur des canaux doit être au moins 20% supérieure à leur profondeur (ex : pour une profondeur de 0,8 mm, le canal doit être au minimum de 1 mm de large). La gravure doit avoir la même profondeur sur toute la surface de la plaque, il est impossible de créer des obstacles d'une hauteur inférieure au fond des canaux. La machine d'usinage ne permet pas d'usiner des plaques supérieures au format ETR x 2 (700x240mm). Leur méthode de positionnement du film ne leur permet pas d'être répétable sur certaines cotes. De plus l'opération, de perçage n'étant pas assurée par leur process, celui-ci doit être réalisé par usinage mécanique. Le positionnement des canaux étant non répétable cela complique l'usinage mécanique par une prise d'origine différente pour chaque plaque, d'où un surcoût d'usinage.

5.7.2. Conditions d'usinage de la société VECO

La technique est identique à MECACHIMIQUE. Par contre, leur procédé d'usinage permet d'obtenir un positionnement des canaux répétables et l'usinage chimique des trous est possible. Les pièces ne sont pas déformées, elles sont bridées pendant l'opération d'usinage contrairement à MECACHIMIQUE. La dimension maximale des plaques est de 2300x620 mm.

5.7.3. Dimensions réelles des canaux usinés chimiquement

L'usinage chimique ne permet pas d'obtenir des angles vifs en fond de canal. En effet, ce procédé génère une forme de canal en U, ce qui réduit le volume effectif du canal.

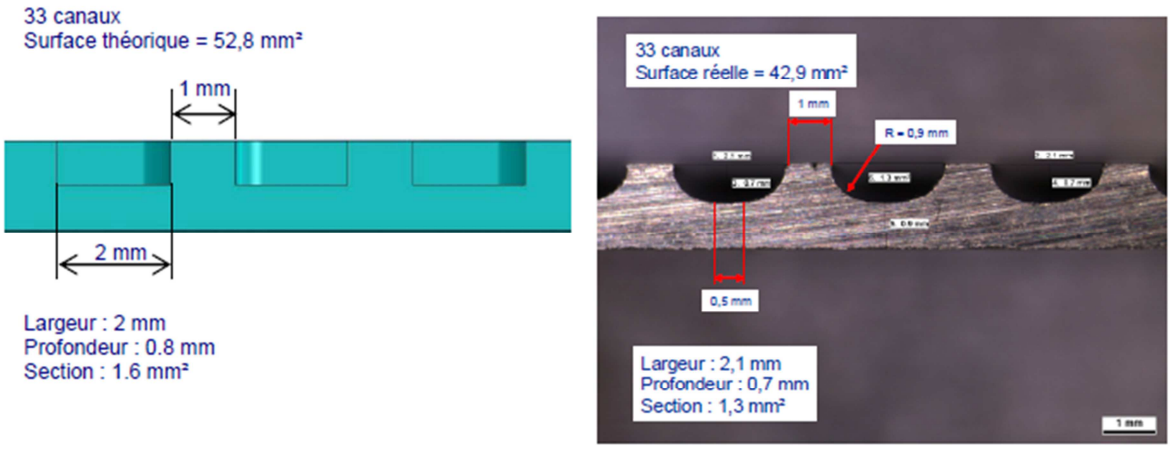


Figure 5.29 :Comparaison entre la forme théorique des canaux et celle usinée Chimiquement (largeur 2 mm).

La surface en entrée de canal passe de 1,6 mm² sur plan à 1,3 mm² sur plaque usinée chimiquement, la perte est d'environ 19 %. Cette forme en U semble plutôt défavorable pour les canaux de faible largeur : en effet, la zone hors rayon pour un canal de 2 mm est 0,5 mm soit 25 %. Alors que pour un canal de 2,9 mm, cette zone plane est de 1,3 mm soit 45 % de la largeur du canal. Ainsi, on pourrait supposer que la perte due à cette forme U est inférieure si l'on augmente la largeur du canal. Une nouvelle version de plaque a été réalisée avec des canaux de 2,9 mm de large, à dimensions extérieures égales, cela a donc réduit le nombre de canaux à 26.

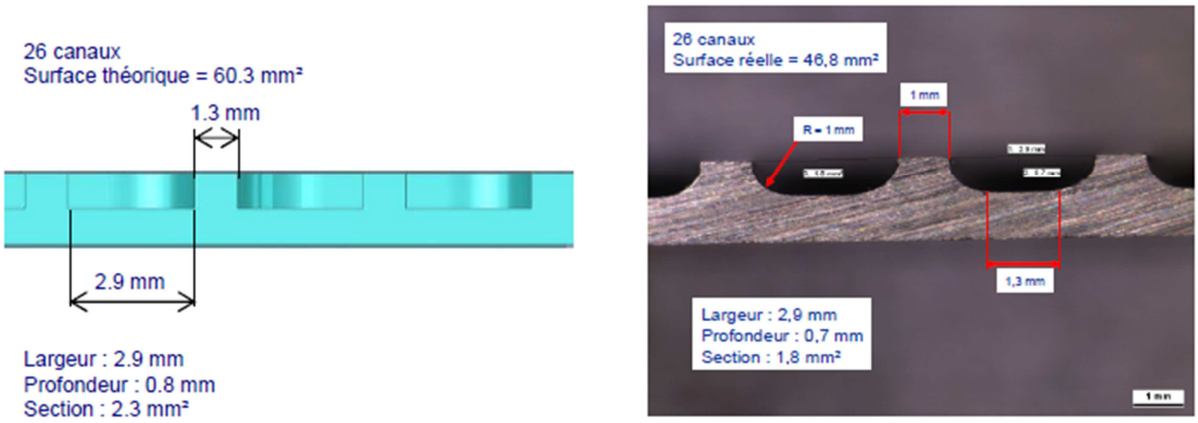


Figure 5.30 : Comparaison entre la forme théorique des canaux et celle usinée Chimiquement (largeur 2,9 mm).

Le gain de surface théorique, en passant de 52,8 mm² à 60,3 mm², est au global de 7,5 mm² soit 12,5 %. En réalité, on passe de 42,9 mm² à 46,8 mm², soit un gain de seulement 3,9 mm² (8 %). Pour une plaque avec des canaux de 2,9 mm de large, la différence entre la surface issue du design théorique et la surface résultant de l'usinage chimique est de 22 %.

En conclusion, l'augmentation de la largeur des canaux ne permet pas de compenser la perte de section due à l'usinage chimique.

5.7.4. Optimisation de la zone de distribution

Le design de la chambre de distribution représente un des aspects les plus importants du design de l'échangeur-réacteur car il permet de limiter les phénomènes de maldistribution et donc de garantir un fonctionnement correct avec une distribution uniforme du débit de gaz dans les canaux et un taux de conversion optimal dans chaque canal de la plaque. La zone de distribution, qui a pour but d'homogénéiser l'écoulement gazeux dans les canaux droits, a évolué au cours du design du réacteur. Une répartition plus ou moins espacée de plot a été définie dans les premières versions (versions 2 et 3) puis pour améliorer la tenue mécanique, la zone de plots a été substituée par des canaux interrompus (cf. Figure 5.31). Les calculs et les tests en tenue mécanique ont été réalisés par le partenaire industriel FivesCryo.

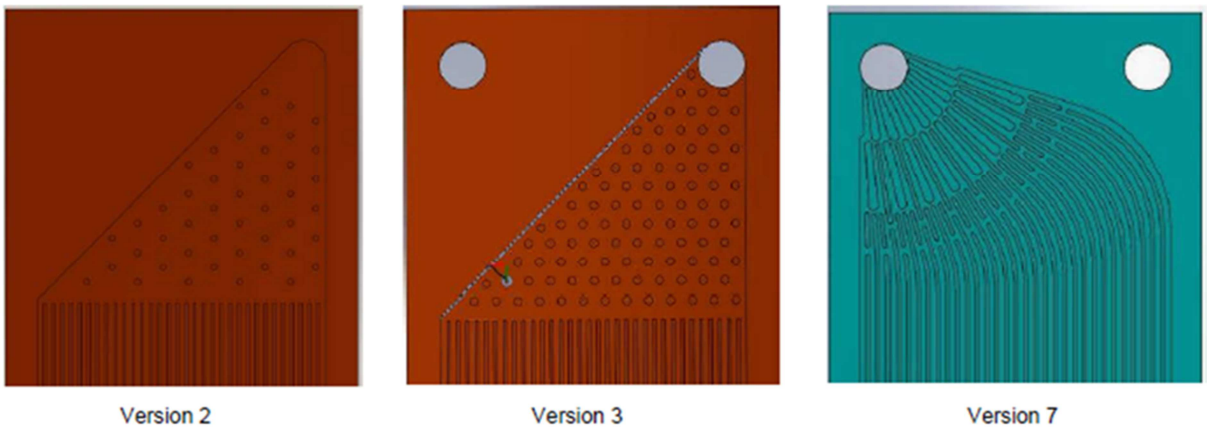


Figure 5.31 : Optimisation de la zone de distribution.

5.8. Assemblage des appareils à plaques rainurées par brasage

Sept ETRs ont été assemblés par brasage, comportant un ou plusieurs modules. Chaque module est une séquence élémentaire de 5 plaques comportant un passage de produits entouré de deux passages de réactifs et de deux passages de fumées (Figure 5.4). L'assemblage par brasage mis en œuvre par FivesCryo consiste à assembler des plaques gravées en combinant un gel avec de la poudre de brasure. L'objectif est de tester

l'assemblage par brasage pour le développement d'un échangeur dédié aux essais de performance sur le PDU (Process Demonstration Unit). La Figure 5.32 présente un exemple d'échangeur-réacteur assemblé par brasage.

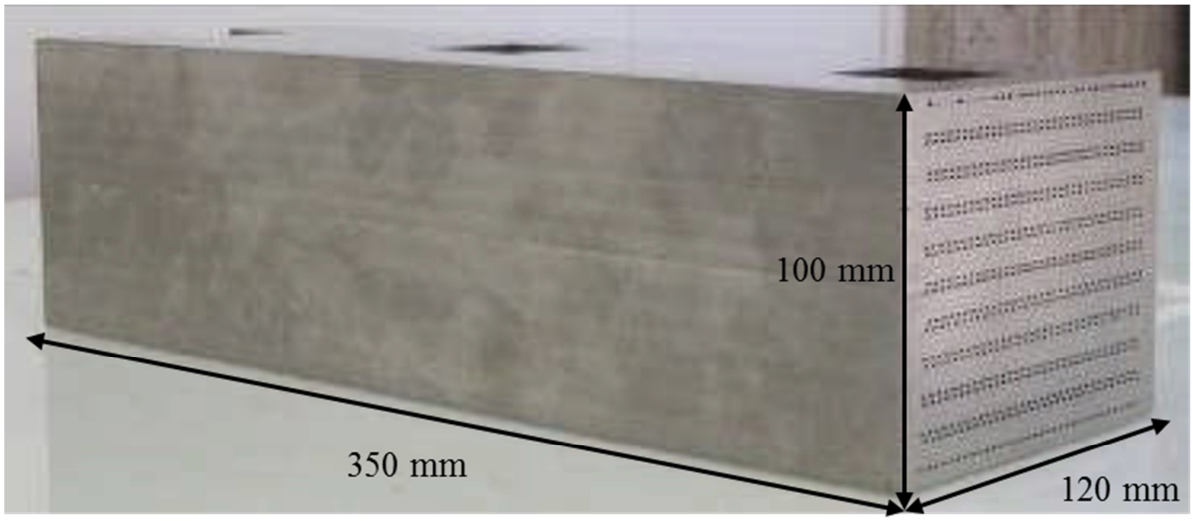


Figure 5.32 : Assemblage d'un ETR – 10 modules.

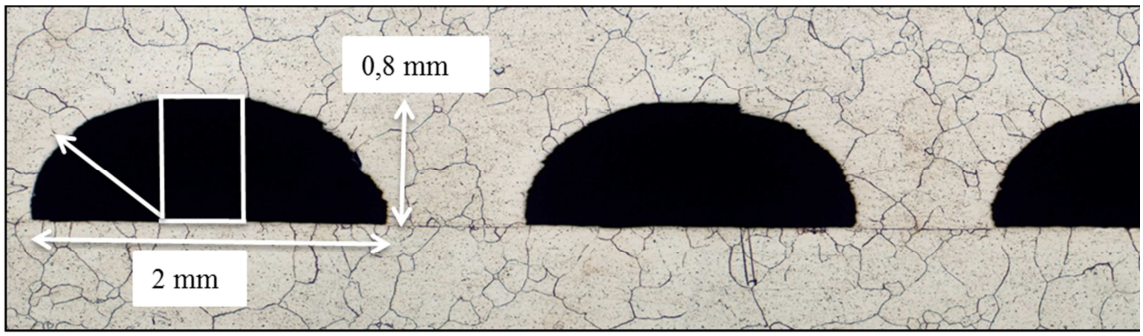
Les ETRs assemblés par brasage, comportant un ou plusieurs modules, ont permis :

- d'effectuer des analyses et des essais de revêtement,
- de mettre en évidence la faible tenue mécanique des premières versions de design des zones de distribution. Ceci a motivé le choix d'adopter une nouvelle conception avec des canaux à section variable,
- de déterminer expérimentalement une pression d'éclatement des canaux de 840 bars. Cette pression permettra d'envisager l'utilisation de l'ETR sur le banc d'essais PDU (Process Demonstation Unit),
- de mettre en évidence certains défauts de fabrication : tolérances des plaques après usinage, arrondis des inter-canaux, planéité des plaques…
- de maîtriser l'assemblage par brasage d'un ETR contenant 10 modules élémentaires.

5.8.1. Caractérisation du transfert de chaleur dans les canaux de l'ETR

La Figure 5.33 présente la forme et les dimensions réelles des canaux usinés. Pour modéliser correctement le comportement de l'échangeur-réacteur et prédire de manière fiable sa productivité, il est nécessaire de représenter convenablement les phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le modèle de l'ETR. Un nombre de Nusselt égal à 4 avait été supposé pour le pré-dimensionnement de l'ETR avec des canaux carrés. Nous

allons maintenant simuler le transfert thermique avec les dimensions réelles des canaux pour déterminer avec plus de précision la valeur du nombre de Nusselt.



Dimensions théoriques : Surface = 1,32 mm²
Périmétre = 4,91 mm

Figure 5.33 : Forme et dimensions des canaux.

Le maillage d'un canal de fumée est chargé sous Fluent®. Ensuite, on effectue la simulation du transfert thermique dans les conditions suivantes : la température d'entrée du gaz dans le canal est de 920 °C et la pression est fixée à 20 bars. Un flux de chaleur négatif est imposé à la paroi pour représenter la chaleur absorbée par la réaction. Après la convergence des calculs, on extrait le profil de vitesse et le profil de température complet sur des sections le long du canal. Ensuite, pour chaque profil, le post-traitement consiste à calculer le nombre de Nusselt local en utilisant les équations 2.14 à 2.16 du chapitre 2.

La Figure 5.34 présente la variation du nombre de Nusselt local en fonction du nombre de Graetz local. On remarque que lorsque le nombre de Graetz est inférieur à 10, le nombre de Nusselt est constant et tend vers une valeur limite de 2,8. Pour des nombres de Graetz supérieurs à 10, les effets d'entrée doivent être considérés.

La valeur limite du nombre de Nusselt (2,8) est utilisée pour représenter le transfert de chaleur dans les canaux de l'ETR. Les effets d'entrée ne sont pas considérés en raison de la présence du distributeur.

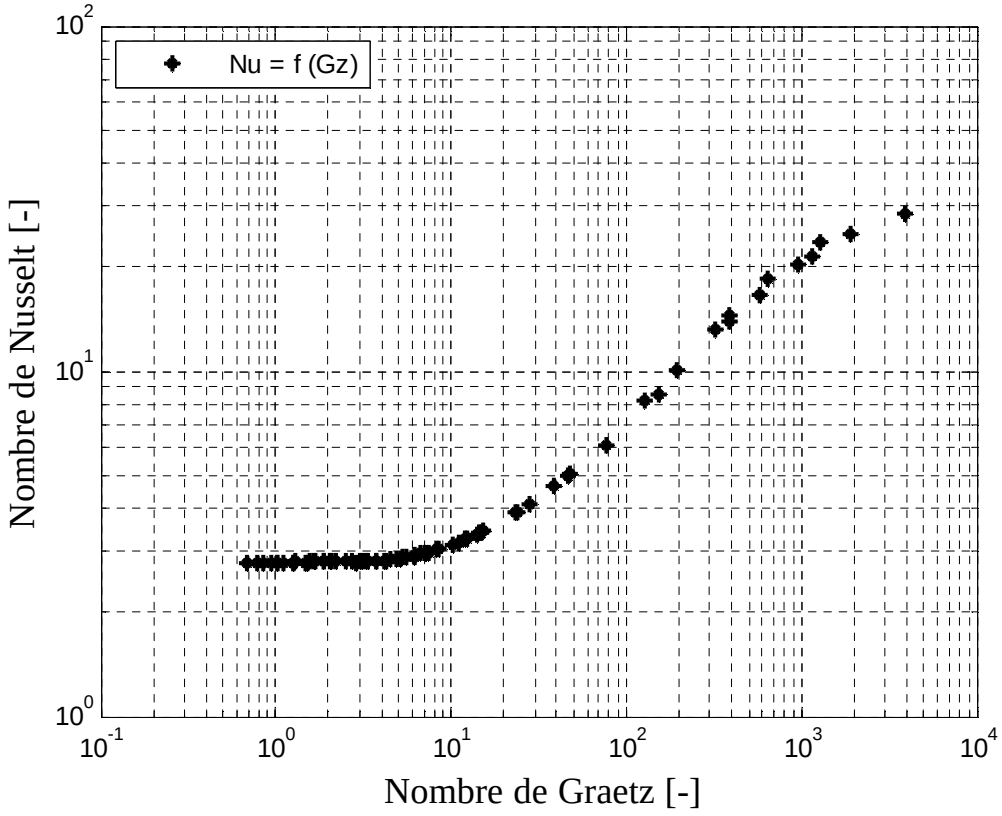


Figure 5.34 : Evolution du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Graetz.

Le nombre de Nusselt en régime établi (2,8) est inférieur de 30 % à celle supposée pour le dimensionnement de l'ETR. Ce résultat présage que l'on n'atteindra pas les spécifications (conversion 90 % et une température de sortie des réactifs 900°C) dans les conditions nominales de fonctionnement, en raison de possibles limitations par le transfert de matière dans les canaux réactifs et le transfert de chaleur dans les canaux fumées où circulent des gaz de faibles conductivités thermiques. Notons cependant que la présence de catalyseur dans le distributeur augmente la surface d'échange et le temps de passage des réactifs. Elle permettra certainement de limiter l'impact des transferts sur les performances de l'ETR.

5.8.2. Introduction du catalyseur sur les canaux réactifs de l'ETR

Le catalyseur doit être déposé uniquement sur les plaques « réactifs ». Le débordement du catalyseur dans les plaques « produits » lors de l'enduction est à éviter absolument car il risque de favoriser la réaction inverse de reformage (méthanation) dans les zones à basse température du réacteur. L'objectif a donc été de développer une technique d'enduction fiable, reproductible et évolutive pour s'adapter aux défauts dont pourraient souffrir les ETRs.

Le procédé d'enduction des plaques réactives par une suspension de solvant organiques a été retenu. Il possède deux avantages majeurs. D'une part, les suspensions sont déjà maîtrisées et cela évite un long travail de développement. D'autre part avec ce procédé, la vitesse de retrait de la suspension détermine l'épaisseur déposée. La suspension doit sécher rapidement de façon à obtenir un dépôt le plus épais possible à chaque enduction et ainsi minimiser le nombre d'étapes. Pour l'enduction, l'ETR est placé à la verticale afin de pouvoir contrôler simplement la présence de la suspension uniquement dans les plaques « réactifs ». Le montage réalisé pour l'enduction des ETRs, présenté sur la Figure 5.35, est assez simple. Il se compose d'une pompe péristaltique réglable sur une large plage de débits (~1 mL/min à 3500 mL/min) et d'un réservoir de suspension. Le contrôle de la hauteur de la suspension dans l'ETR est réalisé de deux façons : via un tube transparent placé verticalement sur la bride d'injection et via le suivi du volume injecté. La convergence de ces deux valeurs permet de s'assurer que la suspension atteint bien le haut des plaques « réactifs » sans déborder côté « produits ».

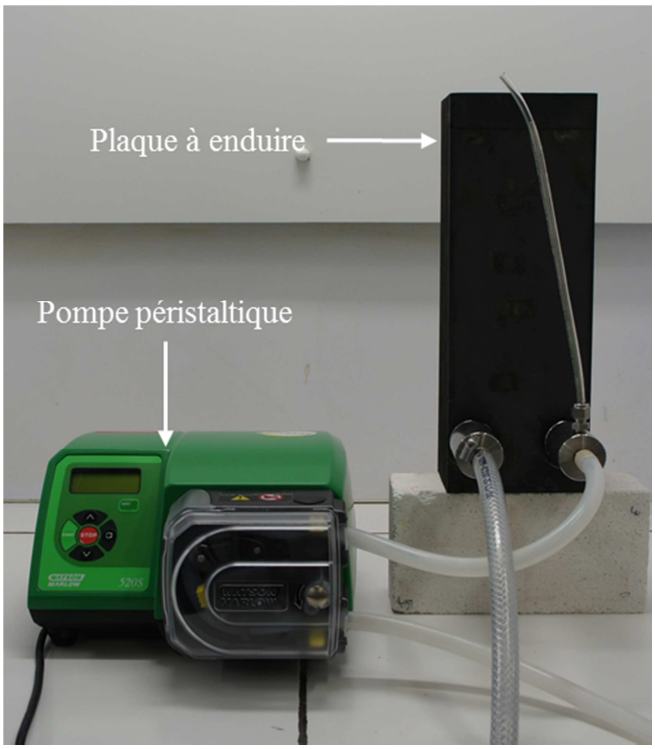


Figure 5.35 : Montage pour l'enduction des ETRs.

Ce protocole d'enduction offre l'avantage d'être entièrement paramétrable. Il est en effet possible de jouer aussi bien sur les paramètres de la suspension que sur ceux de la pompe pour optimiser le dépôt de catalyseur.

Le premier ETR enduit assurera le démarrage du pilote de démonstration. Il sera probablement soumis à un grand nombre de cycles thermiques. Pour se prémunir de tout vieillissement prématuré, un catalyseur 1% RhS dont les caractéristiques sont mentionnées sur le Tableau 5-7 a été sélectionné pour enduire l'ETR.

Tableau 5-7 : Caractéristiques du catalyseur 1%RhS utilisé dans le premier ETR.

Référence	Dispersion (%)	sma (m^2/g_{Rh})	Taille de particule (nm)
1% RhS	91%	401	1

Nous précisons que le travail expérimental d'enduction du catalyseur a été effectué au SPCTS à Limoges dans le cadre de la thèse de Damien Di Marco. Les résultats des essais d'enduction et le protocole d'enduction retenu ainsi que le retour d'expérience sur un ETR enduit sont présentés en annexe C. Le retour d'expérience permet de mesurer le volume interne des canaux réactifs et de détecter la présence de canaux bouchés en le comparant au volume théorique. Nous abordons dans la section suivante, la présentation du pilote de démonstration mis en place dans le cadre du projet LOKIR pour évaluer les performances des échangeurs-réacteurs conçus. Les résultats permettront de valider la faisabilité industrielle du concept.

5.9.Présentation du pilote PDU (Process Demonstation Unit)

Au bout de 4 ans d'active collaboration entre partenaires industriels et académiques, plusieurs Echangeurs – réacteurs de Taille Réduite (ETR, 50 plaques usinées de 120*350 mm^2) en alliage métallique HR120 ont été assemblés par brasage et par soudage diffusion. Un de ces deux ETRs a été recouvert d'un revêtement protecteur par packcémentation et d'un catalyseur haute efficacité formulé et testé sur le micropilote de cinétique.

Pour évaluer l'impact économique de l'intégration d'échangeurs-réacteurs à plaques rainurées dans le procédé de production de gaz de synthèse et prévoir les performances de cet équipement, plusieurs modèles ont été développés sous Aspen Hysys®, Aspen EDR® (Air Liquide), Matlab® et Fluent® (LRGP). Un pilote de démonstration a également été construit (cf. Figure 5.36). Il pourra opérer avec les échangeurs–réacteurs de taille réduite en conditions de vaporeformage du méthane et un échangeur de chaleur de taille industrielle à haute température conçu dans le cadre du projet LOKIR.

Une des prochaines étapes majeures du projet LOKIR est de finaliser la fabrication des ETRs. L'opération du pilote de démonstration est une étape clef pour valider la faisabilité

d'échangeurs–réacteurs pour la production de gaz de synthèse. En cas de bons résultats, il est tout à fait envisageable de développer des appareils de taille industrielle.

Figure 5.36 : Photographie du pilote de démonstration pour évaluer les performances des échangeurs-réacteurs conçus.

Actuellement, le pilote de démonstration ne permet pas de tester les ETRs enduits de catalyseur en raison de problème de génération des fumées à 920°C et d'un défaut de conception du pilote PDU (Pilote Demonstration Unit). A défaut des résultats expérimentaux, nous présentons dans le prochain chapitre les résultats de simulations de l'ETR dans les conditions nominales de fonctionnement, on simulera également l'impact de la masse de catalyseur, de la mal-distribution, du bouchage des canaux sur les performances de l'appareil.

5.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la conception et le dimensionnement de l'échangeur-réacteur proposé pour intensifier le procédé ainsi que les différentes étapes de sa fabrication. La simulation détaillée des écoulements réactifs internes de l'échangeur-réacteur a permis de proposer la géométrie précise des canaux (dimensions et forme) de l'échangeur-réacteur qui offre le design optimal en termes de fonctionnement et de

contraintes de fabrication. Ces simulations ont également permis de proposer le design du distributeur et du collecteur permettant une bonne répartition des réactifs au sein de l'appareil afin d'atteindre le maximum de productivité.

Nous avons également présenté dans ce chapitre une méthodologie de design des ETRs. Cette dernière permet, en fonction de la dimension des canaux et des spécifications en termes de débits de réactifs à traiter et de température de sortie minimale des réactifs qui détermine la productivité maximale, de déterminer la perte de charge dans les canaux fumées, le débit des fumées et le nombre de canaux nécessaires donc le volume du réacteur.

La conception de l'échangeur-réacteur a été réalisée en forte interaction avec les partenaires universitaires et industriels, en particulier en ce qui concerne l'usinage chimique, les tests de résistance mécanique, le développement des revêtements de protection contre la corrosion et l'assemblage des plaques par brasage ou par soudage diffusion.

Plusieurs Echangeurs-réacteurs de Taille Réduite en alliage métallique HR120 ont été assemblés par brasage et par soudage diffusion. Deux d'entre eux ont tenu à une mise sous pression hydraulique de 590 bars à température ambiante. Un de ces deux ETRs a été recouvert d'un revêtement protecteur par packcémentation et d'un catalyseur haute efficacité 1%RhS-10µm formulé et testé sur le micropilote de cinétique.

