

UNIVERSITÉ DE NANTES
Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCE POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE (SPIGA)

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Production d'hydrogène par vapo-reformage de méthanol : intensification des transferts

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science de l'Ingénieur
Spécialité : Thermique et Energétique

Présentée et soutenue publiquement par

Leonardo E. PACHECO SANDOVAL

Le 20 janvier 2012, devant le jury ci-dessous

Rapporteur	M. Patrick COGNET	Professeur, INPT-UPS, Toulouse
Rapporteur	M. Philippe MARTY	Professeur, LEGI-CEA, Grenoble
Examineur	Mme. Souad AMMAR	Professeur, ITODYS, Université de Paris Diderot
Examineur	Mme. Dominique DELLA-VALLE	Maitre de conférences, ONIRIS-Nantes
Examineur	M. Olivier LE-CORRE	Maitre assistant, Ecole des Mines de Nantes
Examineur	M. Hassan PEERHOSSAINI	Professeur, LTN, Polytech'Nantes

Directeur de thèse : Prof. Hassan PEERHOSSAINI

Co-directeur : Olivier LE-CORRE

Co-encadrant : Dominique DELLA-VALLE

Laboratoire Thermocinétique de Nantes (CNRS-UMR 6607)
Rue Chistian Pauc - BP 50604- 44306 Nantes cedex 3

N° ED :

A MES PARENTES,
BENJAMIN ET NELSY

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Thermocinétique de Nantes (Laboratoire associé au Centre National de la Recherche Scientifique – UMR 6607), sous la direction conjointe du Professeur Hassan PEERHOSSAINI, du Docteur Olivier Le-CORRE et du Docteur Dominique DELLA-VALLE. Je souhaite leur exprimer mes sincères remerciements pour les conseils et le suivi qu'ils ont réalisé de ce travail de thèse.

Par ailleurs je remercie Monsieur Philippe Marty et Monsieur Patrick COGNET pour avoir accepté de rapporter sur ce travail, ainsi que Madame Souad AMMAR pour leur participation à ce jury de thèse.

Je tiens également à remercier tous les personnels du LTN, et plus particulièrement Madame Nathalie ROBERT du service informatique pour leur aide.

Je remercie à tous mes amis qui d'une manière ou d'autre ont fait passer des bons moments pendant cette période passée à Nantes. Je pense particulièrement à Julian, Oscar, Andrea, Diego, Santiago, Mateo, Leonardo, la famille ROMERO, Deyanira, Ismael, Carolina, Mojtaba, Charbel, Gilberto, Boussad. Je pense spécialement à Ana Maria pour sa compréhension et son réconfort.

Enfin, je finirais par dédier ce travail de thèse à ma famille (Benjamin et Nelsy mes parents, Lia Maria ma sœur, et mes frères Andres, Felipe et Santiago) qui m'ont soutenu tout au long de cette période.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	3
LISTE DES TABLEAUX.....	6
NOMENCLATURE.....	7
INTRODUCTION.....	11
Contexte	13
Filière hydrogène.....	14
Sujet et organisation de l'étude de thèse	19
1. ETAT DE L'ART.....	23
1.1 Introduction	25
1.2 Production d'hydrogène à partir du méthanol.....	25
1.3 Catalyse hétérogène.....	28
1.3.1 Phénomène de la catalyse hétérogène	28
1.3.2 Catalyseurs pour le vapo-reformage du méthanol.....	34
1.4 Vapo-reformage du méthanol sur Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	36
1.5 Cinétique chimique du vapo-reformage du méthanol	39
1.5.1 Lois cinétiques.....	39
1.5.2 Mécanisme réactionnel.....	44
1.6 Echangeurs-réacteurs multifonctionnels et intensification Energétique	55
1.6.1 Echangeurs-réacteurs multifonctionnels	55
1.6.2 Intensification énergétique du vapo-reformage du méthanol.....	64
1.7 Conclusion.....	68
2. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE VAPO-REFORMAGE DU METHANOL :	
MODELE DE PEPPLEY.....	69
2.1 Modélisation algèbre différentielle (mono-dimensionnelle).....	71
2.1.1 Equations du modèle piston	72
2.1.2 Résultats et discussions du modèle mono-dimensionnel	77
2.1.3 Etude de sensibilité.....	87
2.1.4 Conclusion.....	92
2.2 Modélisation bi-dimensionnelle.....	93
2.2.1 Modèle mathématique	93
2.2.2 Géométrie et conditions de simulation.....	95
2.2.3 Procédure numérique.....	96
2.2.4 Résultats numériques et discussions du modèle bi-dimensionnel.....	97
2.2.5 Conclusion.....	104
2.3 Conclusion.....	104

3. ECHANGEUR-REACTEUR AVEC GENERATEURS DE TURBULENCE ET DEPOT CATALYTIQUE : MODELISATION TRI-DIMENSIONNELLE.....	107
3.1 Introduction	109
3.2 Vapo-reformeurs : géométrie et conditions opératoires	110
3.3 Description du modèle	114
3.3.1 Modèle classique RANS	114
3.3.2 Modèle turbulence	116
3.3.3 Implémentation informatique	117
3.3.4 Conditions aux limites	117
3.4 Mise en œuvre numérique	120
3.4.1 Zones de stabilisation numérique	120
3.4.2 Précision de la convergence numérique	121
3.4.3 Choix du maillage	121
3.5 Résultats numériques et discussions	125
3.5.1 Effets des générateurs de turbulence	125
3.5.2 Influence du dépôt catalytique	130
3.5.3 Synthèse des résultats	135
3.6 Conclusion.....	141
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	143
Conclusion.....	145
Perspectives	148
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	149
 ANNEXE A : MECANISME REACTIONNEL DU VAPO-REFORMAGE DU METHANOL SELON PEPPLEY (1997).....	 155
ANNEXE B : COEFFICIENTS DES POLYNOMES DES PROPRIETES C_p, H°, S°	159
ANNEXE C : UDF	160
ANNEXE D : CONTOURS MODELISATION BI-DIMENSIONNEL.....	165

Liste des figures

Introduction

Figure 1 Schéma d'une pile à combustible, @IdaTec

Figure 2 Différentes filières de production de l'hydrogène

Chapitre 1

Figure 1.1 Schéma des étapes d'une réaction catalytique hétérogène, Trambouze et al (1984)

Figure 1.2 Représentation de l'analogie électrique des étapes limitantes

Figure 1.3 Comparaison de la performance catalytique pour le vapo-reformage du méthanol : (●) imprégnation catalytique, (■) co-précipitation catalytique, Takeguchi et al. (2002)

Figure 1.4 Schéma réactionnel de la décomposition du méthanol sur le catalyseur base cuivre, Choi et al (2002)

Figure 1.5 Classification des échangeurs multifonctionnels, Agar (1999)

Figure 1.6 Tube à ailettes (a) spécifications, (b) tube imprégné de catalyseur, Seo et al. (2003)

Figure 1.7 Schéma d'échangeur-réacteur catalytique, Seo et al. (2003)

Figure 1.8 Différentes géométries des structures avec canaux courts: (a) sinusoïdale, (b) triangulaire, (c) plaques parallèles, (d) carrée, (e) photographie d'une unité de forme triangulaire, Kolodziej et al. (2007)

Figure 1.9 Configuration d'un échangeur-réacteur à plaques, Anxionnaz et al. (2008)

Figure 1.10 Différents types d'ailettes en alumine @Nordon-Cryogène

Figure 1.11 Grains, mouse et échangeur en aluminium, Wild et al. (2000)

Figure 1.12 Réacteur auto-thermique construit par le centre de recherche de Karlsruhe, Reuse (2003)

Chapitre 2

Figure 2.1 (a) Schéma d'un réacteur à lit fixe. (b) Empilement cubique centrée

Figure 2.2 Equation d'énergie programmée en SIMULINK

Figure 2.3 Conversion de méthanol en fonction de m_{cat}/F_{CH_3OH} . Conditions opératoires de Peppley (1997)

Figure 2.4 Variation de la conversion du méthanol avec la pression : $T_p = 533$ K, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1$

Figure 2.5 Variation de la conversion du méthanol avec la température : $P = 1$ bar, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1$

Figure 2.6 Résultats expérimentaux de la conversion du méthanol en fonction du ratio m_{cat}/F_{CH_3OH} , Agrell(2003), Guichard (2007), Peppley (1997), Purnama et al (2004a)

Figure 2.7 Résultats expérimentaux de la sélectivité de monoxyde de carbone en fonction du m_{cat}/F_{CH_3OH} , Agrell (2003), Guichard (2007), Purnama et al (2004)

Figure 2.8 Prédiction de la conversion du méthanol avec le modèle modifié

Figure 2.9 Prédiction de la sélectivité du monoxyde de carbone avec le modèle modifié

Figure 2.10 Résultats expérimentaux vs prédiction du modèle de la conversion du méthanol

Figure 2.11 Résultats expérimentaux vs prédiction du modèle de la sélectivité de monoxyde de carbone

Figure 2.12 Effet de la pression sur la conversion de méthanol

Figure 2.13 Effet de la pression sur la sélectivité de monoxyde de carbone

Figure 2.14 Effet du ratio molaire eau-méthanol sur la conversion de méthanol

Figure 2.15 Effet du ratio molaire eau-méthanol sur la sélectivité de monoxyde de carbone

Figure 2.16 Sélectivité du monoxyde de carbone en fonction de la température à différentes pressions et différents $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e$

Figure 2.17 Schéma du réacteur expérimental su Peppley (1997)

Figure 2.18 Profils de vitesse de réaction vapo-reformage de méthanol ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes positions sur l'axe z. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.19 Profils de vitesse de réaction de décomposition de méthanol ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes positions sur l'axe z. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.20 Profils de vitesse de réaction de gaz à l'eau ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes positions sur l'axe z. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.21 ΔT entre les parois et le centre du réacteur. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.22 Concentration molaire du méthanol. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.23 Concentration molaire des espèces produites. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.24 Pertes de charge (kPa). $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

Figure 2.25 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié. Résultats expérimentaux de Peppley (1997) et prédictions numériques. Température de 553 K, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$

Figure 2.26 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié. Résultats expérimentaux de Peppley (1997) et prédictions numériques. Température de 513 K et 533 K, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1$

Chapitre 3

Figure 3.1 Schéma échangeur-réacteur modélisé avec des canaux réactifs et des canaux caloporteurs

Figure 3.2 Réacteur à ailettes décalées

Figure 3.3 Schéma du réacteur modélisé

Figure 3.4 Profil de vitesse sur l'axe centrale en largeur de la section transversale pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550 [\text{K}]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol.s}^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

Figure 3.5 Profil sur la ligne centrale du plan x-y de pression en fonction de l'axe x pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550 [\text{K}]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol.s}^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

Figure 3.6 Profil sur la ligne centrale du plan x-y de l'énergie cinétique turbulente en fonction de l'axe x pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550 [\text{K}]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol.s}^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

Figure 3.7 Profil sur la ligne centrale du plan x-y du taux de dissipation de la turbulence en fonction de l'axe x pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550 [\text{K}]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol.s}^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

Figure 3.8 Profils selon l'axe x (largeur) du taux de dissipation de turbulence $[\text{m}^2.\text{s}^{-3}]$ en différentes positions de l'axe z - $T_p = 550 [\text{K}]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol.s}^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

Figure 3.9 Contours des fraction molaire des espèces dans différentes sections transversales. Méthanol : configuration 1(a), configuration 2 (c). Hydrogène : configuration 1(b), configuration 2 (d) - $T_p = 550 [\text{K}]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol.s}^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

Figure 3.10 Profils moyennés sur l'axe-x de la concentration du méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.11 Profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration de méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.12 Profils longitudinaux moyennés sur la section des concentrations d'hydrogène et dioxyde de carbone [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.13 Profils moyennés en l'axe-x du taux de dissipation de la turbulence [$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$] pour les configurations 2 et 3 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.14 Profils longitudinaux du taux de dissipation de la turbulence [$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$] pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.15 Profils moyennés sur l'axe-x de la concentration du méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 2 et 3 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.16 Profils moyennés sur l'axe-x de la concentration des produits [mol.m^{-3}] pour les configurations 2 et 3 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.17 Contours de fraction molaire du méthanol et d'hydrogène dans la configuration 3 dans différentes sections transversales - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.18 Profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration de méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.19 Profils longitudinaux moyennés sur la section des concentrations d'hydrogène et dioxyde de carbone [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.20 ΔT entre les parois et le centre du réacteur dans les trois configurations - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.21 Profils longitudinaux de la conversion du méthanol [%] et la production d'hydrogène [%] pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.22 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.23 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié pour les trois configurations et le lit fixe - $T_p = 550\text{ [K]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.24 Sélectivité pour le CO en fonction du temps de séjour modifié pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.25 Pertes de charge en fonction du débit de méthanol pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.26 Conversion du méthanol en fonction de la consommation d'énergie pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Figure 3.27 Conversion du méthanol en fonction du nombre de Reynolds pour les trois configurations - $T_p = 550\text{ [K]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Liste des tableaux

Introduction

Tableau 1 Comparaison des technologies de piles à combustible, Malbrunot et al (2006)
 Tableau 2 caractéristique principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage du méthanol et oxidation partielle de quelques combustibles, Brown (2001), Moon et al (2001), Ogden et al (1999), Otsuka et al (2002), Pettersson et al (2001)

Chapitre 1

Tableau 1.1 Production d'hydrogène et sélectivité de monoxyde de carbone de différents processus de la transformation du méthanol
 Tableau 1.2 Constantes d'équilibre K (sans unité) pour différentes températures des réactions de vapo-reformage, de décomposition du méthanol et de gaz à l'eau, Reuse (2003)
 Tableau 1.3 Constantes du modèle de Santacesaria et al (1983)
 Tableau 1.4 Paramètres du modèle empirique d'Amphlett et al. (1994)
 Tableau 1.5 Constantes cinétiques pour le vapo-reformage du méthanol sur des catalyseurs à base de Cu/Zn/Al₂O₃
 Tableau 1.6 Constantes cinétiques du modèle de Jiang et al (1993a et b)
 Tableau 1.7 Pressions partielles du CO et CH₃OH pour plusieurs températures, Dümpelmann et al (1992)
 Tableau 1.8 Paramètres du modèle cinétique sur un catalyseur Cu/Zn/Al₂O₃ (BASF K3-110), Peppley (1997)
 Tableau 1.9 Conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL, Guichard (2007)
 Tableau 1.10 Méthodes de déposition du catalyseur utilisées par Guichard (2007)

Chapitre 2

Tableau 2.1 Conditions expérimentales utilisées par Peppley (1997)
 Tableau 2.2 Conditions expérimentales selon les auteurs
 Tableau 2.3 Paramètres de calibrage du modèle
 Tableau 2.4 Conditions opératoires dite "baseline"
 Tableau 2.5 Propriétés physique du catalyseur à base de cuivre
 Tableau 2.6 Fraction molaire de méthanol et de l'hydrogène pour divers nombres de mailles à différences positions du z-axes

Chapitre 3

Tableau 3.1 Distribution de la surface catalytique dans les différents cas étudiés
 Tableau 3.2 Conditions des simulations numériques
 Tableau 3.3 Différentes temps de séjour modifié et nombres de Reynolds modélisés pour les trois configurations.
 Tableau 3.4 Fraction molaire du méthanol, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone pour différents nombres de cellules, pour différentes positions longitudinales

Nomenclature

Notations :

<u>Symboles</u>	<u>Unités</u>	<u>Définitions</u>
A	m^2	Section transversale du réacteur
A_i	--	Espèce réactive i
a_i	--	Coefficient stœchiométrique de l'espèce réactive i
B_i	--	Espèce produit i
b_i	--	Coefficient stœchiométrique de l'espèce produit i
C_i^{ex}	mol.m^{-3}	Concentration de l'espèce i dans l'écoulement à l'extérieur de la couche limite
C_i^s	mol.m^{-3}	Concentration de l'espèce i à la surface catalytique
$C_{p,g}$	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Capacité calorifique du mélange de gaz
ΔC_p	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Capacité calorifique
D_e	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Diffusion effective
D_{ij}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j
$D_{i,m}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion de l'espèce i au mélange
D_t	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusivité turbulence
d_p	m	Diamètre de la particule du catalyseur
E	J.mol^{-1}	Energie d'activation
F_i	mol.s^{-1}	Débit molaire de l'espèce i
fe	--	Facteur de résistance externe
ΔG_r^o	J.mol^{-1}	Enthalpie libre de réaction
ΔH_f^o	J.mol^{-1}	Enthalpie de formation
ΔH_r	J.mol^{-1}	Enthalpie de réaction
h_i	J.kg^{-1}	Enthalpie spécifique de l'espèce i
h_i^o	J.kg^{-1}	Enthalpie de formation de l'espèce i
I	--	Vecteur tenseur unité
K	--	Constant d'équilibre
k_{Di}		Coefficient de diffusion de l'espèce i

k_0	variable	Facteur pre-exponentielle
L	m	Longueur
M_i	kg.mol ⁻¹	Masse molaire de l'espèce i
M_g	kg.mol ⁻¹	Masse molaire du mélange gazeux
m_{cat}	kg	Masse du catalyseur
Na	Mol ⁻¹	Nombre d'Avogadro
N	--	Ordre de la réaction
$\vec{n}$	--	Vecteur normal à la surface réactive
ΔP	Pa	Pertes de charge
P_i	Pa	Pression partiel de l'espèce i
P_{op}	Pa	Pression opératoire
P	Pa	Pression statistique
R	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	Constant des gaz
R_i	T	Taux de consommation/production surfacique de l'espèce i
$\dot{r}_{ij}$	mol.s ⁻¹ .kg _{cat} ⁻¹	Vitesse de la réaction j de l'espèce i
$\dot{r}_i$	mol.s ⁻¹ .m ⁻³	Taux de consommation/production volumétrique de l'espèce i
r_p	mol.s ⁻¹	Taux de réaction théorique
$\bar{r}_p$	mol.s ⁻¹	Taux de réaction observé
S	--	Terme source
S_g	m ² .kg _{cat}	Surface spécifique du catalyseur
S_p	m ⁻¹	Surface spécifique des particules
$S_{p'}$	m ²	Surface disponible du catalyseur
S_r	m ²	Surface réactives
ΔS_f°	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	Entropie de formation
T_{cat}	K	Température du catalyseur
T	K	Température
T^c	K	Température au cœur du catalyseur
T^{ex}	K	Température de la surface du catalyseur
T_p	K	Température de parois
T^∞	K	Température de l'écoulement à l'extérieur de la couche limite
U	m.s ⁻¹	Vitesse axiale
u_e	m.s ⁻¹	Vitesse d'entrée du gaz

u_g	m.s^{-1}	Vitesse moyenne du mélange
u_t	m.s^{-1}	Vitesse tangentiel
V_i	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	Volume molaire de l'espèce i
V_p	m^3	volume du catalyseur
ν	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	Viscosité cinématique
$\vec{v}$	m.s^{-1}	Vecteur de vitesse
X_i	--	Fraction molaire de l'espèce i
Y_i	--	Fraction massique de l'espèce i
y^+	m	Distance à la paroi dans la direction normale
Z	m	Longueur du réacteur

Caractères grecs :

<u>Symboles</u>	<u>Unités</u>	<u>Définitions</u>
α	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	Coefficient de transfert de chaleur
ϕ	--	Module de Thiele
η_{int}	--	Facteur d'efficacité interne
β_c	--	Ecart maximal de températures internes
λ	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
θ_{cat}	--	Fraction volumétrique du catalyseur dans le réacteur
ρ	kg.m^{-3}	Masse volumétrique
ε	--	Porosité
μ	Pa.s	Viscosité dynamique du mélange
μ_t	Pa.s	Viscosité turbulence
μ_{lam}	Pa.s	Viscosité laminaire
$\bar{\bar{\tau}}$	Pa	Tenseur de contraintes
σ_{ij}	m	Diamètre moyen de collision

Abréviations :**Symboles***Cat**VPM**DM**WGS***Définitions**

Catalyseur

Vapo-reformage du méthanol

Décomposition de méthanol

Gaz à l'eau (water gaz shift)

Espèces chimiques :**Symboles***CH₄**CH₃OH**CH₃O**CH₂O**CH₃OCH₃**HCOOCH₃**HCOOH**CO₂**CO**CuO**SiO₂**ZnO**ZrO₂*

Méthane

Méthanol

Méthoxyde

formaldéhyde

Diméthyle éther

Formiate de méthyle

Acide formique

Dioxyde de carbone

Monoxyde de carbone

Oxyde de cuivre

Dioxyde de silice

Oxyde de zinc

Dioxyde de zirconium

Introduction

Contexte

De nos jours, de grands efforts de recherche et développement (R&D) sont orientés vers un *développement durable*, dans lequel la société tente d'acquiescer des bénéfices tant économiques qu'environnementaux, voire de qualité de vie. La recherche des sources énergétiques alternatives, utilisant des carburants renouvelables, s'avère alors comme un des domaines de recherche nécessitant de substantiels efforts.



<http://www.taees.org/being-environmentally-friendly>

D'une part, le lien entre *effet de serre* et *utilisation continue de carburants d'origine fossile* fait, de plus en plus, l'objet d'un large consensus. D'autre part, le secteur du transport est l'un des importants contributeurs de la dégradation de la qualité de l'air. Actuellement, la consommation mondiale de carburants d'origine fossile dans le secteur de transport augmente régulièrement (Linssen et al (2003), Mehrara (2007), Zhang et al (2007)).

Bien qu'une augmentation de l'utilisation des biocarburants en mélange, comme le bioéthanol ou le biodiesel, soit observée dans la propulsion terrestre, elle constitue encore une part minoritaire. Les moteurs à combustion interne sont utilisés pour la majorité des véhicules, utilisant principalement comme carburant l'essence ou le diesel. Par conséquent, inscrire le transport dans le cadre du développement "environmentally friendly" est une tâche importante.

Les contextes réglementaires sur l'utilisation des énergies d'origines fossiles sont de plus en plus contraignants. Par exemple, le *plan CLIMAT UE 2008* est une manifestation de la prise de conscience des enjeux environnementaux par les instances politiques:

- 20 % de réduction des émissions de CO_2
- 20 % de diminution des émissions polluantes
- 20 % d'augmentation de la production d'énergie à partir de sources renouvelables

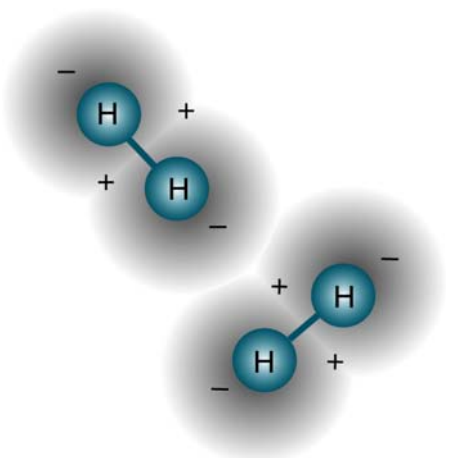
Il est de plus en plus admis que seul un panel de solutions locales permette de maintenir un équilibre entre le développement économique et le respect de l'environnement.

Ce contexte met en relief l'«*électricité verte*», quelle que soit son origine: éolienne, solaire, hydraulique, biocarburant de deuxième génération, etc... En outre, dans le cadre de l'«*électricité décarbonée*», les piles à combustible sont mentionnées comme une alternative crédible (Reuse (2003)). Or, l'hydrogène n'est pas une source d'énergie primaire : il n'existe pas dans la nature à l'état libre, il faut donc l'extraire de certains composés chimiques (Malbrunot et al (2006)).

Dans la recherche de nouvelles et innovantes technologies, l'«*hydrogène*» est apparu comme une des solutions possibles pour la production d'électricité propre et efficace utilisant les piles à combustibles. Les véhicules propulsés par piles à combustibles peuvent respecter les normes environnementales les plus strictes (*zéro-émissions* ou *basses-émissions* (Zhao et al (2007))). De plus, le grand potentiel de production d'hydrogène à partir de sources renouvelables (bio-production) permettrait de ralentir l'épuisement du pétrole.

Filière hydrogène

L'hydrogène en tant que *vecteur énergétique* est une alternative aux carburants d'origine fossile possédant le potentiel d'avoir une souplesse d'utilisation assez comparable à la situation actuelle.



<http://blogs.rsc.org/cy/2011/04/04/perspective-inorganic-membranes-for-hydrogen-production/>

L'hydrogène est un élément chimique abondant dans des composés comme l'eau, les hydrocarbonés et les composés organiques produits de la biomasse. Néanmoins, il est nécessaire de l'extraire de ces différents composés, par voie chimique notamment.

La filière *Hydrogène* est l'objet d'intense recherche, avec ses partisans et ses détracteurs (Beuzit (2004),

Goltsov et al (2001), Dunn (2002)). Il est possible d'examiner la filière selon trois aspects qui sont les applications effectives et potentielles, le stockage et la

production.

– applications de l'hydrogène

En ce qui concerne l'«*électricité décarbonée*», l'application la plus efficace de l'hydrogène est la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique dans les piles

à combustibles. Les applications actuelles sont déjà nombreuses (Jain (2009), Zhao et al (2007)) et les projets pour les intégrer dans la propulsion (terrestre, naval, aérien), les ordinateurs, les téléphones portables, les maisons etc. sont chaque jour plus nombreux (Sattler (2000)). Différents types de piles à combustibles existent. Elles se différencient principalement par l'électrolyte utilisé (Malbrunot et al (2006)). Le Tableau 1 montre les principales caractéristiques de différentes piles à combustibles.

Type de pile	Electrolyte	Température d'opération °C	Domaine d'utilisation
Proton Exchange Membrane Fuel Cell PEM-FC	Polymère (solide)	50 – 100	Portable Propulsion terrestre Petite génération 1 – 250 kW
Alkaline Fuel Cell AFC	Potasse (liquide)	90 – 100	Militaire Espace 1 – 100 kW
Phosphoric Acid Fuel cell PAFC	Acide phosphorique (liquide)	150 – 200	Génération Transport 0.5 – 10 MW
Molten Carbonate Fuel Cell MCFC	Sels fondus (liquide)	600 – 700	Génération 0.5 – 10 MW
Solid Oxide Fuel Cell SOFC	Céramique (solide)	600 – 1000	Génération Transport 0.001 – 10 MW

Tableau 1 Comparaison des technologies de piles à combustible, Malbrunot et al (2006)

Les piles à combustible destinées à la mobilité sont un objet actif de la recherche, (Beuzit (2004)). Notamment, leur implémentation à des températures compatibles avec des usages personnels reste à améliorer (Zhao (2007)).

La Figure 1 montre de manière schématique le principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (proton exchange membran fuel cell *PEMFC*).

Les réactions se déroulant à l'anode (1) et à la cathode (2) sont:



Le fonctionnement est très simple : l'hydrogène est amené vers l'anode et se transforme en ions H^+ en libérant des électrons captés par l'anode. Les ions H^+ arrivent sur la cathode et se combinent aux ions O_2 pour former de l'eau. Le transfert des ions H^+ et des électrons vers la cathode produit un courant électrique continu.

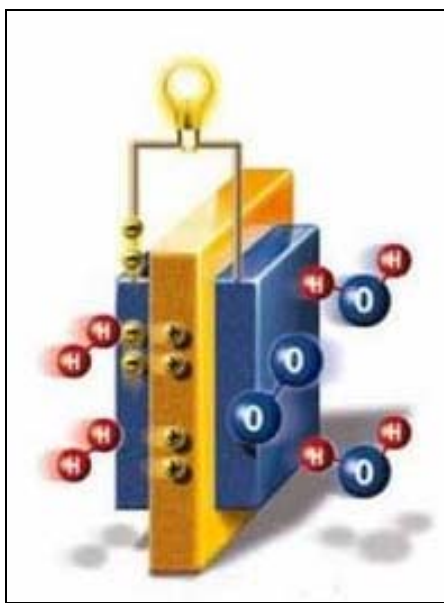


Figure 1 Schéma d'une pile à combustible, @IdaTec

Dans la production d'hydrogène par transformation chimique, le monoxyde de carbone est présente dans les processous. Le tableau 2 présente les taux de monoxyde de carbone en fonction du combustible utilisé. Dans la troisième colonne, la fraction massique de monoxyde de carbone la plus faible est produite par vapo-reformage du méthanol. Pour les autres réactions, une étape de nettoyage des produits est nécessaire avant son usage dans une pile. Cette étape est effectuée par la réaction dite “*de gaz à l'eau*” (3) qui transforme le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par:



Dans le cas idéal, l'étape de nettoyage par la réaction de gaz à l'eau (3) réduit le monoxyde de carbone à un niveau inférieur à 5000 ppm.

Remarque : Le monoxyde de carbone est un poison pour le catalyseur de la pile à combustible, principalement pour la membrane PEM. La pile à combustible PEM requiert un niveau de monoxyde de carbone inférieur à 2 % (Amphlett et al (1996), Ghenciu (2002)).

– Stockage de l'hydrogène

L'utilisation de l'hydrogène dans le secteur du transport, de l'électronique personnelle (téléphones, ordinateurs portables, etc...) ou bien pour d'autres applications de plus forte puissance rend inévitable le stockage efficace de l'hydrogène.