Le protocole d'enduction de catalyseur dans les canaux réactifs des ETRs a été expérimenté et validé. Un bouchage de la moitié des canaux réactifs a été noté sur le premier ETR enduit. L'enduction s'est malgré tout déroulée correctement. C'est ainsi qu'il a été préconisé de mesurer après l'assemblage des plaques le volume en eau à chaque étape de la procédure de fabrication dans l'objectif de situer l'étape au moment duquel le bouchage se produit.

Les simulations du modèle de l'échangeur-réacteur dans les conditions nominales de fonctionnement montrent qu'on atteint presque la composition correspondante à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique au niveau de l'épingle (point de retour des produits). Un pilote de démonstration a été mis en place pour tester les ETRs fabriqués et valider les résultats du modèle. Actuellement, nous ne disposons pas des résultats du pilote PDU. Nous présenterons dans le prochain chapitre les impacts de la maldistribution des réactifs, du catalyseur et de la présence de canaux bouchés sur les performances de l'ETR.

Chapitre 6 : Caractérisation numérique et expérimentale des effets de maldistribution dans un module de l'échangeur-réacteur.

La fabrication de l'ETR (usinage et assemblage des plaques, introduction du catalyseur,…) se déroule en plusieurs étapes au cours desquelles il n'est pas possible de garantir une distribution uniforme de la taille des canaux ou même d'éviter leur bouchage. Afin de quantifier ces phénomènes, un ETR assemblé a été découpé et analysé pour déterminer la taille des canaux. Nous présenterons dans ce chapitre la quantification des effets de maldistribution des réactifs et d'une distribution non-uniforme de la taille des canaux sur les performances de l'échangeur-réacteur. Il est important d'étudier et de quantifier l'impact de la distribution de diamètre hydraulique car une distribution non-uniforme de ce paramètre va se répercuter sur les transferts de chaleur et de matière au sein de l'appareil mais aussi sur la distribution des réactifs et du catalyseur.

La première partie de ce chapitre traitera des résultats de simulations de l'échangeur-réacteur dans les conditions nominales de fonctionnement. Ces simulations ont été réalisées dans le but de déterminer sa productivité maximale, l'influence de la température d'entrée des réactifs, de la masse de catalyseur, du temps de séjour et des phénomènes de transfert. Dans la seconde partie, nous aborderons la détermination de la distribution de diamètre hydraulique des canaux par analyse d'image d'une coupe radiale d'un Echangeur-réacteur de Taille Réduite (ETR).

L'impact de la distribution des réactifs et du catalyseur sur les cartes de température des plaques (réactifs, fumées) et la conversion sera également présenté. Les cartes de températures permettent de déterminer l'écart maximal de température au sein des plaques qui est un facteur important pour l'étude de la résistance mécanique de l'ETR.

La troisième partie sera consacrée à la modélisation de l'hydrodynamique du distributeur ; un modèle résistif de perte de charge a été développé pour calculer en fonction de la taille des canaux ou de leur taux de bouchage, la distribution des débits des réactifs dans les canaux. Ce modèle est basé sur une analogie entre le circuit hydraulique et un circuit électrique. Pour chacune de ces configurations précitées, l'impact de la malditribution sur les performances et la température des plaques sera estimé. La dernière partie du chapitre portera sur l'étude expérimentale de la distribution en utilisant un traceur.

6.1. Analyse des performances de l'ETR

Dans cette partie, nous présentons les résultats de simulation du modèle de l'ETR développé sous Matlab®. L'ETR simulé est composé de plaques de longueur 33 cm (25 cm de canal droit + 8 cm pour le distributeur). La forme réelle du distributeur ne peut pas

être considérée avec le modèle Matlab® simplifié, on considérera par conséquent que le distributeur est composé de canaux droit de 8 cm de longueur.

La composition des fumées et celle des gaz réactifs sont répertoriées dans le Tableau 5-4 du chapitre 5. On considère tout d'abord une distribution uniforme des fumées, des réactifs et des produits dans les canaux. La pression à l'entrée des plaques réactifs et fumées vaut respectivement 20 et 2 bars. La conductivité thermique du matériau de l'ETR (HR120) en fonction de la température est présentée en annexe B. Nous avons considérée pour ces calcul, une conductivité thermique moyenne égale à 23 W/m/K.

Pour représenter les transferts de chaleur et de matière, on a pris en compte l'établissement des profils thermiques et hydrodynamiques : dans ce cas, le nombre de Nusselt établi est égal à 2,8 (paragraphe 5.8.1). On suppose également que le nombre de Sherwood est égal à celui de Nusselt.

Le Tableau 6-1 présente les résultats des simulations dans les conditions nominales de fonctionnement (débit de réactifs 15 Nm^3/h, débit de fumées 75 Nm^3/h). On remarque que les produits apportent environ 26 % de la chaleur nécessaire à la réaction quels que soient le débit des réactifs, la température d'alimentation ou la masse de catalyseur.

Tableau 6-1 : Résultats de simulations de l'échangeur-réacteur.

Débit des fumées	Nm^3/h	75				75
Débit des réactifs	Nm^3/h	15				22,5
Masse de catalyseur/m^2_{paroi}	g/m^2	37	37	18,5	74	37
Température réactifs (entrée-sortie)	°C	520-901	620-904	520-898	520-903	520-803
Température fumées (entrée-sortie)	°C	920-610	920-630	920-610	920-610	920-565
Conversion	%	91	91,5	90,7	91,4	71
Ecart à l'équilibre thermodynamique	%	1	1	1,3	1	3
Pertes de charge fumées	mbar	147	150	146	148	130
Temps de séjour réel des réactifs	ms	367	355	370	365	290
Temps caractéristique						
Réaction	ms	7	6,4	7,4	6,8	12,6
Transfert de matière externe	ms	8,5	8	8,5	8,4	9,8
Temps de passage des fumées	ms	8	8	8	8	8,8
Gaz de synthèse produit	Nm^3/h	21,42	21,45	21,4	20,44	30
Chaleur apportée par les produits	%	26,5	26,5	26	27	26

Les résultats montrent également que la température d'entrée des réactifs ainsi que la masse de catalyseur ont très peu d'impact sur la productivité en « syngas ». En effet, en la multipliant ou en la divisant par 2, la quantité de gaz de synthèse produite change très peu (< 0,1 %). Par conséquent, la réaction n'est pas l'étape limitante. La comparaison des

temps caractéristiques le prouve largement : le temps de transfert de matière externe est supérieur à celui de réaction. Les Figures 6.1 et 6.2 présentent les profils de température dans l'ETR dans les conditions nominales pour deux températures d'entrée des réactifs différentes (520 et 620°C). On constate que le transfert de chaleur par convection est beaucoup plus efficace dans les canaux réactifs et produits que dans ceux des fumées. Les gradients de température entre les fumées, les réactifs et les produits et les températures de paroi correspondantes le prouvent suffisamment (Figures 6.1 et 6.2).

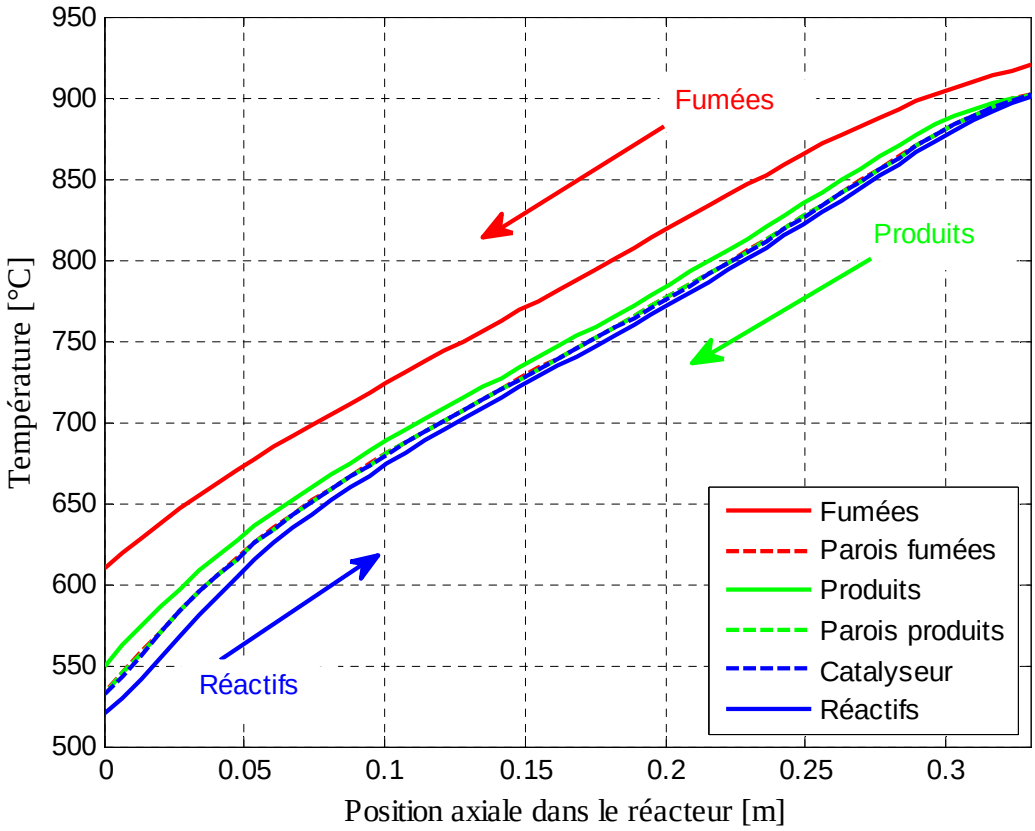


Figure 6.1 : Profils de température dans l'ETR pour une température d'entrée des réactifs de 520°C.

Les coefficients locaux moyens de transfert de chaleur par convection dans les canaux fumées, réactifs et produits valent, respectivement, 190, 555 et 675 $W/m^2/K$. La faible valeur du coefficient de transfert de chaleur dans les fumées est due au fait qu'elles sont essentiellement composées de gaz à faibles conductivités thermiques. La présence d'hydrogène dans les réactifs et les produits de la réaction y améliore considérablement le transfert thermique car sa conductivité thermique est trois fois plus importante que celle des autres gaz.

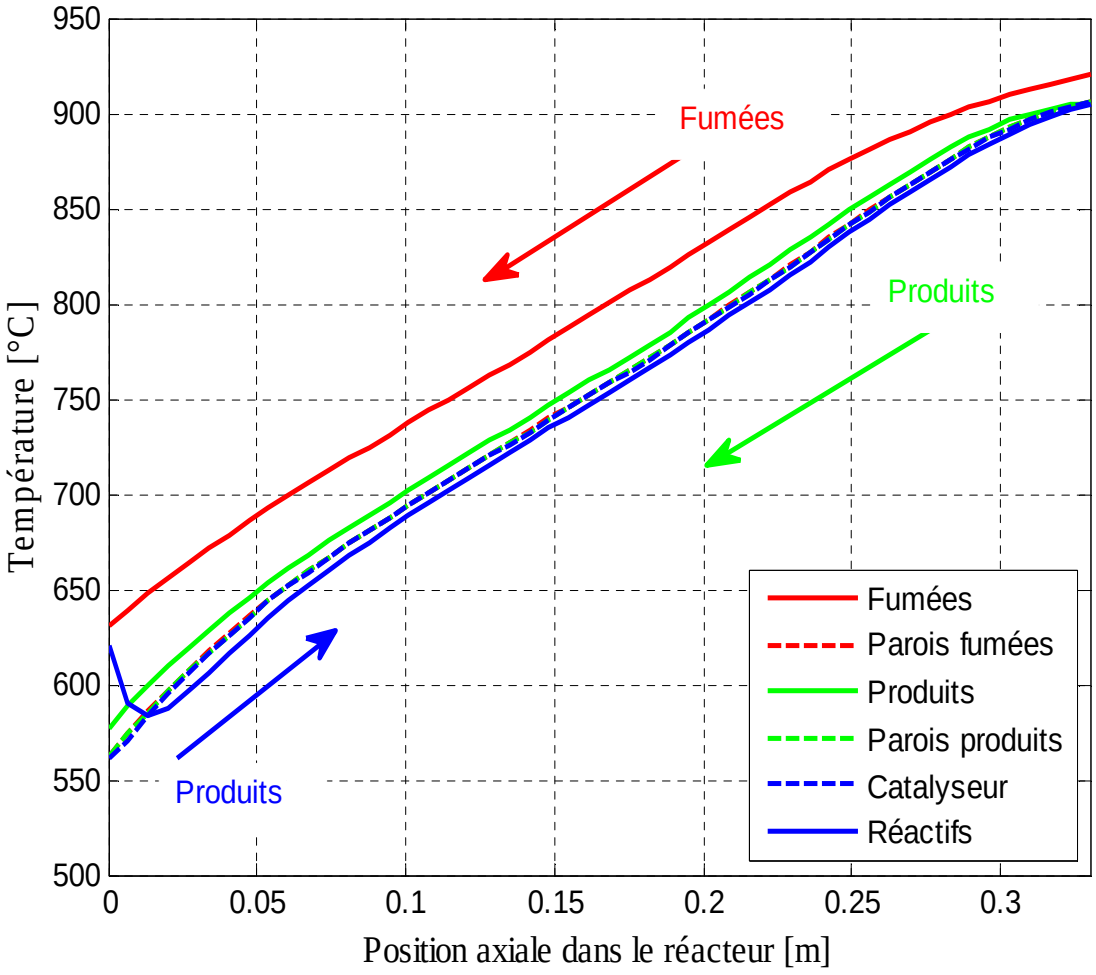


Figure 6.2 : Profils de température dans l'ETR pour une température d'entrée des réactifs de 620°C.

On note que la température d'alimentation des réactifs (520 ou 620 °C) n'a pas d'impact sur leur température de sortie (900°C) donc sur la conversion du méthane (≈ 91 %). Par contre, les fumées sortent plus chaudes de 20°C lorsque les réactifs entrent à 620°C

On observe également, pour une alimentation à 620°C, une chute de la température à l'entrée car le catalyseur est activé à « haute » température, la vitesse de la réaction endothermique est plus importante. Ceci se traduit par une forte absorption de chaleur d'où la chute de température des réactifs. Ce phénomène n'est pas observé lorsque la température d'alimentation des réactifs est de 520°C car la vitesse de la réaction SMR est trop faible à ce niveau de température.

Les cartes de température des plaques réactifs et produits en absence de maldistribution sont présentées sur la Figure 6.3. Comme dans le cas des Figure 6.1 et Figure 6.2, les températures de paroi des plaques fumées, réactifs et produits sont confondues. Ceci traduit la forte conductivité thermique du matériau de l'ETR.

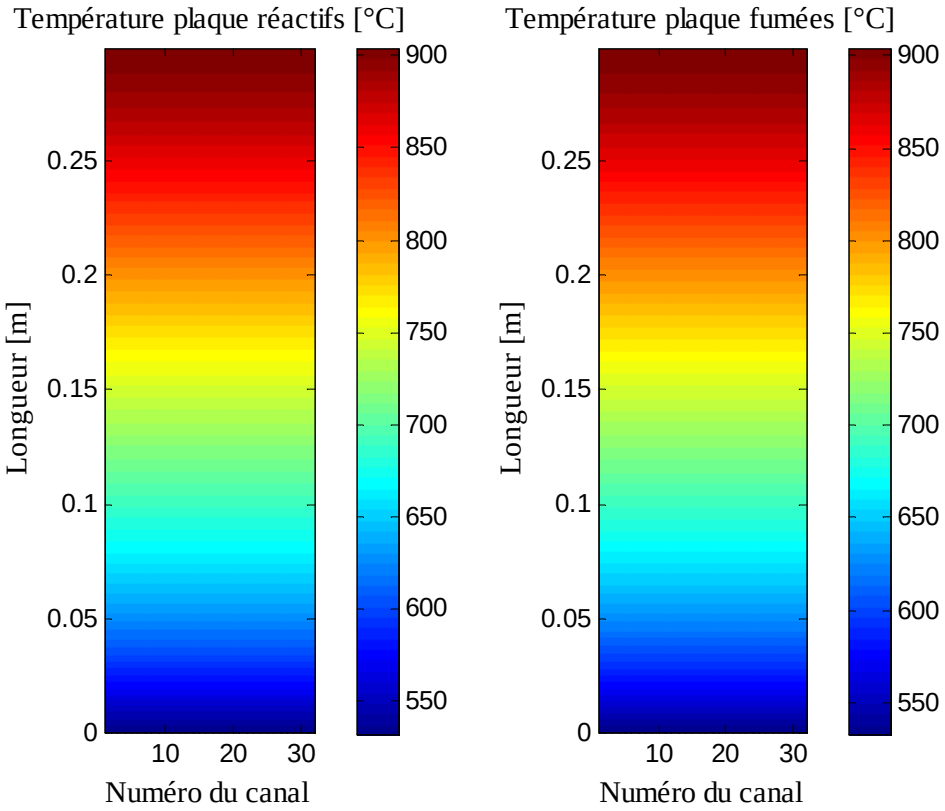


Figure 6.3 : Cartes de température d'une plaque fumées (gauche) et d'une plaque réactifs (droite)sans maldistribution.

6.1.1. Comparaison de la conversion du méthane à celle obtenue à l'équilibre thermodynamique

Le long du réacteur, la conversion du méthane et celle prédite par l'équilibre thermodynamique sont présentées sur la Figure 6.4. La conversion à l'équilibre thermodynamique est calculée en considérant la composition initiale à l'entrée du réacteur, la pression et la température locales du catalyseur (T_s).

La conversion du méthane est très proche de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique. L'écart par rapport à équilibre thermodynamique passe de 10 % à l'entrée de l'ETR à 1 % à la sortie. Il diminue le long du réacteur en raison de l'augmentation de la température qui accélère la vitesse de la réaction et améliore la conversion du méthane. L'écart moyen est de 3 %. Le temps de séjour « élevé » des réactifs (365 ms) a permis de diminuer considérablement l'impact de la limitation par le transfert de matière externe. En effet, l'analyse préliminaire des temps caractéristiques montrait qu'il fallait des canaux de diamètre hydraulique inférieur à 400 µm pour éliminer totalement la limitation par le transfert de matière externe et ce pour un temps de passage de 150 ms.

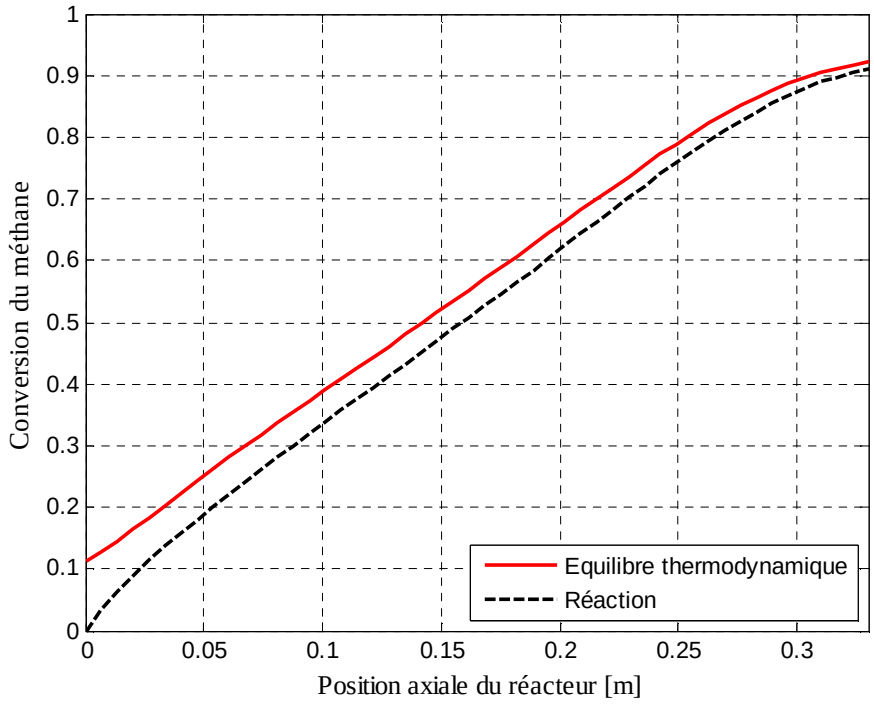


Figure 6.4 : Evolution de la conversion effective du méthane et de la conversion à l'équilibre thermodynamique le long du réacteur dans les conditions nominales de fonctionnement pour une température d'entrée des réactifs de 520°C.

Dans la section suivante, nous abordons l'analyse d'image d'une coupe radiale d'un Echangeur-réacteur de Taille Réduite (ETR) pour déterminer la taille des canaux. L'impact de la distribution de la taille des canaux, voire leur bouchage, sur les performances doit être quantifié car l'efficacité des transferts de chaleur et de matière dans l'ETR dépend de la taille de ces canaux. Une distribution non-uniforme de diamètre hydraulique va impacter sur les transferts et créer également une distribution des réactifs, des produits et des fumées car les flux de gaz vont passer préférentiellement sur les canaux les plus larges où ils rencontrent moins de résistance.

6.2. Mesure de la distribution des diamètres hydrauliques des canaux d'un ETR

La Figure 6.5 présente une photographie d'une coupe d'ETR composé de 50 plaques (10 plaques produits, 20 plaques réactifs et 20 plaques fumées) contenant chacune 33 canaux soit au total 1650 canaux. Le nombre de canaux par plaque pour cet ETR est de 33 au lieu de 32 : en effet, il a été conçu sur la base du premier design avec les plots dans le distributeur. Nous avons effectué une analyse d'image pour déterminer la distribution des diamètres hydrauliques des canaux et calculer le diamètre hydraulique moyen. La première étape de l'analyse d'image consiste à convertir la photographie de la coupe de l'ETR en image RGB à l'aide du logiciel Gimp® comme présenté sur la Figure 6.6. Les pixels

rouges correspondent aux canaux. Un programme Matlab® a été développé pour détecter les canaux et calculer leur surface. Un autre logiciel de traitement d'image dénommé ImageJ® a également été utilisé pour calculer la surface des canaux et leur périmètre. La comparaison des résultats a montré que le programme Matlab® et le logiciel Image J® fournissent le même résultat.

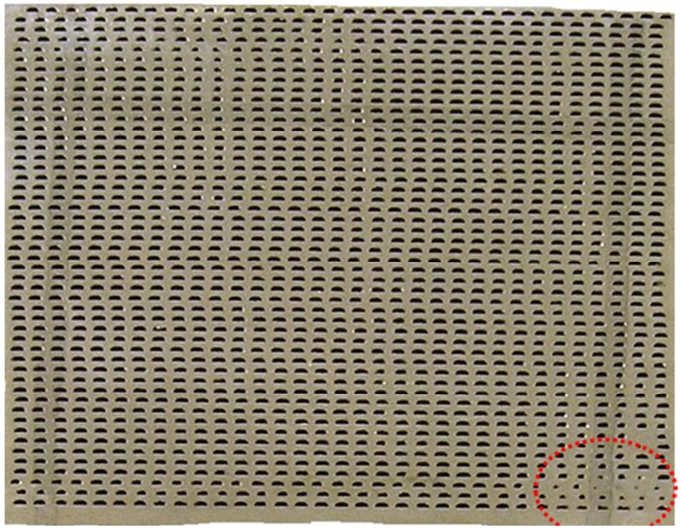


Figure 6.5 : Photographie d'une coupe de l'ETR.

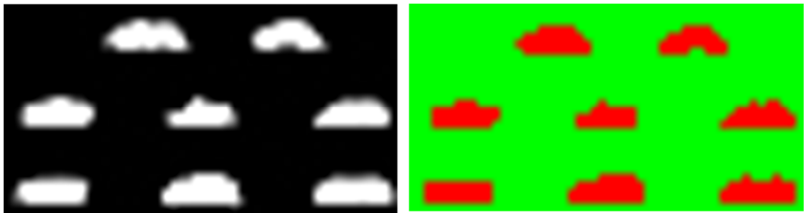


Figure 6.6 : Photographie de la coupe de l'ETR traitée avec Gimp®.

Le Tableau 6-2 présente le diamètre hydraulique moyen ainsi que son écart-type. La distribution des diamètres hydrauliques dans l'ETR est représentée sur la Figure 6.7. On remarque une forte densité de la valeur des diamètres hydrauliques autour de 900 µm mais aussi la présence de canaux partiellement ou totalement bouchés.

Tableau 6-2 : Dimensions des canaux de l'ETR présenté sur la Figure 6.5.

D_h moyen (mm)	0,94
Ecart type (mm)	0,09
Min (mm)	0,14
Max (mm)	1,11

Le nombre total de canaux détectés par le programme est de 1647 ce qui indique l'existence de trois canaux bouchés. Plus de 85 % des canaux ont un diamètre hydraulique supérieur à 800 µm. On suppose que la porosité de surface représente la porosité en volume.

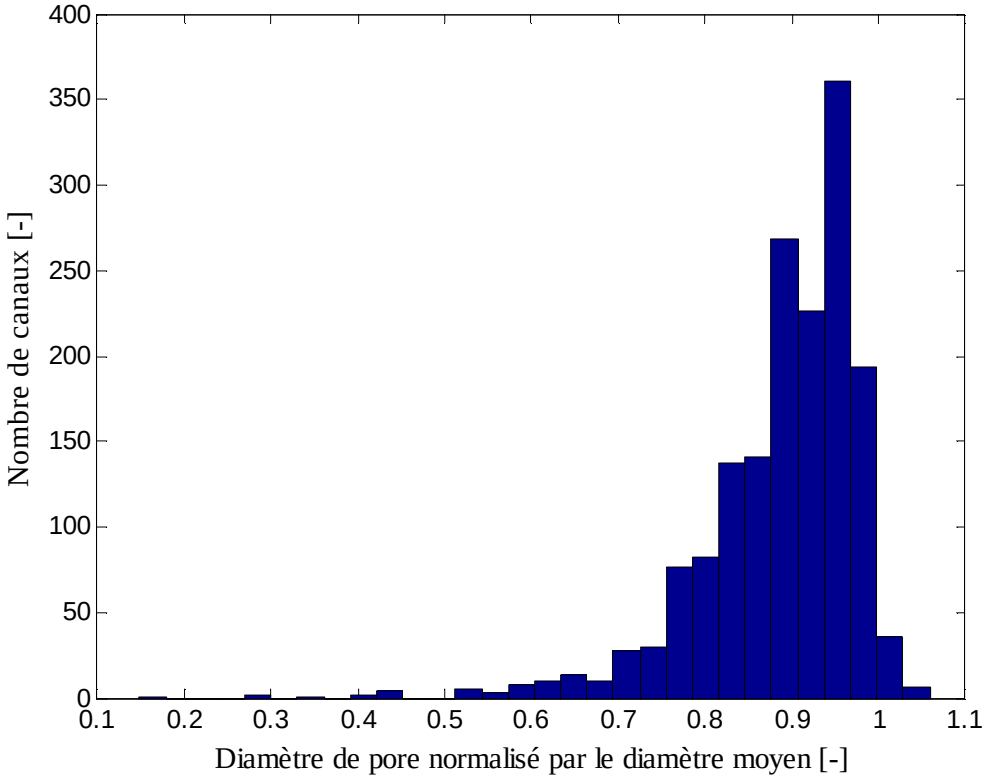


Figure 6.7 : Distribution des diamètres hydrauliques dans l'ETR.

En résumé, l'analyse d'images de la coupe de l'ETR a mis en évidence la présence de canaux bouchés et une distribution des diamètres hydrauliques des canaux non-uniforme. Ceci a un impact qu'il faut quantifier : en effet, la présence de canaux bouchés et la distribution des diamètres hydrauliques impactent les temps de séjours des réactifs et des fumées, mais aussi les transferts de chaleur et de matière externes. Notons toutefois qu'il est possible que les canaux se soient bouchés pendant la découpe de l'ETR. Dans la section suivante, nous abordons l'étude numérique et expérimentale de la maldistribution.

6.3. Etude de la maldistribution

Le design de la chambre de distribution des plaques réactives a été effectué dans l'objectif de minimiser les phénomènes de maldistribution, c'est-à-dire garantir une distribution uniforme dans tous les canaux. Pour évaluer la distribution des débits, des simulations en mécanique des fluides numérique sous Fluent® ont été effectuées. Les Figures 6.8 et 6.9 présentent les champs de vitesse et de pression dans la chambre et la distribution des débits. On remarque une distribution symétrique et quasiment uniforme des débits pour les canaux du milieu. En revanche, le débit est 10 à 20 % plus important sur les deux premiers et les deux derniers canaux. Ceci est dû au fait que la largeur de ces canaux est plus importante que celle des autres, le fluide y rencontre moins de résistance.

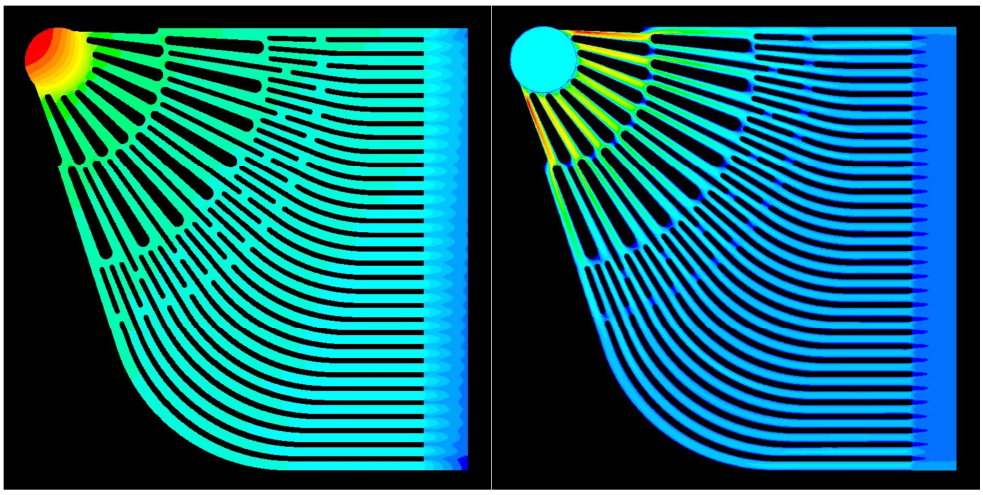


Figure 6.8 : Champ de pression (gauche) et de vitesse fluide (droite) dans une chambre de distribution des plaques « réactifs ».

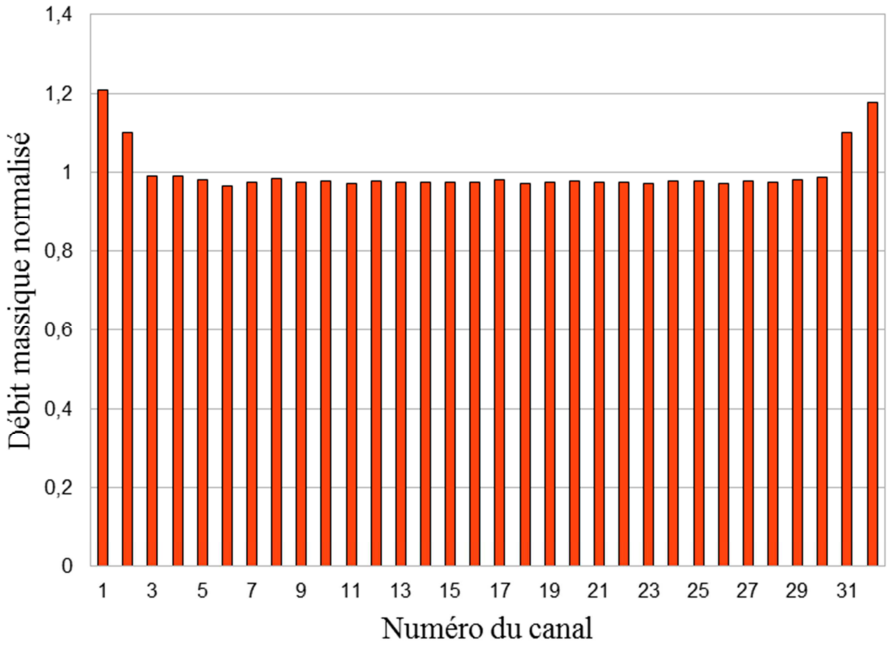


Figure 6.9 : Distribution des débits de gaz normalisés calculée par Fluent®.

Le retour d'expérience sur le premier ETR enduit présenté en annexe C, montre une distribution non-uniforme du catalyseur malgré les efforts fournis pendant la conception du distributeur pour minimiser voire éliminer la maldistribution. Ces distributions non-uniformes de débits des réactifs et du catalyseur mises en évidence expérimentalement et par simulations numérique vont entraîner une maldistribution des flux de chaleur donc de la température des plaques du module. Nous présentons, dans la section suivante, l'impact des maldistributions sur les températures des plaques réactifs et fumées, sur la conversion et sur la productivité en gaz de synthèse. L'impact de la maldistribution des fumées n'a pas été étudié.

6.3.1. Impact de la maldistribution des débits des réactifs

Le modèle Matlab® de l'ETR est très sensible au débit des fumées. Pour éviter les problèmes de convergence et d'intégration des équations, le débit des fumées retenu est de 65 Nm^3/h à la place de 75 Nm^3/h (cf. Tableau 5-5). En effet, lorsque le débit des réactifs est inférieur de 10 % au débit nominal (15 Nm^3/h), la quantité de chaleur amenée par les fumées est largement supérieure à celle nécessaire pour la réaction, les corrélations utilisées dépassent leur domaine de validité. Un module élémentaire de l'ETR est simulé pour obtenir les cartes de température des plaques et l'évolution de la conversion. Le transfert de chaleur entre canaux au sein d'une plaque est négligé. L'impact de la maldistribution des réactifs est évalué en simulant un module dans lequel les débits d'alimentation des réactifs dans les canaux sont ceux obtenus par mécanique des fluides numérique et présenté sur la Figure 6.9. Les cartes de température des plaques réactifs et fumées obtenues sont présentées sur la Figure 6.10.

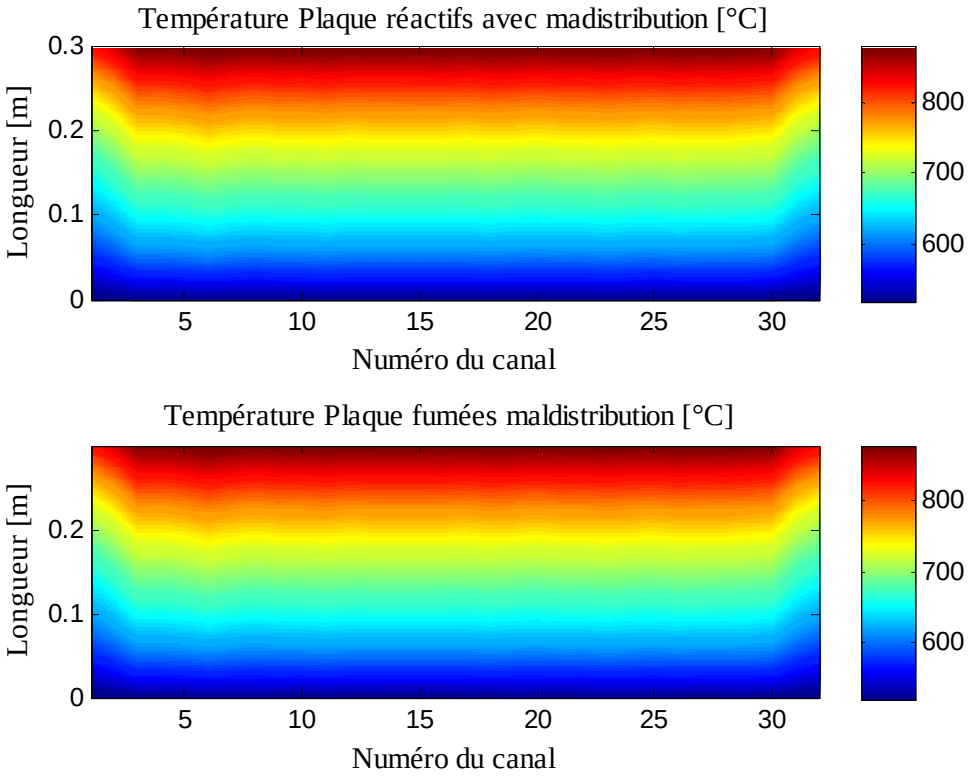


Figure 6.10 : Carte de température d'une plaque fumées (bas) et d'une plaque réactifs (haut) avec la maldistribution calculée sous Fluent®.

Les cartes montrent qu'une maldistribution des réactifs entraine une maldistribution des températures des plaques. Ces simulations ne tiennent pas compte du transfert latéral de chaleur entre canaux au sein d'une même plaque. La considération de ce phénomène homogénéisera davantage les températures et réduira les écarts de température au sein des

plaques. La Figure 6.11 présente la carte de conversion du méthane avec et sans maldistribution. La distribution non- uniforme des réactifs entraîne une maldistribution de la conversion. La conversion est plus importante dans les canaux du milieu où les temps de séjour sont plus longs. La quantité de gaz de synthèse produite par canal est présentée sur la Figure 6.12.

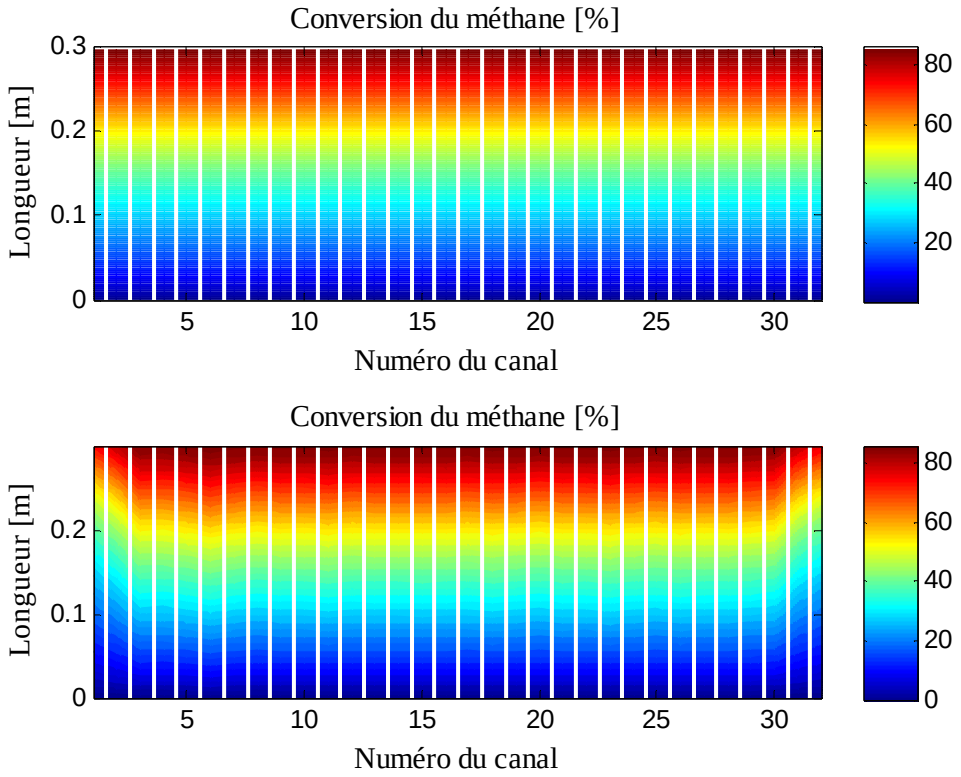


Figure 6.11 : Cartes de conversion avec(bas) et sans maldistribution (haut) des réactifs.

Comme dans le cas de la conversion, on remarque que la productivité en « syngas » est uniforme sur les canaux du milieu et est plus importante dans les canaux situés sur les bords de la plaque (canal 1, 2, 31 et 32).

Au final, on constate que la distribution non-uniforme des réactifs n'a que peu d'impact sur la quantité totale de « syngas » produite. Cette dernière est égale à 21,056 Nm^3/h en absence de maldistribution et 21,031 Nm^3/h avec maldistribution soit une baisse de productivité inférieure à 0,15 %.

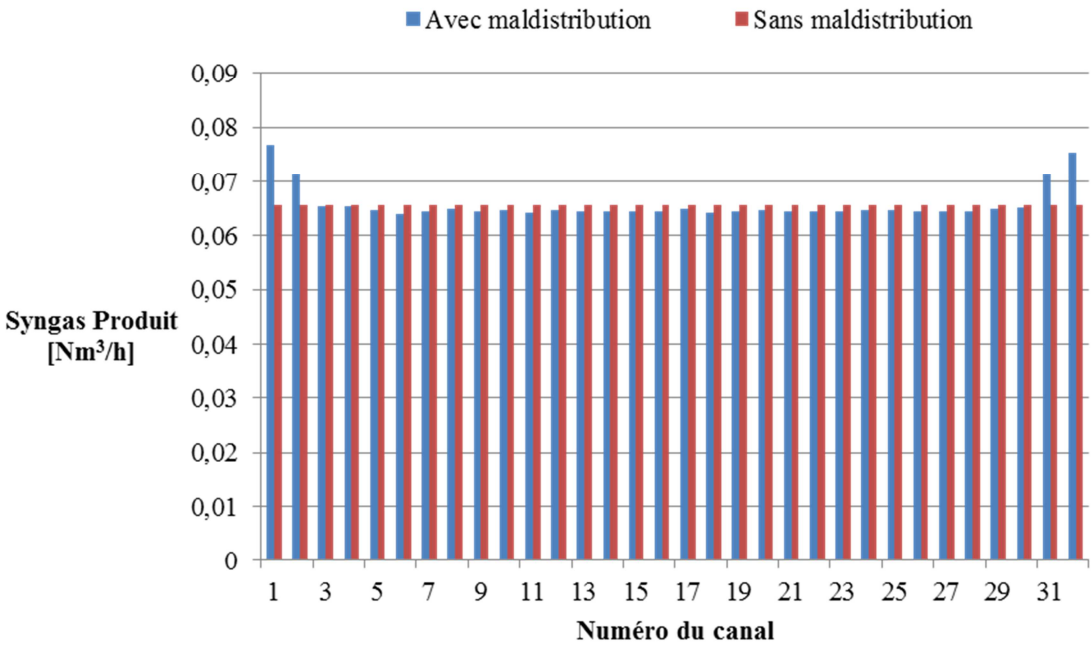


Figure 6.12 : Influence de la maldistribution des réactifs sur la productivité en « syngas ».

6.3.2. Impact de la maldistribution de catalyseur

L'analyse des résultats d'enduction de catalyseur du premier ETR (présenté en annexe C) montre une distribution non-uniforme du catalyseur, la masse déposée par unité de surface varie d'un canal à l'autre.

Pour évaluer l'impact de la maldistribution de catalyseur, on a réalisé des simulations du modèle Matlab® de l'ETR en faisant varier la masse de catalyseur déposée sur les canaux.

A défaut de pouvoir quantifier précisément la distribution de catalyseur dans les canaux, on a supposé qu'elle est identique à celle des réactifs.

Chaque canal de la plaque réactifs est simulé individuellement en adaptant à chaque fois la masse de catalyseur. La Figure 6.13 présente les cartes de température et de conversion obtenues avec et sans maldistribution de catalyseur.

La maldistribution de catalyseur n'a pas un impact significatif sur la température des plaques et la conversion du méthane (85, 92 % avec maldistribution et 85,86 % pour une distribution uniforme).

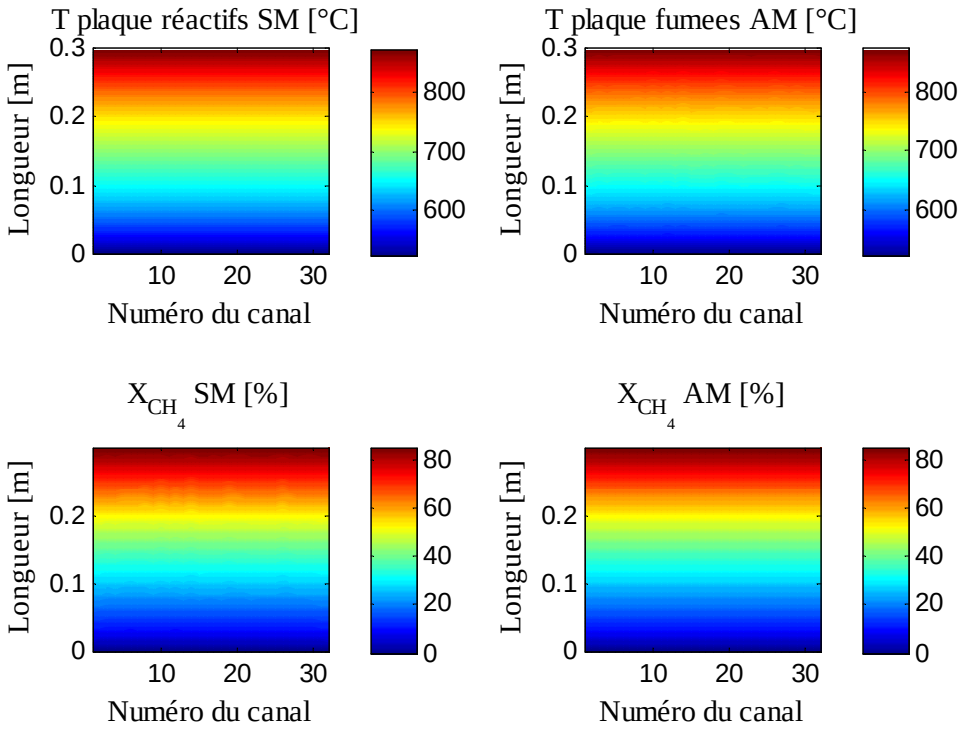


Figure 6.13 : Influence de la maldistribution de catalyseur sur la température des plaques et la conversion. SM : sans maldistribution, AM : avec maldistribution, T : température, X_{CH4} : conversion.

La productivité en gaz de synthèse est la même (21,056 Nm^3/h). Ce résultat pourrait aussi être déduit des simulations de l'ETR dans les conditions nominales (Tableau 6-1) : la multiplication ou la division par deux de la masse de catalyseur dans le module n'affecte pas la quantité de gaz de synthèse produite car la réaction n'est pas l'étape limitante.

6.3.3. Impact de la maldistribution de catalyseur et de réactifs et positionnement des thermocouples

L'impact combiné de la maldistribution de réactifs et de catalyseur est quantifié en réalisant des simulations pour lesquelles on impose simultanément les précédentes maldistribution de réactifs et de catalyseur. Les Figures 6.14 et 6.15 présentent les cartes de conversion du méthane et de la température des plaques réactifs et fumées. Ces cartes montrent que la présence simultanée d'une maldistribution de réactifs et de catalyseur entraine des chutes importantes de la conversion sur les canaux des bords de la plaque. Ceci est dû au fait que les temps de séjour y sont plus courts. La conversion est 5 à 10 % plus faible pour les canaux 1, 2, 31 et 32.

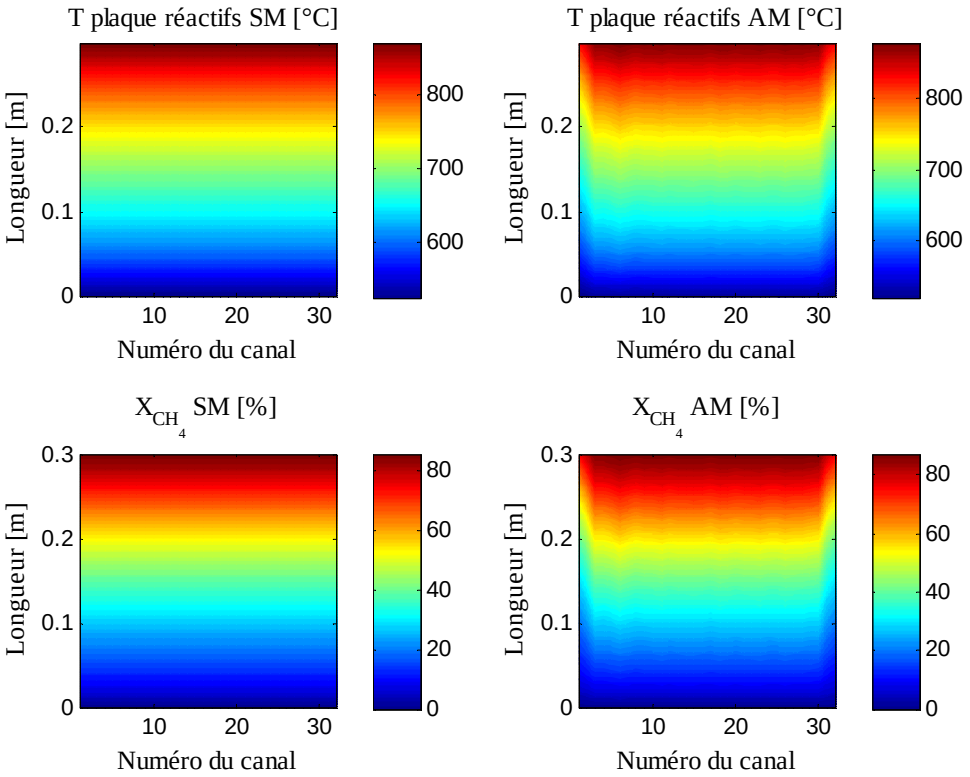


Figure 6.14 : Cartes de température et de conversion en présence de maldistribution simultanée des réactifs et du catalyseur.

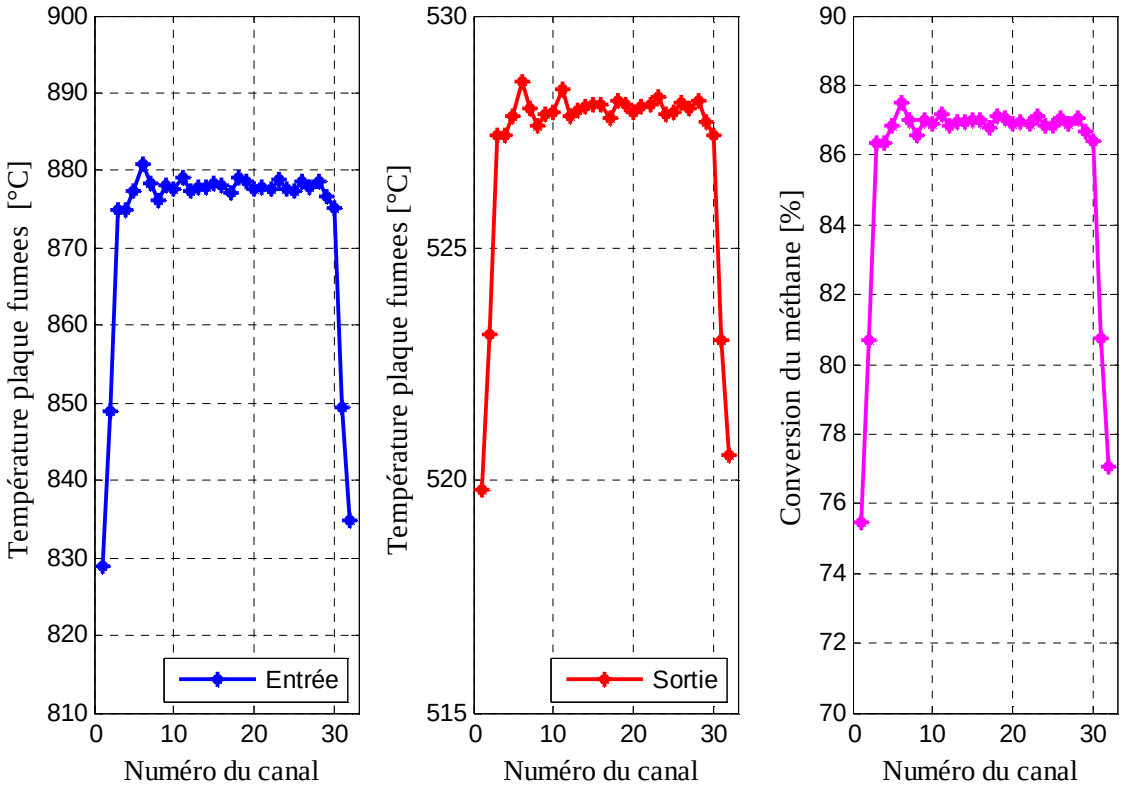


Figure 6.15 : Température de la plaque fumées et conversion du méthane en présence d'une maldistribtuion simultanée des réactifs et du catalyseur.

En raison du couplage entre la conversion et la température, on note des différences de température radiale importantes entres ces canaux surtout à l'entrée (8°C) et à la sortie (55°) de la plaque fumées. Les écarts de température au sein de la plaque fumées à la sortie (8°C) sont inférieurs à l'erreur de mesure sur les thermocouples (10°C). Il serait par conséquent intéressant de placer les thermocouples de mesure de température à l'entrée des fumées et les concentrer sur les bords où les gradients sont les plus élevés (50°C). Rappelons que le modèle ne tient pas compte du transfert latéral entre canaux ; ainsi, les écarts de température issus de ces simulations sont surestimés car le matériau du réacteur a une bonne conductivité thermique. Néanmoins, malgré ses limites, le modèle Matlab® monodimensionnel a permis d'estimer la différence maximale de température au sein de la plaque. Cette dernière est une information très importante et nécessaire pour l'estimation de la résistance mécanique du module.

6.3.4. Modélisation de l'hydrodynamique du distributeur

La simulation d'un module complet de l'échangeur-réacteur par une modélisation fine (CFD) en considérant les différents phénomènes de transfert de chaleur, de matière et la réaction nécessite un temps long et une très grande puissance de calcul en raison de l'hétérogénéité du module. La simulation sous Fluent® du comportement du distributeur n'est pas également assez flexible pour permettre de tenir compte de la présence de canaux bouchés ou une distribution des diamètres hydrauliques. Par conséquent, un modèle simplifié a été développé sous Matlab® afin de décrire de manière fiable pour différents scénarios la distribution des réactifs (catalyseur) et des produits dans le module. On réalise ensuite la simulation d'un module pour évaluer son impact sur les cartes de température et de conversion du méthane.