La technologie actuelle pour le stockage de l'hydrogène se limite principalement à la compression ou à la liquéfaction du gaz. La compression de l'hydrogène nécessite de hautes pressions (~ 750 bar) pour avoir une densité énergétique équivalente à celle de l'essence et un encombrement acceptable pour des applications embarquées. Pour la même disponibilité d'énergie, l'hydrogène liquéfié (23 K) prend un peu plus de la moitié du volume requis par la technologie comprimé, mais la technologie cryogénique nécessite une sur-consommation entre ~ 30 et ~ 40 % (Agrell (2003), Crabtree et al (2004), Reuse (2003)).

L'adsorption d'un gaz comme l'hydrogène par un solide est l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par l'effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression du gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse. Etant purement physique, l'adsorption est réversible: elle diminue lorsqu'on abaisse la pression ou que la température augmente. Utiliser ce phénomène de surface pour stocker un gaz ne peut se faire qu'avec un solide à grande surface c'est à dire à la fois très poreux et très divisé, sous forme de fine poudre.

Remarque : Le stockage solide s'effectue dans des hydrures ou par adsorption dans des matériaux adéquats. Cependant, et en dépit de tous les efforts, les résultats restent médiocres (rapport massique $H_2/\text{support} < 2$ %). Lamari-Darkrim et al (2002). Beuzit (2004) annonce qu'il faudrait que ce rapport atteigne au moins 8 % dans un réservoir conventionnel pour envisager un usage pratique.

Quelle que soit la technologie, un stockage de l'hydrogène plus efficace et performant est nécessaire pour « mûrir » l'économie et la technologie de l'hydrogène.

Si le stockage d'hydrogène dans un réservoir est une bonne solution pour les applications stationnaires, pour un emploi "embarqué", comme dans la propulsion

terrestre les difficultés économiques, il demeure des difficultés techniques et de sécurité, (Dunn (2001), Goltsov et al (2001)).

Dans toute cette problématique environnementale et technico-économique, la production d'hydrogène in-situ est une des pistes envisagées par les constructeurs automobiles. Le vapo-reformage de différents carburants riches en hydrogène (le méthanol, le méthane, l'éthanol, l'essence, le diesel, etc.) est bien accueilli parmi les solutions proposées (Ahmed et al (2001), Brown (2001)).

– Production d'hydrogène

La production d'hydrogène peut être réalisée à partir de 3 grands types d'énergies primaires, voir Figure. 2.

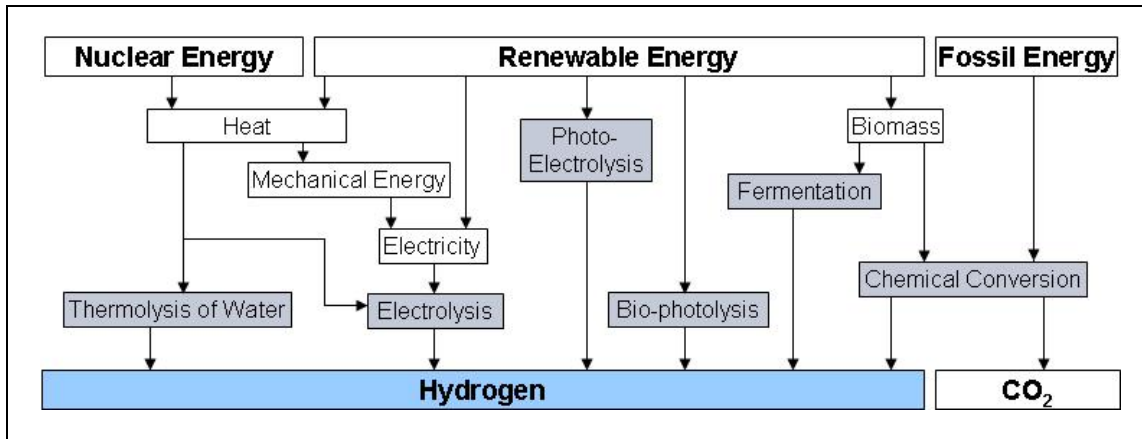
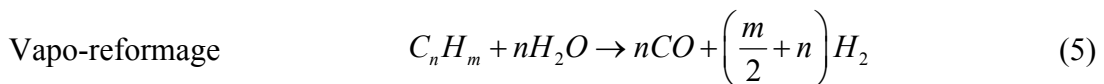
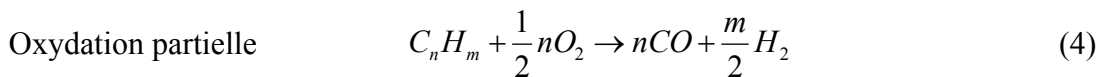


Figure 2 Différentes filières de production de l'hydrogène

Le mode plus particulièrement étudié dans ce travail de thèse est désigné par “conversion chimique”. La production d'hydrogène est réalisable par:



Les caractéristiques principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage et par oxydation partielle sont mentionnées dans le Tableau 2.

Combustible	Réaction	H_2 (%mol)	CO (%mol)	Température (K)	Energie totale du processus (kJ/mol H_2)
Méthane	Vapo Reformage	78	11.2	1000-1100	76
Méthanol		71.9	0.8	500-580	56
Ethanol		71.5	10-14	800-1000	60
Essence, Diesel et Fioul		73.3	20	1000-1150	89-91
Méthane	Oxydation Partielle	46.3		1500-1600	-17
Essence, Diesel et Fioul		34		1150-1900	-102 à -94

Tableau 2 caractéristiques principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage du méthanol et oxydation partielle de quelques combustibles, Brown (2001), Moon et al (2001), Ogden et al (1999), Otsuka et al (2002), Pettersson et al (2001)

Sujet et organisation de l'étude de thèse

Le travail présenté dans cette thèse concerne la modélisation de la production d'hydrogène par vapo-reformage de méthanol à basse température, pour les applications embarquées, en utilisant les échangeurs-réacteurs multifonctionnels.

Le méthanol (ou bio-méthanol, de formule CH_3OH) se présente comme un carburant avantageux pour la production d'hydrogène par conversion chimique. En effet, son rapport C/H est de 0,25 alors qu'il est de 0,7 pour l'essence et de 0,5 pour le diesel. De plus, il ne comporte pas de liaison carbone-carbone dont l'énergie de liaison est plus élevée. Le vapo-reformage du méthanol permet la production d'hydrogène avec un taux de conversion déjà élevé à basse température (72% à 500-580 K) et une formation de sous-produits limitée par rapport à d'autres carburants, en particulier le monoxyde de carbone CO, voir Tableau 2. Or, l'anode de la pile à combustible étant très sensible à ce gaz, il importe donc d'en minimiser l'apparition.

La production d'hydrogène et le niveau de monoxyde de carbone produit par le vapo reformage du méthanol est influencée par la température de réaction, le temps de séjour, l'activité catalytique, la conversion du méthanol, le rapport stœchiométrique eau-méthanol et la teneur en oxygène (Agrell (2003), Choi et al (2002), Lindström et al (2002), Reuse (2003)).

La production d'hydrogène "in-situ" permet l'élimination de la problématique de son stockage. L'unité de production d'hydrogène à partir du méthanol doit répondre à divers critères. Elle doit être compacte, de rendement optimal, et permettant de produire un gaz riche

en hydrogène et de bas niveaux de monoxyde de carbone ($<1\%$). De façon générale, il y a trois schémas catalytiques pour la production d'hydrogène à partir du méthanol (Agrell (2003)) :

- la décomposition
- le vapo-reformage
- l'oxydation partielle

Tous ces processus sont conduits à des températures modérées 473 – 573 K. Le Tableau 1 et le Tableau 1.1 montrent les nombreux avantages que présente le vapo-reformage du méthanol par rapport aux autres processus, i.e. une production d'hydrogène à 72 %mol et une basse production de sous-produits ($\% CO < 2\% mol$). La température de réaction est modérée (en dessous de 773 K). En outre, des températures de réaction élevées tendent à provoquer des pertes énergétiques et favorisent la formation indésirable de sous produits.

Les “échangeurs-réacteurs multifonctionnels” donnent la possibilité de répondre aux exigences requises par les réacteurs pour la production d'hydrogène embarqué grâce à leurs multiples avantages, i.e. leur compacité, leur excellent contrôle thermique pour s'approcher de conditions isothermes, leur adaptabilité/couplage à divers processus et configurations, etc...

L'intensification énergétique des processus chimiques peut donc s'appuyer sur les échangeurs-réacteurs multifonctionnels. Néanmoins, la multifonctionnalité des échangeurs-réacteurs demande une connaissance précise des différents aspects de la réaction catalytique hétérogène et des phénomènes influents sur la réaction du point de vue thermique et hydrodynamique.

Guichard (2007) propose l'étude de différentes configurations d'échangeurs-réacteurs multifonctionnels et les compare avec des réacteurs conventionnels (à lit fixe). Des améliorations considérables sont reportées, i.e. minimisation des limitations aux transferts, diminution de la production de sous-produits (CO). Ces améliorations sont obtenues grâce à l'utilisation des échangeurs à plaques (contrôle thermique), l'introduction de générateurs de turbulences (amélioration du mélange) et de considérations du point de vue du catalyseur. Les diverses stratégies développées sont discutées dans le chapitre 1.

La première partie de l'étude bibliographique, abordée au chapitre 1, permet de détailler les réactions du point de vue de la cinétique. Les divers mécanismes réactionnels sont discutés afin de choisir un modèle cinétique représentatif du phénomène et l'incorporer dans une étude

numérique. La deuxième partie de l'étude bibliographique est consacrée aux aspects technologiques. D'une part, les différentes géométries et configurations des échangeurs-réacteurs multifonctionnels sont présentées ; d'autre part, les stratégies d'intensification énergétique du processus de vapo-reformage de méthanol sont abordées. Ces stratégies sont consacrées à l'élimination des étapes limitantes aux transferts dans le phénomène catalytique.

Le chapitre 2 est consacré à la validation du modèle cinétique. Dans la première partie du chapitre 2, une approche mono-dimensionnelle d'un réacteur isotherme est développée. Le modèle cinétique de Peppley (1997) retenu est testé dans une gamme de conditions opératoires. Une étude de sensibilité aux divers paramètres préalablement identifiés est également présentée. Dans la deuxième partie du chapitre 2, une modélisation numérique bidimensionnelle (pseudo milieu poreux dans un tube) est présentée. Cette modélisation permet d'étudier l'influence des gradients radiaux de température et des concentrations des espèces (des hypothèses du modèle piston) sur le taux de réaction et la sélectivité.

Le Chapitre 3 est consacré à la modélisation numérique des échangeurs-réacteurs multifonctionnels dans toute leur complexité : géométrie tri-dimensionnel (3-D), couplages hydrodynamiques, thermiques et chimiques . Le but de cette dernière partie du travail de thèse est de montrer la faisabilité de telles modélisations prédictives pour des échangeurs multifonctionnels, malgré les difficultés qui sont pointées. Cet outil permet de prévoir l'influence des générateurs de turbulence sur le taux de conversion du méthanol et des sous-produits (CO). Dans cette étude, nous avons travaillé sur l'exemple des ailettes OSF (Guichard (2007)), et montré l'effet positif des inserts sur la conversion et la sélectivité. La possibilité de disposer d'une surface développée plus grande est également favorable.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

Ce chapitre est une étude bibliographie des divers travaux sur le vapo-reformage du méthanol en regardant deux aspects : l'aspect cinétique et l'aspect technologique.

Dans une première partie, les aspects cinétiques sont présentés. La production d'hydrogène par vapo-reformage de méthanol est d'abord discutée. Le phénomène de catalyse, et les catalyseurs associés, du processus de vapo-reformage de méthanol sont ensuite abordés. La cinétique chimique catalytique est décrite selon 2 approches.

- *les modèles cinétiques globaux sont analysés. La formulation de ce type de modèles cinétiques est basée sur les mesures globales (entrée-sortie) et ne prennent pas en compte l'étude du phénomène catalytique.*
- *une étude approfondie du mécanisme réactionnel catalytique est abordée. Cette étude permet d'identifier les conditions, favorables ou défavorables, pour la conversion du méthanol, la haute production d'hydrogène et la non-production de sous-produits.*

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les aspects technologiques sont traités. Les différentes configurations des "échangeurs-réacteurs multifonctionnels" adoptées sont d'abord présentées. Finalement, les diverses stratégies proposées pour l'intensification énergétique du processus de vapo-reformage du méthanol sont discutées. Ces stratégies sont analysées du point de vue de la géométrie du catalyseur.

1.1 Introduction

L'utilisation du vapo-reformage du méthanol pour produire l'hydrogène n'est pas une idée récente. Pendant les années 1970, Johnson-Matthey a proposé un prototype constitué d'un reformeur et d'un diffuseur en palladium qui produisait de l'hydrogène de haute pureté. Cependant, ce reformeur ne permettait pas de produire de l'hydrogène pour les applications mobiles ou à l'échelle industrielle pour plusieurs raisons : le prix du palladium, la difficulté de fabrication (dans les années 70), le prix des diffuseurs métalliques et la température élevée d'opération du système (Amphlett et al. (1994)). Quelques années plus tard, l'apparition des catalyseurs a permis de gérer ce processus de vapo-reformage du méthanol à des températures plus basses et d'envisager les reformeurs portables. Ces études ont été financées par l'armée américaine qui envisageait des applications militaires (Amphlett et al. (1994), Prigent (1997)). Bien que l'utilisation des catalyseurs permette de baisser la consommation d'énergie, elle induit en même temps la formation de sous-produits (principalement le CO), espèces auxquelles les piles à combustible sont très sensibles. Un empoisonnement de manière irréversible se produit dans le platine, matériel catalytique qui permet la production d'électricité dans les *PEMFC* (proton exchange membran fuel cell) (Ghenciu (2002), Zhao et al (2007)).

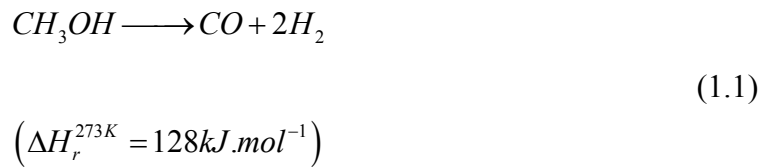
1.2 Production d'hydrogène à partir du méthanol

Trois processus pour produire de l'hydrogène par transformation de méthanol par voie chimique (co-)existent :

- la décomposition
- l'oxydation partielle
- le vapo-reformage

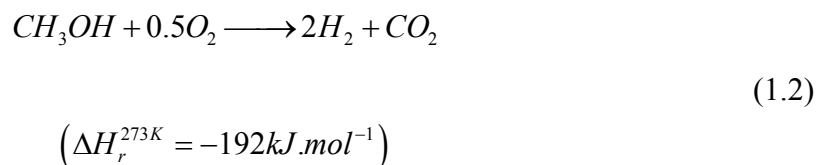
La réaction de décomposition du méthanol est le processus le plus simple du point de vue chimique, car le méthanol est le seul réactif (équation(1.1)). Diverses études de la réaction de

décomposition ont été réalisées sur une vaste variété de catalyseurs, i.e. catalyseur à base de cuivre (*Cu*) (Cheng (1995-1998)), à base de nickel (*Ni*) Matsumura (1995-1998) et à base de métaux précieux (*Pd*, *Pt*) Usami et al. (1998), Imamura et al. (1999), Shen et al. (2000).



Cependant, la réaction est fortement endothermique. Cette condition exige alors de l'énergie supplémentaire pour la réalisation du processus. De plus, les pourcentages théoriques des gaz produits par la décomposition de méthanol sont de 67 % et 33 % d'hydrogène et de monoxyde de carbone respectivement. La haute concentration de monoxyde de carbone produit nécessite une unité de nettoyage supplémentaire pour fournir l'hydrogène aux systèmes à piles à combustible. A cause de cet inconvénient et de la contrainte de compacité, l'utilisation de la réaction de décomposition du méthanol est indésirable pour les applications embarquées.

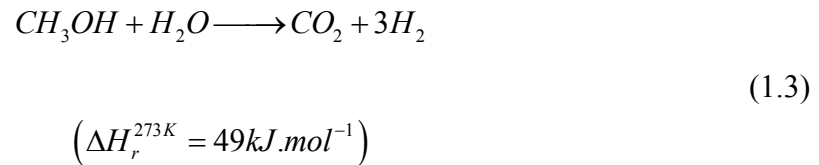
Contrairement à la réaction de décomposition, l'oxydation partielle du méthanol est une réaction rapide et exothermique, équation(1.2) :



Les catalyseurs à base de cuivre présentent une haute performance pour l'oxydation partielle (Alejo et al. (1997), Wang et al. (2003)). Les catalyseurs à base de palladium sont toujours considérés mais ils ont une performance inférieure (Cubeiro et al. (1998^a et ^b)). Parmi les inconvénients les plus importants, on peut indiquer que l'augmentation rapide de la température dans le réacteur favorise la production de points chauds. Ces points peuvent provoquer la désactivation du catalyseur à travers l'agglomération de particules métalliques (Purnama et al (2004^b)). Le pourcentage maximal d'hydrogène produit par l'oxydation partielle de méthanol avec l'oxygène pur est de 67 %. L'oxygène nécessaire pour les diverses applications peut être directement pris dans l'air. Cependant, à cause de la haute concentration

d'azote (N_2) dans l'air, le rendement de la production d'hydrogène se trouve abaissé et la production maximale est diminuée à 41 % (Lee et al. (2004)).

La réaction de vapo-reformage du méthanol est connue comme la réaction réversible de la synthèse du méthanol (équation(1.3)) :



Le vapo-reformage est considéré comme le processus le plus avantageux pour la production de l'hydrogène en comparaison avec la décomposition et l'oxydation partielle du méthanol. Les principaux produits du vapo-reformage sont l'hydrogène, le dioxyde de carbone et une faible quantité de monoxyde de carbone ($CO < 2\%$) si l'on utilise des catalyseurs à base de cuivre (Santacesaria et al. (1983), Takahashi et al. (1985), Jiang et al. (1993^{a et b}), Amphlett et al. (1994-1996), Breen et al. (1999), Peppley (1997), Lindström et al. (2001-2002)). Le pourcentage molaire théorique d'hydrogène dans les gaz produits par le processus de vapo-reformage de méthanol est de 75 % Agrell (2003), Peppley (1997). La réaction de vapo-reformage (équation (1.1)) est de nature endothermique mais moins forte que la réaction de décomposition du méthanol (équation (1.3)).

Un processus alternatif pour la production d'hydrogène à partir du méthanol est la combinaison de l'oxydation partielle et du vapo-reformage du méthanol (Vapo-reformage combiné). L'avantage de cette combinaison est que l'énergie requise pour la réaction peut être fournie par la réaction elle-même (condition quasi auto-therme). Malgré son avantage énergétique, la production d'hydrogène (60 % @ O_2) et la conversion de méthanol ont un rendement toujours plus bas que celui du vapo-reformage (Reuse (2003), Agrell (2003), Geissler et al (2001), Mizsey et al (2001)). Le tableau 1.1 donne la production d'hydrogène et de sous-produits (CO) pour les différents processus. Le tableau 1.1 montre clairement que le vapo-reformage du méthanol est le processus le plus avantageux pour la production d'hydrogène et a une faible production de sous-produits (CO).

Réaction	T (K)	H ₂ (%)	CO (%)
Vapo-reformage, Agrell (2003), Peppley (1997)	500-580	75	< 2
Oxydation partielle, Agrell (2003), Lee et al (1999)	500-630	67 @ O ₂	~3-8
		41 @ air	-
Décomposition, Choi et al (202), Purnama et al (2004)	500-600	67	33
Vapo-reformage combiné, Agrell (2003), Reuse (2003)	500-630	60 @ O ₂	~ 1-1,5
		51 @ air	~ 1-2

Tableau 1.1 Production d'hydrogène et sélectivité de monoxyde de carbone de différents processus de la transformation du méthanol

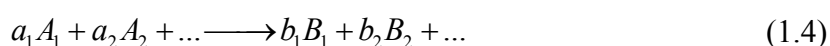
L'influence remarquable des catalyseurs sur la production d'hydrogène et la sélectivité du monoxyde de carbone est mentionnée. Une étude plus détaillée du phénomène catalytique hétérogène et des diverses possibilités des catalyseurs sont présentées au paragraphe suivant. A priori, les catalyseurs à base de cuivre ont des performances meilleures sur le vapo-reformage du méthanol et les catalyseurs à base de palladium sont présentés comme une alternative acceptable.

1.3 Catalyse hétérogène

On rappelle qu'une catalyse est dite hétérogène si le catalyseur et les réactifs sont sous des phases différentes. Dans la plupart des cas, le catalyseur d'une catalyse hétérogène est sous forme solide, les réactifs étant gazeux et/ou liquides.

1.3.1 Phénomène de la catalyse hétérogène

Dans une réaction catalytique hétérogène, les réactifs transportés par l'écoulement réagissent avec la surface du catalyseur. Les produits de la réaction sont ensuite entraînés par l'écoulement (Froment et al. (1990)). Le phénomène de la catalyse suit une série d'étapes selon la réaction de type équation(1.4). Le phénomène catalytique se déroule comme le montre la figure 1.1.



Avec :

a_i	coefficient stœchiométrique de l'espèce réactive i
b_i	coefficient stœchiométrique de l'espèce produit i
A_i	espèce réactive i
B_i	espèce produit i

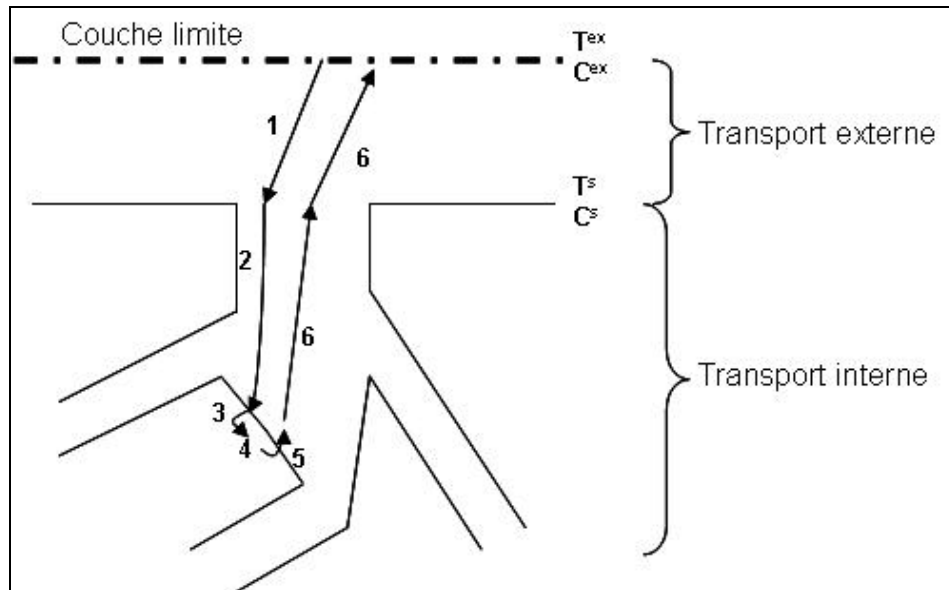


Figure 1.1 Schéma des étapes d'une réaction catalytique hétérogène, Trambouze et al (1984)

1. diffusion des réactifs à travers la couche limite autour du catalyseur (transfert externe)
2. diffusion des réactifs à l'intérieur des pores (transfert interne)
3. adsorption des réactifs
4. réaction chimique en phase adsorbée
5. désorption des produits
6. diffusion des produits à l'intérieur des pores (transfert interne)
7. diffusion des produits à travers la couche limite autour du catalyseur (transfert externe)

La vitesse de réaction est imposée par l'étape limitante due aux transferts externes ou internes. La Figure 1.2 propose une représentation de l'analogie électrique des étapes limitantes. L'évaluation des étapes limitantes de la réaction, externes ou internes, est discutée dans le paragraphe suivant.

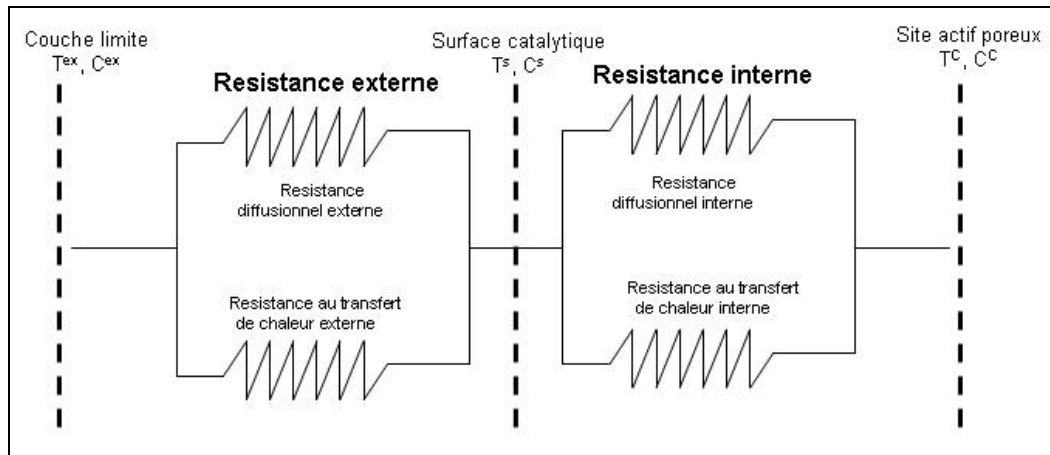


Figure 1.2 Représentation de l'analogie électrique des étapes limitantes

- Etape limitante aux transferts externes

L'évaluation de la résistance externe due aux transferts de masse et/ou de chaleur est déterminée en utilisant les bilans massiques et thermiques effectués sur un volume de contrôle incluant la couche limite (seules les limitations dues à la couche limite sont considérées) (Froment et al. (1990), Guichard (2007), Perry et al (1997)).

- Evaluation de la résistance diffusionnelle en condition isotherme :

L'évaluation de la résistance diffusionnelle est réalisée à la température du catalyseur. Elle est considérée constante et égale à la température au cœur du fluide (T^{ex}). Si le milieu n'est pas isotherme, la température influence la vitesse de réaction et donc le facteur de résistance externe (f_e). La résistance diffusionnelle, à travers la couche limite, est évaluée à partir de la fraction de résistance externe (f_e) (Perry (1997)) :

$$f_e = \frac{C_i^{ex} - C_i^s}{C_i^{ex}} = \frac{|V_i| \bar{r}_p L_p}{k_{Di} C_i^{ex}} \quad (1.5)$$

$$L_p = \frac{V_p}{S_p}$$

avec :

f_e	facteur de résistance externe
C_i^{ex}	concentration de l'espèce i dans l'écoulement à l'extérieur de la couche limite [$mol.m^{-3}$]
C_i^s	la concentration de l'espèce i à la surface catalytique [$mol.m^{-3}$]
V_i	volume molaire de l'espèce i [$m^3.mol^{-1}$]

$\overline{r_p}$	taux de réaction observé [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]
k_{Di}	coefficient de transfert de matière externe [$m.s^{-1}$]
V_P	volume du catalyseur [m^3]
S_P	surface disponible du catalyseur [m^2]

- Si la fraction de résistance externe est très inférieure à 1, la limitation diffusionnelle externe n'existe pas. La vitesse de réaction observée ($\overline{r_p}$) est donc égale à la vitesse théorique r_p :

$$\overline{r_p} = r_p = k_{Di} \frac{C_i^{ex}}{V_i L_p} \quad (1.6)$$

avec : r_p Taux de réaction théorique [$mol.m^{-3}.s^{-1}$]

- Si la fraction de résistance externe (f_e) est proche de 1, alors la diffusion externe est limitante. La vitesse de réaction s'exprime de la façon suivante (Perry (1997)) :

$$\overline{r_p} = \eta_{ex} r_p \quad (1.7)$$

L'étape limitante doit être calculée pour chaque réactif.

– Evaluation de la résistance aux transferts de chaleur :

La différence de température entre le cœur de l'écoulement et la surface du catalyseur peut être modélisée de la façon suivante (Perry (1997)) :

$$\frac{T^s - T^{ex}}{T^{ex}} = \frac{k_{Di} C_i^{ex} (-\Delta H_r)}{\alpha T^{ex}} f_e = \alpha_e f_e \quad (1.8)$$

avec : T^s température de la surface du catalyseur [K]
 T^{ex} température de l'écoulement à l'extérieur de la couche limite [K]
 ΔH_r enthalpie de réaction [$J.mol^{-1}$]
 α coefficient de transfert de chaleur [$W.m^{-2}.K^{-1}$]

Si la différence de température entre l'extérieur de la couche limite et la surface du catalyseur ($T^s - T^{ex}$) est très proche de zéro, la résistance aux transferts de chaleur n'existe pas. La vitesse de réaction observée est donc égale à la vitesse théorique.

Par contre, si cette différence n'est pas proche de zéro, il est nécessaire d'évaluer le rapport des constantes de vitesse afin de déterminer s'il existe ou non une résistance

externe au transfert de chaleur. Les inégalités suivantes confirment l'existence de la résistance.

$$\frac{E}{RT^{ex}} = \left| \frac{\alpha_e f_e}{1 + \alpha_e f_e} \right| \leq 0.1 \quad (1.9)$$

avec : E énergie d'activation [$J.mol^{-1}$]
 R constant des gaz [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]

Si f_e n'est pas connue, elle est majorée à 1 :

$$\frac{E}{RT^{ex}} = \left| \frac{\alpha_e}{1 + \alpha_e} \right| \leq 0.1 \quad (1.10)$$

- Etape limitante due aux transferts internes

La résistance interne aux transferts de masse et/ou de chaleur est déterminée sur un volume de contrôle comprenant les pores du catalyseur (seules les limitations dues à la diffusion des molécules dans les pores du catalyseur sont considérées) (Froment et al. (1990), Guichard (2007), Perry et al (1997)).

- Evaluation de la résistance diffusionnelle en isotherme :

La comparaison entre la réaction superficielle et la résistance diffusionnelle interne permet de déterminer si la résistance aux transferts internes est présente ou pas. Le module de Thiele (ϕ) permet cette comparaison :

$$\phi^2 = \frac{\bar{r}_p L_p^2}{D_e C_i} \quad (1.11)$$

avec : ϕ module de Thiele
 D_e diffusivité effective [$m^2.s^{-1}$]

- Si le module de Thiele (ϕ) est inférieur à 1, la résistance aux transferts internes n'existe pas et le facteur d'efficacité interne η_{int} est 1. La vitesse de réaction observée $\bar{r}_p$ est donc égale à la vitesse théorique r_p .

- Si le module de Thiele (ϕ) est supérieur à 1, il y a une résistance aux transferts internes et le facteur d'efficacité interne η_{int} est défini par :

$$\eta_{int} = \frac{1}{\phi} \sqrt{\frac{2}{n+1}} \leq 1 \quad (1.12)$$

avec : η_{int} facteur d'efficacité interne
 n ordre de la réaction

Dans ce cas, le catalyseur n'est que partiellement utilisé en raison du “freinage diffusionnel interne” et la vitesse de réaction est donnée par :

$$\bar{r}_p = \eta_{int} r_p \quad (1.13)$$

Les évaluations précédentes supposent la température de la particule uniforme et connue. Or, le module de Thiele (ϕ) est influencé par la température : une augmentation de cette dernière augmente la vitesse de réaction, et donc le module de Thiele (ϕ), favorisant ainsi la limitation diffusionnelle interne.

– Evaluation de la résistance aux transferts de chaleur :

L'estimation de l'écart maximal de températures internes β_c est définie par l'expression suivante (Perry (1997)) :

$$\beta_c = \frac{T^c - T^s}{T^s} = \frac{D_e (-\Delta H_r)}{\lambda} \frac{C_i^s - C_i^c}{T^s} \quad (1.14)$$

avec : β_c écart maximal de températures internes
 T^c température au cœur du catalyseur [K]
 λ Conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$]

Si la différence de températures entre le cœur et la surface du catalyseur ($T^c - T^s$) est très proche de zéro, la résistance interne aux transferts de chaleur n'existe pas. Par contre, si cette différence n'est pas proche de zéro, il est nécessaire d'évaluer le rapport des constantes de vitesses afin de déterminer s'il y a ou non résistance interne au transfert de chaleur. L'inégalité suivante confirme l'existence de la résistance :

$$\frac{E}{RT} = \left| \frac{\beta_c}{1 + \beta_c} \right| \leq 0.1 \quad (1.15)$$

1.3.2 Catalyseurs pour le vapo-reformage du méthanol

Le catalyseur peut permettre un effet positif sur la consommation énergétique (énergie d'activation) demandée par une transformation chimique. De plus, le catalyseur peut permettre de favoriser sélectivement une réaction (qui, sans sa présence, serait très lente, ou trop rapide, ou encore très minoritaire, ou très majoritaire). Les catalyseurs utilisés dans le vapo-reformage du méthanol peuvent être classés en deux catégories : ceux à base de métaux du groupe VIII - X, et ceux à base de cuivre (Reuse (2003), Sá et al (2010)).

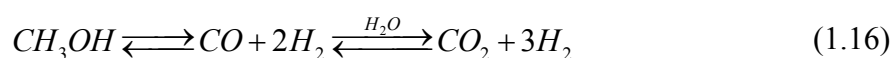
1.3.2.1 Catalyseur à base de métaux du groupe VIII - X

Takezawa and Iwaza (1997) ont étudié le vapo-reformage du méthanol (équation(1.3)) sur les catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (*Ni*, *Rh*, *Pd*, et *Pt*). Ces catalyseurs ont une faible sélectivité pour le dioxyde de carbone pour le nickel, rhodium et palladium (1.1 %, -, 0.0 % respectivement) et haute sélectivité du dioxyde de carbone pour le platine (25.6%). Une production quasi-exclusive du monoxyde de carbone, indiquant que la réaction de décomposition du méthanol (équation (1.1)) est donc privilégiée dans les catalyseurs métalliques du groupe VIII – X (Sá et al (2010)). Ceci est confirmé en testant uniquement la réaction de décomposition du méthanol sur ces catalyseurs. Pour les quatre catalyseurs (métaux déposés sur de la silice (-/*SiO*₂)), des sélectivités de 100 % pour le monoxyde de carbone sont observées.

Les catalyseurs à base du palladium déposé sur l'oxyde zinc (*Pd/ZnO*) ont un comportement similaire aux catalyseurs à base de cuivre pour la réaction de vapo-reformage du méthanol. En effet, le palladium supporté (*Pd/ZnO*) permet d'obtenir une sélectivité de dioxyde de carbone de 97 % alors que le palladium non supporté permet d'avoir une sélectivité de 0.1 %. Le palladium seul catalyse très bien la réaction de décomposition du méthanol. Takezawa and Iwaza (1997) ont montré que la haute sélectivité du palladium déposé sur de l'oxyde zinc pour la réaction de vapo-reformage est due à la formation d'un alliage entre le palladium et le zinc lors de la réduction du catalyseur. Plus la température de réduction est élevée, plus la sélectivité pour le dioxyde de carbone augmente. Elle peut dépasser 95 % pour une température de réduction de 603 K. De même, une augmentation de

la proportion du palladium dans l'alliage conduit à une sélectivité plus élevée. Expérimentalement, ils ont montré que l'oxyde de zinc seul ne reporte aucune activité catalytique propre ; les autres supports, tel le dioxyde de silice ou le dioxyde de zirconium ne manifestent aucune formation d'alliage avec le palladium. De ce fait aucune amélioration de la sélectivité de dioxyde de carbone n'a été notée.

Ils ont conclu que le chemin réactionnel le plus probable du vapo-reformage du méthanol sur les catalyseurs à base de métaux du groupe VIII, passe par la décomposition du méthanol, suivi par la réaction du gaz à l'eau (équation(1.16)).



1.3.2.2 Catalyseur à base de cuivre

Takezawa and Iwaza (1997) ont testé un catalyseur à base de cuivre dans les mêmes conditions que pour les catalyseurs antérieurement mentionnés. Le catalyseur (Cu/SiO_2) permet d'obtenir une haute sélectivité (99%) de dioxyde de carbone lors de la réaction de vapo-reformage du méthanol. Aussi, pour la réaction de décomposition du méthanol sur le même catalyseur à base de cuivre, la formation de monoxyde de carbone n'est pas détectée. Par contre, cette réaction produit du formiate de méthyle ($HCOOCH_3$). Le schéma suivant pour la réaction de décomposition du méthanol est proposé, équation (1.17) :



En se basant sur ces résultats expérimentaux, ils ont conclu qu'il existe deux mécanismes différents pour le vapo-reformage du méthanol qui dépendent de la nature du catalyseur employé (équations (1.16) et (1.17)).

Les auteurs ont également conclu que les catalyseurs à base de palladium et à base de cuivre ont des sélectivités comparables pour le vapo-reformage du méthanol. Par contre, la performance de ce dernier en termes de production d'hydrogène reste supérieure, dans la configuration $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (Takezawa and Iwaza. (1997), Lindström et al. (2002), Takeguchi et al. (2002), Ranganathan et al. (2005)), voir Figure 1.3.

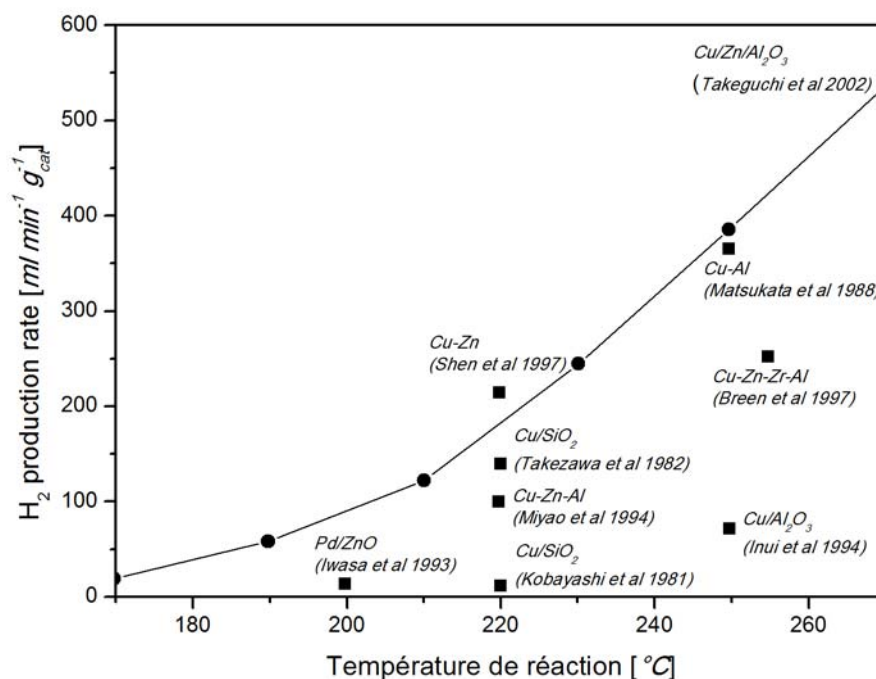


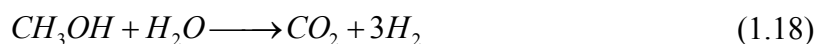
Figure 1.3 Comparaison de la performance catalytique pour le vapo-reformage du méthanol : (●) imprégnation catalytique, (■) co-précipitation catalytique, Takeguchi et al. (2002)

1.4 Vapo-reformage du méthanol sur Cu/ZnO/Al₂O₃

Une étude approfondie du mécanisme réactionnel de vapo-reformage du méthanol permet une meilleure compréhension du phénomène catalytique.

Peppley (1997) a montré que pour décrire les concentrations des différents produits dans le processus de vapo-reformage du méthanol sur des catalyseurs de type Cu/ZnO/Al₂O₃, il est nécessaire de tenir compte de trois réactions : le vapo-reformage (1.18), la décomposition de méthanol (1.19) et la réaction dite de gaz à l'eau à (1.20). Les nombreux travaux sur cette réaction ont montré que les principaux produits obtenus sont l'hydrogène et le dioxyde de carbone avec de très faibles quantités de monoxyde de carbone.

- réaction vapo-reformage du méthanol (VRM) :



- réaction décomposition du méthanol (DM) :



– réaction gaz à l'eau (*WGS* de l'anglais *Water Gas Shift*) :



Un calcul thermodynamique des constantes d'équilibre pour les trois réactions précédentes permet de déterminer si elles sont en équilibre (ou pas). Ce calcul se fait à partir des enthalpies libres de réaction, équation(1.21) :

$$\ln[K(T)] = \frac{-\Delta G_r^o(T)}{RT} \quad (1.21)$$

avec : K constante d'équilibre
 ΔG_r^o enthalpie libre de réaction [$J.mol^{-1}$]

avec l'enthalpie libre de formation calculée comme suit :

$$\Delta G_f^o(T) = \Delta H_f^o(T) - T\Delta S_f^o(T) \quad (1.22)$$

avec : ΔG_f^o enthalpie libre de formation [$J.mol^{-1}$]
 ΔH_f^o enthalpie de formation [$J.mol^{-1}$]
 ΔS_f^o Entropie de formation [$J.mol^{-1}.K$]

l'enthalpie et l'entropie de formation, en fonction de la température, sont évaluées selon les équations (1.23) et (1.24) :

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT \quad (1.23)$$

$$\Delta S_f(T) = \Delta S_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p d(\ln T) \quad (1.24)$$

avec : ΔC_p Capacité calorifique [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]

Le tableau 1.2 montre les constantes d'équilibre K (sans unité) en fonction de la température pour les réactions de vapo-reformage (1.18) et décomposition du méthanol (1.19), et gaz à l'eau (1.20).

T [K]	Vapo-reformage du méthanol	Décomposition du méthanol	Gaz à l'eau
473	11500	49	235
523	46390	520	89
573	152175	3762	40

Tableau 1.2 Constantes d'équilibre K (sans unité) pour différentes températures des réactions de vapo-reformage, de décomposition du méthanol et de gaz à l'eau, Reuse (2003)

Les réactions de vapo-reformage (1.18) et de décomposition de méthanol (1.19) sont discutées dans le paragraphe 1.2. La nature du mécanisme de la réaction de gaz à l'eau (1.20) sur le catalyseur à base de cuivre a été débattue pendant plusieurs années. Le principal sujet de discussion est de savoir si la réaction se fait via un mécanisme associatif ou régénératif.

Dans le mécanisme régénératif, l'oxyde de cuivre (CuO) du catalyseur réagit avec le monoxyde de carbone pour former le dioxyde de carbone et le cuivre métallique. En même temps, l'eau est dissociée pour produire de l'hydrogène et une surface d'oxygène (O) laquelle ré-oxyde le cuivre métal (Cu^{+2}). Le problème dans la théorie de ce mécanisme est que la dissociation de l'eau et la production de la surface d'oxygène (O) ne semblent pas assez rapides pour expliquer le taux observé de la réaction de gaz à l'eau (1.20).

Dans le mécanisme associatif, de l'eau et du dioxyde de carbone sont adsorbés par la surface catalytique et réagissent dans une surface formiate intermédiaire. Ce dernier décompose les réactifs pour former de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

Rhodes et al. (1995) ont conclu que les deux mécanismes (régénératif et associatif) peuvent se développer à des taux comparables dans certaines conditions du catalyseur (structure de cristallisation). La structure de cristallisation du catalyseur varie avec les conditions expérimentales. Certaines conditions de traitement du catalyseur peuvent faire qu'un (ou plusieurs) mécanisme(s) soi(en)t dominant(s) (ou unique). DülpeImann and Baiker (1992) et Peppley (1997) ont établi que, dans les conditions opératoires du processus de vapo-reformage de méthanol, la réaction de gaz à l'eau se déroule sous un mécanisme associatif.

1.5 Cinétique chimique du vapo-reformage du méthanol

La présentation bibliographique de la cinétique chimique du vapo-reformage du méthanol sur les catalyseurs à base de cuivre ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) est abordée selon différents aspects :

- “*lois cinétiques*” : le but de ces travaux est de définir le taux de réaction basé sur les mesures globales (entrée-sortie)
- “*mécanisme réactionnel*” : l’objet de ces travaux est d’intégrer l’impact des sites actifs du catalyseur (adsorption et désorption des réactifs et produits) et de déterminer les taux des réactions principales selon les conditions d’opération étudiées

1.5.1 Lois cinétiques

Ces travaux sont basés sur un mécanisme simple (global) pour déterminer des taux de réaction.

Santacesaria et al (1983) ont déterminé la loi cinétique de la réaction de vapo-reformage du méthanol (1.18) sur un catalyseur commercial à base de cuivre ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) en utilisant un réacteur à lit fixe isotherme. Cependant, le réacteur ne pouvait être utilisé qu’à la pression atmosphérique et avec un ratio eau-méthanol unitaire. Pour le catalyseur à base de cuivre *BASF K3-10*, des conversions partielles de 0.012 à 0.13 pour l’intervalle de temps de séjour modifié (ratio masse de catalyseur/débit de méthanol m_{cat}/F_{CH_3OH}) de 285-585 $kg\ s\ mol^{-1}_{CH_3OH}$, des températures comprises entre 433 K et 473 K et des rapports eau-méthanol de 0 à 1 ont été étudiés. Santacesaria et al (1983) ont indiqué que la réaction a lieu en deux étapes : d’abord la décomposition du méthanol (1.19) en monoxyde de carbone et hydrogène et ensuite la réaction de gaz à l’eau (1.20). Ils ont signalé que la concentration du monoxyde de carbone a toujours été en équilibre avec la réaction de gaz à l’eau. Cependant, l’explication de la méthode de l’analyse du gaz et celle de la vérification de l’équilibre du monoxyde de carbone avec la réaction gaz à l’eau (1.20) n’ont pas été détaillées. Ces auteurs ont introduit un facteur d’efficacité (η) qui dépend des conditions opératoires. Les auteurs déterminent ce facteur d’efficacité (η) par une comparaison directe entre le taux de réaction utilisant le catalyseur granulaire et le catalyseur en poudre. L’expression de la vitesse de réaction s’écrit de la manière suivante (équation (1.25)), les constantes du modèle sont présentées dans le Tableau 1.3. L’étape déterminante de la réaction semble être la décomposition du méthanol.

$$r_{VRM} = \eta \frac{kK_{CH_3OH}P_{CH_3OH}}{1 + K_{CH_3OH}P_{CH_3OH} + K_{H_2O}P_{H_2O}} \quad (1.25)$$

$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$	k_0 E	$1.79 \times 10^9 [mol\ kg^{-1}\ s^{-1}]$ $102.61 [kJ\ mol^{-1}]$
$K_{CH_3OH}(T) = K_{CH_3OH_0} \exp\left(\frac{-E_{CH_3OH}}{RT}\right)$	$K_{CH_3OH_0}$ $E_{CH_3OH_0}$	$1.54 \times 10^7 [mol\ kg^{-1}\ s^{-1}]$ $-32.32 [kJ\ mol^{-1}]$
$K_{H_2O}(T) = K_{H_2O_0} \exp\left(\frac{-E_{H_2O}}{RT}\right)$	$K_{H_2O_0}$ $E_{H_2O_0}$	$6.23 \times 10^9 [mol\ kg^{-1}\ s^{-1}]$ $-3486 [kJ\ mol^{-1}]$

Tableau 1.3 Constantes du modèle de Santacesaria et al (1983)

Amphlett et al (1985 et 1994) ont entrepris une étude cinétique pour chaque composé apparaissant dans le schéma réactionnel du vapo-reformage du méthanol sur le catalyseur à base de cuivre (*Cu/ZnO*). Les réactions de vapo-reformage (1.18) et de décomposition (1.19) du méthanol sont considérées irréversibles et l'équilibre de conversion du méthanol est pratiquement de 100 %. La réaction de gaz à l'eau (1.20) est négligée sans que le modèle ne perde de précision. Les constantes cinétiques du modèle k_1 et k_2 sont donc définies pour les réactions (1.18) et (1.19) respectivement. Les lois cinétiques pour chaque composé et les paramètres du modèle sont donnés dans les équations et le tableau ci-après, équations (1.26) à (1.32) et le Tableau 1.4 :

$$r_{CH_3OH} = -k_1 C_{CH_3OH} - k_2 \quad (1.26)$$

$$r_{H_2O} = -k_1 C_{CH_3OH} \quad (1.27)$$

$$r_{CO_2} = k_1 C_{CH_3OH} \quad (1.28)$$

$$r_{CO} = k_2 \quad (1.29)$$

$$r_{H_2} = 3k_1 C_{CH_3OH} + 2k_2 \quad (1.30)$$

avec k_1 et k_2 pour le lit fixe isotherme :

$$k_1 = \frac{\left[A_1 + B_1 \ln \left(\frac{[H_2O]}{[CH_3OH]} \right) \exp \left(\frac{-E_1}{RT} \right) \right]}{P^{D_1}} \quad (1.31)$$

$$k_2 = \frac{A_2 \exp \left(\frac{-E_2}{RT} \right)}{P^{D_2}} \quad (1.32)$$

Constante	
A_1	$1.15 \times 10^6 [m^3 s^{-1} kg^{-1}]$
B_1	$9.14 \times 10^5 [m^3 s^{-1} kg^{-1}]$
E_1	$84100 [J mol^{-1}]$
D_1	1.46
A_2	$7.09 \times 10^7 [m^3 s^{-1} kg^{-1}]$
E_2	$111200 [J mol^{-1}]$
D_2	0.3

Tableau 1.4 Paramètres du modèle empirique d'Amphlett et al. (1994)

Ils ont trouvé pour les températures supérieures à 473 K une conversion du méthanol très proche de 100%. Ils ont indiqué que pour le rapport d'entrée vapeur d'eau-méthanol supérieur à 1, la formation d'hydrogène peut être attribuée seulement à la réaction de vapo-reformage du méthanol (1.18). La production d'hydrogène est quasi-égale à la production théorique (75/25 H_2/CO_2 en % mol).

L'étude cinétique d'Amphlett et al (1985 et 1994) est aussi basée sur les mesures globales (entrée-sortie), mais la différence réside principalement dans l'étude cinétique pour chaque composé, et non pas sur la vitesse de réaction globale comme les études préalablement présentées.

Jiang et al (1993^{a et b}) ont étudié divers catalyseurs à base de cuivre. Les expériences ont été faites à pression atmosphérique dans un réacteur de milieu poreux isotherme avec une masse de catalyseur entre 0.05 et 0.5 g. Le catalyseur a été dilué avec une quantité égale de matériel inerte $\alpha-Al_2O_3$ et déposé dans un tube en U de 6 mm de diamètre extérieur maintenu à température constante. Le catalyseur a été réduit in-situ à 513 K pendant 4 h avec 40 mL.min⁻¹

ou 220 m.min^{-1} de 5-10 % H_2/N_2 . Il n'a pas été observé de désactivation du catalyseur pendant plus de 10 h pour tous les catalyseurs étudiés et la température d'opération maximale atteinte a été de 533 K. Les deux procédures utilisées pour activer le catalyseur n'ont pas été discutées, ni les effets sur l'activité catalytique.

Pour déterminer l'ordre du méthanol et de l'eau dans la réaction, l'effet du dioxyde de carbone pour les pressions partielles de 0 à 30 kPa et de l'hydrogène pour les pressions partielles de 7 à 65 kPa ont été étudiés.

Lors de la réaction, cinq espèces sont présentes : le méthanol, l'eau, le dioxyde de carbone, l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Les principaux résultats de Jiang et al (1993^{a et b}) sont :

- Pour tous les catalyseurs, les principaux produits sont le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Seule l'influence de trois éléments sur la réaction a été étudiée (le méthanol, l'eau et l'hydrogène), car ils permettent de conclure que les effets du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone sur la réaction sont négligeables. Le taux de réaction de vapo-reformage du méthanol (r_{VRM}) est donné par la relation suivante :

$$\text{Pour } P_{H_2} < 7 \text{ kPa} \quad r_{VRM} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) P_{CH_3OH}^{n_1} P_{H_2O}^{n_2} \quad (1.33)$$

$$\text{Pour } P_{H_2} > 7 \text{ kPa} \quad r_{VRM} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) P_{CH_3OH}^{n_1} P_{H_2O}^{n_2} P_{H_2}^{n_3} \quad (1.34)$$

avec :	$n_1 :$	0.26
	$n_2 :$	0.03
	$n_3 :$	-0.2
	$E :$	105.1 [kJ.mol ⁻¹]
	$k_0 :$	$2.85 \times 10^9 [\text{mol}_{CH_3OH} \cdot \text{kg}_{cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-\sum n_i}]$

- une pression partielle de l'hydrogène supérieure à 7 kPa a une influence favorable pour la réaction de vapo-reformage
- l'augmentation du temps de séjour peut induire la formation indésirable du monoxyde de carbone. Ce phénomène est lié à la réversibilité de la réaction de gaz à l'eau (1.20).

Le travail de Jiang et al (1993^{a et b}) est limité par :

- la production du monoxyde de carbone n'a pas été rapportée dans le modèle. En fait, il a été affirmé que la réaction a une sélectivité de 100 % pour le dioxyde de carbone et l'hydrogène et que le monoxyde de carbone n'a pas été détecté pour des températures inférieures à 533 K.
- la non réversibilité du modèle n'explique pas l'effet de la pression sur la conversion à l'équilibre.

Le travail de Jiang et al (1993^{a et b}) a été repris par plusieurs auteurs (Amphlett et al (1994), Samms et al (2002), Reuse (2003) et Agrell (2003)). Différentes constantes cinétiques, voir équation (1.35), ont ainsi été proposées et sont données dans le Tableau 1.5.

$$r_{VRM} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) P_{CH_3OH}^{n_1} P_{H_2O}^{n_2} P_{H_2}^{n_3} P_{CO_2}^{n_4} \quad (1.35)$$

	Jiang et al (1993 ^{a et b})	Amphlett et al (1994)	Samms et al (2002)	Agrell (2002)	Reuse (2003)
Catalyseur	BASF S3-85	C 18 HC	BASF K3-110	G-66MR	G-66MR
n ₁	0.26	0.62	0.63	0.26	0.7
n ₂	0.03	0	0.39	0.03	0.1
n ₃	-0.2	-0.66	-0.23	-0.2	-0.2
n ₄	0	0	-0.07	0	0
k ₀ [mol _{CH₃OH} kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹ kPa ^{-Σn_i}]	2.85 x 10 ⁹	1.03 x 10 ¹⁰	1.58 x 10 ³	1.02 x 10 ⁹	2 x 10 ⁶
E [kJ/mol]	105.1	108	74.164	100.9	76.9
T [°C]	170 - 260	175 - 220	225 - 250	175 - 220	245 - 275

Tableau 1.5 Constantes cinétiques pour le vapo-reformage du méthanol sur des catalyseurs à base de Cu/Zn/Al₂O₃

Le schéma réactionnel du vapo-reformage du méthanol (équations (1.18) à (1.20)) met en évidence l'intervention de cinq espèces (le méthanol, l'eau, l'hydrogène, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone). Les lois cinétiques des différentes études prennent en compte l'évolution des concentrations en méthanol, eau, hydrogène et parfois en dioxyde de carbone.

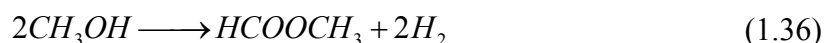
“Les lois cinétiques n'évaluent pas correctement la formation de sous-produits : soit elles négligent leur formation soit elles ne prennent pas en compte toutes les réactions qui se déroulent au niveau du catalyseur. Or, cet aspect doit être considéré dans cette thèse notamment pour l'étude de l'intensification énergétique.”

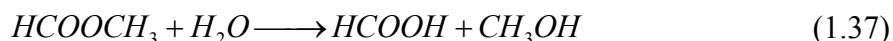
1.5.2 Mécanisme réactionnel

L'étude du mécanisme réactionnel permet une meilleure compréhension du phénomène de la catalyse et du déroulement de la réaction catalytique. De plus, il permet d'expliquer la formation de certains sous-produits (CO).

Plusieurs travaux sur le mécanisme réactionnel du vapo-reformage de méthanol ont été faits. La connaissance du mécanisme réactionnel et de l'influence des paramètres opérationnels sur le processus de vapo-reformage est nécessaire pour une production efficace d'hydrogène et une haute sélectivité du dioxyde de carbone (pas de production de sous-produits).

Takahashi et al (1982) ont proposé un mécanisme pour le vapo-reformage du méthanol où est présente la formation du formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) par la déshydrogénation du méthanol (1.36) par hydrolyse. L'hydrolyse du formiate de méthyle (1.37) et la décomposition de l'acide formique ($HCOOH$) (1.38) ont aussi lieu dans le mécanisme réactionnel. Ils ont conclu que les pressions partielles de l'eau et du monoxyde de carbone n'ont pas d'influence sur le taux de réaction du vapo-reformage de méthanol. Le formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) réagit rapidement avec la vapeur d'eau en produisant de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du méthanol. Ils ont trouvé que pour les températures inférieures à 353 K l'acide formique ($HCOOH$) est présent. Cet acide est décomposé en hydrogène et en dioxyde de carbone à haute température. Expérimentalement, pour une conversion du méthanol supérieure à 80 % les seuls produits secondaires détectables sont le monoxyde de carbone et le diméthyle éther (CH_3OCH_3), en quantités inférieures à 1 %. Les étapes du mécanisme réactionnel proposé sont les suivantes, équations (1.36) à (1.38) :





Jiang et al (1993^{a et b}) dans leur travail expérimental n'ont pas détecté le monoxyde de carbone. Leurs tests expérimentaux ont montré que le formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) est le produit principal lorsque le méthanol est l'unique réactif sur le catalyseur. De plus, les catalyseurs à base de cuivre sont actifs et sélectifs pour la déshydrogénation du méthanol en formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) pour les températures comprises entre 453 K et 513 K à pression atmosphérique.

Jiang et al (1993^{a et b}) ont étudié en détail le schéma réactionnel proposé par Takahashi et al (1982), ils ont conclu :

- Déshydrogénation du méthanol (1.36) :

Les principaux sous-produits sont le diméthyle d'éther (CH_3OCH_3), le dioxyde de carbone et une faible quantité de monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone est produit par hydrolyse du formiate de méthyle ($HCOOCH_3$), en utilisant la vapeur d'eau.

A une pression partielle de la vapeur d'eau égale à 7 kPa et un rapport eau-méthanol égal à 1.4, le diméthyle éther (CH_3OCH_3) n'a pas été produit. La vapeur d'eau réduit fortement le dépôt du diméthyle éther (CH_3OCH_3) sur le catalyseur. Ce dernier étant la cause de la désactivation pendant la déshydrogénation, l'excès de vapeur tend à maintenir stable l'activité catalytique pendant le vapo-reformage du méthanol.