L'étude de l'hydrodynamique du distributeur est effectuée en adoptant une approche systémique basée sur un modèle simplifié de perte de charge, en négligeant les effets thermiques et la réaction. L'écoulement réel dans le réseau hydraulique est soumis à des pertes de charges linéaires et singulières. En négligeant la perte de charge singulière, le calcul du réseau hydraulique est semblable à un calcul de réseau électrique basé sur les lois de Kirchhoff. L'objectif est de pouvoir déterminer le débit de réactifs dans chacun des 32 canaux réactifs en fonction de leurs caractéristiques géométriques. Saber (2009) a utilisé cette même approche pour caractériser l'hydrodynamique et déterminer la distribution de flux dans des réseaux de canaux parallèles.

La configuration du module permet de le modéliser comme un réseau résistif de canaux interconnectés dans lequel deux canaux des deux plaques réactifs alimentent un canal de la plaque produits. L'angle formé par les arrivées des gaz réactifs vers les produits n'est pas pris en compte.

Un réseau représentant un module du réacteur est présenté sur la Figure 6.16. Deux conduites sont utilisées pour représenter les distributeurs des plaques réactifs. Elles alimentent les canaux réactifs des plaques réactifs dénommées plaque I et plaque II. Une conduite est également utilisée pour représenter le collecteur dans la plaque produits dénommée plaque P. Les débits circulant dans le réseau (q, Q) sont représentés également sur la Figure 6.16. La lettre q indique les débits traversant les canaux parallèles et la lettre Q indique les débits traversant les distributeurs ou le collecteur. Les plaques réactifs et celle de produits sont repérées respectivement par I, II et P.

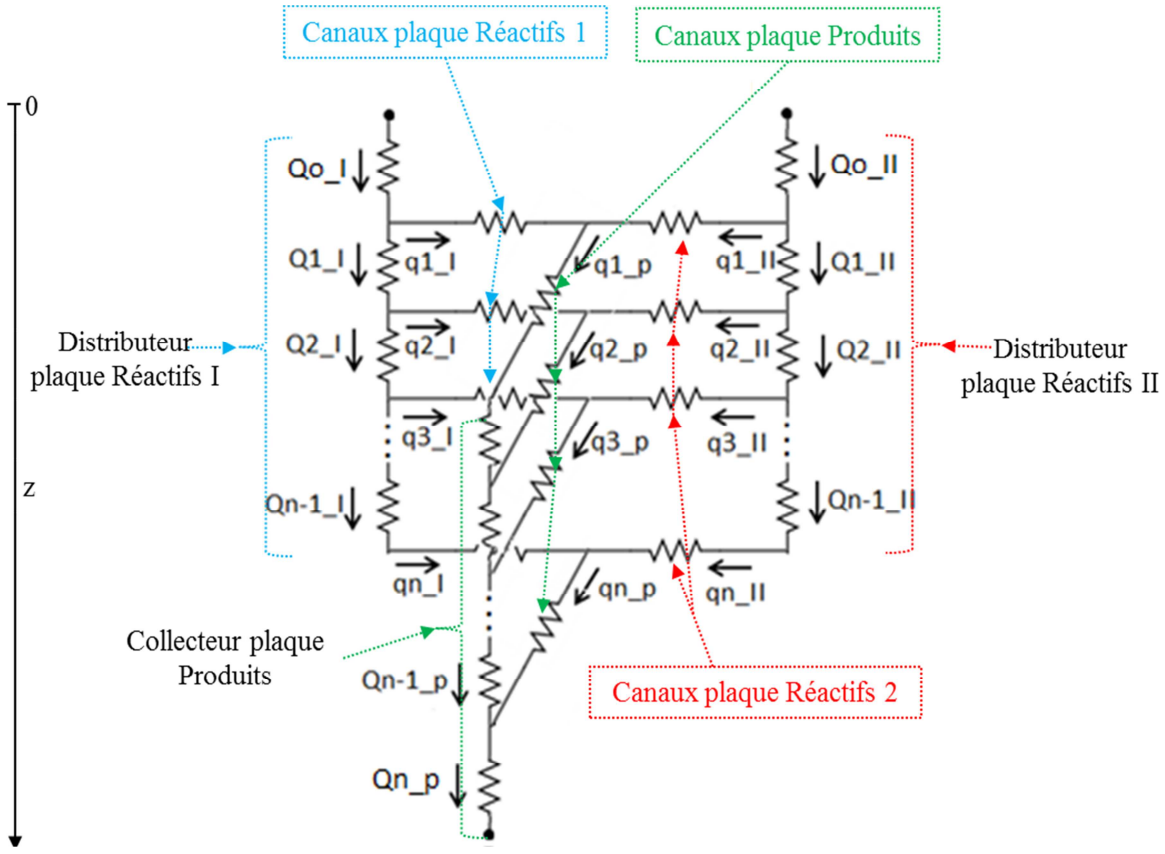


Figure 6.16 : Réseau des résistances hydrodynamiques d'un module.

La loi de Poiseuille peut être utilisée pour modéliser l'écoulement dans l'ensemble du réseau dans le cas de canaux circulaires. Elle relie linéairement la perte de charge dans chaque canal au débit le traversant. Pour une conduite circulaire, on a la relation suivante :

$$\Delta P_{canal} = \frac{128\mu L}{\pi D_h^4} Q$$

En appliquant une analogie électrique dans nos conditions au circuit hydraulique, on a :

$$U = R_e I$$

La différence de tension électrique (U) correspond à la différence de pression, c'est-à-dire à la perte de charge (ΔP_{canal}), l'intensité du courant (I) au débit volumique du fluide (Q) et la résistance électrique (R_e) à la résistance hydrodynamique (R_k). Dans le cas de la conduite cylindrique, la résistance hydrodynamique est égale à :

$$R_k = \frac{128\mu L}{\pi D_h^4}$$

Elle ne dépend que de la géométrie de la conduite et de la viscosité du fluide et est inversement proportionnelle et très sensible au diamètre hydraulique du canal. Une relation identique à celle de Poiseuille est proposée par Bahrami et al. (2007) dans le cas de canaux de géométrie identique à celle des canaux de l'ETR.

$$\frac{\Delta P_{canal}}{Q} = \frac{16\pi^2 \mu L}{\Omega_c^4} I_p = R_k$$

Ω est la section du canal. I_p est un facteur de forme dépendant de la géométrie du canal. Nous utiliserons cette relation pour le calcul de la résistance hydrodynamique dans les canaux de l'ETR.

6.3.5. Bilans de perte de charge et de matière aux noeuds

Sur la Figure 6.17, nous avons représenté les chemins suivis par le fluide pour une position donnée des canaux dans le module. Le chemin 1 en bleu-noir correspond à celui suivi par le fluide lorsqu'il suit la trajectoire plaque réactifs I vers plaque produits et le chemin 2 en rouge-noir celui suivi par le fluide lorsqu'il suit la trajectoire plaque réactifs II vers plaque produits. Pour chaque chemin, deux trajectoires équivalentes sont possibles. Elles sont respectivement représentées en lignes continues et discontinues.

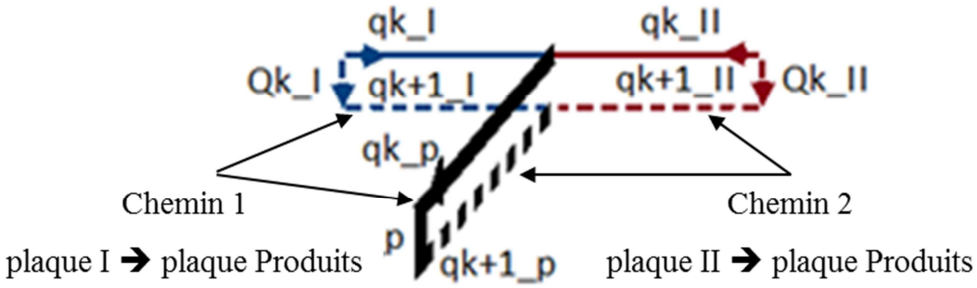


Figure 6.17: Trajectoires du fluide.

On suppose que toute l'énergie mécanique dans le réseau est dissipée par frottement entre les nœuds successifs, en négligeant les pertes de charge singulières. Un modèle résistif est établi en écrivant les équations de conservation de la masse et l'égalité des pertes de charge.

- **Bilans de matière aux nœuds**

On définit :

q_k^P : le débit volumique dans un canal produit,

Q_k^P : le débit volumique dans le collecteur de la plaque produit,

Q_k^I : le débit volumique dans le distributeur de la plaque I,

Q_k^{II} : le débit volumique dans le distributeur de la plaque II,

q_k^I : le débit volumique dans un canal de la plaque réactifs1

q_k^{II} : débit volumique dans un canal de la plaque réactifs 2.

Aux nœuds constitués par les intersections du distributeur avec les microcanaux, on écrit les équations de conservation de la matière comme suit :

$$Q_{k-1}{}^I \rho_{k-1}{}^I_{z=0} = q_k{}^I \rho_k{}^I_{z=0} + Q_k{}^I \rho_k{}^I_{z=0}$$

$$Q_{k-1}{}^{II} \rho_{k-1}{}^{II}_{z=0} = q_k{}^{II} \rho_k{}^{II}_{z=0} + Q_k{}^{II} \rho_k{}^{II}_{z=0}$$

$$Q_k{}^P \rho_k{}^P_{z=L} + q_{k+1}{}^P \rho_{k+1}{}^P_{z=L} = Q_{k+1}{}^P \rho_{k+1}{}^P_{z=L}$$

$$q_k{}^P \rho_k{}^P_{z=0} = q_k{}^I \rho_k{}^I_{z=0} + q_k{}^{II} \rho_k{}^{II}_{z=0}$$

où ρ_k correspond à la masse volumique du fluide. Les conditions aux limites suivantes sont utilisées pour les canaux aux bords des plaques (1 et 32) :

$$Q_1{}^P \rho_1{}^P_{z=L} = q_1{}^P \rho_1{}^P_{z=L}$$

$$Q_{n-1}{}^I \rho_{n-1}{}^I_{z=L} = q_n{}^I \rho_n{}^I_{z=L}$$

$$Q_n{}^I = Q_n{}^{II} = 0$$

$$Q_n{}^P \rho_n{}^P_{z=L} = Q_0{}^I \rho_0{}^I_{z=0} + Q_0{}^{II} \rho_0{}^{II}_{z=0}$$

- **Bilan de perte de charge**

Les bilans de perte de charge sont présentés ci-dessous. L'intégrale de la perte de pression le long du chemin 1 doit être égale à l'intégrale de la perte de pression le long du chemin 2.

$$\int_1 dP = \int_2 dP$$

En ajoutant les termes de résistance, on arrive à :

Pour la plaque I,

$$R_{1,k} q_k^I + R_{1,k} q_k^P + R_{2,k} Q_k^P = R_{1,k+1} q_{k+1}^I + R_{1,k+1} q_{k+1}^P + R_{2,k} Q_k^I$$

Pour la plaque II,

$$R_{1,k} q_k^{II} + R_{1,k} q_k^P + R_{2,k} Q_k^P = R_{1,k+1} q_{k+1}^{II} + R_{1,k+1} q_{k+1}^P + R_{2,k} Q_k^{II}$$

où R_1 et R_2 sont les résistances hydrodynamiques des canaux et du distributeur/collecteur respectivement. Pour simplifier le calcul, nous considérons que la masse volumique et la température du fluide sont constantes. Ainsi, l'effet de l'expansion volumique dû à la variation de la température et de la concentration molaire via la réaction est négligé. En ajoutant les équations des bilans de matière aux nœuds, on obtient :

Pour la plaque I :

Pour les canaux 2 à n-2 :

$$R_{1,k}^I Q_{k-1}^I - \left(R_{1,k}^I + R_{1,k+1}^I + R_{2,k}^I\right) Q_k^I + R_{1,k+1}^I Q_{k+1}^I = R_{1,k}^P Q_{k-1}^P - \left(R_{1,k}^P + R_{1,k+1}^P + R_{2,k}^P\right) Q_k^P + R_{1,k+1}^P Q_{k+1}^P$$

Pour le premier canal :

$$-\left(R_{1,1}^I + R_{1,2}^I + R_{2,1}^I\right) Q_1^I + R_{1,2}^I Q_2^I = -R_{1,1}^I Q_0^I - \left(R_{1,1}^P + R_{1,2}^P + R_{2,2}^P\right) Q_{k1}^P + R_{1,2}^P Q_2^P$$

Pour l'avant-dernier canal :

$$R^I_{1,n-1}Q^I_{n-2} - \left(R^I_{1,n-1} + R^I_{1,n} + R^I_{2,n-1}\right) Q^I_{n-1} = R^P_{1,n-1}Q^P_{n-2} - \left(R^P_{1,n-1} + R^P_{1,n} + R^P_{2,n-1}\right) Q^P_{n-1} + R^P_{1,n}\, Q^P_n$$

De la même manière, en remplaçant les résistances et débits de la plaque I par ceux de la plaque II, il est possible d'établir les équations de bilan de perte de charge pour la plaque II. Les systèmes d'équations des deux plaques peuvent alors être mis sous forme matricielle comme suit.

Pour la plaque I :

$$\begin{bmatrix} -(R^I_{1,2}+R^I_{1,1}+-R^I_{2,1}) & R^I_{1,2} & 0 & \dots & 0 \\ R^I_{1,1} & \ddots & R^I_{1,k} & 0 & \vdots \\ 0 & R^I_{1,k} & -(R^I_{1,k+1}+R^I_{1,k}+-R^I_{2,k}) & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & R^I_{1,n-1} \\ 0 & \cdots & 0 & R^I_{1,n-2} & -(R^I_{1,n-1}+R^I_{1,n}+-R^I_{2,n-1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q^I_1 \\ Q^I_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ Q^I_{n-1} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} -R^I_{1,1}Q^I_0 - \left(R^P_{1,1} + R^P_{1,2} + R^P_{2,2}\right) Q^P_{k1} + R^P_{1,2}\, Q^P_2 \\ \vdots \\ R^P_{1,k}Q^P_{k-1} - \left(R^P_{1,k} + R^P_{1,k+1} + R^P_{2,k}\right) Q^P_k + R^P_{1,k+1}\, Q^P_{k+1} \\ \vdots \\ R^P_{1,n-1}Q^P_{n-2} - \left(R^P_{1,n-1} + R^P_{1,n} + R^P_{2,n-1}\right) Q^P_{n-1} + R^P_{1,n}\, Q^P_n \end{bmatrix}$$

Un système identique est obtenu pour la plaque II en remplaçant les résistances et les débits par les expressions correspondantes.

6.3.6. Résolution numérique

Nous avons, dans chaque ensemble matriciel (N-1) équations et 2(N-1) inconnues, dûes aux débits des produits. Les bilans matière aux nœuds permettent de créer des liaisons pour résoudre les équations. L'algorithme de calcul est décrit ci-dessous.

On utilise une boucle d'itérations dont les valeurs d'initialisation sont les débits volumiques des produits q_k^P provenant d'une distribution uniforme. A partir de ces débits, on calcule les débits Q_k^P. Ensuite, nous résolvons les deux systèmes tridiagonaux en calculant les débits Q_k^I et Q_k^{II} pour obtenir la distribution des flux q_k^I et q_k^{II}. Ensuite, nous calculons à nouveau Q_k^P en prenant les équations de bilans de matière aux nœuds.

Finalement, nous ajustons la nouvelle valeur de Q_k^P ainsi :

$$Q_k^P = Q_k^{P,OLD} + \alpha\left(Q_k^{P,NEW} - Q_k^{P,OLD}\right)$$

On effectue des itérations jusqu'à la convergence numérique, c'est-à-dire lorsque

$$\left|Q_k^{P,NEW} - Q_k^{P,OLD}\right| < 10^{-4}$$

Après convergence, les débits normalisés sont calculés en divisant le débit dans chaque canal par celui obtenu sans maldistribution.

6.3.7. Optimisation du modèle résistif

Dans le modèle résistif proposé précédemment pour modéliser le comportement hydrodynamique d'un module de l'ETR, deux conduites étaient utilisées pour représenter le distributeur et le collecteur des plaques réactifs et produits. On a également considéré que les résistances à l'écoulement dans ces conduites (distributeurs) sont égales. La Figure 6.18 présente la distribution des réactifs calculée avec ces hypothèses. Elle est très différente de celle obtenue par CFD.

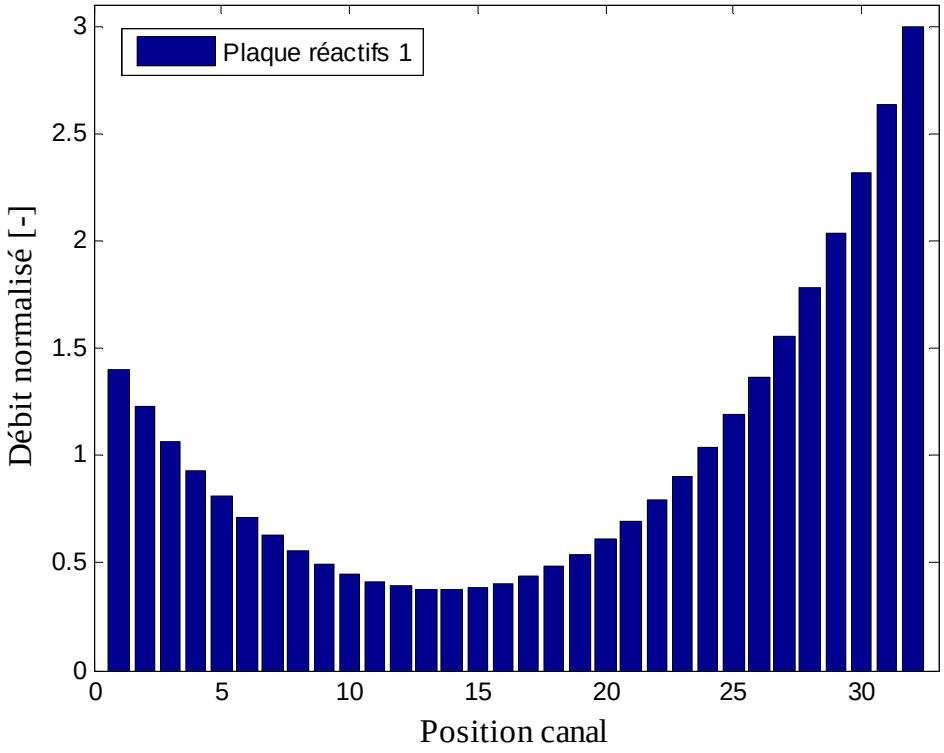


Figure 6.18 : Distribution des réactifs avec le modèle de micromélangeurs en Y en assimilant les distributeurs et le collecteur à des conduites droites.

Ce résultat n'est pas surprenant car les conduites utilisées ne permettent pas de représenter correctement le comportement des distributeurs et du collecteur réel. La chambre de distribution a été conçue en minimisant et en équilibrant les pressions afin d'uniformiser les flux, des parois coupées et un adoucissement des transitions ont été mis en place.

Le modèle résistif peut être personnalisé pour retrouver une distribution identique à celle obtenue par CFD. Pour cela, on impose dans les conduites de distribution et de collecte un profil de résistances R_2. A titre d'exemple qualitatif, la Figure 6.19 présente, à gauche, un ensemble de résistances liées en parallèle, en étoiles et en triangles symbolisant le vrai réseau de résistances du distributeur et, à droite, l'ensemble des résistances R_2 à identifier afin d'obtenir une distribution identique à celle obtenue par CFD.

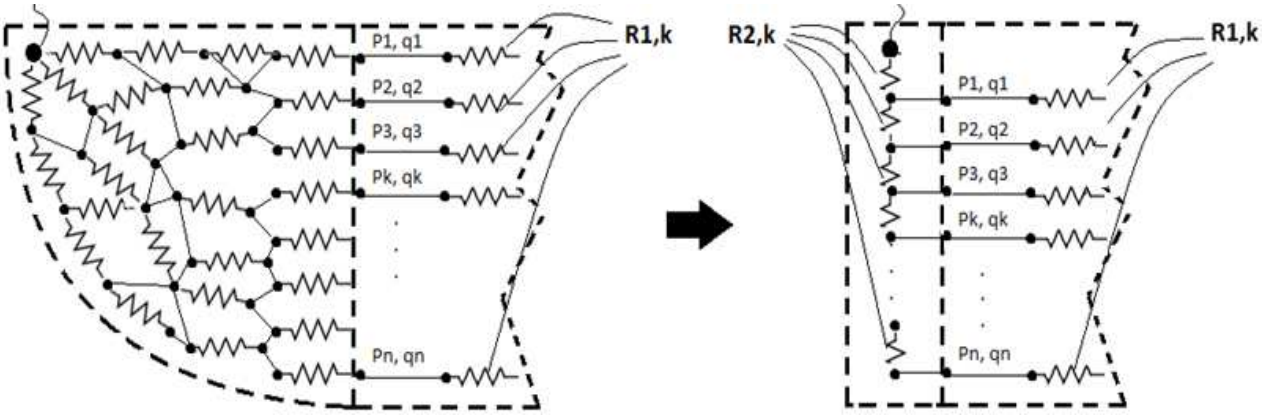


Figure 6.19 : Modélisation du distributeur réel par un ensemble de résistances équivalentes.

On suppose que les résistances du collecteur sont symétriques à celles du distributeur. Nous introduisons un facteur de correction, défini comme étant le rapport entre la résistance du vrai distributeur (${R_2}^I{}_{conduite}$) et celle du distributeur à canaux droits (${R_2}^I$)

$$fc = \frac{{R_2}^I}{{R_2}^I{}_{conduite}}$$

Les débits dans les distributeurs des plaques réactifs (Q_k^I et Q_k^{II}) sont calculés à partir des débits (q_k^I et q_k^{II}) dans les canaux réactifs issus des simulations CFD sous Fluent® (1). A partir de ces équations, on isole la valeur de la résistance R_2, ainsi, pour les canaux 2 à n, de la plaque I:

$$fc_k = \frac{1}{R_2(Q_k^P - Q_k^I)}\left[(Q_k^I - Q_{k+1}^I)R_{1,k+1}^I + (Q_{k+1}^P - Q_k^P)R_{1,k+1}^P - (Q_{k-1}^I - Q_k^I)R_{1,k}^I - (Q_k^P - Q_{k-1}^P)R_{1,k+1}^P\right]$$

Pour le premier canal :

$$fc_1 = \frac{1}{R_2(Q_1^P - Q_1^I)}\left[(Q_1^I - Q_2^I)R_{1,2}^I + (Q_2^P - Q_1^P)R_{1,2}^P - (Q_0^I - Q_{k1}^I)R_{1,1}^I - (Q_1^P)R_{1,2}^P\right]$$

La Figure 6.20 présente les facteurs de correction des résistances dans le distributeur pour retrouver une distribution identique à celle obtenue par CFD.

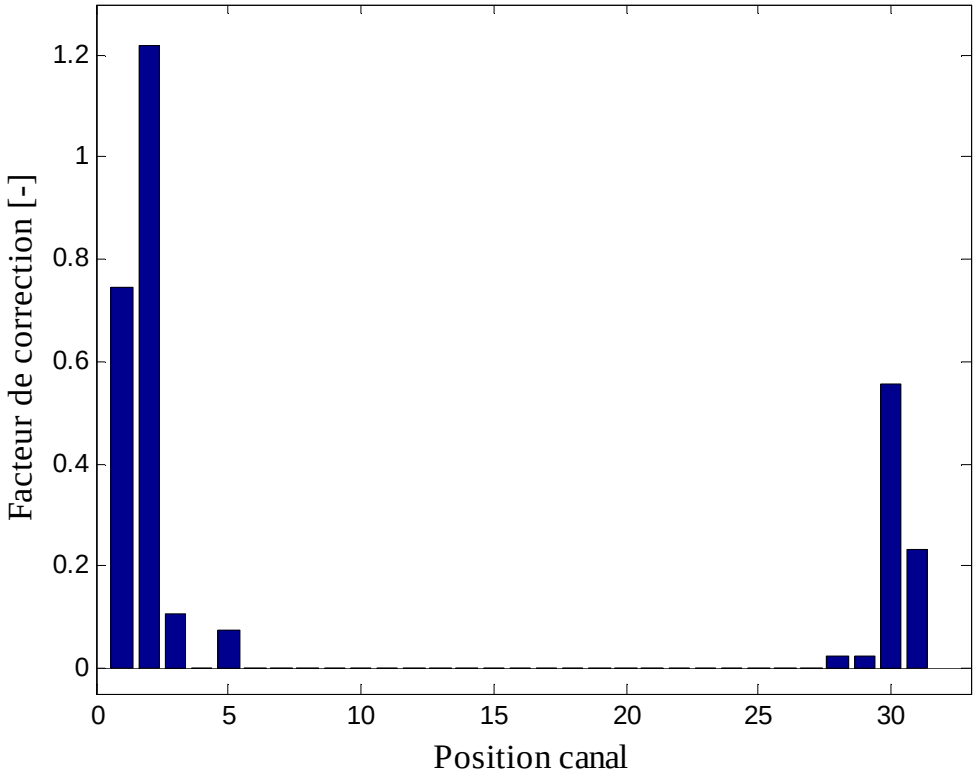


Figure 6.20. Facteur de correction pour les résistances R_2.

La valeur quasiment nulle du facteur correctif sur les canaux du centre montre que la résistance est la même pour passer d'un canal à son voisin, ainsi les débits sur ces canaux sont presque égaux. La Figure 6.21 présente la distribution obtenue par CFD et celle obtenue par le modèle résistif optimisé.

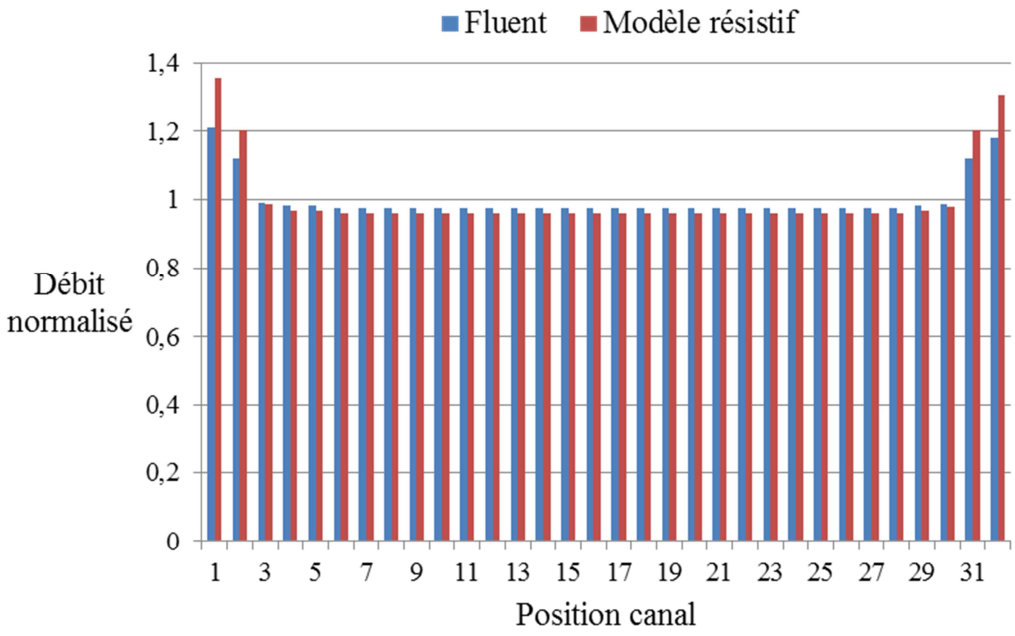


Figure 6.21. Comparaison de la distribution des débits de gaz calculée avec le modèle résistif amélioré et par CFD.