- Hydrolyse du formiate de méthyle (1.37) :

Le schéma proposé de déshydrogénation/hydrolyse pour le vapo-reformage du méthanol est conditionné par une hydrolyse très rapide. Dans le cas du catalyseur utilisé, les produits détectés pour une conversion de 75 % sont le dioxyde de carbone, l'hydrogène, et le méthanol.

- Décomposition de l'acide formique (1.38) :

Le mécanisme de Takahasi et al (1982) repose sur la décomposition rapide de l'acide formique. Les tests ont montré que la décomposition de l'acide formique est très rapide pour les températures utilisées (400-600 K). Par rapport aux mesures, les taux de réaction d'hydrolyse du formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) (1.37) et de décomposition de l'acide formique (1.38) ne paraissent pas suffisamment rapides pour expliquer l'absence du formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) et de l'acide formique ($HCOOH$) dans les produits.

Le mécanisme de vapo-reformage du méthanol sur un catalyseur à base de cuivre de type $Cu/ZnO/Al_2O_3$ proposé par Jiang et al (1993^{a et b}) est donné par l'équation (1.39) (Le signe * représente un site d'adsorption sur la surface cuivre) :



Les résultats expérimentaux ont montré que les réactions de (D) à (G) sont très rapides. La déshydrogénation du méthanol est très lente. Les réactions (A) et (D) sont les étapes déterminantes du mécanisme proposé. La vitesse de réaction est donnée par l'expression de type Langmuir-Hinshelwood (1.40). Les constantes cinétiques identifiées sont reportées dans le Tableau 1.6 :

$$r_{VRM} = \frac{kK_1K_3^{-0.5}P_{CH_3OH}P_{H_2}^{-0.5}}{\left(1 + K_1K_3^{-0.5}P_{CH_3OH}P_{H_2}^{-0.5} + K_3^{-0.5}P_{H_2}^{-0.5}\right)^2} \quad (1.40)$$

T [K]	k [mmol _{CH₃OH} kg ⁻¹ s ⁻¹]	K_1 [kPa ⁻¹ 10 ⁻³]	K_3 [kPa ⁻¹ 10 ⁻³]
443	32	6.36	9.5
463	69	4.59	4.2
513	174	2.19	2.6
523	226	2.13	2.1

Tableau 1.6 Constantes cinétiques du modèle de Jiang et al (1993a et b)

Jiang et al (1993^{a et b}) ont indiqué que la cinétique du processus de vapo-reformage ne peut pas être expliquée par le mécanisme réactionnel dans lequel la décomposition de méthanol (1.19) est suivie de la réaction de gaz à l'eau (1.20), contrairement à Santacesaria et al (1983) et Amphlett et al (1994) qui l'avaient proposé. Expérimentalement Jiang et al (1993^{a et b}) ont montré que le taux de la réaction de gaz à l'eau est trop faible pour expliquer le taux du vapo-reformage. Pour cette finalité, ils ont fait varier la pression partielle du monoxyde de carbone de 0 à 30 kPa tandis que les pressions partielles du méthanol et de la vapeur d'eau ont été maintenues constantes à 25 kPa. L'azote (N₂ gaz inerte) a été utilisé pour maintenir la pression atmosphérique et la température de 513 K a été maintenue constante. Aucune variation du taux du vapo-reformage n'a été détectée et le rapport hydrogène-dioxyde de carbone des produits est resté constant (3/1).

Séparément, la réaction de gaz à l'eau (1.20) a été étudiée et son taux de réaction mesuré, i.e. le méthanol dans le réacteur était inexistant, et seulement 50 % du monoxyde de carbone a été transformé en dioxyde de carbone. Ils ont alors conclu que la réaction de gaz à l'eau (1.20) était trop faible à cause du blocage des sites actifs par la forte adsorption du méthanol ou par les produits des réactions intermédiaires, i.e. le méthyle formiate (HCOOCH₃).

Dümpelmann and Baiker (1992) ont utilisé un catalyseur à base de cuivre (*Girdler G66A*) à basse température (508 K). La composition du catalyseur *G66A* (Cu/ZnO/Al₂O₃) est de 42/47/10 respectivement en pourcentage massique avec une surface spécifique de 52.5 m² g⁻¹. Selon les auteurs, le catalyseur utilisé est identique au catalyseur utilisé par Amphlett et al

(1985). Pour ces études, un réacteur de recirculation interne (réacteur type *BERTY*) a été utilisé. Les auteurs ont assuré l'équilibre des produits par rapport à la réaction de décomposition du méthanol (1.19) et ils ont mesuré les taux des réactions de vapo-reformage (1.18) et de décomposition du méthanol (1.19). Pour faire cela, ils ont ajusté la pression partielle du monoxyde de carbone pour maintenir la réaction de gaz à l'eau (1.20) en équilibre pendant les mesures du taux des réactions de vapo-reformage (1.18) et de décomposition du méthanol (1.19). Les mesures ont été faites pour les températures de 473, 493, 514, 533 *K*. Dans ces conditions, le taux de production du monoxyde de carbone est dû seulement à la réaction de décomposition de méthanol (1.19) et le taux de production du dioxyde de carbone est dû à la réaction de vapo-reformage de méthanol (1.18).

Dans le but de mesurer indépendamment les réactions de vapo-reformage (1.18) et de décomposition du méthanol (1.19), les conditions opératoires permettant une influence nulle ou négligeable de la réaction de gaz à l'eau (1.20) ont été déterminées. Les pressions partielles de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sont 100, 200 et 600 *kPa* respectivement, équation (1.41).

$$K_{WGS} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (1.41)$$

Les pressions partielles du monoxyde de carbone et du méthanol pour maintenir la réaction de gaz à l'eau (1.20) en équilibre pour plusieurs températures sont présentées dans le Tableau 1.7. Dümpelmann and Baiker (1992) ont conclu que le méthanol est principalement converti en dioxyde de carbone avec une production négligeable de monoxyde de carbone produit par la faible réaction de décomposition du méthanol (1.19).

T [K]	P _{CO} [kPa]	P _{CH₃OH} [kPa]
473	3.4	50
493	12	100
513	14.9	150
533	22.6	200

Tableau 1.7 Pressions partielles du CO et CH₃OH pour plusieurs températures, Dümpelmann et al (1992)

Amphlett et al (1994) ont indiqué qu'à basse conversion du méthanol, la pression partielle du monoxyde de carbone à la sortie du réacteur est plus grande que celle à l'équilibre par rapport à la réaction de gaz à l'eau (1.20). Quand la conversion du méthanol augmente, la pression partielle du monoxyde de carbone diminue et devient significativement plus basse que celle correspondant à l'équilibre. En accord avec ces observations, ils ont conclu que deux mécanismes ont lieu en parallèle : un pour la conversion du méthanol vers le dioxyde de carbone et l'autre pour la conversion du méthanol vers le monoxyde de carbone.

Peppley (1997) a utilisé un catalyseur commercial à base de cuivre (*BASF K3-110*). Une quantité de 0.077g a été déposée sur un réacteur tubulaire isotherme avec une longueur catalytique de 4 cm et un diamètre intérieur de 2.21 cm. Pour vérifier la condition d'isothermicité, la température a été mesurée 1 cm devant le lit catalytique et à l'intérieur du réacteur. Cette température a été utilisée comme la température du catalyseur (température de réaction) dans toutes les analyses. L'hélium (*He*) a été utilisé pour nettoyer le système. Le catalyseur a été dilué avec 12 mL de matériel inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). La procédure d'activation du catalyseur est la même que celle utilisée par Jiang et al (1993^{a et b}). Il n'a pas été observé de désactivation du catalyseur pendant plus de 20 h. Les gradients axiaux de température et de dispersion étaient négligeables (modèle piston).

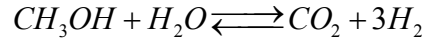
Peppley (1997) a testé les réactions sur le matériel inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et sur l'écoulement avec le réacteur vide. Cette étude a été réalisée à pression atmosphérique et à différentes températures, comprises entre 513 et 575 K. Les principales conclusions obtenues par Peppley (1997) sont les suivantes :

- le matériel inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) n'a pas de contribution sur les réactions. Le méthanol ne réagit pas dans l'écoulement pour les températures étudiées. Donc, les réactions ont lieu dans le catalyseur et non dans le matériel inerte ou dans la phase gazeuse.
- contrairement à Jiang et al (1993^{a et b}), il a été observé que la sélectivité du catalyseur pour le dioxyde de carbone n'est pas de 100 % et la production du monoxyde de carbone est significative. L'activité du catalyseur pour la production du monoxyde de carbone varie indépendamment du processus catalytique de formation du dioxyde de carbone. Il a été conclu que la réaction de décomposition du méthanol (1.19) et la réaction de gaz à l'eau (1.20) ont lieu dans différents types de sites actifs.

- à basse conversion du méthanol, le taux de la réaction de gaz à l'eau (1.20) présente une influence significative sur le taux de formation ou de consommation du monoxyde de carbone. Le taux de production du monoxyde de carbone tend vers zéro lorsque la réaction de gaz à l'eau (1.20) s'approche de l'équilibre.
- le taux de la réaction de la décomposition du méthanol (1.19) est favorisé en début du lit catalytique où la conversion du méthanol est faible. Avec la conversion du méthanol, les pressions partielles des produits sont significatives et le taux de la réaction de décomposition du méthanol (1.19) diminue considérablement. La réaction de décomposition du méthanol (1.19) ne peut pas être négligeable comme l'avaient proposé différents auteurs, i.e. Dümpelmann and Baiker (1992), Jiang et al (1993^{a et b}), Agrell (2002), Reuse(2003), Purnama et al (2004^a).
- selon les différences observées entre le taux de production du dioxyde de carbone et celui du monoxyde de carbone, Peppley (1997) a conclu que l'adsorption d'hydrogène n'est pas compétitive sur les sites actifs des espèces concernant l'oxygène. La réaction de vapo-reformage du méthanol (1.18) et la réaction de gaz à l'eau (1.20) ont lieu dans le même type de sites actifs (S_I) alors que la réaction de décomposition du méthanol (1.19) a lieu dans un site actif différent (S_2).

Les taux des vitesses sont donnés par les expressions de type Langmuir-Hinshelwood, équations (1.42) à (1.46). Les constantes cinétiques identifiées sont reportées dans le Tableau 1.8. Le mécanisme réactionnel complet est montré en détail dans l'annexe A.

Réaction vapo-reformage du méthanol :

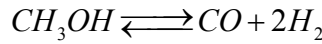


$$\dot{r}_{VRM} = \frac{k_{VRM} K_{CH_3O(1)} \left(p_{CH_3OH} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}{k_{SR} p_{H_2O}} \right) C_{S1} C_{S1a} S_{cat}}{\left(p_{H_2}^{0.5} + K_{CH_3O(1)} p_{CH_3OH} + K_{HCOO} p_{CO_2} p_{H_2} + K_{OH(1)} p_{H_2O} \right) \left(1 + K_{H(1)}^{0.5} p_{H_2}^{0.5} \right)} \quad (1.42)$$

avec :

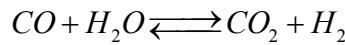
k_j	constante de vitesse de la réaction j [$m^2.s^{-1}.mol^{-1}$]
K_i	coefficient d'adsorption de l'espèce i [$bar^{-0.5}$]
K_{HCOO}	coefficient d'adsorption de l'espèce $HCOO$ [$bar^{-1.5}$]
C_{si} C_{sia}	concentration de sites actifs i [$mol.m^{-2}$]
S_{cat}	surface spécifique du catalyseur [$m^2.kg^{-1}$]

Réaction décomposition du méthanol :



$$\dot{r}_{DM} = \frac{k_{DM} K_{CH_3O(2)} \left(p_{CH_3OH} - \frac{p_{H_2}^2 p_{CO}}{k_{MD}} \right) C_{S2} C_{S2a} S_{cat}}{\left(p_{H_2}^{0.5} + K_{CH_3O(2)} p_{CH_3OH} + K_{OH(2)} p_{H_2O} \right) \left(1 + K_{H(2)}^{0.5} p_{H_2}^{0.5} \right)} \quad (1.43)$$

Réaction gaz à l'eau :



$$\dot{r}_{WGS} = \frac{k_{WGS} K_{OH(1)} p_{H_2}^{0.5} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS}} \right) C_{S1}^2 S_{cat}}{\left(p_{H_2}^{0.5} + K_{CH_3O(1)} p_{CH_3OH} + K_{HCOO} p_{CO_2} p_{H_2} + K_{OH(1)} p_{H_2O} \right)^2} \quad (1.44)$$

Constante de vitesse (k_i) ou constante d'équilibre (K_i)	$\Delta S_i [J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ ou $k_i^\infty [m^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	ΔH_i ou E [kJ mol^{-1}]
$k_{VRM} [m^2 \cdot s^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	7.4×10^{14}	102.8
$k_{MD} [m^2 \cdot s^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	3.8×10^{20}	170
$k_{WGS} [m^2 \cdot s^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	5.9×10^{13}	87.6
$K_{CH_3O^{(1)}} [\text{bar}^{-0.5}]$	-41.8	-20
$K_{OH^{(1)}} [\text{bar}^{-0.5}]$	-44.5	-20
$K_{H^{(1a)}} [\text{bar}^{-0.5}]$	-100.8	-50
$K_{HCOO^{(1)}} [\text{bar}^{-1.5}]$	179.2	100
$K_{CH_3O^{(2)}} [\text{bar}^{-0.5}]$	30	-20
$K_{OH^{(2)}} [\text{bar}^{-0.5}]$	30	-20
$K_{H^{(2a)}} [\text{bar}^{-0.5}]$	-46.2	-50
$C_{s1} = C_{s2}$	$7,5 \times 10^{-6} [\text{mol m}^{-2}]$	
$C_{s1a} = C_{s2a}$	$1,5 \times 10^{-5} [\text{mol m}^{-2}]$	

Tableau 1.8 Paramètres du modèle cinétique sur un catalyseur Cu/Zn/Al₂O₃ (BASF K3-110), Peppley (1997)

La constante de vitesse pour la réaction i est donnée par :

$$k_i = k_i^\infty \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (1.45)$$

avec : E énergie d'activation de la réaction j [$J \cdot \text{mol}^{-1}$]

Le coefficient d'adsorption pour l'espèce i est donné par :

$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (1.46)$$

avec : ΔS_i entropie d'adsorption de l'espèce i [$J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
 ΔH_i enthalpie d'adsorption de l'espèce i [$J \cdot \text{mol}^{-1}$]

Choi et al (2002) ont détecté expérimentalement la présence de méthane (CH_4), de diméthyle éther ($((CH_3O)_2$), de méthyle formiate ($CHOOCH_3$) et de formaldéhyde (CH_2O) provenant de la décomposition du méthanol (1.19). Ce travail met en évidence la nécessité d'effectuer le processus de vapo-reformage en présence d'un excès d'eau afin d'améliorer la production d'hydrogène et la haute sélectivité du dioxyde de carbone. La diminution de la vitesse de désactivation du catalyseur est aussi favorisée par l'excès d'eau.

Les principales conclusions du travail de Choi et al (2002) sont :

- L'augmentation du rapport eau-méthanol du processus de vapo-reformage réduit la formation de sous-produits et la production d'hydrogène augmente significativement. L'activité du catalyseur est fortement favorisée.
- La cause principale de la désactivation initiale du catalyseur est la perte de l'oxyde de cuivre (CuO) dans le catalyseur. Le site actif pour la décomposition et le vapo-reformage du méthanol est le Cu^{2+}
- Un schéma réactionnel de la décomposition du méthanol simplifié à 8 étapes est représenté dans la Figure 1.4. Différentes étapes déterminantes à différentes températures sont identifiées : la décomposition du méthyle formiate ($CHOOCH_3$) à $T < 503 K$ et la formation du formaldéhyde (CH_2O) à $T > 503 K$.

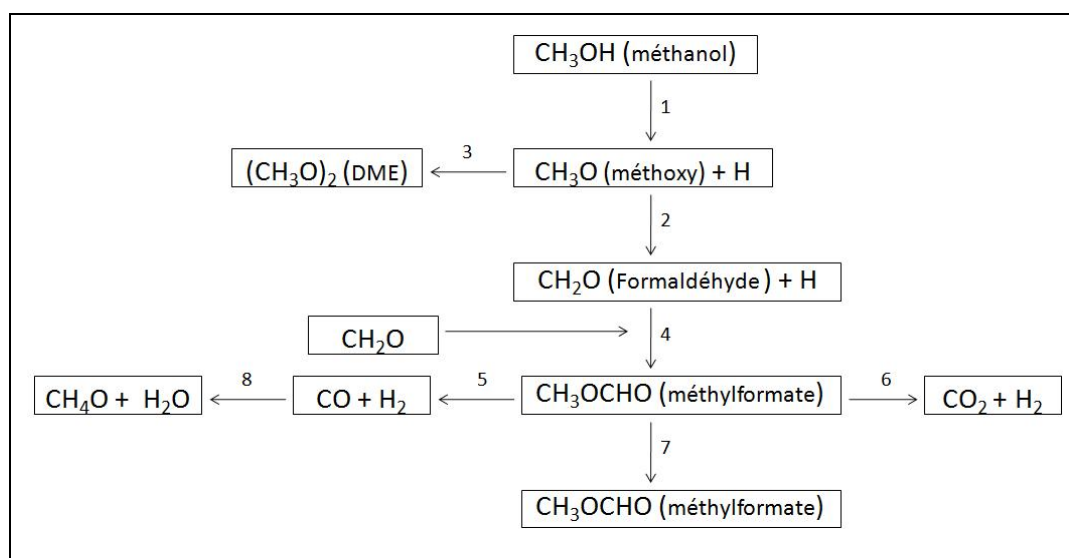


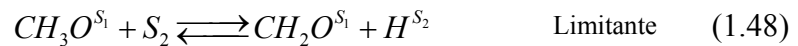
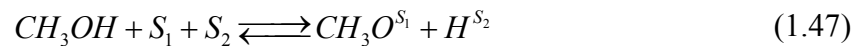
Figure 1.4 Schéma réactionnel de la décomposition du méthanol sur le catalyseur base cuivre, Choi et al (2002)

Lee et al (2004) ont confirmé les conclusions de Choi et al (2002) :

- les pressions partielles du méthanol, de l'eau et de l'hydrogène influencent le taux de conversion de la réaction. L'excès d'eau est responsable de l'effet négligeable du monoxyde de carbone sur le taux de réaction.

- le monoxyde de carbone produit par la réaction réversible de gaz à l'eau (1.20) est considéré comme un produit secondaire. La quantité produite peut être maîtrisée par l'augmentation de la quantité d'eau en excès dans le processus.

Lee et al (2004) ont repris le principe du schéma réactionnel de Peppley (1997) où deux types de sites actifs existent sur le catalyseur (S_1 et S_2) avec l'hydrogène s'adsorbant sur les sites S_2 et le méthoxyde (CH_3O) sur les sites S_1 . Ils ont considéré que l'adsorption de tous les autres composants sur les autres sites actifs et les réactions intermédiaires sont négligeables. L'étape limitante est la déshydrogénation du méthoxyde (1.48) adsorbé. Seules les réactions élémentaires concernant le méthanol et l'hydrogène sont reportées ainsi que la réaction limitante :



En général, les mécanismes réactionnels précédemment décrits ont été déterminés pour des conditions d'opérations bien définies (pression, température, concentration des espèces) dans les réacteurs à lit fixe sous les hypothèses suivantes :

- gradients nuls de dispersion et de température (condition isotherme)
- homogénéité du catalyseur dans toute la section du réacteur
- mélange parfait des réactifs

La nature endothermique du vapo-reformage du méthanol indique que la condition isotherme du processus dans un réacteur à lit fixe n'est pas garantie. De plus, la dispersion des espèces joue un rôle important dans l'efficacité du processus (non-production de sous-produits, CO). Ces études exigent une considération plus importante.

L'intensification énergétique a mobilisé l'attention de différents auteurs. Divers travaux ont été réalisés en étudiant le couplage entre l'écoulement, la cinétique catalytique et la géométrie du réacteur et/ou catalyseur. L'étude des phénomènes de transfert de masse et de chaleur dans la catalyse hétérogène montre que l'efficacité de la réaction peut être gouvernée par les limitations de transferts externes et/ou internes. Les "échangeurs-réacteurs multifonctionnels" ont un rôle important face à la diminution (ou élimination) des limitations diffusionnelles (Paragraphe 1.3.3).

La section suivante montre les diverses stratégies adoptées. Dans une première partie, l'étude des configurations des réacteurs est présentée. Dans une seconde partie, les stratégies du point de vue catalytique sont discutées.

1.6 Echangeurs-réacteurs multifonctionnels et intensification Énergétique

1.6.1 Echangeurs-réacteurs multifonctionnels

Le terme "échangeur-réacteur multifonctionnel" définit un réacteur dans lequel la performance est améliorée par le couplage énergétique d'un ou plusieurs processus additionnels.

Différentes classifications d'échangeurs-réacteurs multifonctionnels existent:

- une classification en fonction de l'interaction des phases participantes dans le processus (Agar (1999)), voir Figure 1.5.
- une classification selon le processus de transfert de masse et de chaleur (Trambouze et al. (1984))
 - selon le mode de transfert de masse et de chaleur : mécanisme diffusif ou convectif
 - selon la configuration : parallèle ou perpendiculaire à la direction de l'écoulement
 - selon les apports : source d'énergie interne ou externe
 - selon l'opération supplémentaire couplée au réacteur.

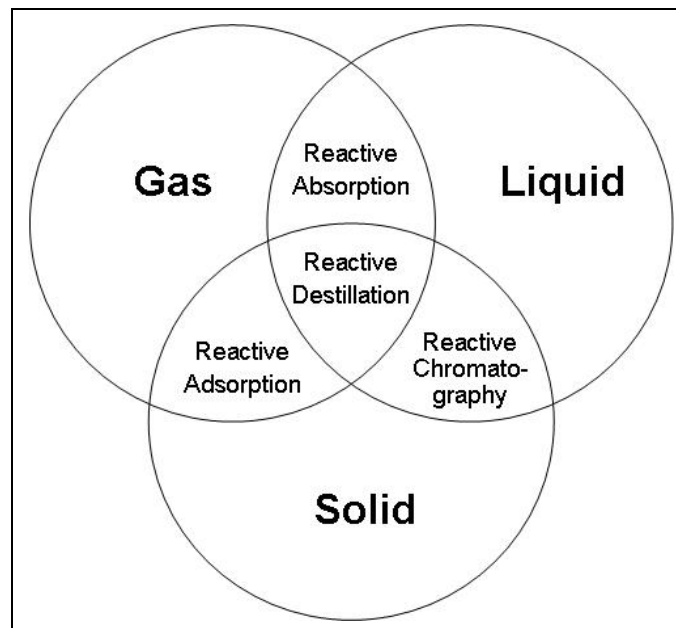


Figure 1.5 Classification des échangeurs multifonctionnels, Agar (1999)

- Guichard (2007) présente une classification basée sur la technologie des échangeurs-réacteurs structurés. Guichard a identifié trois types d'échangeurs-réacteurs structurés : les tubulaires, les monolithes et les compacts.
 - Tubulaires : le catalyseur est déposé dans des tubes situés en parallèle et submergés dans un fluide caloporteur. Ce type d'échangeur-réacteur est utilisé pour les réactions fortement endothermiques (ou exothermiques) pour lesquels la condition adiabatique n'est pas possible. Cette technologie présente des problèmes au niveau hydrodynamique. Il faut s'assurer que chaque tube a le même débit de fluide réactif et que le lit est reparti de manière uniforme. Cette dernière condition complique sa mise en œuvre.

Dans l'industrie, les réacteurs tubulaires à lit fixe sont les plus utilisés du fait de leur simplicité. Cette géométrie présente néanmoins plusieurs inconvénients (Guichard (2007), Trambouze et al (1984)) :

- des pertes de charge importantes
- une faible efficacité du transfert thermique radial au niveau du lit catalytique
- une grande résistance au transfert de chaleur dans la région proche de la paroi du réacteur

- des points froids (respectivement chauds) locaux en fonction des réactions fortement endothermiques (respectivement exothermiques). En présence de forts gradients thermiques, l'efficacité catalytique diminue.
- Monolithes : ce sont des structures fixes qui permettent d'avoir un empilement défini du catalyseur (Moulin et al (2003)). Les monolithes sont mis en œuvre dans le cas de réactions très rapides nécessitant de grands débits de gaz, afin de minimiser les pertes de charge. Les transferts thermiques aux parois sont améliorés par rapport aux lits fixes, en donnant des surfaces de contact équivalentes à ces derniers. Son inconvénient principal réside dans une distribution spatiale homogène du fluide réactif.
- Compacts : Technologie dérivée des échangeurs à plaques. Cette configuration présente les avantages des réacteurs monolithiques, i.e. un bon transfert thermique des deux côtés permettant un contrôle précis des températures donc de la réaction. Finalement, l'optimisation des échangeurs-réacteurs à plaques est plus facile que celle des échangeurs à géométrie tubulaire ou monolithe.

Les échangeurs-réacteurs présentent donc différents avantages par rapport aux réacteurs à lit fixe. Plusieurs travaux de recherche se sont fixés comme objectif d'améliorer cette technologie (Anxionnaz et al (2008), Dautzenberg et al (2001), Ferrouillat et al(2006)). Les échangeurs-réacteurs paraissent être des candidats parfaits pour améliorer la conversion et la sélectivité de la réaction catalytique (Guichard (2007)). L'intensification des transferts et du taux de la réaction catalytique induit aussi des pertes de charges. Un compromis est donc à rechercher. En outre, une application industrielle nécessiterait une maîtrise de coûts de fabrication. Une étude bibliographique de différentes propositions d'échangeurs-réacteurs est proposée dans le paragraphe suivant afin d'analyser les avantages opérationnels et de mise en œuvre. La classification en fonction de la technologie a été retenue pour cette description.

1.6.1.1 Echangeurs-réacteurs tubulaires et monolithiques

Seo et al. (2003) a utilisé les échangeurs constitués de tubes à ailettes employés dans les bouilleurs pour obtenir une combustion catalytique. Les ailettes sont imprégnées de catalyseur et peuvent ainsi jouer le rôle de générateur de chaleur et d'échangeur de chaleur. Les réactifs mélangés (carburant - air) entrent en contact avec le catalyseur déposé sur les ailettes et

génèrent de l'énergie thermique qui est transférée au fluide caloporteur circulant dans les tubes, comme il est proposé sur les Figures 1.6 et 1.7.

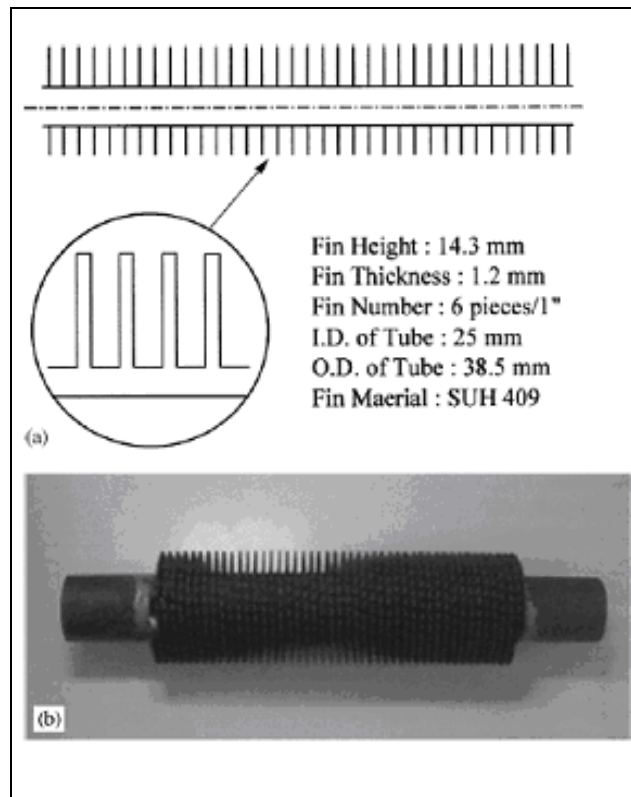


Figure 1.6 Tube à ailettes (a) spécifications, (b) tube imprégné de catalyseur, Seo et al. (2003)

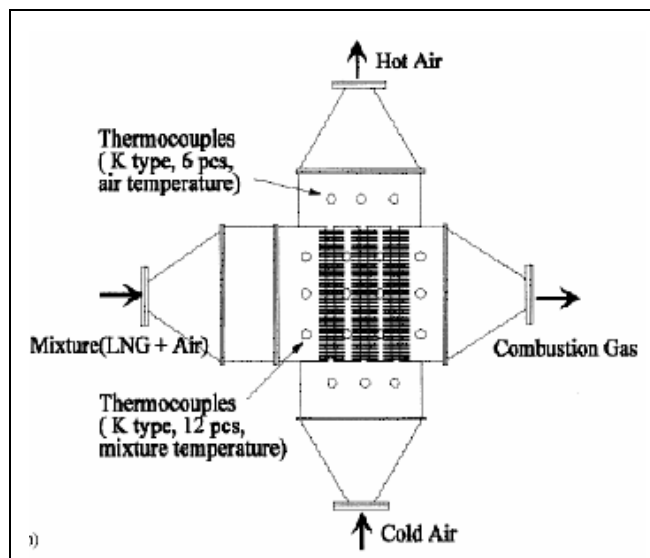


Figure 1.7 Schéma d'échangeur-réacteur catalytique, Seo et al. (2003)

Les résultats expérimentaux montrent que le taux de conversion des réactifs est plus influencé par la vitesse d'entrée que par la température des réactifs à l'entrée. La surface du catalyseur est un paramètre critique pour obtenir la conversion complète des réactifs. La configuration géométrique et les conditions d'homogénéisation de l'écoulement affectent fortement la combustion catalytique.

Giroux et al. (2005) ont étudié l'application des réacteurs monolithes pour la génération d'hydrogène, avec une faible concentration de monoxyde de carbone. Ils ont obtenu que ce type d'échangeur peut être implémenté pour les réactions rapides, qui requièrent un temps de séjour court et qui n'exigent pas une quantité de catalyseur importante. Pour les réactions avec de long temps de séjour et une demande de charge de catalyseur importante, les monolithes en céramique sont très performants. Cette performance est liée à la grande surface spécifique et aux caractéristiques des matériaux, qui permettent d'obtenir des conditions opératoires isothermes de l'échangeur réacteur.

Les structures incorporées dans les échangeurs comme le monolithe et la mousse métallique ont un contrôle de température plus précis et peuvent être utilisées en conditions quasi-isothermes. Ces structures peuvent présenter des problèmes comme l'incompatibilité du coefficient d'expansion thermique, la nature des matériaux de structure et celui du catalyseur. Les pertes de charges dans les monolithes céramiques sont plus importantes que dans les échangeurs avec structures mais elles restent toujours inférieures à celles du lit fixe.

Kolodziej et al. (2007) ont commencé leur étude par l'analyse des inconvénients que présente un réacteur à lit fixe. Les monolithes présentent des problèmes liés à la nature laminaire de l'écoulement à l'intérieur des canaux. La première solution envisagée est l'augmentation de la longueur du réacteur, ce qui est indésirable. Ils ont montré que dans les canaux il existe deux zones caractéristiques de l'écoulement : dans la première zone, l'écoulement laminaire n'est pas développé et dans la deuxième zone l'écoulement laminaire est totalement établi. Les coefficients de transfert de masse sont plus importants dans la première zone, ce qui suscite l'intérêt de l'implémentation des canaux courts.

Kolodziej et al. (2007) comparent différentes géométries structurées de canaux courts (Figure 1.8) avec des monolithes en céramique, équivalent en terme de densité de canaux et de diamètre hydraulique. Les canaux courts permettent d'opérer en régime laminaire non établi et d'avoir donc une augmentation de la diffusion de masse vers le catalyseur.

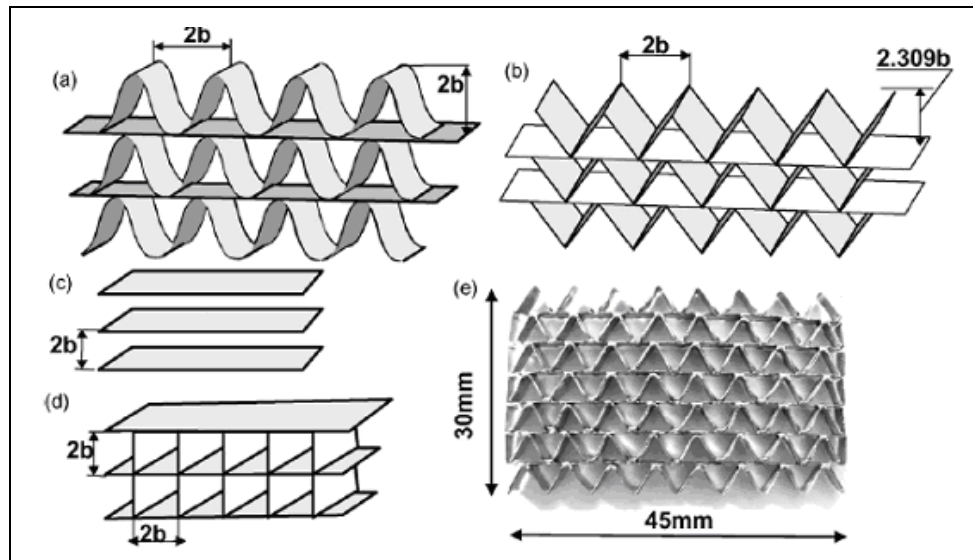


Figure 1.8 Différentes géométries des structures avec canaux courts:(a) sinusoïdale, (b) triangulaire, (c) plaques parallèles, (d) carrée, (e) photographie d'une unité de forme triangulaire, Kolodziej et al. (2007)

En comparant des géométries structurées avec un monolithe en céramique, ils ont obtenu les conclusions suivantes :

- les structures triangulaire et sinusoïdale présentent les meilleurs résultats par rapport aux limitations diffusionnelles.
- à faible température ($400 - 500\text{ K}$) elles ont une efficacité similaire. Lorsque la température augmente (700 K), l'efficacité du monolithe est significativement basse comparée à celle des géométries structurées.
- à faible nombre de Reynolds, les géométries structurées sont plus avantageuses. Par contre pour un nombre de Reynolds plus élevé, le monolithe est plus efficace à cause des pertes de charge plus faibles par rapport à celles que présentent les structures

Différentes structures ont été développées dans le but de l'amélioration de l'efficacité. Ainsi, Karim et al. (2005^{a et b}) ont comparé un réacteur avec les parois enduites de catalyseur et son correspondant à lit fixe. Ils ont montré que la diminution du gradient de température radial (fonctionnement pseudo-isotherme) augmente l'activité catalytique. La réduction du diamètre est la meilleure solution pour obtenir ces conditions quasi-isothermes. Par contre, cette solution augmente considérablement les pertes de charges. Pour les réacteurs de moins de 1 mm de diamètre, le dépôt catalytique est un problème supplémentaire. La condition

quasi-isotherme est effectivement obtenue avec le catalyseur enduit sur les parois, puisque le transfert de chaleur se fait seulement à travers ces dernières, et non à travers le lit.

1.6.1.2 Echangeurs-réacteurs compacts

La conception des nouveaux échangeurs-réacteurs compacts a été orientée vers l'optimisation thermique. En conséquence, ce design est largement basé sur les géométries des échangeurs compacts. Pour bénéficier des conditions de réaction (mélange, temps de séjour, etc) différentes structures génératrices de turbulence sont utilisées, par exemple la mousse métallique, les ailettes, etc (Anxionnaz et al. (2008)).

Les échangeurs à plaques présentent des coefficients de transfert thermique élevés. Par conséquent, la surface est soumise à un effort thermique élevé. Les coûts de construction et de maintenance sont réduits. Ils peuvent être opérés en conditions supérieures à 473 K et 2500 kPa. Les plaques et les ailettes sont disposées en forme de sandwich, Figure 1.9. Les inconvénients avec les insertions sont les pertes de charge et l'augmentation du temps de séjour (indésirable pour certaines réactions). La possibilité d'amélioration du mélange ou du temps le transfert de chaleur est liée au travail sur la turbulence. Ce travail implique la diminution des pertes de charge et du temps de séjour. Commercialement, on trouve différentes configurations d'ailettes, droites, droites perforées, décalées(OSF), ondulées Figure 1.10. En outre, l'implémentation de la mousse métallique est envisagée.

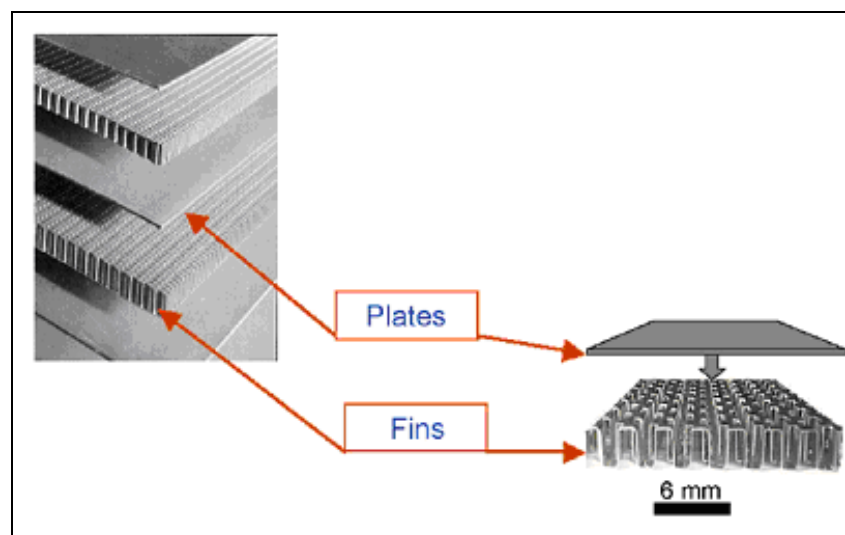


Figure 1.9 Configuration d'un échangeur-réacteur à plaques, Anxionnaz et al. (2008)

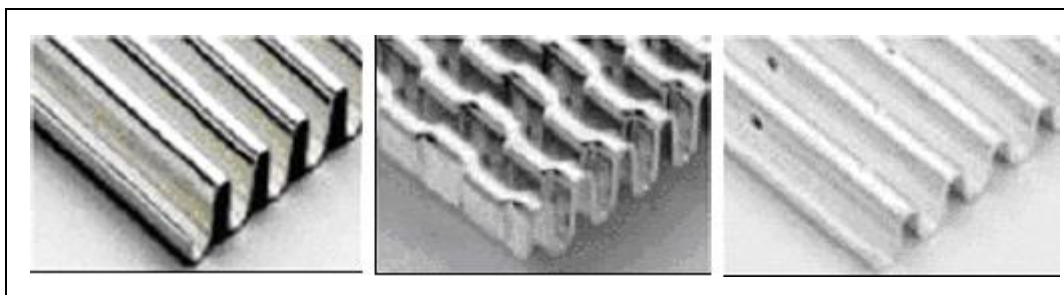


Figure 1.10 Différents types d'ailettes en alumine @Nordon-Cryogène

Wild et al. (2000) ont utilisé un échangeur de chaleur en aluminium comme réacteur en profitant de ses bonnes propriétés thermiques et le comparent avec les réacteurs à mousse métallique et à lit fixe enduit de catalyseur à basse de cuivre, pour le vapo-reformage du méthanol, Figure 1.11.

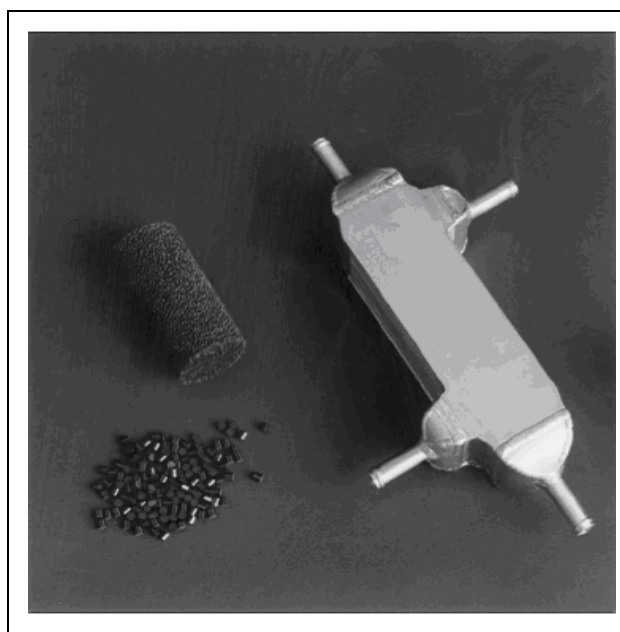


Figure 1.11 Grains, mousse et échangeur en aluminium, Wild et al. (2000)

Ils ont montré que l'échangeur-réacteur présente la plus haute activité pour la conversion du méthanol par gramme de catalyseur, dû à son bon contrôle thermique. Dans les trois systèmes de réacteurs comparés, il existe de grandes différences de températures entre l'entrée et la sortie du système réacteur (pour obtenir une conversion du méthanol (CH_3OH) $> 95\%$), dues à la nature endothermique de la réaction de vapo-reformage. Les gradients thermiques sont plus forts dans le lit fixe que dans la mousse métallique. L'échangeur-réacteur compact

présente une faible différence de température due aux conditions d'opération quasi-isothermes, grâce à l'énergie apportée par le fluide caloporteur.

Reusse (2003) a étudié le couplage vapo-reformage et oxydation partiel de méthanol pour s'approcher des conditions auto-thermes. Le réacteur est constitué de deux passages afin de démarrer les deux réactions en co-courant et contre-courant, Figure 1.12. La réponse dynamique du réacteur est très favorable à la production d'hydrogène (H_2). Il est possible d'augmenter la température de 10 K en 60 s, en augmentant la quantité de méthanol qui réagit avec la réaction d'oxydation partielle (1.2).

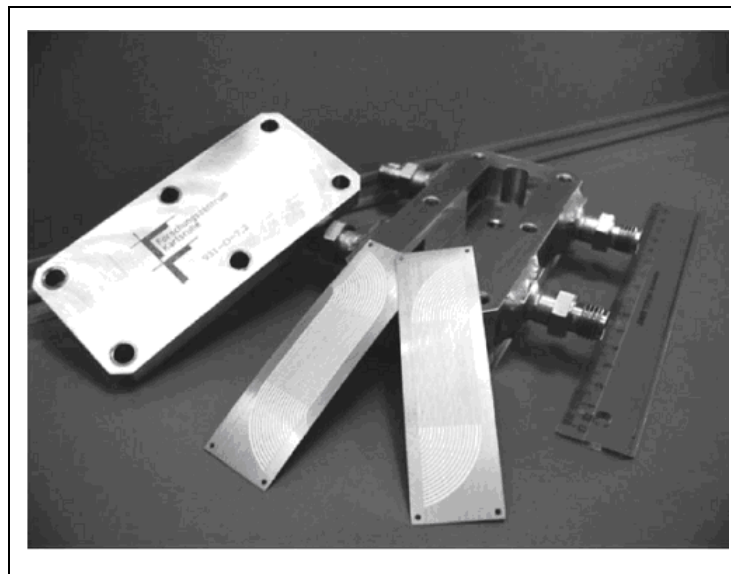


Figure 1.12 Réacteur auto-thermique construit par le centre de recherche de Karlsruhe, Reuse (2003)

1.6.1.3 Conclusion

Les différents travaux entrepris pour limiter les inconvénients que présentent les réacteurs à lit fixe par rapport au contrôle de la température et à la condition de quasi-isothermicité dans les réactions rapides ont été présentés. L'implémentation de divers inserts permet un contrôle de la température et une optimisation du temps de séjour. Les échangeurs-réacteurs compacts sont envisagés comme une solution à cette problématique. Une étude approfondie sur le mécanisme réactionnel du vapo-reformage du méthanol doit permettre une meilleure compréhension du phénomène catalytique. Le mécanisme catalytique et les stratégies d'intensification énergétique du processus sont discutés en détail dans la section suivante.

1.6.2 Intensification énergétique du vapo-reformage du méthanol

L'intensification d'un processus consiste à réduire significativement la taille des équipements dudit processus afin d'atteindre un objectif donné de production. Les innovations des réacteurs catalytiques, qui constituent le cœur de telles technologies, sont souvent le point de départ considéré. Pendant les dernières années, les échangeurs-réacteurs multifonctionnels ont été développés pour intensifier des processus chimiques en combinant simultanément la réaction chimique avec les effets de l'écoulement, la diffusion de chaleur et de masse (Dautzenberg et al. (2001)).

L'efficacité des réacteurs chimiques est significativement influencée par la performance du catalyseur (incrémentation de l'activité catalytique et de sa sélectivité). L'influence des différents aspects sur l'intensification énergétique du processus a été étudiée, i.e. la géométrie (taille), la conception des particules des catalyseurs, l'interphase de transport (de masse, d'énergie, de moment), le contrôle thermique du réacteur et sa géométrie, etc.

La problématique de la résistance aux transferts interne a été étudiée sous divers aspects. L'augmentation de la porosité interne des particules du catalyseur permet de diminuer cette limitation. Davis (1994) propose l'utilisation d'un film catalytique déposé sur un support solide où le catalyseur ne pénètre pas le support. L'auteur reporte que cette méthode permet de réduire la formation de sous produits avec une haute sélectivité et une diminution considérable de la désactivation du catalyseur. Dautzenberg et al. (2001) ont proposé une méthode de préparation du catalyseur où la porosité est donnée aux particules lors du séchage, par atomisation du catalyseur avec un hydrogel de silice. Ce processus est appliqué dans des conditions qui permettent à l'hydrogel de silice de migrer dans les régions externes encapsulant le catalyseur dans une coquille très poreuse de silice. La porosité de ce dernier garantit la diffusion du réactif vers les sites actifs du catalyseur.

Purnama et al. (2004^a) ont étudié les limitations de diffusion pour différentes tailles de particules (0.71-1 mm et 0.45-0.5 mm). Ils ont conclu que la diminution de la taille des particules du catalyseur améliore la conversion du méthanol et minimise la production de sous-produits (CO) (conversion du méthanol > 60 %). Dans les réacteurs à lit fixe, la taille des particules de catalyseur joue un rôle important dans le comportement de l'écoulement. Ainsi, pour garantir un comportement d'écoulement piston le diamètre des particules doit être inférieur à 0.1 fois le diamètre du réacteur. Cependant, la diminution de la taille des particules

augmente les pertes de charge dans le réacteur. Finalement, pour diminuer la formation de sous-produits (CO) Purnama et al. (2004^a) ont proposé les stratégies suivantes :

- le dépôt d'un film catalyseur sur un support solide non-poreux.
- l'utilisation du catalyseur dilué.
- le dépôt d'une couche catalytique sur les parois du réacteur dans les réacteurs multifonctionnels. Cette couche doit être suffisamment fine pour éviter les limitations de diffusion interne.

Les limitations des transferts de chaleur, existant pour les réacteurs à lit fixe, peuvent être minimisées par l'utilisation d'une couche catalytique enduite sur les parois du réacteur. Cette technique permet de contrôler la température du catalyseur avec beaucoup plus de précision et le réacteur peut s'approcher de la condition isotherme. Les pertes de charge liées aux réacteurs à lit fixe sont minimisées.

Bravo et al. (2004) ont comparé les réacteurs reformeurs ayant les parois enduites de catalyseur et les réacteurs reformeurs à lit fixe. Les expériences ont été réalisées sur un réacteur tubulaire de 4.1 mm de diamètre et un catalyseur commercial à base de cuivre ($CuO/ZnO/Al_2O_3$). Une température de 503 K et la pression atmosphérique ont été adoptées comme conditions opératoires. Les résultats ont montré que le reformeur avec parois enduites de catalyseur obtient une conversion du méthanol plus élevée et une sélectivité de monoxyde de carbone plus basse que celles obtenues avec les reformeurs à lit fixe. Karim et al. (2005^a et ^b) ont poursuivi le travail de Bravo et al. (2004) sur les réacteurs reformeurs avec les parois enduites de catalyseur. Ils ont étudié différents diamètres de réacteurs (0.20, 0.53, 1.75 et 4.1 mm) avec différentes épaisseurs de couche catalytique (entre 15 et 94 μm). Aucune limitation au transport entre l'épaisseur de la couche catalytique et le diamètre du réacteur n'est reportée pour des ratios entre diamètres d réacteur et épaisseur de la couche catalytique inférieurs à 0.075. Ils ont conclu que la production du réacteur par kg de catalyseur est indépendante de son diamètre et de l'épaisseur de la couche catalytique enduite aux parois.

Park et al. (2004) ont étudié un micro-reformeur avec des canaux rectangulaires (largeur 500 μm , hauteur 200 μm et longueur 33 mm). Un catalyseur commercial à base de cuivre ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) a été utilisé pour le vapo-reformage du méthanol. Les expériences ont été faites à pression atmosphérique, utilisant trois ratios eau-méthanol (1.1, 1.5 et 2) et des températures de réaction comprises entre 473 K et 533 K. Ils ont visualisé l'augmentation de la concentration du monoxyde de carbone de 0.17 à 1.6 %vol avec l'augmentation de la

température. La même tendance sur la concentration du monoxyde de carbone (CO) a été observée avec la diminution du ratio eau-méthanol. Les ratios eau-méthanol supérieurs à 1.1 n'ont pas d'influence significative sur les concentrations du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. La concentration d'hydrogène augmente de 72 à 75 %vol avec la diminution de la température. La production de l'hydrogène est favorisée par l'augmentation du débit des réactifs (réduction du temps de séjour modifié m_{cat}/F_{CH_3OH}) : 1/ le taux de la réaction de décomposition du méthanol (1.1) diminue considérablement ; 2/ la réaction de vapo-reformage du méthanol (1.3) est favorisée. La réaction de gaz à l'eau (1.20) est favorisée dans les conditions de haute concentration d'eau et de basse température.

Lee et al. (2007) ont poursuivi les travaux de Bravo et al. (2004) et de Karim et al. (2005^{a et b}). Ils ont utilisé un catalyseur à base de cuivre (*BASF F3-01*) dans leurs expériences de reformage du méthanol. Les particules utilisées ont une taille comprise entre 150 μm et 590 μm et un réacteur de diamètre à l'entrée de 1.5 mm et à la sortie de 1.8 mm a été mis au point. Ils ont établi que la formation de sous-produits (CO) est linéairement dépendante avec le temps de séjour et de la température du reformeur. Les résultats ont montré que la conversion du méthanol est comparable pour les deux types de réacteurs (5 %) et une réduction significative de la production du monoxyde de carbone a été rapportée dans les réacteurs avec les parois enduites de catalyseur.

Guichard (2007) a étudié différentes configurations d'échangeurs multifonctionnels. En profitant du bon contrôle thermique des échangeurs à plaque et du bon comportement cinétique des couches catalytiques, elle a proposé l'étude d'échangeurs-réacteurs de différentes configurations d'inserts enduits d'un catalyseur à base de cuivre (G-66) :

- lit fixe
- mousse métallique
- trois configurations d'ailettes (un type d'ailettes droites perforées et deux à pas décalé)

L'échangeur-réacteur qu'elle a utilisé était de section carrée et avait pour longueur 1000 mm. La partie réactive était placée au milieu du réacteur qui lui-même avait une longueur de 250 mm.

Les conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais utilisé par Guichard (2007) sont données dans le Tableau 1.9 :

température [$^{\circ}\text{C}$]	240
pression en sortie du réacteur [bar_{rel}]	2
rapport molaire eau-méthanol	1,5
Débit d'alimentation liquide entrant [g.h^{-1}]	230
Débit alimentation en azote [NL.min^{-1}]	5

Tableau 1.9 Conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL, Guichard (2007)

L'auteur a testé trois méthodes de dépôt du catalyseur. Le temps de séjour modifié (rapport entre la masse de catalyseur et le débit de méthanol $\text{kg}_{cat.s.mol}^{-1}$) permet comparer les différents travaux en gardant ce même rapport. Le temps de séjour modifié est utilisé pour comparer les différentes méthodes de dépôt. La méthodologie de dépôt, développée par Reuse et al (2004), a montré une activité catalytique plus forte que les autres méthodes, Tableau 1.10. L'influence de l'épaisseur de la couche catalytique sur les pertes de charge et sur les coefficients de transfert thermique est négligeable ($< 43 \mu\text{m}$).

méthode utilisée	masse totale de dépôt [g]	conversion du méthanol [%]
Rodrigues et al. (2005)	2	20
Reuse et al (2004)	1.81	85
Catillon et al (2004)	3.15	30

Tableau 1.10 Méthodes de déposition du catalyseur utilisées par Guichard (2007)

Guichard (2007) a montré que le lit fixe présentait les performances thermiques les moins bonnes parmi les cinq inserts, bien que sa géométrie présentait les caractéristiques les plus intéressantes en termes de surface de transfert thermique et de surface catalytique. Une étude thermo-hydraulique montre que les ailettes ont des performances beaucoup plus importantes en termes de transfert thermique et de consommation énergétique. Une étude en réaction chimique montre que les configurations structurées de l'échangeur-réacteur (ailettes) présentent des taux de conversion de méthanol plus importants que ceux du lit fixe grâce à leur meilleure performance thermo-hydraulique, qui élimine les limitations de transferts externes.

L'auteur a conclu que les différences de performances obtenues entre les inserts ne sont liées qu'aux phénomènes thermo-hydrauliques. Ainsi, les faibles performances des réactions chimiques observées en lit fixe par rapport aux autres inserts sont expliquées par ses faibles performances thermo-hydrauliques observées.

En conclusion, l'amélioration des transferts externes de chaleur et l'élimination des transferts internes par l'utilisation d'un échangeur-réacteur doit permettre une augmentation significative de la conversion du méthanol par rapport aux réacteurs conventionnels (lit fixe).

1.7 Conclusion

L'étude bibliographique sur la cinétique chimique met en évidence la complexité de la réaction catalytique. Cette complexité n'est pas abordée par les lois cinétiques qui sont basées sur les mesures entrée-sortie. Pour une meilleure compréhension du phénomène catalytique les études des mécanismes réactionnels ont été abordées. Peppley (1997) a développé un des mécanismes réactionnels les plus explicites et complets. Ce modèle implique simultanément les réactions de vapo-reformage, de décomposition du méthanol et de gaz à l'eau (équations (1.18), (1.19), (1.20) respectivement) et prend en compte les réactions intermédiaires. Ce mécanisme est retenu pour les analyses numériques présentées dans les chapitres suivants.

Cette revue bibliographique a permis l'identification des paramètres influençant le taux de réaction et la sélectivité du dioxyde de carbone dans le processus du vapo-reformage de méthanol : le ratio eau-méthanol, la température, la pression et le temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}). Ces paramètres sont l'objet d'une étude de sensibilité dans le chapitre suivant.

La compréhension du phénomène catalytique a permis aux différents auteurs de développer diverses stratégies d'intensification énergétique du processus de vapo-reformage du méthanol. Des "échangeurs-réacteurs multifonctionnels" ont des propriétés thermo-hydraulique avantageuses pour ce processus d'intensification. Diverses solutions, aux problèmes de limitations des transferts au catalyseur, ont été proposées.

Parmi les propositions, le dépôt d'un film catalytique semble être l'option qui permette de minimiser les limitations aux transferts et d'augmenter la performance cinétique. Guichard (2007) a utilisé des générateurs de turbulence (ailettes) enduits de catalyseur (couche catalytique). Le bon contrôle thermique des réacteurs à plaques et l'élimination des limitations aux transferts avec les couches catalytiques a permis d'avoir des performances plus élevées en cinétique et une minimisation de la consommation énergétique.

CHAPITRE 2

Modélisation de la cinétique de vapo-reformage du méthanol : modèle de Peppley

Dans ce chapitre, la validation du modèle cinétique est abordée. Le modèle cinétique du vapo-reformage de méthanol proposé par Peppley (1997) est retenu. Ce modèle intègre les réactions du vapo-reformage de méthanol, de la décomposition du méthanol et de gaz à l'eau.

Dans une première partie, une approche longitudinale (mono-dimensionnelle) d'un réacteur isotherme est présentée en détaillant les équations et les modèles pour les propriétés physiques. Ce modèle est validé à l'aide des mesures expérimentales de divers auteurs. Finalement une étude de sensibilité des paramètres significatifs (température, pression, rapport eau-méthanol, etc...) est présentée.

Dans une deuxième partie, une modélisation bi-dimensionnelle est présentée. Cette modélisation permet d'observer les effets de transfert de masse et de chaleur induits par la géométrie du réacteur et par le catalyseur et d'identifier, à l'intérieur du réacteur, les zones favorables (ou défavorables) pour chacune des réactions pouvant exister (ou co-exister) dans le processus de vapo-reformage du méthanol.

De l'état de l'art, présenté au chapitre précédent, le mécanisme réactionnel développé par Peppley (1997) est retenu et ses résultats expérimentaux sont pris comme référence.

Dans la première partie de ce chapitre, une modélisation algèbre-différentielle (modèle mono-dimensionnelle) du vapo-reformage de méthanol est présentée. Les prédictions numériques sont comparées avec les résultats expérimentaux de Peppley (1997). Cette modélisation est ensuite étendue à d'autres résultats expérimentaux, Agrell(2003), Guichard (2007), Purnama et al (2004^a). Dans la configuration de Peppley (1997), une étude de sensibilité est ensuite proposée pour comprendre les paramètres physiques les plus influents du modèle : température, pression, rapport eau-méthanol, etc....

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une modélisation bidimensionnelle de la cellule expérimentale (réacteur et conditions d'opération) de Peppley (1997) est présentée. L'influence sur la cinétique des gradients générés par la géométrie du réacteur et du catalyseur est abordée. De plus, une discussion sur les hypothèses d'homogénéité (de température et de concentrations) est proposée.

2.1 Modélisation algèbre différentielle (mono-dimensionnelle)

Un modèle simplifié d'un réacteur isotherme longitudinal (modèle piston) à lit de billes est développé pour une meilleure compréhension du comportement du modèle cinétique. Le modèle piston suppose que toutes les espèces soient "convectées" à une vitesse constante dans le réacteur, sans dispersion axiale, ce qui convient bien à un milieu poreux, voir Figure 2.1(a).