Pour les canaux du centre, les débits de gaz normalisés sont très proches de ceux obtenus par CFD mais restent légèrement inférieurs. En revanche, pour les canaux sur les bords, le modèle résistif surestime les débits normalisés. Cet écart peut être dû au fait que nous avons supposé que les résistances hydrodynamiques des distributeurs R_2 sont identiques pour toutes les plaques mais aussi au fait que les simulations CFD ne tenaient pas en compte des plaques produits. Une résistance hydrodynamique permettant d'avoir une perte de charge équivalente à celle des canaux et du distributeur était imposée pour représenter la perte de charge dans les canaux réactifs et produits.

6.3.8. Perte de charge totale

La perte de charge totale dans le module peut être calculée avec le modèle résistif en choisissant un chemin entre le point d'alimentation et le point de collecte. Pour la plaque I, en choisissant le canal du milieu (n°16), la perte de charge peut être calculée par la relation suivante :

$$\Delta P = \sum_{k=1}^{15} Q_k^I \, R_{2,k}^I + q_n^I R_{1,n}^I + q_n^P R_{1,n}^P$$

On peut également calculer la perte de charge dans les autres canaux comme suit :

$$P_k^I(z) = P_e - \left(\sum_{k=1}^{k} Q_k^I \, R_{2,k}^I + q_k^I \frac{R_{1,n}^I}{L} z + q_k^P \frac{R_{1,n}^P}{L} z \right)$$

où P_e est la pression à l'entrée.

Le champ de pression d'un module (plaques réactifs et produits) obtenu avec le modèle résistif optimisé est présenté sur la Figure 6.22. la transition entre la plaque réactifs et produits (épingle) est indiquée en pointillées. La longueur du distributeur réel n'est pas prise en compte. En revanche, sa perte de charge est inclue dans le modèle.

On observe une symétrie de la pression entre le point d'alimentation (le coin inférieur gauche sur la Figure 6.22) et le point de collecte (le coin supérieur droit).

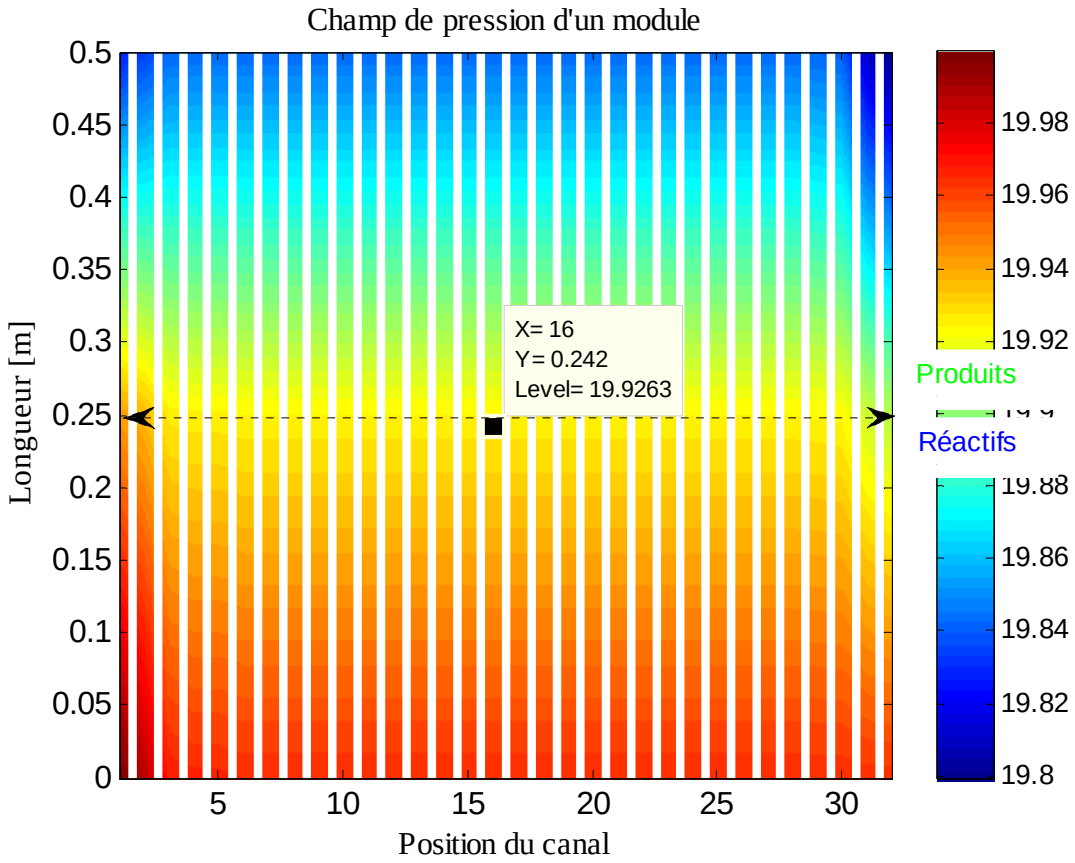


Figure 6.22. Champ de pression de tout le module (plaques réactifs et produits) (bar).

Comme dans le cas des simulations CFD, on remarque une perte de charge élevée à l'entrée du module. La perte de charge est également plus élevée dans les canaux produits.

La maldistribution (Md) des débits et leur écart-type (σ) sont calculés à partir des formules ci-dessous.

$$Md = \frac{max(q_k) - min(q_k)}{max(q_k)}$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum(q_k - \overline{q_k})^2}}{\overline{q_k}}$$

Le Tableau 6 3 présente les maldistributions calculées par Fluent et le modèle résistif.

Tableau 6-3 : Maldistribution et écart type des débits dans le module.

	Modèle résistif	Calculé par CFD avec Fluent®
Maldistribution	26,6 %	24 %
Ecart-type	9,57 %	6 %

Le modèle résistif optimisé fournit une distribution de débits et une carte de pression suffisamment proches de celles obtenues par CFD. Nous l'utilisons pour étudier l'impact de la distribution de diamètre hydraulique et le bouchage des canaux.

6.3.9. Impact de la distribution du diamètre hydraulique sur la maldistribution

Le débit dans chacun des canaux d'une plaque du module dépend de sa résistance hydrodynamique R_k qui est inversement proportionnelle à son diamètre hydraulique.

$$R_k = \frac{128\mu L_{canal}}{\pi {D_h}^4_{canal}}$$

L'usinage chimique ne permet pas d'avoir une distribution parfaitement uniforme de la taille des canaux comme le montre l'analyse d'image de la coupe d'un ETR (cf. Figure 6.7). A défaut de pouvoir quantifier avec précision la distribution de diamètre hydraulique des canaux réactifs et produits, nous utilisons une distribution aléatoire fournie par la fonction Random de Matlab®. Plusieurs simulations sont effectuées en changeant l'écart-type de la distribution aléatoire des diamétres. Pour chaque simulation, on recalcule la distribution des débits.

La Figure 6.23 présente la variation moyenne des débits (réactifs, produits) en fonction de la variation de diamètre hydraulique.

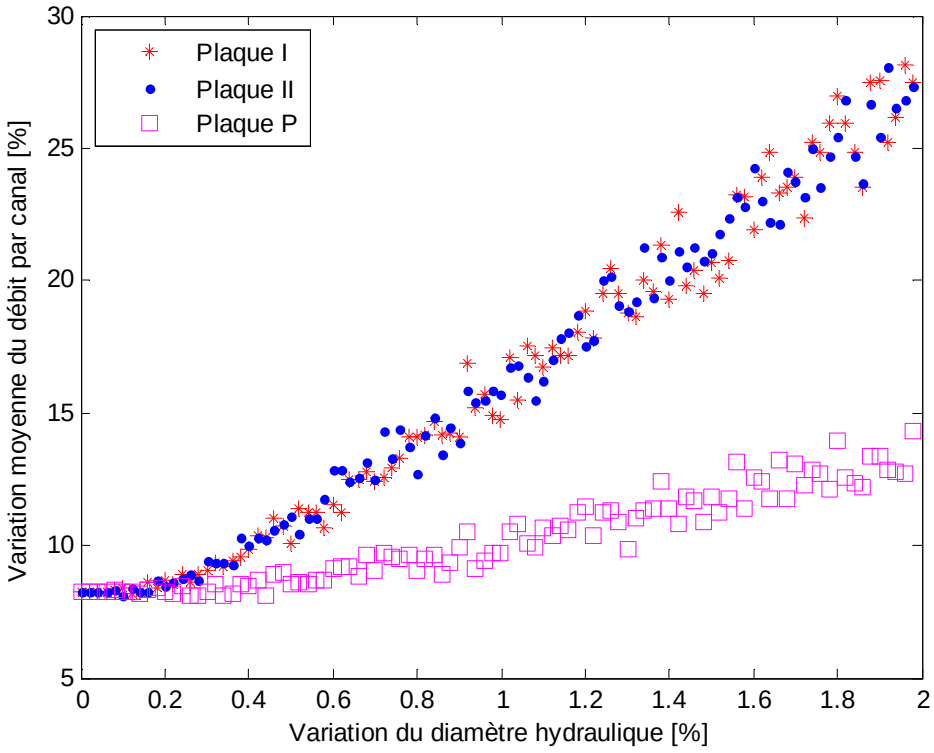


Figure 6.23. Variation moyenne des débits q_k par rapport à la distribution aléatoire du diamètre hydraulique des canaux (réactifs, produits et fumées).

Sur une plaque, la variation moyenne des débits est calculée comme étant la moyenne, sur tous les canaux d'une plaque de l'écart entre le débit sans maldistribution et le débit en présence de maldistribution de diamètre. On remarque qu'une très petite variation de diamètre hydraulique induit une variation considérable des débits dans les canaux réactifs et produits. Par contre, les débits dans les canaux produits sont moins sensibles à la variation de diamètre hydraulique.

Les Figures 6.24 et 6.25 présentent la carte de pression et les débits normalisés d'un module pour une distribution aléatoire de diamètre hydraulique de 10 %. La transition entre la plaques réactifs et produits est indiquée sur la Figure 6.24 par la flèche en pointillée.

On observe l'apparition de débits négatifs dans les canaux réactifs, c'est-à-dire un écoulement en sens inverse. Ce phénomène est très néfaste et doit être évité. En effet, il réduit considérablement la performance du réacteur car le retour des produits dans les canaux réactifs favorise la réaction de formation du méthane. Il est également intéressant de remarquer le couplage entre l'évolution de la pression dans les canaux 7, 11 et 16 et l'apparition de débits négatifs dans ces mêmes canaux.

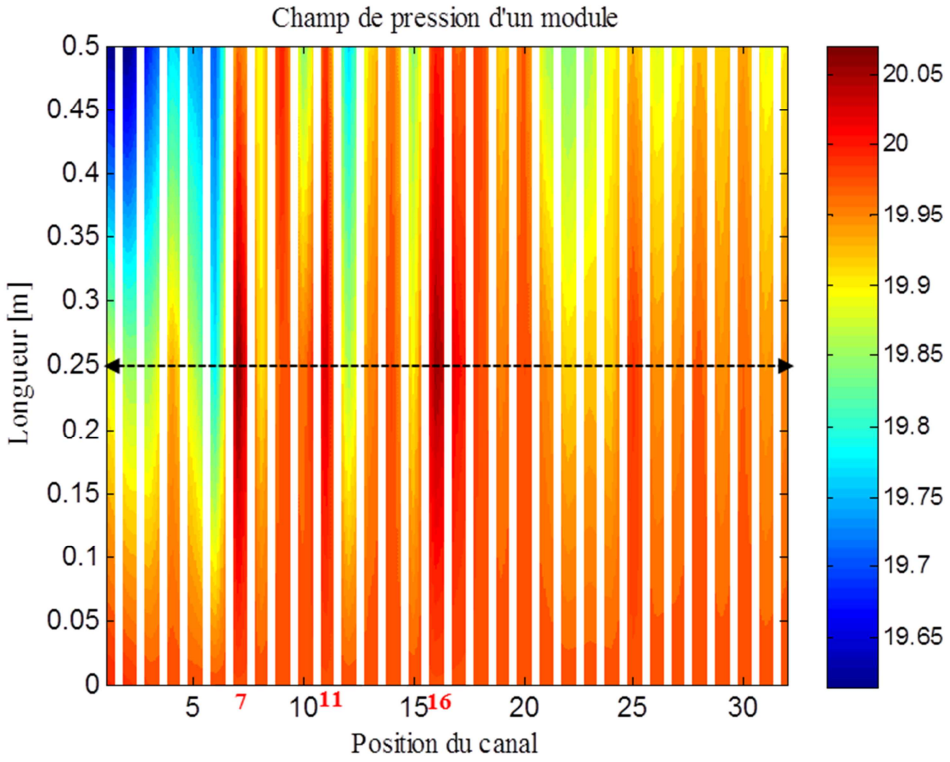


Figure 6.24 : Carte de pression (bar) obtenue en imposant une distribution aléatoire de diamètre hydraulique de 10 % (Plaque réactifs 1 et plaque produits).

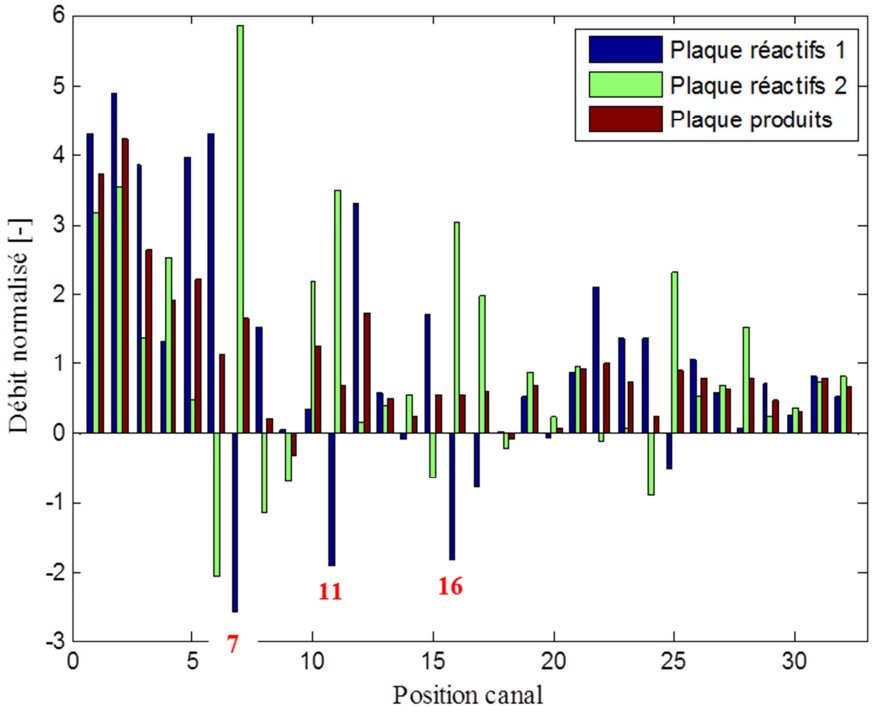


Figure 6.25 : Distribution des débits pour une maldistribution de diamètre hydraulique de 10 %.

Ces résultats montrent les limites du modèle résistif équivalent, d'une part parce que les débits deviennent négatifs, mais aussi parce qu'on ne peut pas assurer que les résistances corrigées dans le distributeur sont totalement indépendantes des résistances des canaux R_1.

6.3.10. Impact du bouchage des canaux

L'analyse de la coupe de l'ETR (cf. Figure 6.7) montrait la présence de 3 canaux bouchés. Pour évaluer l'impact du bouchage, des simulations ont été effectuées avec le modèle résistif. Les Figures 6.26 et 6.27 présentent les variations moyennes du débit de gaz dans les canaux au sein d'une plaque en fonction du nombre de canaux bouchés sur les plaques réactifs et produits.

Le bouchage est simulé en réduisant la section d'entrée du canal de 50 % soit dans les canaux réactifs soit dans les canaux produits. Comme pour la distribution de diamètre hydraulique, le bouchage des canaux impacte considérablement la distribution des débits surtout lorsqu'il se produit dans les plaques réactifs (Figure 6.26). Ce fort impact est dû aux débits inverses observés précédemment. Cependant, si le bouchage se produit sur la plaque produits (Figure 6.27), son impact sur la distribution est beaucoup plus faible car la résistance hydrodynamique est tellement élevée que le gaz passera préférentiellement à travers les autres canaux.

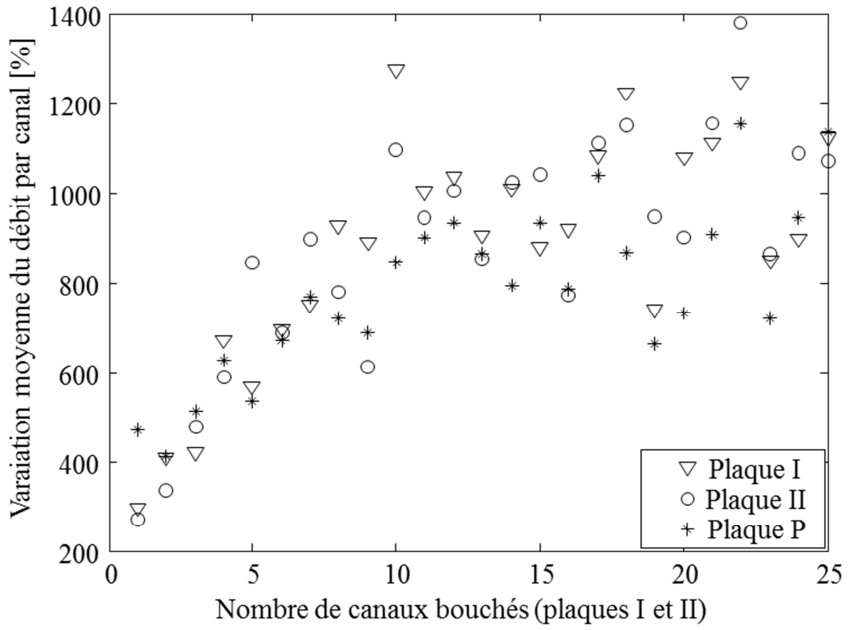


Figure 6.26 : Variation moyenne du débit dans les différentes plaques par rapport au nombre de canaux bouchés dans les plaques réactifs. Fraction de bouchage = 0,5.

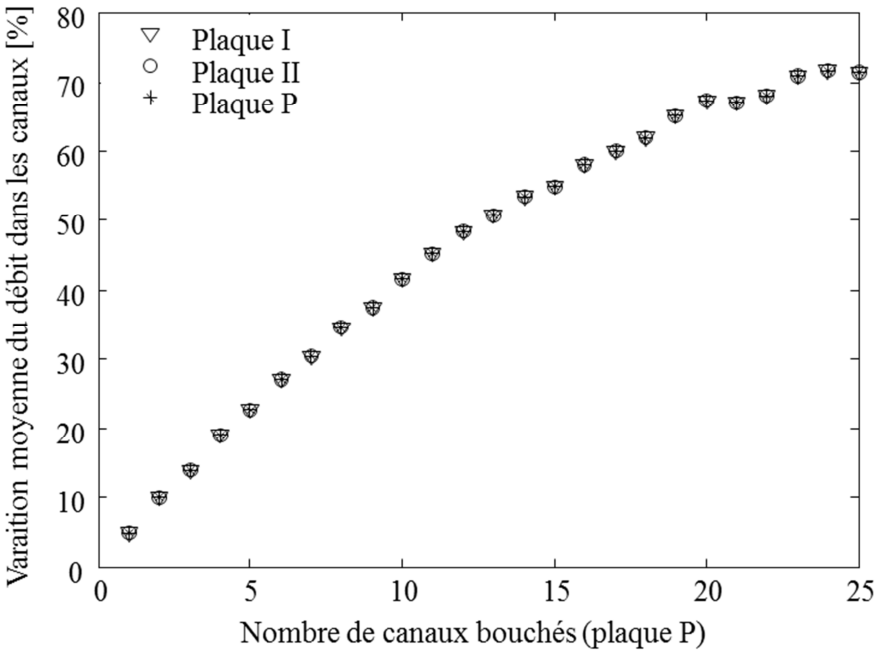


Figure 6.27. Variation moyenne du débit dans les différentes plaques par rapport au nombre de canaux bouchés dans la plaque produits. Fraction de bouchage = 0,5.

Lorsque le bouchage se produit dans les canaux produits, on n'observe pas l'apparition de débits inverses dans les canaux réactifs. Nous avons ainsi calculé l'augmentation de la perte de charge totale du module par rapport au nombre de canaux bouchés sur la plaque produits (Figure 6.28).

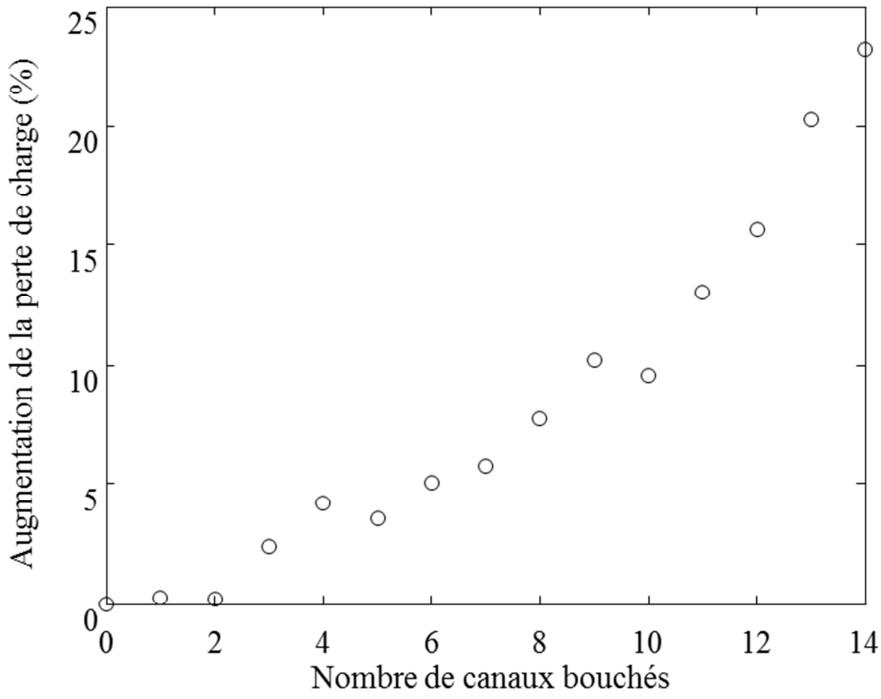


Figure 6.28. Augmentation de la perte de charge par rapport au nombre de canaux bouchés de la plaque produits. Fraction de bouchage = 0,5.

Le bouchage des canaux, partiel ou total, entraine une augmentation de la perte de charge et une chute de la conversion du méthane car il diminue le temps de séjour des réactifs dans l'ETR. Le suivi de la perte de charge au cours du fonctionnement de l'ETR permet de mettre en évidence le bouchage des canaux.

6.3.5. Impact de la maldistribution de diamètre hydraulique

Les Figures 6.29 à 6.31 présentent la distribution des débits et les cartes de température et de conversion pour une distribution aléatoire des diamètres hydrauliques de 0,2 %. Cette valeur est choisie afin de pouvoir quantifier l'impact de la distribution des diamètres hydrauliques avec le modèle Matlab® de l'ETR car ce dernier ne converge pas pour des valeurs supérieures à 0,2 %.

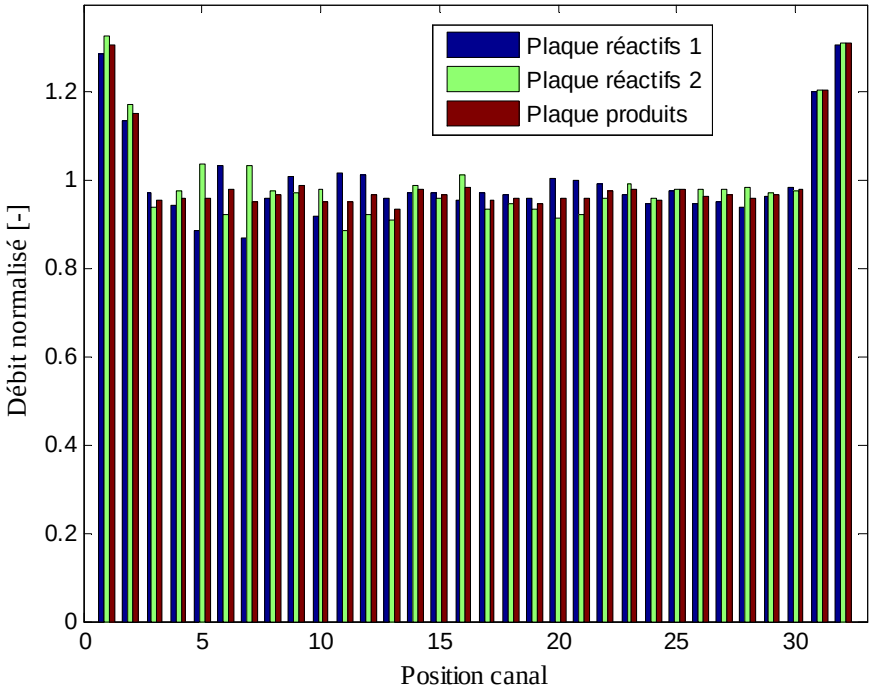


Figure 6.29 : Distribution des réactifs et des produits pour une variation aléatoire de 0,2 % du diamètre hydraulique.

Les températures des plaques fumées supérieure et inférieure sont très peu différentes. On constate la formation d'un point « chaud » à l'entrée du canal n°2 de la plaque fumées supérieure et du canal n°1 de la plaque fumées inférieure. Cependant, leur température reste inférieure à celle des fumées à l'entrée. La différence de température radiale définie comme étant, pour une abscisse donnée, l'écart entre la température minimale à celle maximale à cette position varie énormément. Pour la plaque fumées supérieure, elle se situe à 15 cm et est égale à 85°C. Pour la plaque fumées inférieure, elle est égale à 120°C et se situe à 13,3 cm.