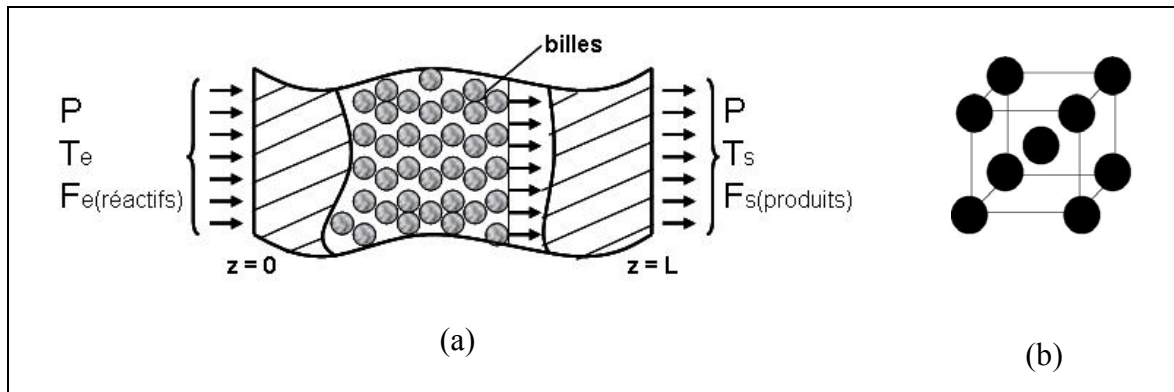


Figure 2.1 (a) Schéma d'un réacteur à lit fixe. (b) Empilement cubique centrée

Les hypothèses suivantes sont considérées :

- état stationnaire
- pertes de charges négligées
- température constante des billes de catalyseur
- désactivation du catalyseur non considérée
- étapes limitantes à la vitesse de réaction négligées
- réactifs en phase gazeuse et parfaitement mélangés

2.1.1 Equations du modèle piston

L'équation de continuité (2.1) pour chaque espèce est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dF_i}{dz} = \theta_{cat} \rho_{cat} A \sum_j \dot{r}_{ij} \quad (2.1)$$

Avec :	F_i	débit molaire de l'espèce i [$mol.s^{-1}$]
	z	longueur du réacteur [m]
	$\dot{r}_{ij}$	vitesse de réaction j de l'espèce i [$mol.s^{-1}.kg_{cat}^{-1}$]
	θ_{cat}	fraction volumique du catalyseur dans le réacteur
	ρ_{cat}	masse volumique du catalyseur [$kg.m^{-3}$]
	A	section transversale du réacteur [m^2]

L'équation d'énergie (2.2) s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\theta_{cat}}{\rho_g C_{p,g} u_g} \left(S_p \alpha (T_{cat} - T) - \rho_{cat} \sum_j \Delta H_j \dot{r}_j \right) \quad (2.2)$$

$$S_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p}$$

Avec :	T	température de la phase gazeuse [K]
	T_{cat}	température des particules du catalyseur [K]
	$C_{p,g}$	capacité calorifique du mélange de gaz [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
	α	coefficient global de transfert de chaleur [$W.m^2.K^{-1}$]
	ΔH_j	enthalpie de la réaction j [$J.mol^{-1}$]
	ρ_g	masse volumique du mélange gazeux [$kg.m^{-3}$]
	u_g	vitesse moyenne du mélange gazeux [$m.s^{-1}$]
	d_p	diamètre de la particule du catalyseur [m]
	S_p	surface spécifique des particules [m^{-1}]
	ε	Porosité

2.1.1.1 Propriétés physiques du mélange

Les capacités calorifiques spécifiques $C_{p,i}$, les enthalpies et les entropies spécifiques de formation (H_i^o et S_i^o respectivement) de chacune des espèces i sont calculées avec les coefficients données par Kee et al (1996), Annexe B.

Les propriétés physiques du mélange sont définies par les relations suivantes :

Capacité calorifique :

$$C_{p,g} = \sum C_{p,i} X_i \quad (2.3)$$

Avec :	$C_{p,i}$	capacité calorifique molaire de l'espèce i [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
	X_i	fraction molaire de l'espèce i

Pression partielle :

$$p_i = P_{op} X_i \quad (2.4)$$

Avec :	P_{op}	pression d'opération [Pa]
	P_i	pression partielle de l'espèce i [Pa]

Masse volumique du mélange gazeux :

$$\rho_g = \frac{\sum p_i M_i}{RT} \quad (2.5)$$

Avec : M_i masse molaire de l'espèce i [$kg.mol^{-1}$]
 T température du mélange [K]
 R constante des gaz [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]

Masse molaire :

$$M_g = \frac{P_{op}}{RT\rho_g} \quad (2.6)$$

Avec : M_g masse molaire du mélange gazeux [$kg.mol^{-1}$]

Fraction massique :

$$Y_i = \frac{X_i M_i}{M_g} \quad (2.7)$$

Avec : Y_i fraction massique de l'espèce i

Conductivité thermique (Reid et al (1987)) :

$$\lambda_g = \sum_i \frac{X_i \lambda_i}{\sum_j X_j \phi_{ij}^\lambda} \quad (2.8)$$

$$\phi_{ij}^\lambda = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}$$

Avec : λ_g conductivité thermique du mélange gazeux [$W.m^{-1}.K^{-1}$]
 λ_i conductivité thermique de l'espèce i [$W.m^{-1}.K^{-1}$]

Le coefficient de transfert thermique est calculé avec la corrélation suivante (Reid et al (1987)) :

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}$$

$$Re = \frac{\rho_g u_g d_p}{\mu_g} \quad (2.9)$$

$$\alpha = \frac{Nu \lambda_g}{d_p} \quad (2.10)$$

Avec : Nu nombre adimensionnel de Nusselt
 Re nombre adimensionnel de Reynolds
 Pr nombre adimensionnel de Prandtl

Viscosité dynamique (Reid et al (1987)) :

$$\mu_g = \sum_i \frac{X_i \mu_i}{\sum_j X_j \phi_{ij}^\mu}$$

$$\phi_{ij}^\mu = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (2.11)$$

Avec : μ_g viscosité dynamique du mélange [Pa.s]
 μ_i viscosité dynamique de l'espèce i [Pa.s]

Vitesse du gaz :

$$u_g = \frac{u_e}{\varepsilon} \quad (2.12)$$

Avec : u_e vitesse d'entrée du gaz [$m.s^{-1}$]

Le conversion du méthanol (x_{CH_3OH}) est calculé sur la base du bilan de carbone comme montre l'équation (2.13). La selectivité du monoxyde de carbone (S_{CO}) est donné par l'équation (2.14).

$$x_{CH_3OH} = 1 - \frac{[CH_3OH]}{[CH_3OH] + [CO_2] + [CO]} \quad (2.13)$$

$$S_{CO} = \frac{[CO]}{[CO_2] + [CO]} \quad (2.14)$$

Avec : x_{CH_3OH} Conversion du méthanol
 S_{CO} Sélectivité du monoxyde de carbone

2.1.1.2 Modèle cinétique

Le modèle cinétique réactionnel du vapo-reformage de méthanol proposé par Peppley (1997) est retenu, voir paragraphe 1.5.2 et annexe A. Cette description du mécanisme réactionnel est l'une des plus compréhensibles et des plus complètes de la littérature. Ce modèle cinétique incorpore les trois réactions identifiées dans le processus du vapo-reformage de méthanol (paragraphe 1.4), i.e. les réactions de vapo-reformage (1.3) et de décomposition du méthanol (1.1), et la réaction gaz à l'eau (1.19).

2.1.1.3 Mise en œuvre numérique

Le modèle numérique est programmé avec MATLAB/SIMULINK et le schéma numérique utilisé est *ode23t*. Des tests réalisés avec différents solveurs, à pas variable, montrent que les résultats numériques sont indépendants du schéma numérique.

La transformée symbolique de Laplace, noté s , correspond à une longueur et non pas au temps. Cette transformation n'est qu'une représentation, et correspond, en fait, à un schéma d'intégration des équations du modèle algèbro-différentiel. A titre démonstratif, le schéma de programmation en SIMULINK de l'équation d'énergie est présenté, Figure 2.2.

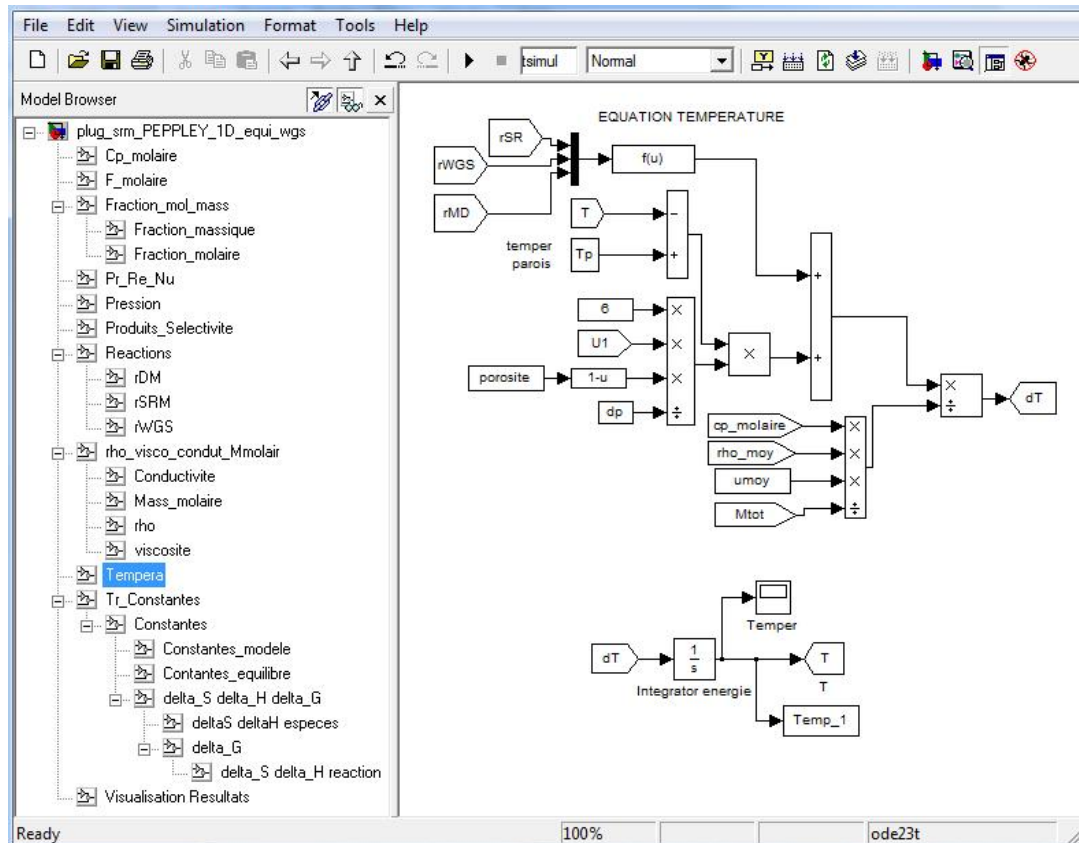


Figure 2.2 Equation d'énergie programmée en SIMULINK

2.1.2 Résultats et discussions du modèle mono-dimensionnel

La présentation des résultats du modèle monodimensionnel (modèle piston) est décrite:

- Les résultats numériques obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux de Peppley (1997). Cependant, Peppley (1997) ne reporte pas suffisamment les résultats expérimentaux concernant la formation de monoxyde de carbone (taux de réaction, conditions d'opérations). Or, cet aspect est un point important dans notre étude.
- Les résultats numériques sont confrontés aux résultats expérimentaux obtenus dans des conditions proches par Agrell (2003), Guichard (2007), Purnama et al. (2004^a). Par "proche", il faut comprendre que les conditions opératoires sont dans la même gamme mais que le catalyseur utilisé varie.

2.1.2.1 Modèle mono-dimensionnel : Peppley (1997)

Cette première section est consacrée à la confrontation des résultats numériques avec ceux expérimentaux reportés par Peppley (1997). La Figure 2.3 montre la conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) pour les conditions opératoires données dans le Tableau 2.1.

Les prédictions numériques présentent un ajustement acceptable avec les résultats de Peppley (1997). L'erreur rapportée aux valeurs expérimentales est inférieure à 10 %. La Figure 2.4 et la Figure 2.5 montrent la conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) pour plusieurs pressions (1.16 bar, 2.48 bar et 15.9 bar) et plusieurs températures (513 K et 533 K).

Catalyseur formulation	BASF K3-110 Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
masse volumique ρ_{cat} [$kg\ m^{-3}$]	1100 (valeur estimée)
masse catalyseur m_{cat} [kg]	77×10^{-6}
porosité : ε	0.32 (modèle CCC)
Diam. Particules d_p [mm]	1
Surf. spécif. Cata. S_{cat} [$m^2.kg_{cat}^{-1}$]	102×10^3
diamètre Réacteur dt [mm]	22.1
Température Catalyseur T_P [K]	533
pression P [bar]	1.16
$[H_2O]_e/[CH_3OH]_e$	1

Tableau 2.1 Conditions expérimentales utilisées par Peppley (1997)

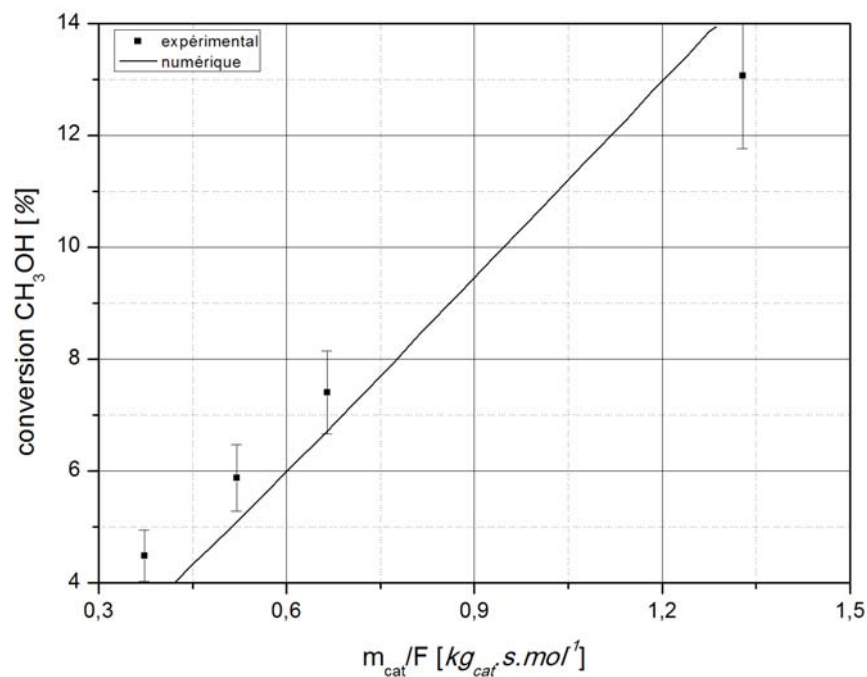


Figure 2.3 Conversion de méthanol en fonction de m_{cat}/F_{CH_3OH} . Conditions opératoires de Peppley (1997)

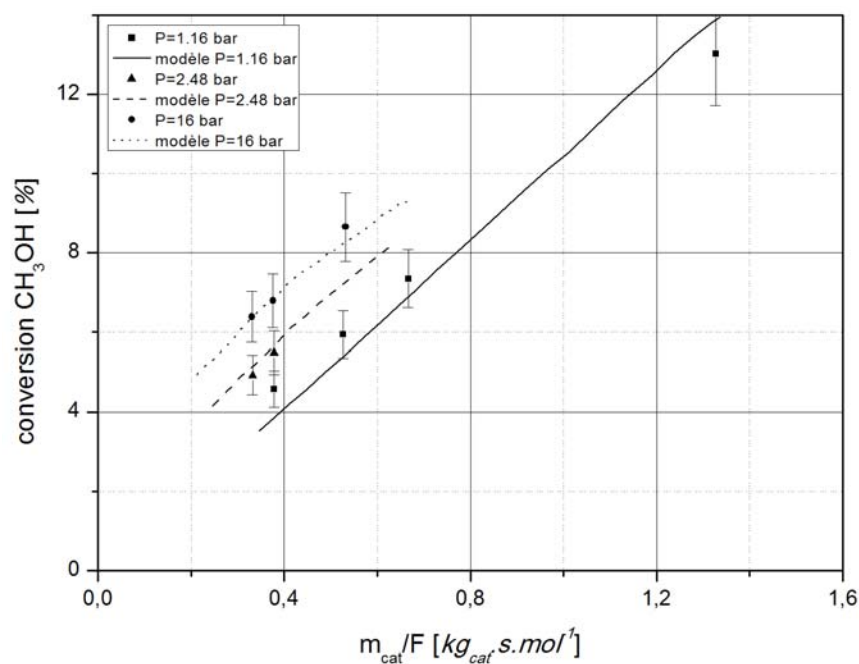


Figure 2.4 Variation de la conversion du méthanol avec la pression : $T_p = 533$ K, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1$

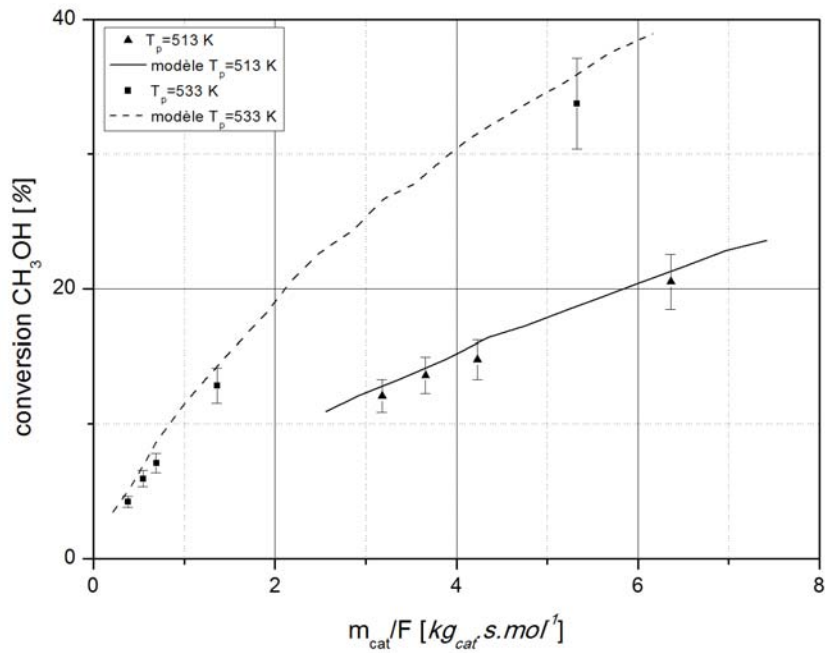


Figure 2.5 Variation de la conversion du méthanol avec la température : $P=1$ bar, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e=1$

La Figure 2.4 montre que la pression du réacteur influe très peu sur la conversion du méthanol. Par contre, la Figure 2.5 met en évidence que la température est un des paramètres qui gouvernent la réaction. Les erreurs de prédiction du modèle sont toujours inférieures à 10 %.

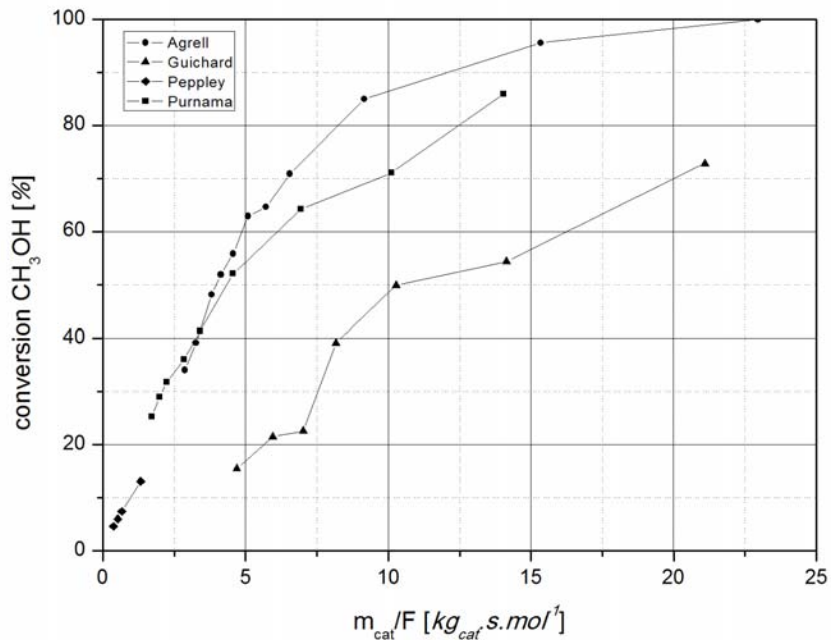
Les prédictions du modèle pour différentes conditions d'opération sont présentées au paragraphe suivant.

2.1.2.2 Modèle mono-dimensionnel : Généralisation du modèle cinétique de Peppley (1997)

Une évaluation du modèle dans différentes conditions opératoire est effectuée. Le Tableau 2.2, la Figure 2.6 et la Figure 2.7 synthétisent les conditions opératoires et les résultats obtenus par Agrell (2003), Guichard (2007) et Purnama et al. (2004^a).

	Agrell (2003)	Guichard (2007)	Purnama et al. (2004)
Catalyseur Formulation	G-66 MR Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	G-66 MR Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Süd chimie 50% Cu CuO/Zn/Al ₂ O ₃
Masse volumique $\rho_{cat} [kg.m^{-3}]$	1100	1100	1100
Masse catalyseur $m_{cat} [kg]$	50×10^{-6}	1.8×10^{-3}	200×10^{-6}
Porosité : ε Empilement	0.32 Modèle CC	0.28 (expérimentale)	0.32 Modèle CC
Diam. Particules $dp [mm]$	0.25	0.36	0.71
Surf. spécif. Cata. $S_{cat} [m^2.kg_{cat}^{-1}]$	70×10^3	70×10^3	70×10^3
Diamètre Réacteur $dt [mm]$	6	8.9 (dh équivalent)	10
Temp Catalyseur $T_p [K]$	533	513	523
Pression $P_e [bar]$	1	2	1
$[H_2O]_e/[CH_3OH]_e$	1.3	1.5	1
Gaz porteur N_2	$0.2 \times 10^{-3} m^3 min^{-1}$	$5 \times 10^{-3} Nm^3 min^{-1}$	-

Tableau 2.2 Conditions expérimentales selon les auteurs

Figure 2.6 Résultats expérimentaux de la conversion du méthanol en fonction du ratio m_{cat}/F_{CH_3OH} , Agrell(2003), Guichard (2007), Peppley (1997), Purnama et al (2004a)

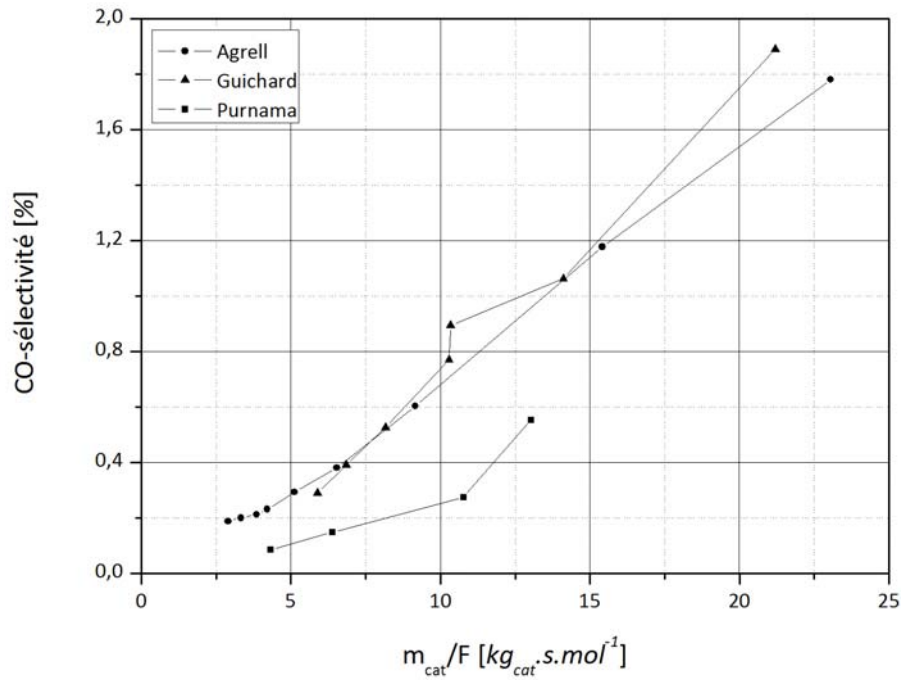
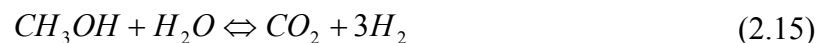


Figure 2.7 Résultats expérimentaux de la sélectivité de monoxyde de carbone en fonction du m_{cat}/F_{CH_3OH} , Agrell (2003), Guichard (2007), Purnama et al (2004)

Les effets de la diffusion de masse introduits par la géométrie du réacteur et par le catalyseur ne sont pas pris en compte par le modèle piston (mono-dimensionnel). Or cette diffusion est un facteur important influençant le taux de réaction. Pour réaliser un ajustement du modèle, des facteurs correctifs sont introduits dans chaque équation des taux de réaction de la cinétique de Peppley (1997). Les facteurs φ_{SR} , φ_{MD} et φ_{WGS} sont respectivement incorporés dans les équations de vapo-reformage (2.15) et de décomposition du méthanol (2.16), et de gaz à l'eau (2.17). Une méthode des moindres carrés a été mise en œuvre pour obtenir les valeurs des facteurs correctifs minimisant les écarts quadratiques modèle-mesure.

– Réaction de vapo-reformage du méthanol :



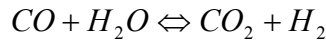
$$\dot{r}_{VRM} = \varphi_{SR} \frac{k_{SR} K_{CH3O(1)} \left(p_{CH3OH} - \frac{p_{H2}^3 p_{CO2}}{k_{SR} p_{H2O}} \right) C_{S1} C_{S1a} S_{cat}}{\left(p_{H2}^{0.5} + K_{CH3O(1)} p_{CH3OH} + K_{HCOO} p_{CO2} p_{H2} + K_{OH(1)} p_{H2O} \right) \left(1 + K_{H(1)}^{0.5} p_{H2}^{0.5} \right)}$$

– Réaction de décomposition du méthanol :



$$\dot{r}_{MD} = \varphi_{MD} \frac{k_{MD} K_{CH3O(2)} \left(p_{CH3OH} - \frac{p_{H2}^2 p_{CO}}{k_{MD}} \right) C_{S2} C_{S2a} S_{cat}}{\left(p_{H2}^{0.5} + K_{CH3O(2)} p_{CH3OH} + K_{OH(2)} p_{H2O} \right) \left(1 + K_{H(2)}^{0.5} p_{H2}^{0.5} \right)} \quad (2.16)$$

– Réaction gaz à l'eau :



$$\dot{r}_{WGS} = \varphi_{WGS} \frac{k_{WGS} K_{OH(1)} p_{H2}^{0.5} \left(p_{CO} p_{H2O} - \frac{p_{H2} p_{CO2}}{K_{WGS}} \right) C_{S1}^2 S_{cat}}{\left(p_{H2}^{0.5} + K_{CH3O(1)} p_{CH3OH} + K_{HCOO} p_{CO2} p_{H2} + K_{OH(1)} p_{H2O} \right)^2} \quad (2.17)$$

Les constantes cinétiques et les constantes d'adsorption des équations précédentes sont calculées par la loi d'Arrhenius, voir Annexe A.

A titre d'exemple, les résultats sont présentés pour les conditions opératoires de Purnama et al (2004^a). La Figure 2.8 et la Figure 2.9 montrent la conversion du méthanol et la sélectivité du CO (%) respectivement, en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH3OH}). Pour les conditions opératoires de Purnama et al (2004^a), les facteurs correctifs des équations cinétiques du vapo-reformage (2.15) et de la décomposition du méthanol (2.16) prennent les valeurs de 2.8 et 0.1 respectivement. L'équation cinétique de la réaction gaz à l'eau reste invariable et son facteur d'ajustement conserve la valeur de 1, voir Figure 2.8 et Figure 2.9.