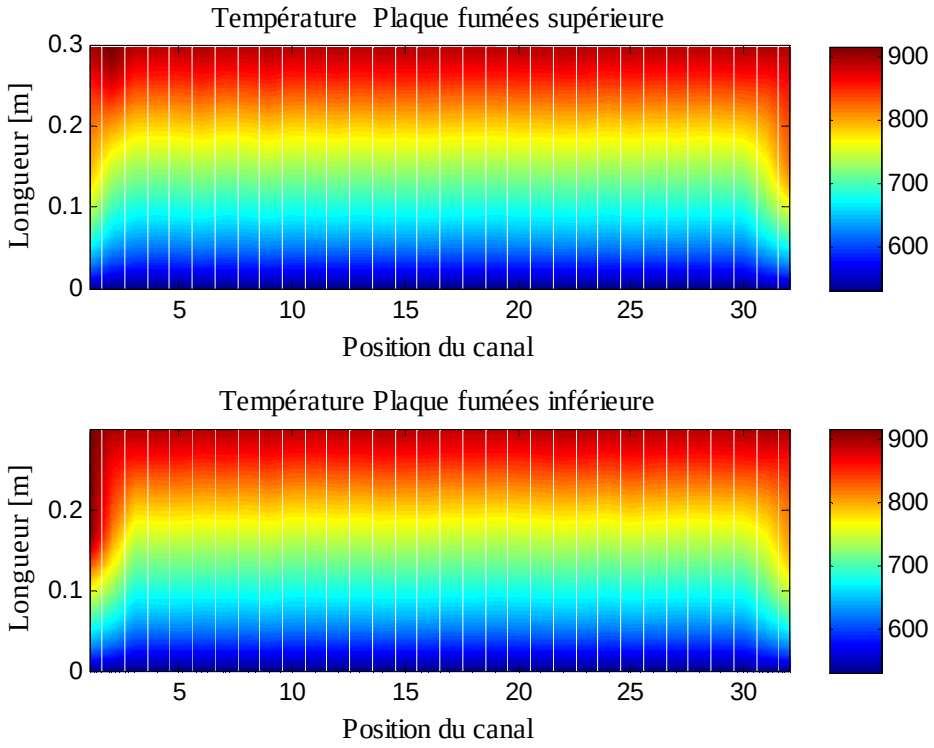


Figure 6.30 : Cartes de température pour une maldistribution des diamètres hydrauliques de 0,2 %.

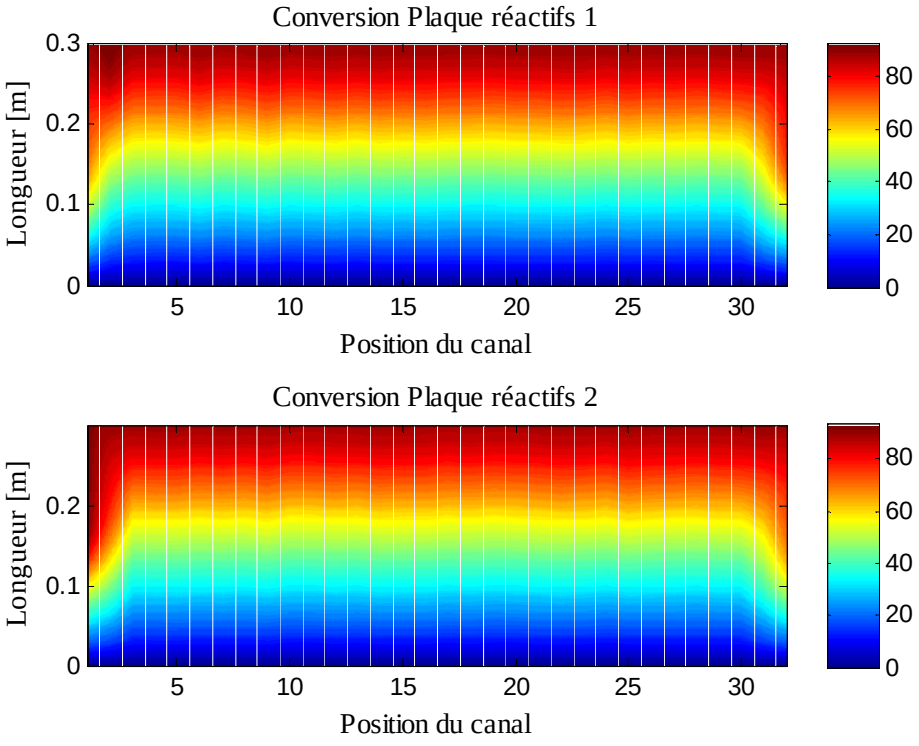


Figure 6.31 : Cartes de conversion pour une maldistribution des diamètres hydrauliques de 0,2 %.

6.4.Etude expérimentale de la distribution

Dans le cadre de l'étude de la distribution des réactifs dans l'ETR, une maquette composée de deux plaques réactifs alimentant une plaque produits a été conçue pour être testée à froid (Figure 6.32).

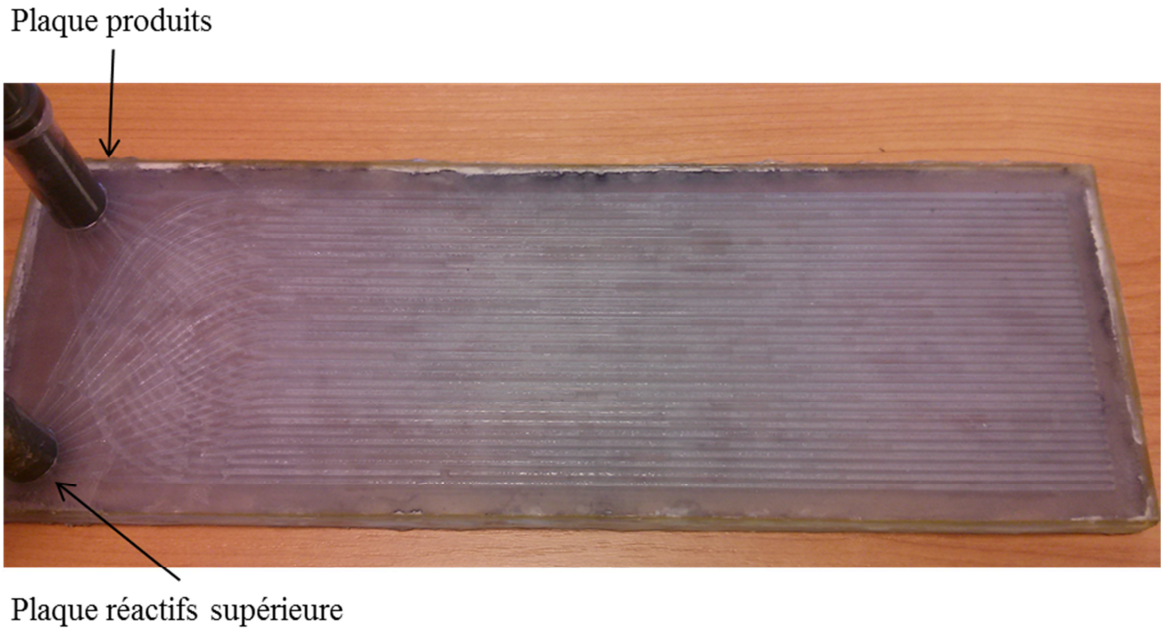


Figure 6.32 : Photographie de la maquette froide utilisée pour étudier expérimentalement la distribution dans l'ETR.

Contrairement au réacteur semi-industriel, la maquette froide est testée à température ambiante en l'alimentant avec de l'eau ou une solution aqueuse colorée. Pour avoir les mêmes champs de vitesse, les tests sur la maquette froide sont réalisés en utilisant un régime hydrodynamique identique à celui du réacteur industriel. Pour cela, le débit et/ou la viscosité doivent être ajustés pour obtenir le même nombre de Reynolds. La Figure 6.33 montre le dispositif expérimental d'étude de la distribution.

Ce dispositif comprend une pompe péristaltique alimentée par deux réservoirs par le biais d'une vanne trois voies. Les réservoirs contiennent respectivement de l'eau et une solution colorée de nigrosine. Les expériences sont réalisées en alimentant la maquette avec de l'eau jusqu'à atteindre le régime permanent. Ensuite, en changeant la position de la vanne, l'alimentation en eau est coupée et remplacée par la solution colorée sans perturber l'écoulement. Afin d'avoir une image nette, une source lumineuse est placée sous les plaques pour les éclairer et visualiser l'écoulement par transparence. Toutes les autres

sources de lumières sont éteintes. L'écoulement de la solution dans les canaux est suivi en utilisant une caméra rapide.

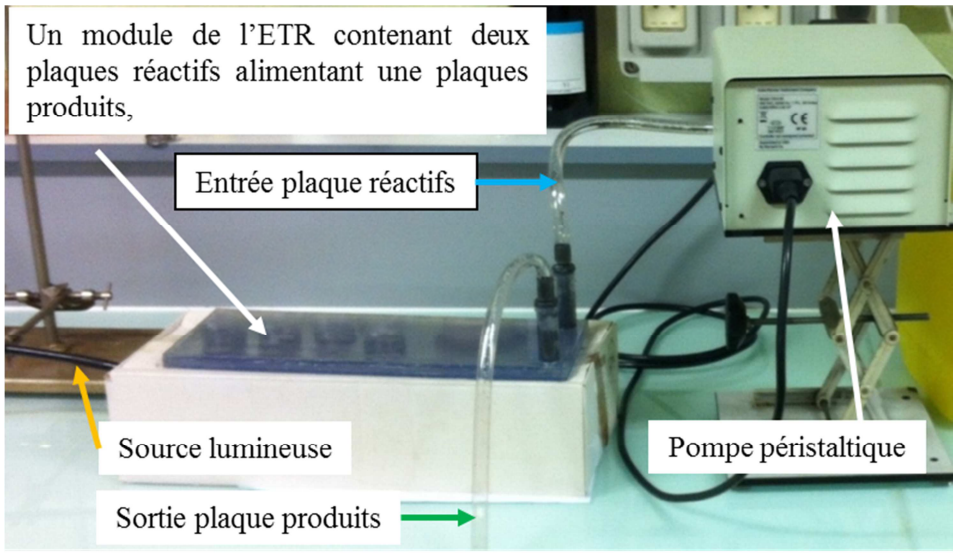


Figure 6.33 : Photographie du montage expérimental d'étude de la distribution.

La Figure 6.34 présente l'écoulement de la solution de nigrosine dans les canaux des plaques réactifs.

Figure 6.34 : Distribution expérimentale de la solution de nigrosine dans les canaux réactifs.

De façon périodique, en partant de la droite vers la gauche de l'image, les canaux 1, 5, 9… semblent recevoir plus de débit que leurs voisins.

Un agrandissement de l'image a été réalisé pour saisir davantage les raisons pouvant expliquer ce phénomène. Les Figures 6.35 et 6.36 présentent les agrandissements des canaux du distributeur. La différence de largeur semble induire un débit plus grand dans le canal n°1, de même que dans les canaux 5, 9, etc.

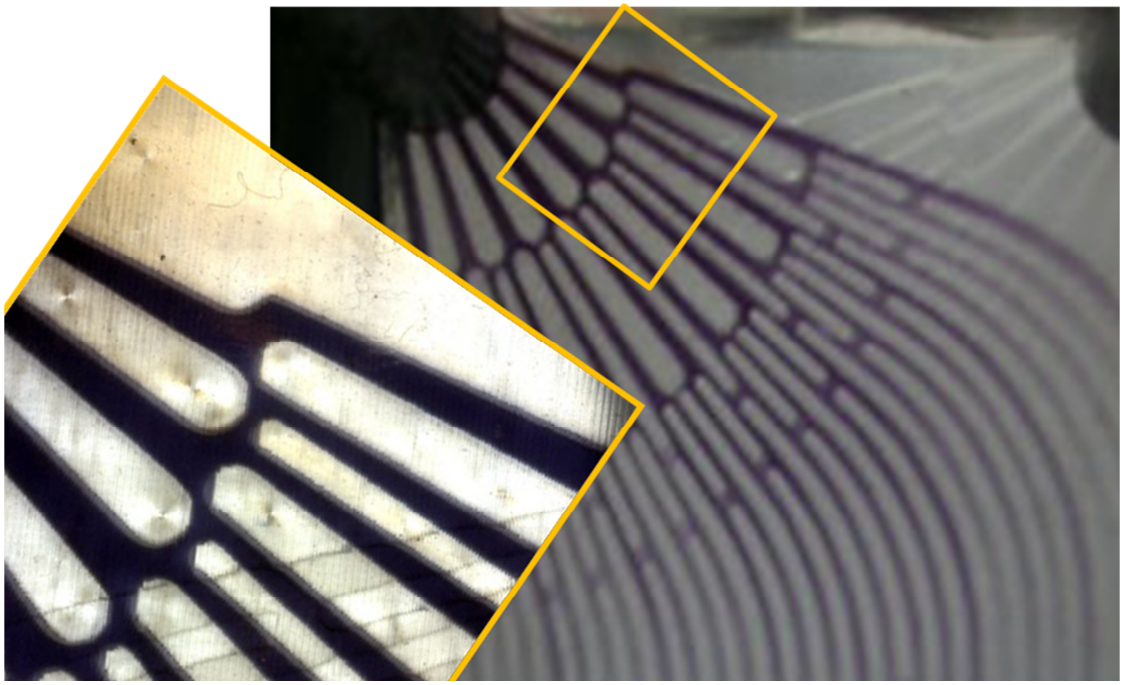


Figure 6.35 : Etude expérimentale de la distribution : impact de la taille des canaux sur la distribution des débits.

Sur la Figure 6.36, l'influence de la largeur est également visible en effet, le canal n°32, plus large de 50 % que le canal n°31, reçoit plus de débit car la résistance à l'écoulement y est beaucoup plus faible. La visualisation expérimentale de l'écoulement a permis de mettre en évidence l'impact de la taille des canaux sur la distribution des débits. Comme dans le cas du modèle résistif, les flux passent préférentiellement sur les canaux les plus larges. L'un des objectifs de cette étude expérimentale consistait à déterminer par la mesure du temps de séjour moyen par canal réactif la vitesse moyenne donc le débit et d'en tirer une distribution comparable à celle obtenue par CFD ou par le modèle résistif. Ce point n'a pas pu être abordé en raison de l'imperfection de l'étanchéité de la maquette froide. Durant les expériences, un nombre important de bulles d'air se trouvait dans les canaux.

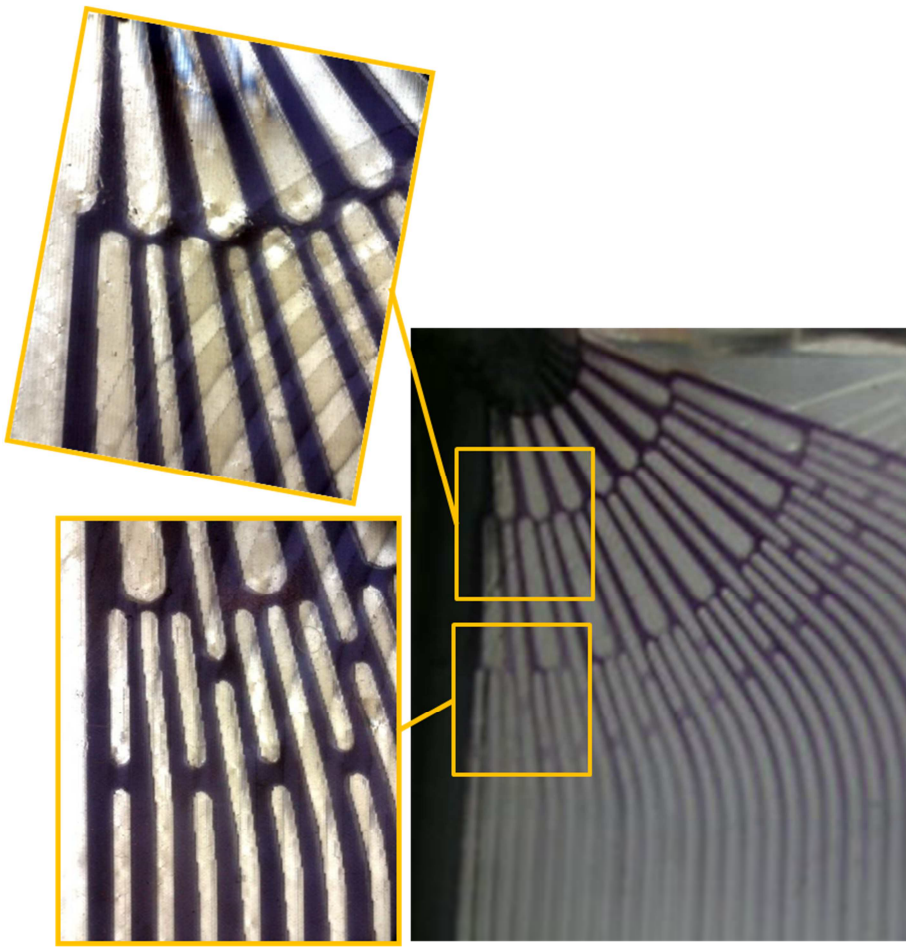


Figure 6.36 : Etude expérimentale de la distribution : impact de la taille des canaux sur la distribution des débits.

6.5.Conclusion

Pour déterminer les performances de l'ETR et étudier l'impact de la température d'entrée, de la masse de catalyseur et des phénomènes de transfert, plusieurs simulations dans les conditions nominales de fonctionnement ont été effectués et les résultats présentés au début de ce chapitre. Comme le montraient les résultats du micropilote, le modèle prédit une conversion du méthane très proche (1 %) de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique. La température d'entrée des réactifs et la masse de catalyseur ont très peu d'impact sur la productivité. La réaction est contrôlée par le transfert de matière externe. Son impact sur les performances a été considérablement réduit en raison du temps de séjour « élevé » des réactifs dans l'ETR.

L'estimation de la dimension des canaux par analyse d'image d'une coupe de l'ETR a également été présentée. Nous avons remarqué une distribution non uniforme de la taille des canaux et le bouchage d'au moins 3 d'entre eux. Ces phénomènes entraînent

nécessairement une maldistribution des réactifs, du catalyseur et impactent aussi les transferts. L'évaluation de leur impact sur les performances de l'échangeur-réacteur a été abordée dans la seconde partie du chapitre.

Pour déterminer la distribution des réactifs dans les canaux, des simulations de mécanique des fluides numérique ont été effectuées en considérant le design du distributeur retenu. Ensuite, nous avons réalisé des simulations du modèle simplifié de l'ETR en utilisant un profil de débits d'alimentation des réactifs similaire à celui obtenu par CFD. En combinant les effets de la maldistribution de catalyseur et des réactifs, les résultats montrent que la quantité de gaz de synthèse produite reste sensiblement inchangée en présence de maldistribution. On a observé une différence maximale de température radiale des plaques égale à 50°C. Cette dernière est un facteur important pour l'étude de la résistance mécanique du module. Les gradients de température sont également plus importants sur les bords des plaques surtout à l'entrée des fumées. C'est ainsi que nous proposons de placer les thermocouples à ces endroits pour le pilote de démonstration.

La simulation par CFD a permis de calculer la distribution des débits. Cependant, cette méthode n'est pas assez flexible pour déterminer la distribution en présence de canaux bouchés totalement ou partiellement ou pour tenir compte d'une distribution de diamètre hydraulique des canaux. Ainsi, un modèle résistif basé sur une analogie entre le réseau hydrodynamique et un réseau électrique a été développé et optimisé. Il a permis d'estimer la distribution pour les différents cas de figure. La simulation de l'hydrodynamique avec le modèle résistif a montré une très forte sensibilité du débit dans les canaux vis-à-vis de leur diamètre hydraulique. Une distribution aléatoire de diamètre hydraulique (2 %) entraîne une variation moyenne du débit dans les canaux de (30 %).

Le bouchage des canaux augmente la perte de charge. Il est également très néfaste pour la distribution. Cependant, son impact est moins élevé s'il se produit dans un canal d'une plaque produits. Le bouchage d'un canal réactifs réduit considérablement les performances de l'appareil : en effet, on a observé numériquement un débit négatif dans le second canal réactif c'est-à-dire un écoulement en sens inverse. Le retour des réactifs ou produits dans les zones basses températures déplace la réaction de reformage dans le sens de la formation du méthane et réduit les performances de l'ETR.

L'étude expérimentale de la distribution a été présentée à la fin du chapitre 6. Elle n'a pas permis de quantifier la distribution en raison de difficultés expérimentales néanmoins, nous

avons observé l'impact de la distribution de diamètre hydraulique. En effet, nous avons remarqué que le fluide passe préférentiellement sur les canaux les plus larges.

Conclusion générale et perspectives

L'intensification du procédé SMR (Steam Methane Reforming) par le développement et l'expérimentation d'échangeurs-réacteurs microstructurés a été le thème général abordé dans ce manuscrit. L'étude s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration active entre le LRGP, Air Liquide, le SPCTS de Limoges et les 9 autres partenaires du projet LOKIR travaillant sur les aspects revêtement anti-corrosion, usinage et assemblage des plaques, développement de techniques de contrôle non destructif, etc.

Le procédé de reformage du méthane à la vapeur d'eau est actuellement le procédé le plus économique pour la production d'hydrogène. Il a été présenté de manière détaillée dans le premier chapitre du manuscrit. Il est aujourd'hui bien connu et sa technologie maîtrisée. Cependant, son efficacité globale est considérablement réduite par les pertes thermiques et la faible efficacité du transfert de chaleur au sein du lit catalytique. Cette dernière empêche d'utiliser tout le potentiel du catalyseur (90 % du catalyseur n'est pas utilisé). Pour améliorer le rendement du procédé SMR, réduire les coûts de production, l'émission de polluants et le rendre plus compétitif, il a été envisagé le développement d'un échangeur-réacteur. Cet appareil permet, de par la taille sub-milimétrique de ses canaux, d'avoir un transfert chaleur et de matière très rapide.

L'accélération des phénomènes de transfert ne suffit pas à elle seule pour intensifier le procédé, une intensification du catalyseur est également nécessaire pour éviter une limitation par la cinétique de la réaction et atteindre ainsi l'équilibre thermodynamique synonyme de productivité maximale. Par ailleurs, le catalyseur doit être facilement déposable dans les canaux. Ainsi, de nouveaux catalyseurs à base de rhodium ont été conçus et testés sur un banc cinétique mis en place par Air Liquide.

Deux types de supports catalytiques ont été étudiés. Un support spinelle commerciale ($Rh/MgAl_2O_4$) sans porosité et un autre support synthétisé par procédé sol-gel (1%Rh+AlMg) ont été développés au SPCTS à Limoges. Ces catalyseurs ont été testés dans les conditions industrielles du procédé (20 bar, 800 à 900°C). Les résultats des tests catalytiques ont mis en évidence l'impact de la microstructure sur l'activité catalytique : la conversion du méthane augmente lorsqu'on diminue la taille des particules de rhodium et la teneur en métal actif. Une forte érosion du catalyseur (1%Rh+AlMg) synthétisé par voie sol-gel a été remarqué durant les essais. Ce phénomène conduit à une perte de matière et réduit les sites actifs engendrant ainsi une baisse de la conversion. Par conséquent, le

support spinelle commerciale ($Rh/MgAl_2O_4$ a été retenu pour l'application échangeur-réacteur.

Le rôle de l'épaisseur du dépôt est négligeable pour des temps de passage supérieurs à 150 ms. L'analyse des catalyseurs après les tests catalytiques montre qu'il faut limiter la teneur en rhodium à 5 % au maximum pour éviter un vieillissement accéléré par la coalescence à cause de la proximité des particules.

Les tests catalytiques ont permis d'optimiser et de valider le protocole de réduction des catalyseurs, d'évaluer leurs performances et de valider l'outil expérimental mis en œuvre pour la mesure cinétique. Une conversion égale à celle de l'équilibre thermodynamique a été obtenue à faible temps de passage (150 ms) sur un canal revêtu de catalyseur sur une seule face.

La conversion du méthane due à l'activité des parois non-catalytiques a évolué au cours des tests catalytiques. Une conversion du méthane de 60 % a été atteinte avec le réacteur seul sans catalyseur. Par conséquent, pour analyser et interpréter les résultats expérimentaux des tests catalytiques, deux modèles de réacteur permettant de considérer ou de négliger l'activité des parois ont été développés. Il s'agit de modèles de réacteur piston hétérogène prenant en compte le couplage entre les phénomènes de transfert de chaleur, de matière et la réaction.

Pour déterminer les paramètres de transfert thermique utilisés dans ces modèles, des mesures de températures en absence de réaction chimique ont été effectuées et ont montré de faibles écarts de température entre les différentes parties constituant le microréacteur (réacteur, thermocouple, gaz, barrette catalytique). Ces faibles écarts se sont traduits d'ailleurs par la « forte » valeur du coefficient local moyen de transfert de chaleur par convection (442 $W/m^2/K$). La valeur moyenne obtenue pour ce dernier est en bon accord avec les prédictions de la littérature. Cependant, les résultats expérimentaux ne permettaient pas d'établir une corrélation pour prédire le coefficient local de transfert de chaleur en fonction de l'hydrodynamique et de la nature du gaz. Pour réduire les incertitudes des modèles liées au phénomène de transport, des simulations numériques ont été réalisées en utilisant le logiciel Fluent® et ont permis de disposer des corrélations adéquates à partir desquelles les coefficients de transfert de chaleur et de matière ont été calculés.

Pour accéder à la cinétique de la réaction, il était nécessaire d'identifier les tests pour lesquels la cinétique est l'étape limitante. Les tests limités par les transferts de matière et/

ou de chaleur, ainsi que ceux pour lesquels la conversion est égale à celle de l'équilibre thermodynamique, ne sont pas convenables.

Une analyse des temps caractéristiques a été effectuée et a permis de sélectionner les tests utilisables pour estimer la cinétique. L'estimation des paramètres cinétiques a ensuite été réalisée en minimisant, simultanément sur toutes les expériences retenues, l'écart entre le modèle et l'expérience en termes de conversion du méthane et de température de sortie du gaz dans la zone catalytique. Un bon accord entre le modèle et l'expérience a été obtenu. Les résultats ont également montré qu'en présence de catalyseur actif son activité l'emporte sur celle du réacteur.

L'énergie d'activation estimée (165740 ± 5200 J/mol) est du même ordre de grandeur que celle de référence dans la littérature (169500 J/mol) (Wang et al., 2004). Les approches utilisées pour modéliser la cinétique ne permettaient pas de comparer directement les constantes pré-exponentielles. Une comparaison dans les mêmes conditions opératoires entre les deux catalyseurs a été effectuée en utilisant deux modèles de réacteur. Les résultats ont montré que le catalyseur conçu dans le cadre du projet LOKIR est beaucoup plus efficace que celui de référence : il permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique à faible temps de passage (17,5 ms). La différence considérable d'activité entre les deux catalyseurs peut être expliquée par la différence de taille des particules de métal actif.

Une faible part des tests catalytiques (12/16) était convenable pour estimer la cinétique de la réaction ; les autres sont limités par le transfert de matière externe car la cinétique de la réaction de reformage sur ce type de catalyseur est très rapide.

Après la détermination de la cinétique de la réaction, nous avons abordé le dimensionnement de l'échangeur–réacteur.

Une analyse préliminaire des temps caractéristiques a montré que, pour éliminer totalement les effets de la limitation par le transfert de matière, il est nécessaire d'utiliser des canaux de diamètre hydraulique inférieur à 400 µm pour un temps de passage de 150 ms. Les résultats de cette analyse ont également montré que la diminution de la taille des canaux améliore le transfert thermique. En effet, l'écart de température entre le gaz et la couche catalytique diminue considérablement en passant de 10°C à 2°C lorsqu'on diminue le diamètre hydraulique de 1 mm à 400 µm. Le choix de la taille des canaux est effectué en prenant en compte la perte de charge, la facilité de fabrication et d'introduction du catalyseur. Il est également possible d'atténuer les effets de la limitation par le transfert de matière externe en augmentant le temps de passage.

Un modèle simplifié d'un module de l'échangeur-réacteur a été réalisé en considérant le couplage entre les phénomènes de transfert de chaleur, de matière et la réaction dans les canaux réactifs, et les transferts de chaleur dans les canaux produits et fumées.

Pour déterminer la taille (longueur, largeur et profondeur) optimale des canaux permettant d'atteindre la productivité maximale, des simulations ont été effectuées en faisant varier la taille des canaux et le débit de réactifs à traiter. En imposant les spécifications du procédé et les contraintes de fabrication dans chaque cas, les dimensions optimales des canaux ont été identifiées. Cette première méthode permet de déterminer le nombre de canaux de l'échangeur ETR en divisant le débit total à traiter par le débit correspondant à la taille optimale des canaux.

Ces simulations ont permis de proposer la taille des canaux pour l'échangeur de taille semi-industrielle conçu dans le cadre du projet (longueur : 25 cm, largeur : 2 mm et profondeur 800 µm).

Après la détermination de la taille optimale des canaux, une méthodologie de design de l'échangeur-réacteur a été mise en place. Elle permet de déterminer la perte de charge dans les canaux fumées, le débit des fumées et le nombre de canaux nécessaires en fonction

- de la taille des canaux (longueur, largeur, profondeur),
- des spécifications en termes de débits de réactifs à traiter et de température de sortie minimale des réactifs qui détermine la productivité maximale,
- des contraintes de fabrication et de résistance mécanique du module.

Sur la base des données de simulations, plusieurs échangeurs-réacteurs ont été fabriqués, le protocole d'enduction du catalyseur a été testé et validé sur un exemplaire d'ETR qui sera testé sur le pilote de démonstration.

La simulation du module de l'ETR dans les conditions nominales de fonctionnement montre que la température d'entrée et la masse de catalyseur ont peu d'impact sur la productivité car la réaction est contrôlée par le transfert de matière externe et que le temps de passage est largement suffisant pour diminuer considérablement son impact.

Une analyse d'image d'une coupe d'un ETR a mis en évidence la distribution de diamètre hydraulique des canaux ainsi que le bouchage de certains d'entre eux. L'impact de la maldistribution des réactifs, du catalyseur, d'une distribution non-uniforme de diamètre hydraulique et du bouchage des canaux ont été abordé dans le dernier chapitre du manuscrit.

Les effets combinés d'une distribution non uniforme de catalyseur et des réactifs entrainent une différence maximale de température de 50°C. Cependant, la quantité de gaz de synthèse produite reste inchangée. Ces simulations ont également permis de proposer l'emplacement des thermocouples mobiles sur les bords des plaques surtout à l'entrée des fumées où les gradients de températures sont les plus importants.

Le modèle résistif de perte de charge basé sur une analogie entre le réseau fluidique et un réseau électrique a permis de modéliser l'hydrodynamique du distributeur. Ce modèle montre que les débits dans les canaux sont très sensibles à leur taille : une maldistribution de diamètre hydraulique de 2 % entraîne une variation moyenne du débit dans les canaux de 30 %.

Le bouchage des canaux est également très néfaste, il augmente la perte de charge et son impact est plus élevé s'il se produit dans les canaux produits. L'étude expérimentale de la distribution a montré que le fluide passe préférentiellement dans les canaux les plus larges.

Les études menées par Air Liquide montrent qu'avec la technologie d'échangeur-réacteur développée un gain sur le coût de production peut être obtenu pour une unité fonctionnant sans export de vapeur. La modularité facilite le changement d'échelle. Les résultats du pilote démonstration seront déterminants pour la suite de cette étude.

Perspectives

Les objectifs fixés dans le cadre de cette thèse ont été atteints, un modèle d'acquisition de données cinétiques a été développé et validé. Différents outils ont été développés pour analyser les résultats des tests catalytiques. Ces outils sont adaptables à d'autres réactions. Les concepts et méthodologies développés pour le dimensionnement de l'échangeur-réacteur sont également transposables à d'autres systèmes réactionnels.

Les résultats des tests catalytiques montraient la présence de CO_2. Cependant, la réaction de Shift le produisant n'a pas été quantifiée sur le micropilote car les tests ont été effectués à haute température (T > 800°C). Étant donné que l'échangeur-réacteur fonctionnera dans des conditions opératoires (T comprise entre 520 et 900°C) favorables à cette réaction, il est nécessaire de déterminer sa cinétique afin d'interpréter correctement les résultats expérimentaux du pilote de démonstration. Toutefois, à défaut de pouvoir la quantifier, le premier modèle avec hypothèse d'équilibre thermodynamique à la surface du catalyseur pourrait être utilisé.

Pour quantifier la réaction de Shift, un canal de diamètre hydraulique de l'ordre de 200 µm devrait être utilisé afin d'éliminer toute limitation par le transfert de matière externe car la réaction de Shift est très rapide. La température devra être limitée à 700°C pour éviter la réaction inverse de reverse Water Gas Shift qui se produit à haute température (>800°C).

La conduite de la réaction principale de reformage sur un canal de cette taille permettra également de supprimer la limitation par le transfert de matière externe et d'établir facilement la relation entre l'activité catalytique et la constante de microstructure. L'expression utilisée pour calculer la constante de microstructure peut aussi être amélioré en ajoutant, comme le suggère la littérature, un terme permettant de prendre en compte la densité de sommet, et d'arête, en fonction de la taille des particules (Ligthart et al., 2011).

Le modèle complet du micropilote considérant l'activité des parois a permis de montrer que l'activité du catalyseur l'emporte sur celle du réacteur. Le réacteur aluminisé conçu pour vérifier expérimentalement ce résultat ne l'a pas permis car ce dernier n'était pas totalement inerte, son activité tendait vers celle du réacteur non aluminisé. Par conséquent, il serait intéressant de mettre en place un réacteur parfaitement aluminisé (sans activité) pour vérifier expérimentalement les résultats du modèle.

L'échangeur-réacteur développé dans le cadre du projet LOKIR de par sa compacité et ses performances est tout à fait utilisable pour la production d'hydrogène à la demande en vue d'alimenter une pile à combustible ou une station à hydrogène.

Les mêmes concepts développés dans le cadre de sa conception peuvent être utilisés pour dimensionner d'autres échangeurs-réacteurs pour la production de méthanol ou d'hydrocarbures liquide de synthèse à travers le procédé Fischer-Tropsch.

Nomenclature

A_m : surface de métal actif [$m^2_{métal\ actif}$ /$g_{métal\ actif}$]

Cp_f : capacité calorifique des fumées [J/mol/K]

Cp_p : capacité calorifique des produits [J/mol/K]

Cp_r: capacité calorifique des réactifs [J/mol/K]

C_T : concentration totale de la phase gaz [mol/m^3]

D : dispersion des sites actifs dans le catalyseur [%]

D_{eff} : diffusivité effective du gaz [m^2/s]

d_p : taille des particules métalliques [nm]

E_{a1} : énergie d'activation de la réaction SMR [J/mol]

E_{a2} : énergie d'activation de la réaction de WGS [J/mol]

E_{ap1} : énergie d'activation de la réaction SMR à la paroi [J/mol]

E_{ap2} : énergie d'activation de la réaction de WGS à la paroi [J/mol]

F_p : flux molaire des produits [mol/s]

F_f : flux molaire des fumées [mol/s]

F_e : débit molaire de gaz à l'entrée du microréacteur [mol/s]

f_j : débit molaire du constituant j [mol/s]

h_{locf} : coefficient de transfert de chaleur par convection dans les canaux fumées [$W/m^2/s$]

h_{locp} : coefficient de transfert de chaleur par convection dans les canaux produits [$W/m^2/s$]

h_{locr} : coefficient de transfert de chaleur par convection dans les canaux réactifs [$W/m^2/s$]

h_{loc} : coefficient d'échange local moyen dans le microréacteur [$W/m^2/K$]

K_1 : constante d'équilibre de la réaction SMR [bar^2]

K_2 : constante d'équilibre de la réaction de WGS [-]

$K_{preexp1}$: facteur pré-exponentiel de la réaction SMR [$mol/m^2_{surface\ active}/s$]

Nomenclature

$K_{preexp1}$: facteur pré-exponentiel de la réaction WGS [$mol/m^2_{surface\ active}/s$]

K_{μ} : constante de microstructure du catalyseur [$m^2_{surface\ active}/ m^2_{catalyseur}$]

K_{p1} : facteur pré-exponentiel de la réaction SMR à la paroi [$mol/m^2_{paroi}/s$]

K_{p2} : facteur pré-exponentiel de la réaction WGS à la paroi [$mol/m^2_{paroi}/s$]

$k_{d,j}$:coefficient locale de transfert de matière externe [m/s]

L_{th} : longueurs d'établissement des profils thermiques [m]

M_C : masse de catalyseur par m^2 de surface projetée [$g_{wash\text{-}coat/}m^2_{wash\text{-}coat\ surface}$]

P_i : pression partielle du composé i [Pa]

q_k^P : débit volumique canal produit [m^3/s]

Q_k^P : débit volumique collecteur produit [m^3/s]

Q_k^I : débit volumique distributeur plaque I [m^3/s]

Q_k^{II} : débit volumique distributeur plaque II [m^3/s]

q_k^I : débit volumique collecteur produit [m^3/s]

q_k^{II} : débit volumique collecteur produit [m^3/s]

u_c : vitesse moyenne d'écoulement du gaz réactif [m/s]

R_{SMR} : vitesse de la réaction SMR [$mol/m^2_{paroi}/s$]

R_{WGS} : vitesse de la réaction WGS [$mol/m^2_{paroi}/s$]

$R_{SMR\text{-}p}$: vitesse de la réaction SMR à la paroi du microréacteur [$mol/m^2_{paroi}/s$]

$R_{WGS\text{-}p}$: vitesse de la réaction WGS à la paroi du microréacteur [$mol/m^2_{paroi}/s$]

R_{sm} : résistance entre le solide du microréacteur et la gaine du thermocouple [m^2.K W]

R_{sc} : résistance entre le solide du porte-échantillon et la barrette catalytique [m^2.K W]

T_g : température des réactifs [K]

TTF1 : température d'entrée du gaz zone catalytique [K]

TTF2 : température de sortie du gaz zone catalytique [K]

T_m : température du thermocouple mobile [K]

T_s : température du solide du microréacteur ou de paroi du canal réactifs [K]

T_c : température de la barrette catalytique [K]

$T_{P:}$ température des produits [K]

$T_F^{S:}$ température de paroi canal fumées [K]

$T_P^{S:}$ température de paroi canal produits [K]

T_{fe} : température d'entrée des fumées [K]

T_{fs} : température de sortie des fumées [K]

$t_{s:}$ temps de passage ou de contact [ms]

X_{CH4} : conversion du méthane [-]

x_1 : avancement de la réaction SMR [-]

x_2 : avancement de la réaction de WGS [-]

$y_{c,i}$: fraction molaire de l'espèce i dans le catalyseur [-]

Nombres adimensionnels :

Sc : nombre de Schimitd [-]

Gz : nombre de graetz [-]

Nu : nombre de Nusselt [-]

Pr : nombre de Prandlt [-]

Sh : nombre de Sherwood [-]

Lettre Grecques :

$\Delta_r G$: enthalpie libre de réaction [J/mol]

δ_{wc} : épaisseur du dépôt catalytique [µm]

ε : porosité du catalyseur [-]

$\lambda_{R:}$ conductivité thermique des réactifs [W/m/K]

$\lambda_{F:}$ conductivité thermique des fumées [W/m/K]

λ_P : conductivité thermique des produits [W/m/K]

ν_i : coefficient stœchiométrique du constituant i [-]

τ_p : tortuosité du catalyseur [-]

Paramétres géométrique du microréacteur

Ω_c : section de passage du canal [m^2]

P_{cg} : périmètre de contact entre le catalyseur et le gaz [m]

P_{mg} : périmètre de contact entre le thermocouple mobile et le gaz [m]

P_{sc} : périmètre de contact entre le catalyseur et le solide du réacteur [m]

P_{sg} : périmètre de contact entre le solide du réacteur et le gaz [m]

$P_{sm:}$ périmètre de contact entre le solide du réacteur et le thermocouple mobile [m]

Paramétres géométrique de l'échangeur-réacteur :

$e_{f:}$ épaisseur de la paroi entre un canal réactifs et un canal fumées [m]

e_p : épaisseur de la paroi entre un canal réactifs et un canal produit [m]

h_c : hauteur du canal [m]

l_c : largeur du canal [m]

l_{paroi} : distance séparant deux canaux adjacents [m]

Bibliographie

Akers W. W. Camp, D. P. Kinetics of the methane-steam reaction. AIChE J. (1955), 1, 471-475.

Allen D. W.; Gerhard E. R.; Likins M. R. Kinetics of the methane steam reaction. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. (1975), 14, 256-259.

Antoni L., Galerie A. Corrosion sèche des métaux. Cas industriels : oxydation, carburation. 2012. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 4 224

Aparicio L.M.. Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts. J. Catal. 165 (1997) 262-274.

Arzamendi G., Diéguez P.M., Montes M., Odriozola J.A., Sousa-Aguiar E. F., Gandía L.M. Methane steam reforming in a microchannel reactor for GTL intensification: A computational fluid dynamics simulation study. Chemical Engineering Journal 154 (2009) 168–173.

Aubin J. et Xuereb C. Microréacteurs pour l'industrie. Techniques de l'Ingénieur. Référence TI142. 2008

Bahrami M., Michael Y. M. , Richard J. C. "A novel solution for pressure drop in singly connected microchannels of arbitrary cross-section," International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 50, no. 13–14, pp. 2492–2502, 2007.

Bergougnoux J. Des technologies compétitives au service du développement durable. Centre d'anlalyse stratégique. Rapport et Documents n°52. 2012

BeurdenV. P. On the catalytic aspects of steam methane reforming. ECN 2004

Bodrov I.M., Apel'baum L.O., Temkin M. Kinetics for reaction methane with steam on a nickel surface. Kinet. Catal. 5 (1964) 614-622.

Bodrov N. M., Apel'baum L. O., Temkin M. I. (1967). "Kinetics of the reaction of methane with water vapour, catalysed by Nickel on a porous carrier", Kinetics and Catalysis, 8, 696-702.

Boudellal M. La pile à combustible : l'hydrogène et ses applications. Editions DUNOD, Paris, 2007. ISBN 978-2-10-057521-3

Commenge, J.-M., Falk, L., « Reaction and process system analysis, miniaturization and intensification strategies », chapitre 2 dans « Micro Process Engineering – A comprehensive Handbook – Volume 3: System, Process and Plant Engineering », Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, p. 23-42, 2009 (ISBN 978-3-527-31550-5).

Cybulski A., Moulijn J. A., Stankiewicz A. Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors. (2010) ISBN: 9783527324699.

De Bellefon, C. Cours Ecole thématique en génie des procédés catalytiques. Fréjus, 2012.

De Deken J. C.; Devos, E. F., Froment, G. F. Steam reforming of natural gas: intrinsic kinetics, diffusional influences, and reactor design. International Symposium on Chemical Reactor Engineering, Boston, (1982), 181-197.

Delsman E. R., Laarhoven B. J. P. F., De Croon M. H. J. M., Kramer G. J. and Schouten J. C. Comparison between conventional fixed-bed and microreactor for a portable hydrogen production case. Chemical Engineering Research and Design, 83(A9),(2005) , 1063–1075

Derbal. H, Belhamel M. et M'Raoui A. L'hydrogène, vecteur énergétique solaire. Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen (2007) 235

DI MARCO Damien. Microréacteurs pour le vaporeformage du méthane : développement de catalyseurs spécifiques et étude cinétique associée. Group: ceramic processes. SPCTS, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 LIMOGES CEDEX. Thèse en cours.

Dirksen H. A.; Riesz C. H. Equilibrium in the steam reforming of natural gas. Ind. Eng. Chem. (1953), 45, 1562-1565.

Djilali N., Sadeghi E., Bahrami M. Estimation of Nusselt number in microchannels of arbitrary cross-section with constant axial heat flux. Proceedings of the Sixth International ASME Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels ICNMM2008. (2008)

El-Bousiffi M. A.; Gunn D. J. A dynamic study of steam-methane reforming. Int. J. Heat Mass Transfer (2007), 50, 723-733.

Elnashaie S. S. E. H.; Adris A. M.; Al-Ubaid A. S. Soliman M. A. On the non-monotonic behaviour of methane-steam reforming kinetics. Chem. Eng. Sci. (1990), 45, 491-501.

Giroudiére F. Techniques de l'Ingénieur J5 480v2. Production des gaz de synthèse par vaporeformage. 2012

Godard O. Flamant G., Lamy C., Didierjean S, Percheron-Guégan A., Baumstark L, 2003. Sommaire de cnrs le journal - N°160 - 161 avril/mai 2003/Energies renouvelables.

Groppi G. and Tronconi E., “Theoretical Analysis of Mass and Heat Transfer in Monolith Catalysts with Triangular Channels,” Chem. Eng. Sci., 52(20), 3521 (1997).

Hardeveld V. R. and Hartog F., The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. Surface Science, 1969. 15(2): p. 189-230.

His, S. L’hydrogène : vecteur énergétique du futur ? Institut Français du pétrole. Panorama 2004.

Hollmuller, P. Entre énergie primaire et énergie utile : quelques réflexions sur le vecteur hydrogène et les filières énergétiques. Journée du CUEPE 2005 « L’hydrogène, futur vecteur énergétique ? », Genève le 13 mai 2005.

Holwell A. and McDaniel J. Emissions flare-up! The chemical engineer issue 840. 2011.

Hou K., Hughes R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al2O catalyst. Chem. Eng. J. (2001), 82, 311-328.

http://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz-naturel)

Hwang K., Lee C. Lee S., Ryi S., Park J. Novel micro-channel methane reformer assisted combustion reaction for hydrogen production. international journal of hydrogen energy 36 (2011) 473-4 8 1

Irani M., Alizadehdakhel A., Nakhaei A., Hoseini N., Adinehnia M. CFD modeling of hydrogen production using steam reforming of methane in monolith reactors: Surface or volume-base reaction model? International Journal of Hydrogen Energy. Volume 36, Issue 24, December 2011, Pages 15602–15610

Jones G., Jakobsen J. G., Shim S. S., Kleisa J., Andersson M. P., Rossmeisl J., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Helveg S., Hinnemann B., Rostrup-Nielsen J. R., Chorkendorff I., Sehested J., J. K. Norskov. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. Journal of Catalysis, 2008. 259 p. 147-160.

Kays W. M., and Crawford M. E., 1993. Convective Heat and Mass Transfer, McGraw Hill Inc., New York.

Kays W., London A. L. « Compact heat exchangers », McGraw-Hill series in mechanical Engineering, McGraw-Hill Inc., USA, 1955.

Keating E. L.. Applied Combustion, 2nd Ed, Publisher: CRC 2007, ISBN-10 : 1574446401

Khomenko A.A., Apel'baum L.O., Shub F. S., Snagovskii Y.S., Temkin M. I. Kinectics of reaction of methane with water vapor and a reversible reaction of carbon monoxide hydrogenation on nickel. Kinet. Catal. 12 (1971) 367-373.

Kolb G., Hessel V., Micro-structured reactors for gas phase reactions, Chemical Engineering Journal, 98 (2004), 1–38.

Kolios G., Glöckler B., Gritsch A., Morillo A., Eigenberger G. Heat-Integrated Reactor Concepts for Hydrogen Production by Methane Steam Reforming. Fuel Cells Special Issue: Modelling of Fuel Cell Systems. Volume 5, issue 1, pages 52–65, 2005

Le Pierres R., Southall D., Osborne S. Impact of Mechanical Design Issues on Printed Circuit Heat Exchangers. Proceedings of SCO2 Power Cycle Symposium 2011. University of Colorado at Boulder - University Memorial Center, CO, May 24-25, 2011.

Lerou J. J. Enabling Small-Scale GTL. Présentation June 2010 www.velocys.com

Lerou J. J., Tonkovich A. L., Silva L., Perry S., McDaniel J. Microchannel reactor architecture enables greener processes. Chemical Engineering Science 65 (2010) 380-385.

Ligthart D.A.J.M., Van Santen R.A., and Hensen E.J.M., Influence of particle size on the activity and stability in steam methane reforming of supported Rh nanoparticles. Journal of Catalysis. 2011. 280 p.206-220.

Male V. P., De Croon M.H.J.M., Tiggelaar R.M, Van den Berg A., Schouten J.C. Heat and mass transfer in a square microchannel with asymmetric heating. International Journal of Heat and Mass Transfer. Volume 47, Issue 1, January 2004, Pages 87–99

Matsumura Y. and Nakamori T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature; Applied Catalysis A 258, (2004) 107-114.

Méritet S. Panorama des marchés du gaz naturel. Septembre 2010 http://www.ceri-sciences-po.org.

Midoux, N. (1993). Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique. Lavoisier TEC & DOC, Paris.

Morini, G. L., Scaling effects for liquid flows in microchannels, Heat Transfer Engineering, 27 (2006), 64-73.

Norskov J.K., Bligaard T., and Kleis J., Rate control and reaction engineering. Science, 2009. 324(5935): p. 1655-1656.

Norskov, J.K., et al., Universality in heterogeneous catalysis. Journal of Catalysis, 2002. 209(2): p. 275-278.

Park G., Joo D. S., Park S., Yoon Y., Kim C., Yoon W. Development of microchannel methanol steam reformer. Chemical Engineering Journal 101 (2004) 87–92

Phan C., Daniel L. H. and Griffin G. J.. Determination of the Nusselt versus Graetz Correlation for Heat Transfer in Channels of Sinusoidal Cross-Section. Korean J. Chem. Eng., 20(6), 1012-1016 (2003)

Poux M., Cognet P., Gourdon C. Génie des procédés durables : du concept à la concrétisation industrielle. Edition DUNOD. ISBN : 978-2-10-051605-6.

Rapport ALCIMED. « Les microréacteurs : opportunités et applications pour les industries chimiques ».

Rosetti V. Catalysts for H2 production. Docttorato di ricerca in chimica industriale. 2007

Rostrup-Nielsen J. R. Steam reforming of hydrocarbons. A historical perspective. Natural Gas Conversion VII. Volume 147, (2004), 121–126

Rostrup-Nielsen J. R.. Catalytic Steam Reforming, 1984, Springer-Verlag, Heidelberg

Rostrup-Nielsen J. R.. Steam reforming catalysts. Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.

Rostrup-Nielsen J.R. and Bak Hansen J.H. CO2-reforming of methane over transition metals; Journal of Catalysis 144, (1993b), 38-49.

Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J. and Norskov J.K.. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO2 reforming; Advances in Catalysis 47, (2002), 65-139.

Rostrup-Nielsen J.R.. Production of synthesis gas. Catalysis Today 18 (1993a) 305-324

Saber M., “Conception et Caractérisation d’Echangeurs-Réacteurs à Structuration Multi-échelle,” INPL, Nancy France, 2009.

Shah R. K., and London A. L., 1978. Laminar flow forced convection in ducts, Academic Press, New York.

Simsek E, Ahmet K. A., Ilsen Önsan Z. Investigation of catalyst performance and microstructured reactor configuration for syngas production by methane steam reforming. Catalysis Today 178 (2011) 157– 163

Sircar S., Golden C.. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. ISBN: 978-0-471-71975-5, (2010) Chap 10

Song C.. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. ISBN: 978-0-471-71975-5, (2010). Chap 1

Stefanescu D. Steam methane reforming catalyst. R&D bibliographic report Air Liquide. 2008

Stefanidis G. D., Vlachos D. G., Niket S. Kaisare. Matteo Maestri. Methane Steam Reforming at Microscales: Operation Strategies for Variable Power Output at Millisecond Contact Times. American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 55: 180–191, 2009

Stefanidis G.D., Vlachos D.G. Intensification of steam reforming of natural gas: Choosing combustible fuel and reforming catalyst. Chemical Engineering Science 65 (2010) 398 – 404.

Subramani V., Sharma P., Zhang L., Liu K. « Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies » 978-0-471-71975-5, (2010) Chap 2

Taine J., Iacona E., Petit J. P. Transferts thermiques : introduction aux transferts d'énergie. ISBN 978-2-10-051625-4. (2008) 4e Edition Dunod.

Toettrup P. B.. Evaluation on intrinsic steam reforming kinetic parameter from rate measurements on full particule size. Appl. Catal. 4 (1982) 377-389.

Tonkovich A.Y., Zilka J.L., LaMont M.J., Wang Y., Wegeng R.S. Microchannel reactors for fuel processing applications. I. Water gas shift reactor. Chemical Engineering Science 54 (1999) 2947-2951

Tonkovich A. L. (a). Microchannel Heat Exchangers: Applications and Limitations. Mgr. Technology Development Center Velocys Inc

Tonkovich A.Y., Perry S., Wang Y., Qiu D., LaPlante T., Rogers W.A. 2004. Microchannel process technology for compact methane steam reforming. Chemical Engineering Science 59 (2004) 4819 – 4824

Tonkovich A.Y., Yang B., Steven T. P., Fitzgerald S. P., Wang Y., From seconds to milliseconds through tailored microchannel reactor design of a steam methane reformer, Catalysis Today, 120 (2007), 21-29.

Trimm D. L. Design of Industrial catalyst. Chemical Engineering Monographs, 11, Elsevier, (1980)

Twigg M.V. (1989): Catalyst Handbook, Wolfe Publishing Ltd.

Udengaard N.R., Hansen J.-H.B and Hanson D.C. Oil & Gas Journal, (1992), 90: 62.

Van Santen R.A., Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships. Accounts of Chemical Research, 2009. 42(1): p. 57-66.

Venkataraman K., Redenius J. M., Schmidt L. D. Millisecond catalytic wall reactors: dehydrogenation of ethane. Chemical Engineering Science 57 (2002) 2335 – 2343

Venkataraman K., Wanat E. C., and Schmidt L. D. Steam Reforming of Methane and Water-Gas Shift in Catalytic Wall Reactors. AIChE Journal (2003) Vol. 49, No. 5

VILLERMAUD, J. (1993) Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs. Série TEC & DOC. Lavoisier (ed.).

Wagner E. S., Froment G. F. "Steam reforming analyzed", Hydrocarbon Processing, 71(7), pp 69-77, 1992.

Wang S. and Lu G.Q. Catalytic activities and coking characteristics of oxides supported Ni catalysts for CH4 reforming with carbon dioxide; Energy & Fuels 12: 248-256. (1998a)

Wang S. and Lu G.Q. CO2 reforming of methane on Ni catalysts: Effect of the support phase and preparation technique; Applied Catalysis B 16: 269-277. 1998b

Wang S. and. Lu G.Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al2O3 catalysts: Effect of nickel precursor; Applied Catalysis A 169: 271-280. 1998c

Wang Y., Chin Y., Rozmiarek R. T., Johnson B. R., Gao Y., Watson J. M., Tonkovich Y., Vanderwiel D. P., Highly active and stable $Rh/MgOAl_2O_3$ catalysts for methane steam reforming, Catalysis Today, 98 (2004), 575–581.