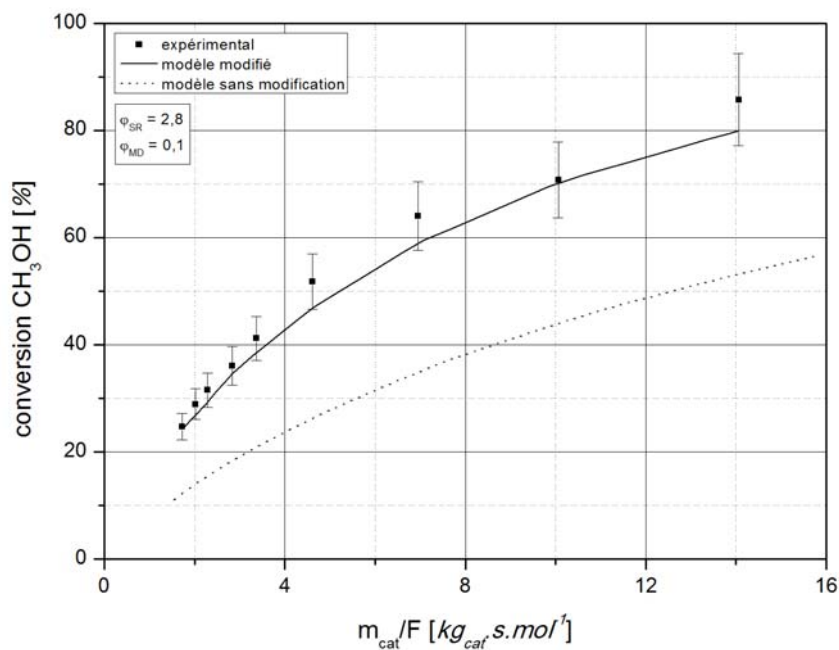


Figure 2.8 Prédiction de la conversion du méthanol avec le modèle modifié

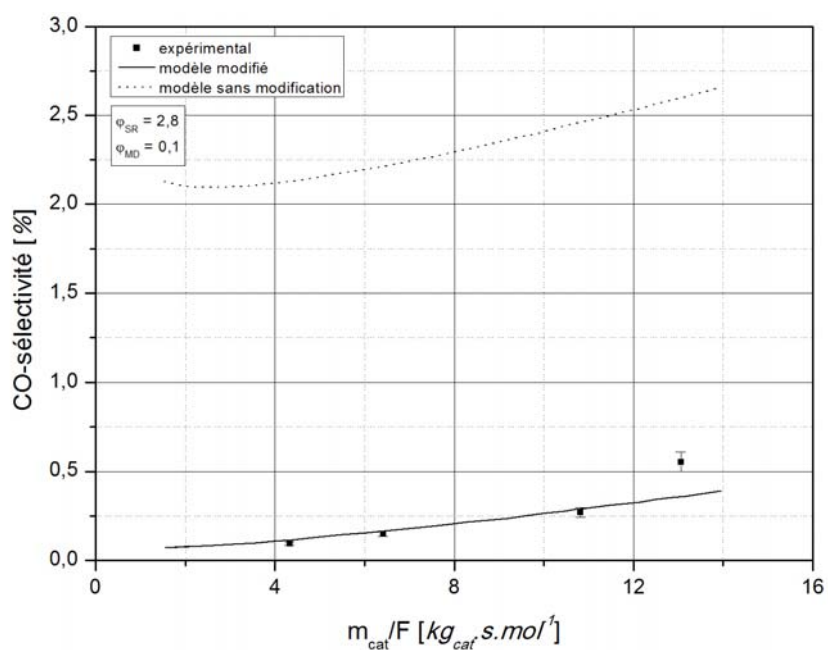


Figure 2.9 Prédiction de la sélectivité du monoxyde de carbone avec le modèle modifié

Le Tableau 2.3 résume les facteurs d'ajustement pour chacune des conditions opératoires des différents auteurs. Dans les conditions opératoires de Peppley (1997), le modèle ne nécessite pas de facteurs correctifs, comme présenté au paragraphe précédent.

	Agrell (2003)	Guichard (2007)	Peppley (1997)	Purnama et al (2004 ^a)
φ_{SR}	3.5	3	1	2.8
φ_{MD}	0.13	2	1	0.1
φ_{WGS}	1	2	1	1

Tableau 2.3 Paramètres de calibrage du modèle

Les conditions opératoires et les géométries du réacteur et du catalyseur d'Agrell (2003) et de Purnama et al. (2004^a) sont comparables : les facteurs correctifs sont très peu différents, voir Tableau 2.3.

A la différence des autres auteurs, Guichard (2007) utilise un réacteur de géométrie carrée et non un réacteur de section circulaire. Guichard (2007) est l'unique auteur qui documente la porosité de son lit catalytique et indique cette porosité à 0.28. La porosité des autres auteurs a été estimée pour un empilement cubique à corps centré (CCC) et la valeur de 0.32 a été retenue.

Les conditions opératoires de Guichard (2007) sont assez différentes, i.e. pression, gaz porteur. La pression n'est pas un paramètre très influent (voir Figure 2.4). Le gaz porteur diminue le temps de séjour, à cause de l'augmentation de la vitesse de l'écoulement. Ces différences de géométrie de réacteur et de catalyseur ainsi que dans les conditions opératoires (pression, gaz porteur) introduisent des effets de diffusion plus remarquables. Cela peut expliquer la différence appréciable des facteurs correctifs par rapport aux autres auteurs cités, voir Tableau 2.3. La Figure 2.10 portant sur la conversion du méthanol, et la Figure 2.11 portant sur la sélectivité de monoxyde de carbone, comparent les mesures expérimentales en sortie de réacteur avec la prédiction du modèle. Une bonne concordance est observée après l'introduction des facteurs correctifs.

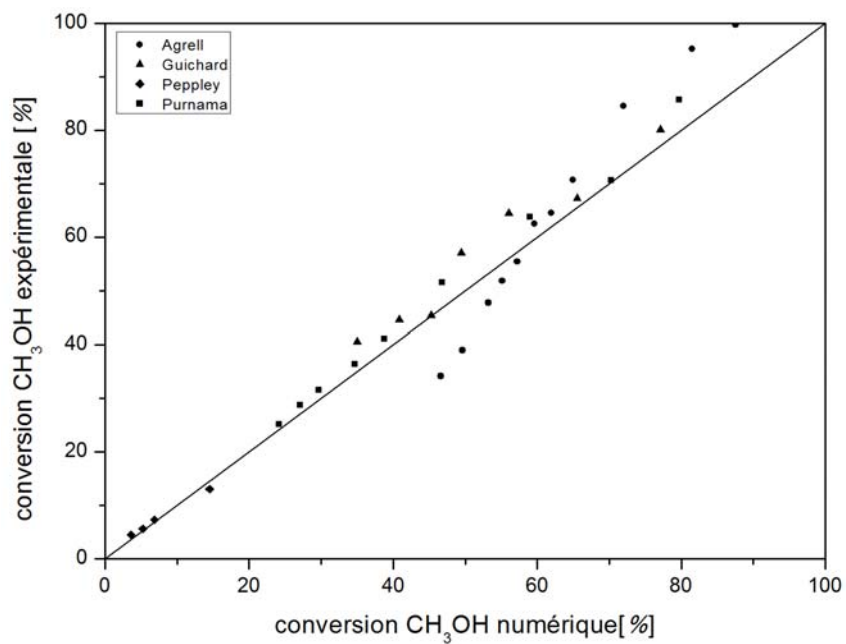


Figure 2.10 Résultats expérimentaux vs prédiction du modèle de la conversion du méthanol

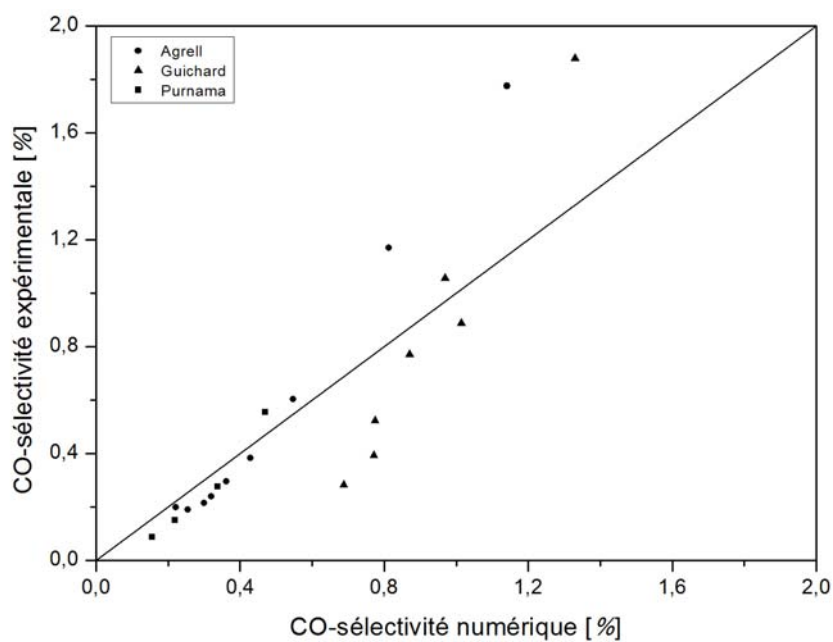


Figure 2.11 Résultats expérimentaux vs prédiction du modèle de la sélectivité de monoxyde de carbone

2.1.2.3 Conclusion

Les prédictions du modèle cinétique permettent un ajustement correct aux résultats expérimentaux rapportés par Peppley (1997). Les résultats montrent la sensibilité de divers

paramètres sur le taux de conversion du méthanol. La température du catalyseur se présente comme un des paramètres les plus influents. Contrairement à la température, la pression présente une faible influence. Le taux de conversion du méthanol est toujours favorisé par le temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}).

Dans des conditions opératoires différentes de celles de Peppley (1997), le modèle cinétique montre la nécessité de termes correctifs, corrigeant les effets diffusifs introduits par la géométrie du réacteur et du catalyseur.

Le paragraphe suivant propose une étude de sensibilité du modèle piston (monodimensionnel) aux divers paramètres et ceci en prenant comme variables d'observation la conversion du méthanol et la sélectivité du monoxyde de carbone.

2.1.3 Etude de sensibilité

Une étude de sensibilité du modèle monodimensionnel (modèle piston) est abordée dans ce paragraphe. Cette étude permet d'observer le comportement du modèle avec la variation des différents paramètres. Les paramètres identifiés dans la littérature ayant une influence remarquable sur le taux de réaction (conversion du méthanol et la sélectivité du monoxyde de carbone) sont la pression (P), la température (T) et le ratio molaire eau-méthanol, voir paragraphe 1.5. Le paragraphe 2.1.2.1 montre que la pression (P) n'est pas déterminante pour le processus vapo-réformage du méthanol à basse conversion de méthanol ($< 15\%$). Dans cette étude de sensibilité l'influence de la pression (P) dans la zone de haute conversion ($> 60\%$) est étudiée. Le Tableau 2.4 montre les conditions opératoires utilisées comme "référence".

Le premier paramètre étudié est la pression (P). La Figure 2.12 et la Figure 2.13 montrent respectivement la conversion de méthanol (%) et la sélectivité du monoxyde de carbone en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}). La Figure 2.12 confirme les observations données par la Figure 2.4 : l'influence de la pression (P) sur la conversion de méthanol est faible. Par contre, la sélectivité du monoxyde de carbone est considérablement affectée. La réaction de décomposition du méthanol, voir éq. (2.16) qui est responsable de la production du monoxyde de carbone est légèrement favorisée. Ce comportement bien que n'ayant pas d'influence sur la conversion de méthanol, donne comme résultats une augmentation de la sélectivité du monoxyde de carbone, voir Figure 2.13.

Catalyseur Formulation	BASF K3-110 Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
Masse volumique ρ_{cat} [kg m⁻³]	1100
Masse catalyseur m_{cat} [kg]	77 x 10 ⁻⁶
Porosité : ε	0.32
Diam. Particules dp [mm]	1
Surf. spécif. Cata. S_{cat} [m².kg_{cat}⁻¹]	102 x 10 ³
Diamètre Réacteur dt [mm]	22.1
Température Catalyseur T_p [K]	553
Pression P_e [bar]	1
[H₂O]_e/[CH₃OH]_e	1

Tableau 2.4 Conditions opératoires dite “référence”

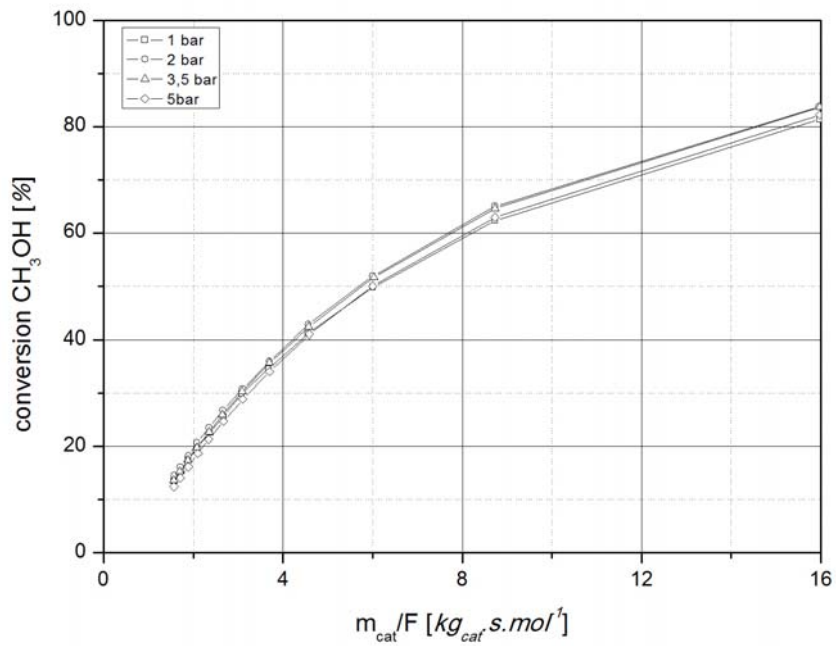


Figure 2.12 Effet de la pression sur la conversion de méthanol

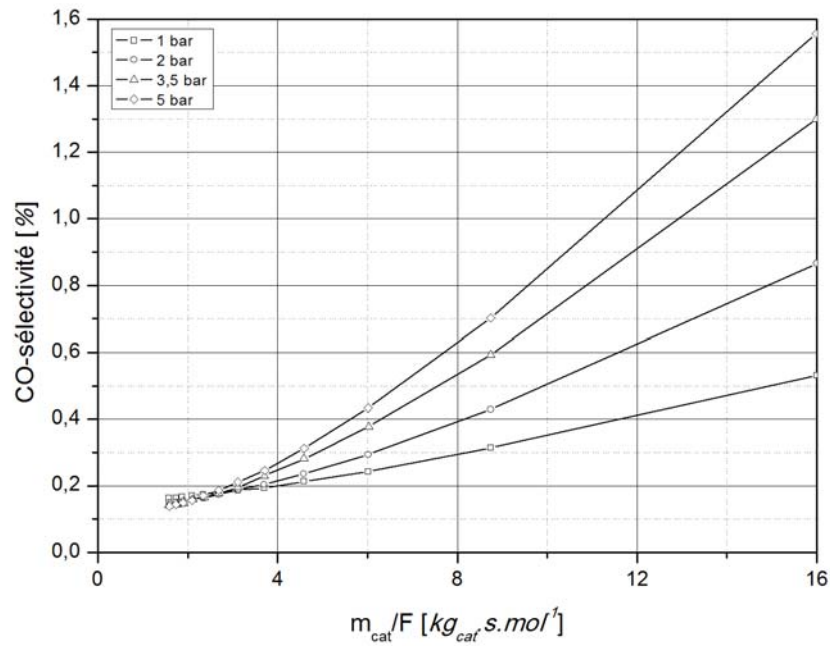


Figure 2.13 Effet de la pression sur la sélectivité de monoxyde de carbone

La vapeur d'eau, en excès, dans le processus de vapo-reformage de méthanol favorise l'activité catalytique, diminue la désactivation du catalyseur, diminue la production de sous-produits, etc, voir paragraphe 1.5.2.

La présence de vapeur d'eau en excès favorise le taux de la réaction de vapo-reformage du méthanol, voir éq.(2.15) et "freine" celui de la réaction de décomposition du méthanol (éq.(2.16)). La Figure 2.14 montre une diminution de la conversion du méthanol (%) avec l'augmentation du rapport molaire eau-méthanol. Cette diminution est liée à la forte diminution du taux de la réaction de décomposition de méthanol (éq. (2.16)). D'autre part, une diminution de la sélectivité du monoxyde de carbone est observée à cause de la diminution du taux de la réaction de décomposition du méthanol, voir éq. (2.16), Figure 2.15.

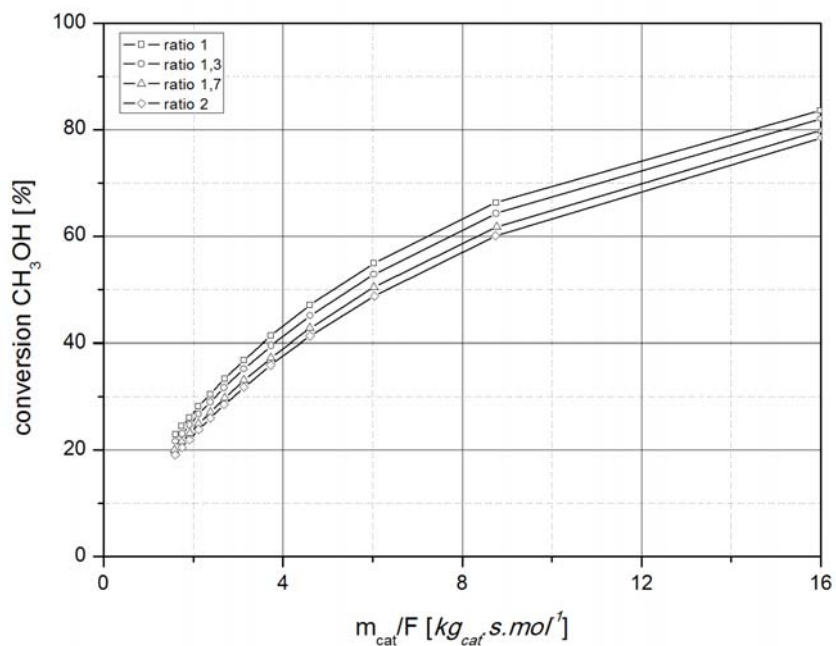


Figure 2.14 Effet du ratio molaire eau-méthanol sur la conversion de méthanol

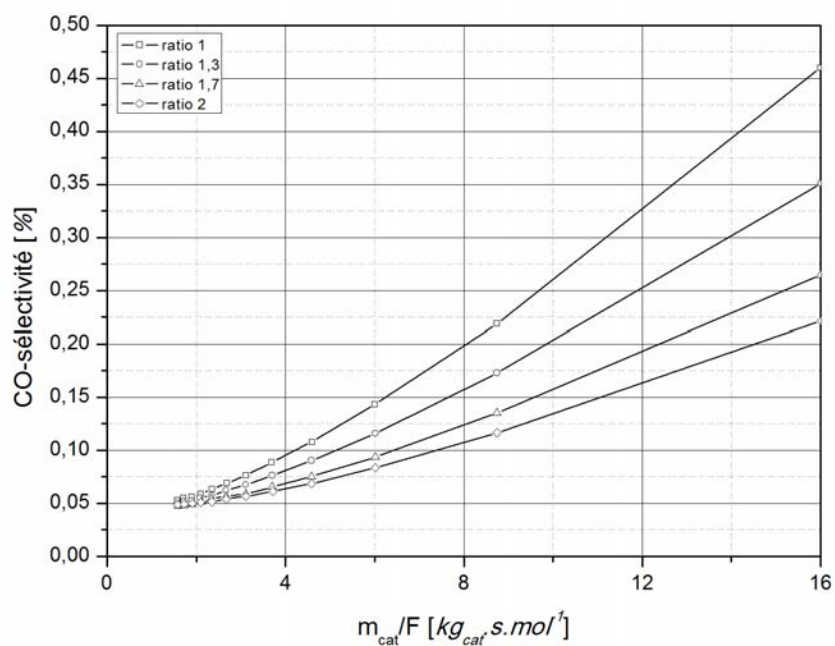


Figure 2.15 Effet du ratio molaire eau-méthanol sur la sélectivité de monoxyde de carbone

La température du catalyseur (T) est le paramètre le plus important du processus de vapo-réformage du méthanol car c'est le paramètre qui gouverne les taux des réactions, voir paragraphe 1.5.2. Bien que la température (T) favorise notablement la conversion du

méthanol, la production du monoxyde de carbone est aussi favorisée. La Figure 2.16 montre la sélectivité du monoxyde de carbone en fonction de la température (T) pour différentes pressions et différents ratios molaires d'eau-méthanol. Dans la Figure 2.16 on observe que la production du monoxyde de carbone augmente avec la température quelles que soient les conditions adoptées (haute pression & haut ratio molaire ($[H_2O]/[CH_3OH]$) ou basse pression & bas ratio molaire ($[H_2O]/[CH_3OH]$).

Dans la Figure 2.16, deux zones sont identifiées : une pour les faibles températures (inférieures à $550K$) et l'autre pour les hautes températures (supérieures à $550K$). La vapeur d'eau en excès favorise la diminution de la sélectivité du monoxyde de carbone dans les deux zones.

Dans la zone à températures élevées, l'effet thermique est plus fort que l'effet de la pression sur la cinétique des réactions. L'augmentation de température favorise donc la conversion du méthanol et la sélectivité du monoxyde de carbone. La réaction de vapo-reformage du méthanol est plus fortement favorisée et une augmentation de la pression dans cette zone permet la diminution de la production du monoxyde de carbone liée à la diminution de la réaction de décomposition du méthanol, voir (2.16) dans cette zone.

Dans la zone de faibles températures l'augmentation de pression favorise la sélectivité du monoxyde de carbone. Ce résultat est en concordance avec les résultats obtenus par Peppley (1997)

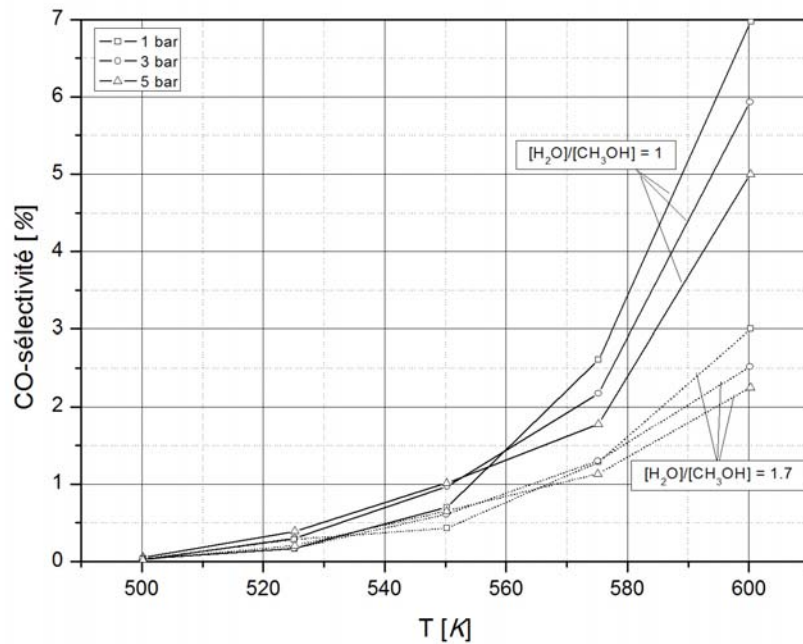


Figure 2.16 Sélectivité du monoxyde de carbone en fonction de la température à différentes pressions et différents $[H_2O]/[CH_3OH]_e$

2.1.4 Conclusion

La modélisation monodimensionnelle a permis d'évaluer le comportement du modèle cinétique proposé par Peppley (1997) par rapports aux paramètres : température (T), pression (P), ratio molaire eau-méthanol. Cette évaluation n'a pas pris en compte les effets diffusifs. La température est le paramètre qui a le plus influence sur le taux de conversion du méthanol et la sélectivité du monoxyde de carbone. La production du monoxyde de carbone est défavorisée par l'augmentation du ratio molaire eau-méthanol. L'influence de la pression sur le taux de la conversion du méthanol est très faible. Par contre, la production du monoxyde de carbone est considérablement affectée.

Les résultats du modèle montrent une correcte prédiction avec les résultats expérimentaux présentés par Peppley (1997). Par contre, les prédictions du modèle dans des conditions opératoires différentes de celles de Peppley (1997) nécessitent l'introduction de facteur correctif. Une méthode des moindres carrés a permis un bon ajustement des facteurs correctifs.

Une discussion sur l'influence des effets diffusifs sur le modèle cinétique est abordée dans la section suivante.

2.2 Modélisation bi-dimensionnelle

Dans cette section, l'expérimentation de Peppley (1997) est reproduite. Le réacteur utilisé est modélisé et les effets diffusifs sont intégrés. Le mécanisme cinétique de Peppley (1997), sans modification (annexe A), présenté dans la section précédente, est incorporé dans un logiciel commercial, FluentTM (CFD).

2.2.1 Modèle mathématique

Les équations de conservation sont résolues pour un écoulement laminaire, en négligeant la force gravitationnelle, l'influence de la température sur la viscosité et sur la diffusion thermique. Les hypothèses considérées dans la description du modèle sont :

- Le catalyseur du lit fixe est modélisé par un milieu poreux et traité comme un milieu pseudo homogène avec l'homogénéisation de ses propriétés physiques
- L'écoulement est axisymétrique, laminaire et régulier
- La porosité du lit est constante dans les directions axiales et radiales (isotropes)
- Les gaz sont considérés comme incompressibles
- Les réactions chimiques se produisent seulement en présence du catalyseur
- La désactivation du catalyseur a été négligée
- L'effet de la dissipation visqueuse est négligeable
- La température des parois du réacteur est considérée constante.

Par conséquent, nous obtenons le système d'équations suivant.

L'équation de continuité est donnée par l'expression suivante :

$$\nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.18)$$

Avec : ρ masse volumique du mélange [$kg.m^{-3}$]
 $\vec{v}$ Vecteur de vitesse [$m.s^{-1}$]

Les pertes de charge par unité de longueur dans un milieu poreux sont données par l'équation suivante (Perry (1997)) :

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p^2} \mu u + \frac{3.5(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} u^2 \quad (2.19)$$

Avec :	Δp	pertes de charge [Pa]
	L	longueur [m]
	ε	Porosité
	d_p	diamètre des particules du catalyseur [m]
	μ	viscosité dynamique [Pa.s]
	U	vitesse axiale [m.s ⁻¹]

L'équation de transport des espèces est donnée par l'expression suivante :

$$\nabla(\varepsilon \rho \vec{v}) = -\varepsilon \nabla P + \varepsilon B_f - \left(\frac{\mu}{\alpha} + \frac{C\rho}{2} |\vec{v}| \right) \vec{v} \quad (2.20)$$

Avec :	α	Resistance visqueuse [m ⁻²]
	C	Resistance inertielle [m ⁻¹]

La conservation de l'énergie est donnée par l'expression suivante :

$$\nabla(\vec{v} \rho h) = \nabla(\lambda \nabla T) + S \quad (2.21)$$

Avec :	ρ	masse volumique du mélange [kg.m ³]
	$\vec{v}$	vecteur de vitesse [m.s ⁻¹]
	λ	conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
	T	température [K]
	S	Terme source

Avec la chaleur de réaction S donnée par l'expression suivante :

$$S = -\sum_i \left(\frac{h_i^o}{M_i} + \int C_{p,i} dT \right) \dot{r}_i \quad (2.22)$$

$$h = \sum Y_i h_i + \frac{p}{\rho} \quad \text{avec} \quad h_i = \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT$$

Avec :	h_i^o	enthalpie de formation de l'espèce i [J.mol ⁻¹]
	h_i	enthalpie spécifique de l'espèce i [J.kg ⁻¹]
	M_i	masse molaire de l'espèce i [kg.mol ⁻¹]

T_{ref}	température de référence [298 K]
C_{pi}	capacité calorifique de l'espèce i [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
$\dot{r}_i$	taux de production ou consommation de l'espèce i [$mol.s^{-1}.m^3$]

2.2.2 Géométrie et conditions de simulation

Le mécanisme réactionnel de Peppley (1997) est développé en utilisant une intégration numérique d'un modèle piston d'un réacteur tubulaire en condition iso-thermique, un débit d'entrée de méthanol-vapeur d'eau. Les effets de transport de chaleur ne peuvent pas être facilement pris en considération, ils ont été négligés. Les simulations numériques sont réalisées aux conditions expérimentales de Peppley (1997) dans la géométrie du réacteur à lit fixe, voir Figure 2.17.

Le réacteur tubulaire utilisé par Peppley (1997) est composé de trois sections. Les sections d'entrée et de sortie du réacteur ont une longueur de 50 mm et sont composées du milieu poreux sans catalyseur, ce sont des sections inertes. La section catalytique du réacteur a une longueur de 40 mm et contient 0.077 g de catalyseur. Les trois sections sont modélisées.