Wei J., Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH4 with CO2 or H2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalyst. J. Catal. 224 (2004) 370-383

Wei, J. and Iglesia E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. Journal of Catalysis. 2004. 225(1): p. 116-127.

Xu J., Froment G. F. Methane steam reforming, methanation and water gas shift: intrinsic kinetics. AIChE Journal 35 (1989) 88-96.

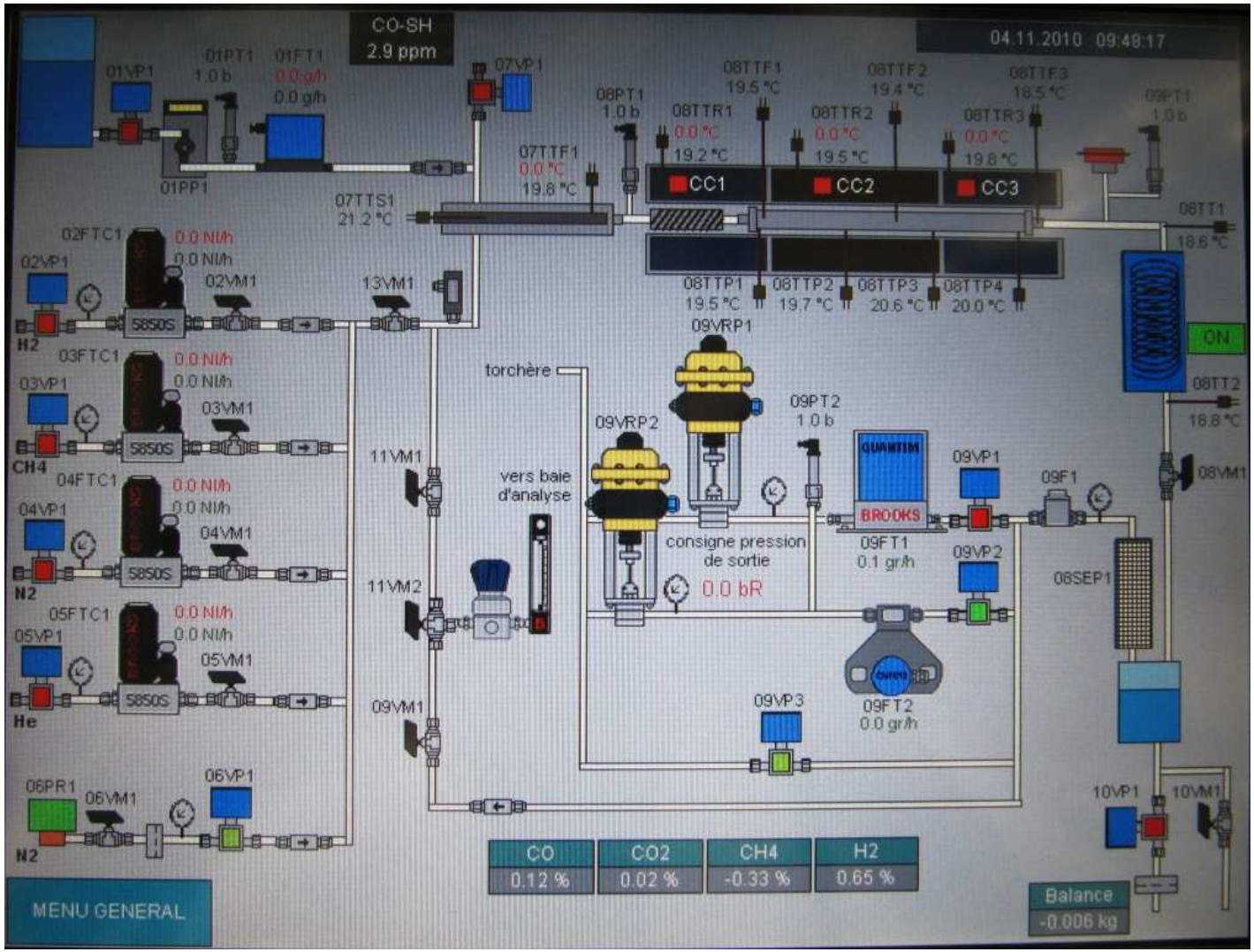
Xu J.; Froment G. F. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. AIChE J. (1989), 35, 97.

Zanfir M., Gavriilidis A. Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor. Chemical Engineering Science 58 (2003) 3947 – 3960

Zhai X., Ding S., Cheng Y., Y. Jin, Cheng Y.. CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor. international journal of hydrogen energy 35 (2010) 5383-5392

Zubkov, T., et al., The effect of atomic steps on adsorption and desorption of CO on Ru(1 0 9). Surface Science, 2003. 526(1-2): p. 57-71.

Annexes



***Annexe A** : Synoptique du micropilote.*

Annexe B

TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES

Thermal Conductivity	Room	78 Btu-in./ft.² hr.-°F	Room	11.4 W/m-k
	200	84 Btu-in./ft.² hr.-°F	100	12.7 W/m-k
	400	96 Btu-in./ft.² hr.-°F	200	14.1 W/m-k
	600	108 Btu-in./ft.² hr.-°F	300	15.4 W/m-k
	800	121 Btu-in./ft.² hr.-°F	400	17.1 W/m-k
	1000	134 Btu-in./ft.² hr.-°F	500	18.7 W/m-k
	1200	150 Btu-in./ft.² hr.-°F	600	21.0 W/m-k
	1400	168 Btu-in./ft.² hr.-°F	700	23.3 W/m-k
	1600	180 Btu-in./ft.² hr.-°F	800	24.9 W/m-k
	1800	191 Btu-in./ft.² hr.-°F	900	26.2 W/m-k
	2000	205 Btu-in./ft.² hr.-°F	1000	28.0 W/m-k
	2200	216 Btu-in./ft.² hr.-°F	1100	29.6 W/m-k

Figure B1 : Conductivité thermique de HR120 en fonction de la Tempéra ture (Source Air Liquide)

Annexe C

C1. Résultats des essais d'enduction

Le protocole utilisé pour la validation du montage est résumé par le schéma de la Figure C1. Il se compose d'une injection lente de la suspension de façon à limiter au maximum les effets de mal-distribution au sein d'une plaque et entre les plaques, suivi d'un retrait rapide au débit maximum de la pompe de façon à maximiser l'épaisseur déposée. Le débouchage des canaux est réalisé par aspiration d'air avec la pompe péristaltique une fois la suspension retirée de l'ETR. Le catalyseur est ensuite séché en étuve avant l'enduction suivante. La validation du montage a été réalisée sur un module élémentaire en HR120 brut assemblé sous presse à la résine époxy. Il est ainsi possible d'ouvrir facilement le module pour vérifier les résultats de l'enduction et caractériser le dépôt.

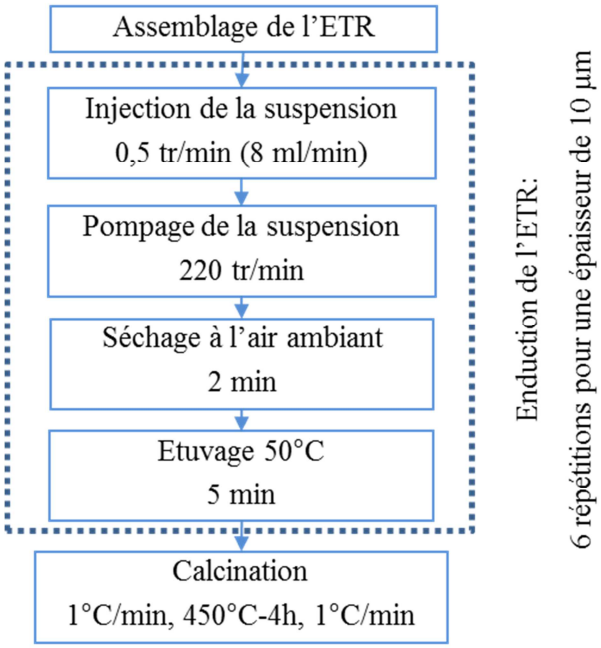


Figure C1:Protocole de validation du montage d'enduction des ETR.

Les premiers résultats ont été positifs avec des plaques « réactifs » correctement couvertes par le catalyseur jusqu'à la limite visée lors de l'enduction (cf. Figure C2). De plus, les canaux sont correctement débouchés et le dépôt y est homogène. Cependant, le niveau du catalyseur entre les deux plaques n'est pas parfaitement homogène. De même au sein d'une plaque, le front du dépôt présente une légère mal-distribution. Il semble aussi que la présence de canaux potentiellement bouchés au sein d'une plaque augmente cette mal-distribution.

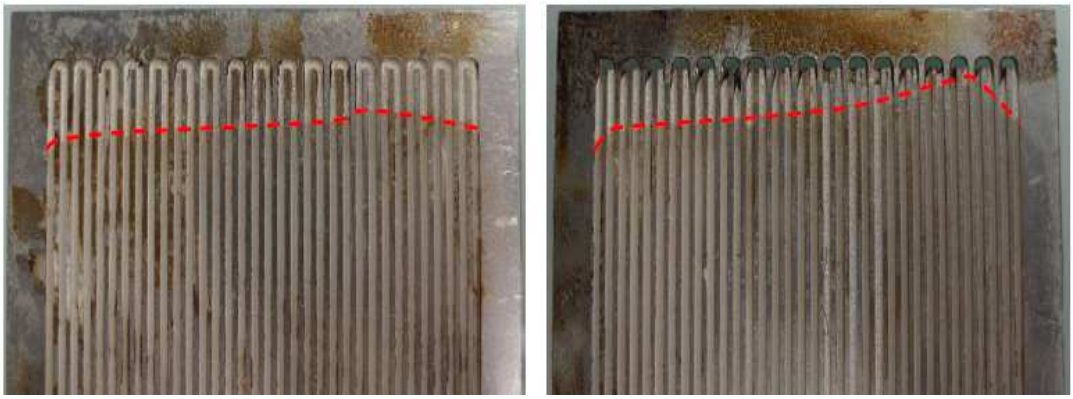


Figure C2 : Résultats du premier essai de validation du montage d'enduction des ETR (le trait pointillé rouge correspond au front de couverture par le washcoat)

Pour limiter ces hétérogénéités, un nouveau protocole utilisant une contre pression d'azote de 0,2 bars durant l'ensemble du cycle injection / pompage de la suspension a été mis au point.

L'objectif est de forcer la suspension dans tous les canaux en faisant monter la pompe en pression. Les résultats présentés sur la Figure C3 démontrent que cette contre-pression n'améliore pas la mal-distribution au sein d'une plaque. On remarque également des hétérogénéités entre les plaques. En revanche, la circulation d'azote dans le réacteur lors du pompage a eu un effet imprévu intéressant. Elle a séché le dépôt de catalyseur en quelques minutes seulement simplifiant cette étape rendue délicate par la taille de l'ETR et celle des canaux.

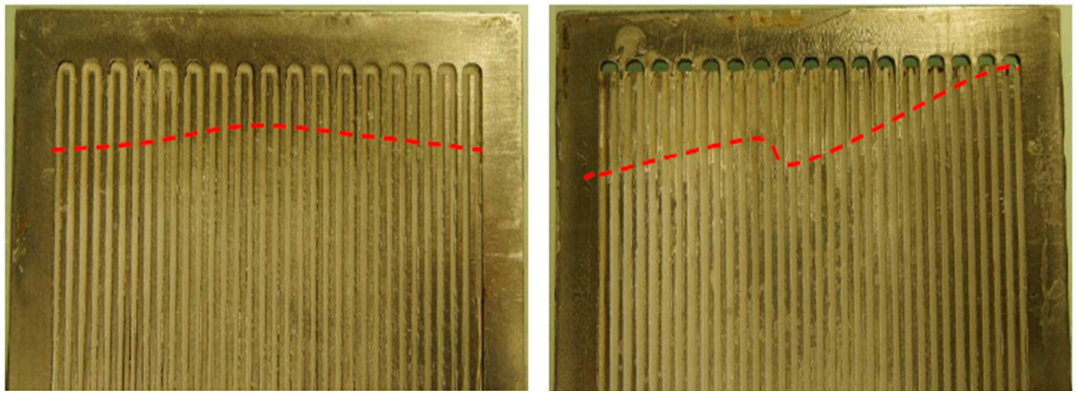


Figure C3 : Résultats de l'essai d'enduction avec contre-pression.

Pour les essais préliminaires, l'épaisseur moyenne du dépôt mesurée sur les plaques après six enductions est de 6 µm. Les ETRs étant aluminisés et préalablement oxydés, les conditions seront plus favorables à la réalisation d'un dépôt épais et les 10 µm sont une cible tout à fait envisageable avec six enductions. Il est possible d'enduire un ETR avec le montage dans sa configuration actuelle malgré la présence inhérente au procédé de quelques défauts. Ceux-ci se matérialisent par une légère mal-distribution du front de suspension qui conduit à de faibles variations du niveau du catalyseur. Cependant, ces défauts n'excèdent pas le centimètre lors d'une enduction à la pression atmosphérique. De plus la réduction de la vitesse d'injection réduira encore un peu plus ces défauts.

C2. Protocole d'enduction d'un ETR

Le premier ETR enduit assurera le démarrage du pilote de démonstration. Il sera probablement soumis à un grand nombre de cycles thermiques. Pour se prémunir de tout vieillissement prématuré, un catalyseur 1% RhS dont les caractéristiques sont mentionnées sur le Tableau C1 a été sélectionné pour enduire l'ETR.

Tableau C1 : Caractéristiques du catalyseur 1%RhS utilisé dans le premier ETR.

Référence	Dispersion (%)	sma (m^2/g_{Rh})	Taille de particule (nm)
1% RhS	91%	401	1

Pour optimiser l'adhérence du catalyseur sur le substrat, l'ETR a été pré-oxydé à 900°C pendant 10 heures. Les rampes de montée et de descente ont cependant été adaptées pour tenir compte de l'inertie thermique d'un objet métallique de cette taille avec respectivement 5°C/min à la montée et 2°C/min à la descente. L'ensemble des étapes visant à assurer la formation d'un dépôt de 10 microns d'épaisseur est résumé sur la Figure C4.

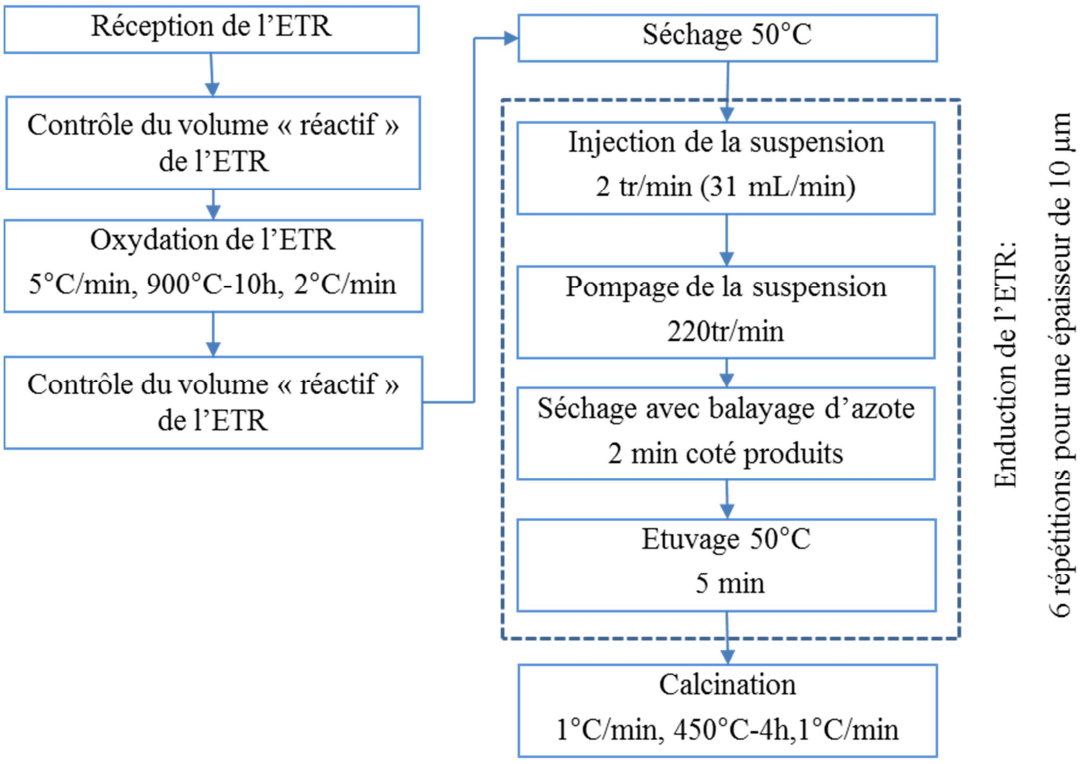


Figure C4 : Protocole d'enduction du premier ETR.

C3. Retour d'expérience du premier ETR enduit

La première action à réaliser dès la réception de l'ETR est de mesurer le volume interne des canaux des plaques « réactifs » et de le comparer au volume théorique. Ainsi, de l'acétone a été injecté dans l'ETR selon le protocole d'enduction établi précédemment. L'acétone est un bon candidat pour ces contrôles car il mouille correctement les métaux et les céramiques tout en s'évaporant rapidement. Le volume interne théorique des 20 plaques « réactifs » est de 280 mL auquel il faut retrancher 20% à cause de la forme des canaux soit 224 mL. La perte de volume est liée au procédé d'usinage chimique utilisé pour graver les plaques qui génère une section arrondie alors que la section théorique est rectangulaire. Ce volume ne prend pas en compte la colonne de distribution qui relie les plaques ensemble et le volume mort du tube soudé sur l'ETR. Par conséquent, le volume total

théorique doit être compris entre 250 et 300 mL soit environ 9 minutes d'injection à 31 mL/min (2 tr/min sur la pompe péristaltique).

Lors des essais, la présence d'acétone à la sortie « produits » a été détectée après seulement de 3 min 50s d'injection tandis que le niveau maximum de la colonne d'eau était atteint 3 min 30s après le début de l'injection. Le résultat étant reproductible sur plusieurs essais, le volume « réactifs » de l'ETR a été mesuré à 110 mL soit moins de 50% du volume théorique. La même opération a été réalisée coté « produits » et le volume mesuré a été de 94 mL pour un volume théorique d'environ 140 mL soit une perte de 33%. Les résultats de ces essais étant très en dessous des valeurs théoriques, un problème d'homogénéité de la suspension entre les plaques a été suspecté, l'acétone étant sujette par exemple à des effets capillaires importants.

Pour vérifier ces volumes, un nouvel essai avec de l'eau et une vitesse d'injection réduite à 8 mL/min a été réalisé. De plus, pour s'assurer d'une parfaite homogénéité entre les plaques, trois arrêts d'une minute ont été effectués durant l'injection pour laisser le temps au fluide de s'équilibrer. Les résultats issus du nouvel essai ont confirmé ceux obtenus avec l'acétone puisque le volume mesuré coté « produits » a été de 89 mL. Lors des arrêts, seuls des variations de niveau de quelques millimètres ont été relevées. Cela correspond uniquement au rattrapage de la mal-distribution dans les plaques car le volume concerné par la variation est très faible. Les mêmes mesures ont été réalisées après pré-oxydation de l'ETR pour un résultat identique. Ainsi, dans le premier ETR il n'y a que 45% du volume « réactifs » théorique qui est accessible au gaz. Les temps d'injection ont été revus en conséquence suite à ces résultats. L'enduction des ETRs avec la suspension de catalyseur s'est déroulée en deux temps. Une première étape avec 6 enductions à 31 mL/min a été effectuée en s'arrêtant à 2 cm de l'extrémité des canaux. Le volume injecté dans l'ETR est resté constant au cours des six enductions. Aucun problème n'a été détecté lors de cette première étape.

Une deuxième enduction avec le même catalyseur a été effectuée jusqu'à l'extrémité des canaux mais à une vitesse réduite (8 mL/min). Les temps d'enduction ont mis en évidence un bouchage progressif de l'ETR avec un volume interne qui a chuté de 115 mL lors de la première enduction à 77 mL lors de la cinquième étape. Pour préserver un maximum de volume interne, la sixième enduction n'a pas été réalisée. L'épaisseur finale de catalyseur après les 11 washcoats (deux enductions) est en théorie de 20 μm à l'exception du dernier

centimètre en haut des plaques ou le dépôt est compris entre 5µm et 10 µm (deuxième enduction seulement).

L'expérience acquise au cours de l'enduction de ce premier ETR est à l'origine de l'évolution du protocole d'enduction. Le protocole optimisé décrit sur la Figure C5 est celui retenu pour l'enduction des futurs ETR avec un dépôt de catalyseur d'une épaisseur finale de 10 microns. Ce nouveau protocole d'enduction nécessite six washcoats successifs soit environ 4 heures de travail.

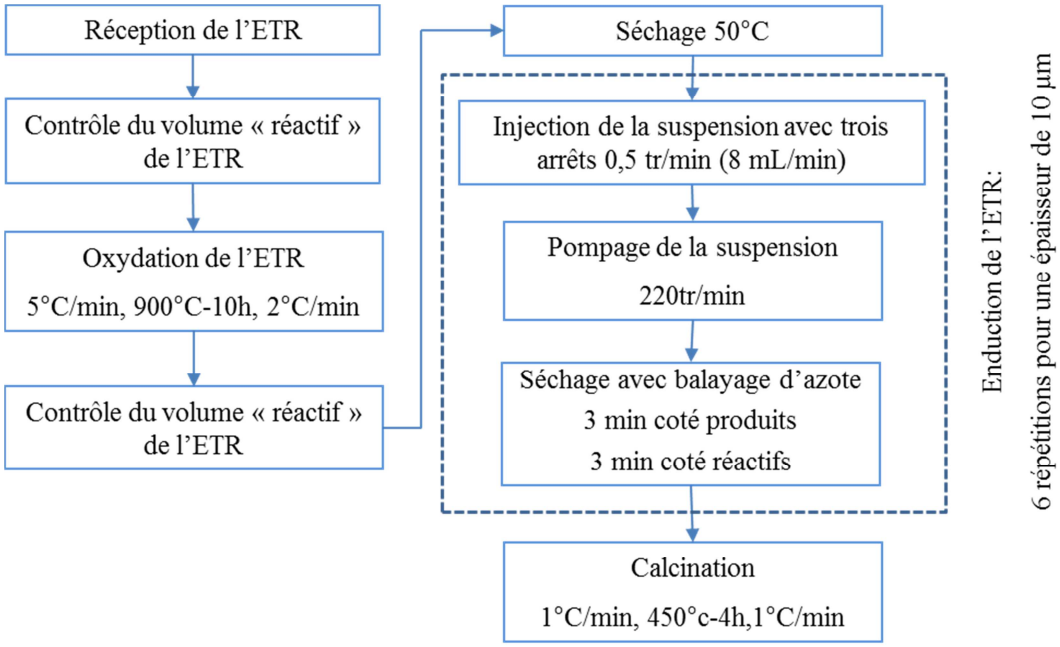


Figure C5 : Protocole d'enduction des ETR optimisé.

L'étape d'enduction des ETRs, un des points les plus importants du processus de fabrication, a été préparée tout au long du projet avec la réalisation du montage, sa validation et finalement l'enduction du premier ETR. Les différentes étapes ont toutes été remplies avec succès et le montage d'enduction des ETRs est à présent pleinement fonctionnel. L'analyse des résultats des mesures du volume des canaux effectuées sur le premier ETR enduit a montré qu'il est nécessaire de mettre en place une procédure de contrôle pour déterminer le volume total (réactifs + produits) en eau après chaque étape de fabrication.

Le premier échangeur-réacteur reçu s'est avéré partiellement bouché avec seulement 45% du volume théorique accessible par la suspension. L'enduction de ce dernier s'est malgré tout déroulée correctement.

Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane.

Résumé

L'efficacité globale du procédé de vaporeformage du gaz naturel est affectée par la limitation au transfert thermique au sein du lit catalytique et la génération d'un excès de vapeur d'eau non valorisable. Une des clés possibles pour le rentabiliser davantage consiste à optimiser les transferts thermiques en faisant évoluer le design du réacteur. Un échangeur-réacteur microstructuré a ainsi été retenu. Cet appareil de par la taille submillimétrique de ses canaux permet d'intensifier les transferts de chaleur et de matière. Cependant, la modification de l'architecture traditionnelle oblige à développer de nouveaux catalyseurs ($MgAl_2O_4$) déposables dans les microcanaux et permettant d'atteindre conversion élevées (80%, 20 bar, 850°C) à faibles temps de passage (150 ms). La faisabilité du concept et la performance des catalyseurs ont été validées sur un canal dans les conditions industrielles du procédé. Un modèle de réacteur piston hétérogène a été utilisé pour estimer la cinétique de la réaction de reformage. Pour le design de l'échangeur-réacteur, deux approches de modélisation ont été développées: en considérant l'équilibre thermodynamique à la surface du catalyseur ou en tenant compte du couplage entre la réaction et les transferts de chaleur et de matière. La simulation de ces modèles a permis de proposer la géométrie des canaux qui correspond au design optimal. Deux méthodologies de design ont été développées ainsi qu'un modèle permettant d'interpréter les résultats expérimentaux en tenant compte de la possibilité du bouchage des canaux. L'échangeur-réacteur fabriqué permet de réduire le coût de production pour une unité fonctionnant sans export de vapeur.

Mots clefs : Reformage du méthane, acquisition de données cinétique, dimensionnement échangeur réacteur microstructuré, gaz de synthèse, Hydrogène, intensification de procédé.

Design and study of microstructured exchanger-reactors for syngas (hydrogen) production via methane steam reforming.

Abstract

Steam Methane Reforming (SMR) of natural gas is characterized by generation of an excess of steam and their low thermal efficiency resulting in a very large device with important heat losses. One of the possible keys to make this process more profitable is to optimize heat transfer by changing the reactor design. A microstructured heat exchanger reactor has been retained. It enables to have fast heat and mass transfers and therefore allow increasing catalytic activity. However, this change in production technology must be accompanied by the development of highly active catalysts ($MgAl_2O_4$) that enable to reach high methane conversion (80%, 20 bar, 850°C) at low residence time (150 ms). The concept feasibility and catalysts performance have been validated on one channel in industrial process conditions. Then, a detailed model for acquisition of reaction kinetics has been developed and validated from experimental catalytic tests. For heat exchanger reactor design, two modeling approaches have been developed: by considering that the catalyst is highly active and enables to reach instantaneous equilibrium conversion on the coated catalytic walls of the reactor and by tacking the measured kinetics. Simulation of these models by considering technical constraints on the design enabled to find channel characteristic dimensions, heat power needed and the optimum number of channel which determine the heat exchanger reactor volume. Two fast methods for preliminary design of heat-exchanger reactors have been developed. By using heat exchanger reactor, it is possible to suppress steam excess generation and to reduce syngas production cost.

Keywords: Steam Methane Reforming, Kinetics data acquisition, Microstructured heat exchanger reactor design, Syngas, Hydrogen, Process intensification.