La porosité constante du réacteur (la section catalytique et les sections non catalytiques) est calculée pour un empilement de corps centré (CCC) à la valeur nominale de 0.32. Néanmoins, cette dernière valeur n'est pas reportée dans le travail de Peppley (1997). Une étude de sensibilité sur ce paramètre est donc présentée dans les paragraphes suivants. Les conditions opératoires, les propriétés physiques, les propriétés du catalyseur et la géométrie sont données dans les Tableaux 2.1 et 2.5

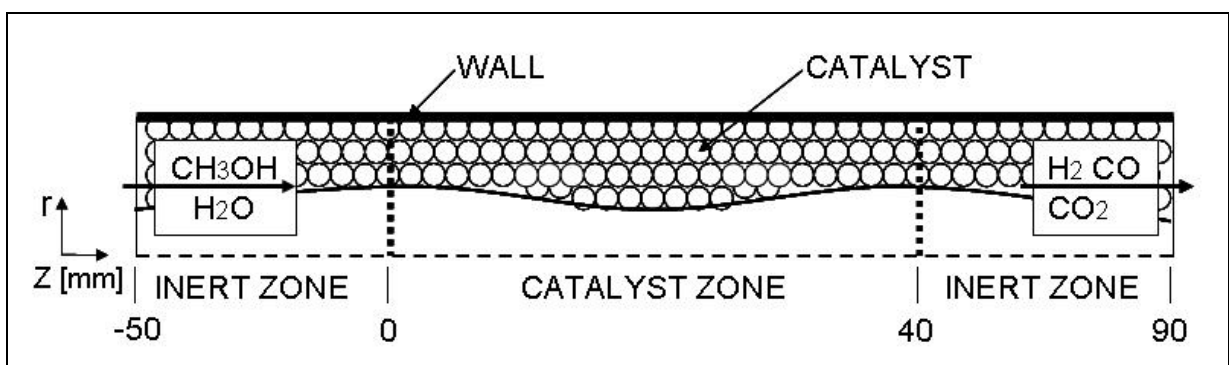


Figure 2.17 Schéma du réacteur expérimental su Peppley (1997)

$\rho_{cat} [kg_{cat}.m^{-3}]$, Agrell (2003), Amphlette et al (1994)	1100
ε , Chereminosoff (1986)	0.32
$\lambda_{cat} [W.m^{-2}.K^{-1}]$, Karim et al (2005)	0.3
$C_{pcat} [J.kg^{-1}.K^{-1}]$, Chereminosoff (1986)	550

Tableau 2.5 Propriétés physique du catalyseur à base de cuivre

2.2.3 Procédure numérique

Les simulations numériques ont été effectuées en utilisant le logiciel de *CFD FLUENT™* (2001). Le modèle de la cinétique chimique du vapo-reformage du méthanol de Peppley (1997) est couplé au code numérique (Fluent™ 2001) avec une sous-routine externe (user-defined functions, UDFs) développée en C++, voir annexe C réaction volumétrique. Le schéma numérique adopté est un schéma implicite, à double précision et de second ordre de type upwind (Patankar (1980)). Pour obtenir une précision de second ordre, les équations situées sur les faces des mailles sont calculées en utilisant une approche linéaire. Le couplage pression-vitesse est calculé par l'algorithme SIMPLE (Patankar (1980)).

L'indépendance des résultats au maillage a été examinée. Des simulations ont été réalisées avec un nombre de mailles de 75600, 84000 et de 94700 pour une température de paroi du réacteur de 553 K. L'influence du maillage sur la fraction molaire locale du méthanol et de l'hydrogène est présentée dans le Tableau 2.6. Les erreurs sur les fractions molaires du méthanol et de l'hydrogène entre les mailles de 75600 et 84000 sont de 5 % et 26 % respectivement. Pour les mailles de 84000 et 94700, les erreurs sont de 0.4 % et 1.9 % pour les fractions molaires du méthanol et de l'hydrogène respectivement. Dans la présente étude le nombre des mailles de 84000 a été choisi pour les simulations.

Pour la détermination d'un critère correct de convergence des séries de simulations ont été effectuées dans un intervalle d'erreur de convergence entre 10^{-3} et 10^{-9} . Au delà de la valeur de 10^{-6} , les profils de vitesse, les gradients de température et les taux de réactions ne présentent pas de changement significatif. L'erreur fixe à 10^{-6} est utilisée comme le critère de convergence dans toutes les simulations.

	z-axe [mm]								
Nombres de mailles	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60
	fraction molaire CH_3OH								
75600	0.424	0.424	0.422	0.407	0.396	0.386	0.377	0.377	0.377
84000	0.424	0.424	0.421	0.4	0.384	0.369	0.357	0.357	0.357
94707	0.424	0.424	0.421	0.399	0.383	0.368	0.356	0.356	0.356
	fraction molaire H_2								
75600	0	0	0.003	0.026	0.044	0.06	0.073	0.073	0.073
84000	0	0	0.004	0.037	0.063	0.086	0.105	0.105	0.105
94707	0	0	0.004	0.038	0.065	0.088	0.107	0.107	0.107

Tableau 2.6 Fraction molaire de méthanol et de l'hydrogène pour divers nombres de mailles à différentes positions de l'axe z

2.2.4 Résultats numériques et discussions du modèle bi-dimensionnel

Dans cette partie, les discussions sur les schémas de production du dioxyde de carbone et de l'hydrogène par le processus du vapo-reformage de méthanol sont abordées. Une attention particulière est donnée à la formation du monoxyde de carbone qui est le sous-produit à réduire ou à éliminer.

Les Figures 2.18, 2.19 et 2.20 montrent les profils des taux des réactions de vapo-reformage et de la décomposition du méthanol, et de la réaction de gaz à l'eau pour différentes positions sur l'axe z. Dans la zone catalytique ($0 < z < 40 \text{ mm}$), les forts taux de la réaction de décomposition du méthanol sont liés aux fortes concentrations du méthanol, voir Figure 2.19. Cette réaction est la responsable de la formation du monoxyde de carbone.

Comme attendu, les espèces avancent dans la zone catalytique, la conversion du méthanol devient significative, les pressions partielles des produits (hydrogène, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone) deviennent importantes, le taux de la réaction décomposition du méthanol diminue drastiquement (Figure 2.19), le taux de la réaction vapo-reformage du méthanol présente une tendance similaire, voir Figure 2.18.

La réaction de décomposition du méthanol se déroule dans toute la zone catalytique et son taux de réaction présente une forte réduction dans la direction z. Donc, la production de monoxyde de carbone est observée dans toute la zone et une augmentation de sa concentration avec la longueur du réacteur est visualisée, voir Figure 2.23. Cette observation est en accord avec les résultats expérimentaux de DümpeImann et al (1992) et Choi et al (2002). Puisque, le monoxyde de carbone est principalement produit par la réaction de décomposition du

méthanol, le taux de production est élevé dans cette zone. Cependant, on doit rappeler que la sélectivité du monoxyde de carbone n'est seulement que de 2 %.

Le Figure 2.20 montre que le taux de la réaction de gaz à l'eau est faible au début de la zone catalytique et présente son maximum à la sortie de cette zone, là où le temps de séjour devient significatif. Cependant, la concentration du monoxyde de carbone en aval augmente tandis que la concentration de méthanol diminue et l'adsorption du monoxyde de carbone par le catalyseur devient importante pour favoriser la réaction gaz à l'eau.

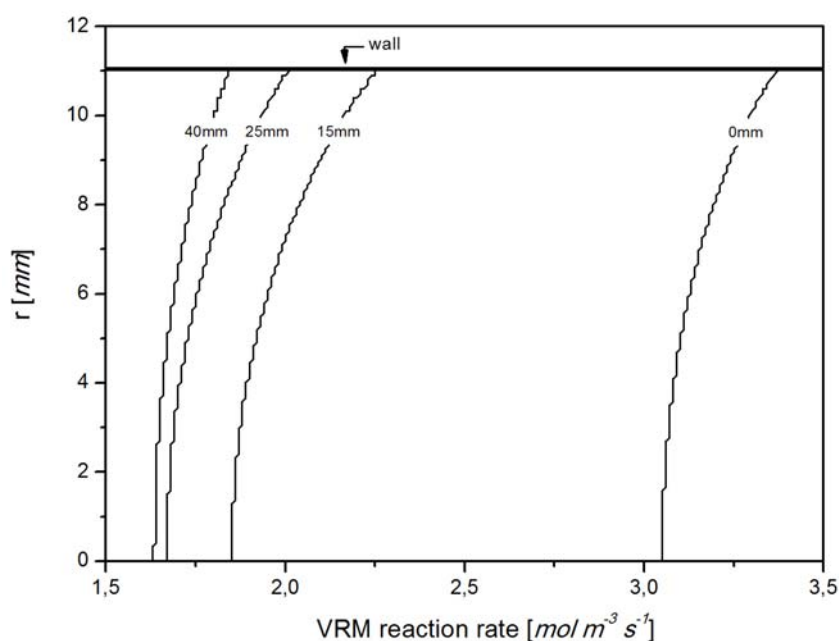


Figure 2.18 Profils de vitesse de réaction vapo-reformage de méthanol ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes positions sur l'axe z. $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.36$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

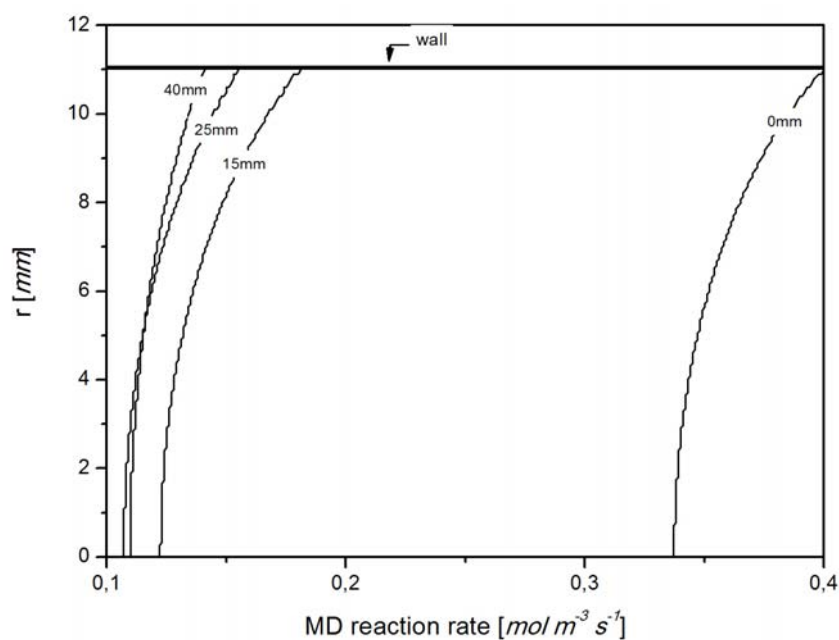


Figure 2.19 Profils de vitesse de réaction de décomposition de méthanol ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes positions sur l'axe z. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

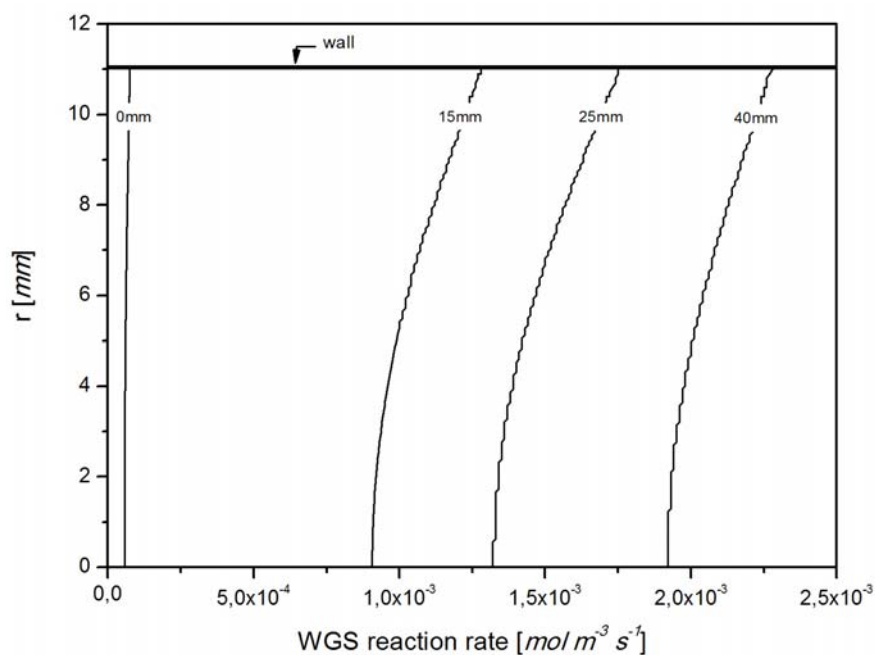


Figure 2.20 Profils de vitesse de réaction de gaz à l'eau ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes positions sur l'axe z. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} 1.16 \times 10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$

La Figure 2.21 montre la différence de température (ΔT) entre la paroi et le centre du réacteur. Peppley (1997) considère que la température de réaction est égale à la température mesurée 1 cm avant le début de la zone catalytique. Cette hypothèse est justifiée par le fait

que dans ces expériences la différence de température entre la paroi et le centre du réacteur (avant la zone catalytique) est inférieure à 1 K. Peppley (1997) considère la condition isotherme et les gradients radiaux de température et de concentrations sont négligeables dans la zone catalytique. Cependant, comme la Figure 2.21 le montre, la différence de température (ΔT) entre la paroi et le centre du réacteur dans la zone catalytique est approximativement de 6 K, contredisant la condition isotherme. La différence de température (ΔT) dans la zone catalytique montre que le processus endothermique du vapo-reformage de méthanol baisse significativement la température.

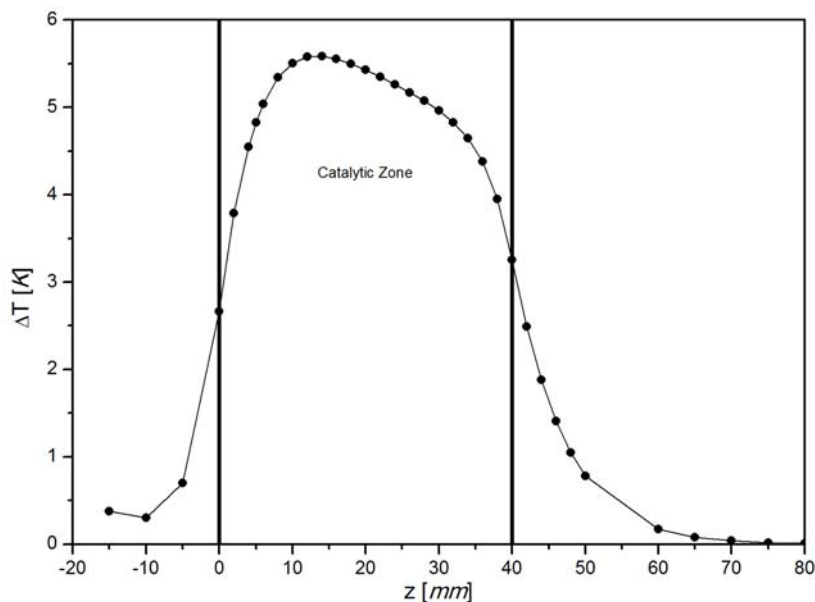


Figure 2.21 ΔT entre les parois et le centre du réacteur. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$

Une comparaison entre la Figure 2.20 et la Figure 2.22 montre un taux élevé de la réaction de gaz à l'eau dans les zones où la concentration de méthanol est faible, favorisant l'adsorption du monoxyde de carbone.

Les Figure 2.19 et Figure 2.20 montrent que les taux des réactions de décomposition de méthanol et de gaz à l'eau sont importants à coté de la paroi du réacteur ($r = 11.05 \text{ mm}$), i.e. là où la température est élevée. Cette observation montre l'importance de prendre en considération les effets thermiques et ceux de l'écoulement dans les simulations du processus réactif.

La Figure 2.24 montre que les pertes de charge dans tout le réacteur sont au tour de 2 kPa . Elles sont inférieures à 2 % de la pression ambiante donc, la condition isobare du processus est validée. L'annexe D montre les contours obtenus par FLUENT de la température, les concentrations des espèces et les taux des réactions dans le réacteur.

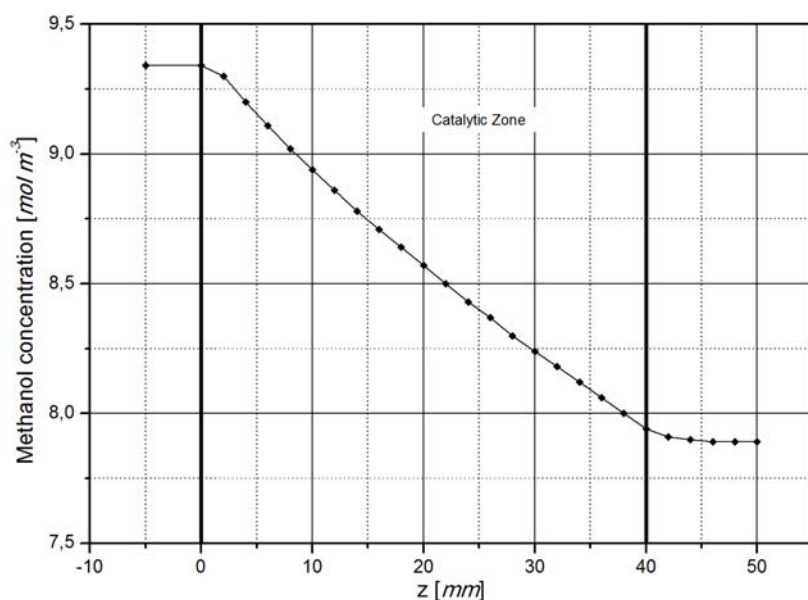


Figure 2.22 Concentration molaire du méthanol. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} 1.16 \times 10^{-4} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$

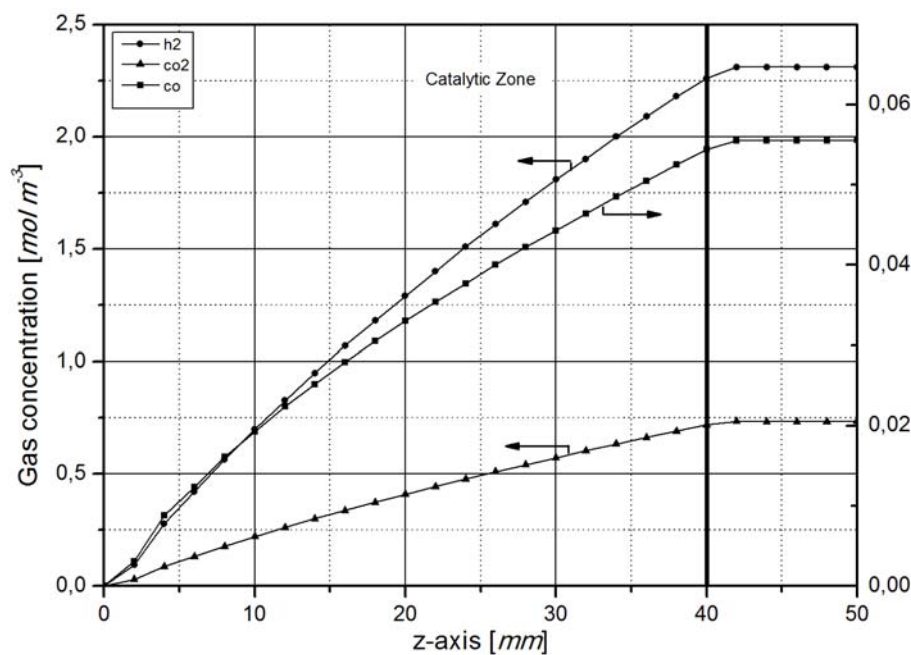


Figure 2.23 Concentration molaire des espèces produites. $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} 1.16 \times 10^{-4} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$

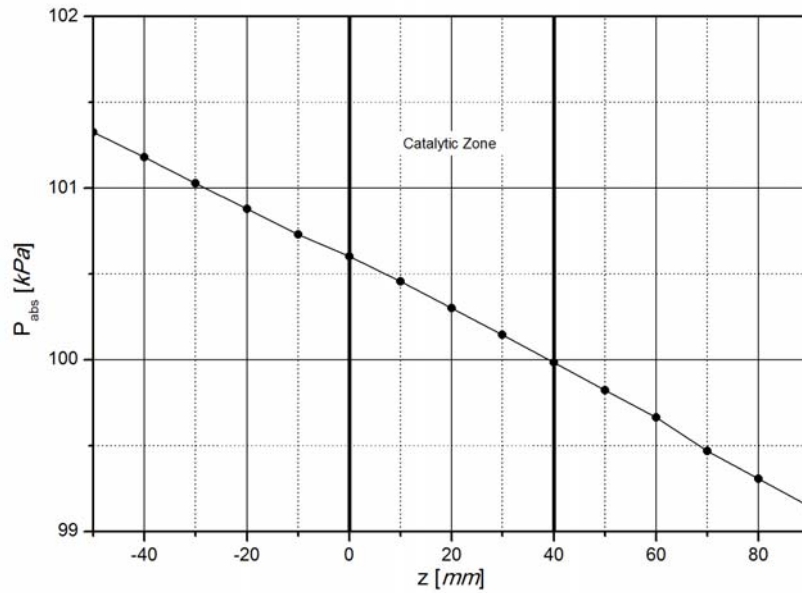


Figure 2.24 Pertes de charge (kPa). $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$, $F_{CH_3OH} = 1.16 \times 10^{-4} \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$

La Figure 2.25 montre la conversion du méthanol (eq. (2.13)) en fonction du pseudo temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}). Cette figure compare les résultats numériques avec les résultats expérimentaux obtenus par Peppley (1997) pour une température de parois de 553 K, un ratio molaire eau-méthanol de 1.36 et une pression opératoire de 1.16 bar. Cette figure montre que les résultats numériques suivent la même tendance que les résultats expérimentaux de Peppley (1997).

Cependant, les prédictions de la conversion du méthanol sont plus importantes que les résultats expérimentaux. Cette différence peut être attribuée à la non satisfaction de la condition d'isothermicité dans les expériences, où existe une différence entre la température prédite et celle mesurée. Comme a montré l'étude de sensibilité (paragraphe 2.1.3), la température est le paramètre qui gouverne le taux de réaction.

La Figure 2.26 montre le taux de conversion du méthanol en fonction du pseudo temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) pour deux températures de la paroi du réacteur (533 K et 513 K), un ratio molaire eau-méthanol de 1 et une pression d'opération de 1 bar. Les résultats expérimentaux et les résultats numériques suivent la même tendance et les valeurs absolues du taux de la conversion du méthanol sont légèrement différentes. La Figure 2.26 montre également que pour un temps de séjour donné, plus la température du réacteur est haute plus le taux de conversion devient important.

En général, les gradients de température deviennent importants pour des températures de paroi du réacteur élevées ($> 550\text{ K}$). D'où les réactions endothermiques du vapo-reformage et celle de décomposition de méthanol sont favorisées: la consommation d'énergie devient importante. Le gradient de température dans cette zone est augmenté.

La Figure 2.25 et Figure 2.26 montrent également que l'augmentation du pseudo temps de séjour est bénéfique pour la conversion du méthanol.

De plus, Agrell (2003) et Purnama et al (2004^a) montrent que la réaction réversible du gaz à l'eau est accrue avec le pseudo temps de séjour, et que, par conséquent, la production du monoxyde de carbone est augmentée.

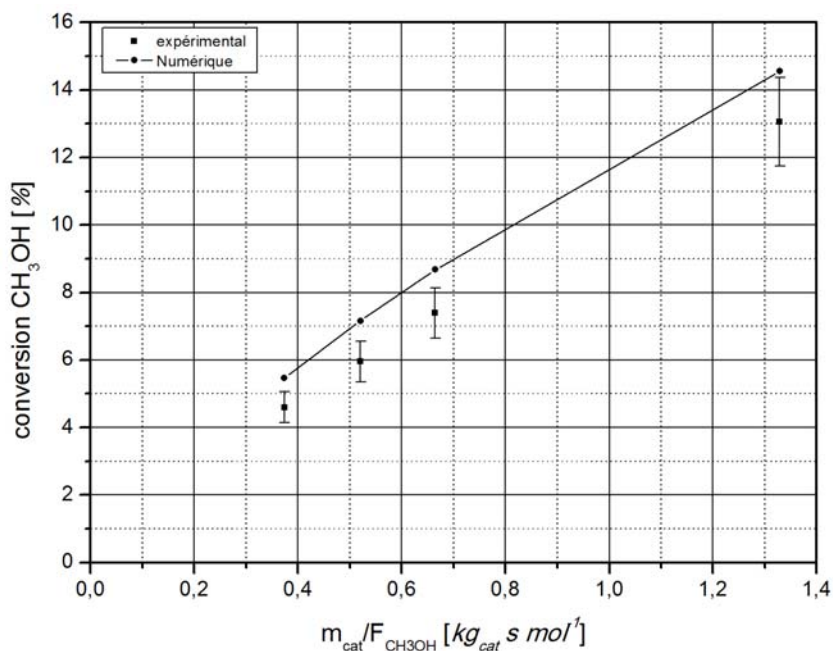


Figure 2.25 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié. Résultats expérimentaux de Peppley (1997) et prédictions numériques. Température de 553 K, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.36$

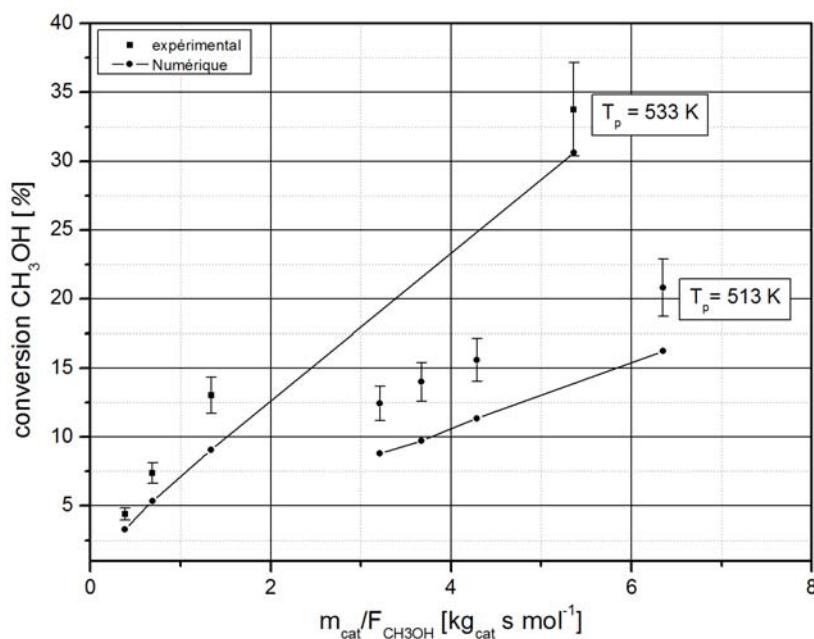


Figure 2.26 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié. Résultats expérimentaux de Peppley (1997) et prédictions numériques. Température de 513 K et 533 K, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1$

2.2.5 Conclusion

Les résultats numériques réfutent la condition d'homogénéité pris par Peppley (1997). De plus, ces résultats montrent que la réaction de décomposition de méthanol est favorisée au début de la zone catalytique (faible temps de séjour) et la réaction de gaz à l'eau est forte en fin de cette zone (haut temps de séjour). Ce comportement est expliqué par la forte compétition d'adsorption entre le méthanol et le monoxyde de carbone.

Les taux réactions de vapo-reformage et de décomposition du méthanol, et de gaz à l'eau sont fortement favorisés par les zones de haute température (identifiées à coté de la paroi). La différence observée entre les prédictions numériques et les résultats expérimentaux peut être expliquée par le fait que dans cette étude les gradients de température dans la zone catalytique ont été pris en considération. Pour finir, des bonnes tendances expérimentation/numériques sont obtenues et une erreur environ de 20 % est observé.

2.3 Conclusion

Le modèle cinétique proposé par Peppley (1997) a été étudié sous deux aspect : 1. en prenant les conditions opératoires et les hypothèses d'homogénéité utilisées par l'auteur ; 2.

une vérification des hypothèses d'homogénéité et l'étude de l'influence des effets diffusifs sur la cinétique a été abordée.

La modélisation algèbro-différentielle (modèle piston) montre une bonne concordance entre les prédictions numériques et les résultats expérimentaux avec les conditions opératoires de Peppley (1997). La reproduction des résultats expérimentaux des différents auteurs avec la cinétique retenue (Peppley (1997)) est possible avec des facteurs de correction. Ces facteurs corrigent les effets diffusifs introduits par la géométrie du réacteur et du catalyseur. En conclusion, le modèle cinétique a besoin de facteurs correctifs pour obtenir une bonne tendance. Les pistes sur l'influence des effets diffusifs sont suivies par une étude bidimensionnelle où ces effets sont incorporés au modèle physique.

La modélisation bidimensionnelle des expériences de Peppley (1997) montre la non homogénéité au cœur du réacteur. Cette étude a permis d'identifier les zones qui favorisent l'une ou l'autre des réactions en présence. L'identification de ces zones et des phénomènes au cœur du réacteur permet d'envisager des stratégies pour favoriser la conversion du méthanol et la non production de sous-produits. Un écart de température environ de 6 K entre la paroi et le centre du réacteur est observé. Les taux des réactions sont favorisés par les zones de haute température. Un écart entre les prédictions numériques de la modélisation bidimensionnelle et les résultats expérimentaux est observé. Cependant, la tendance est conservée.

De la comparaison des deux modèles (mono-dimensionnel et bidimensionnel) considérés dans les conditions opératoires de Peppley (1997), on peut conclure que :

1/ le modèle mono-dimensionnel, qui considère toutes les hypothèses d'homogénéité pris par Peppley (1997), montre un ajustement correct avec les résultats expérimentaux : les constantes cinétiques du modèle ont été déterminées pour cette condition d'homogénéité.

2/ Le modèle bi-dimensionnel permet de vérifier les hypothèses d'homogénéité considérées par Peppley (1997). Une erreur de positionnement du point de mesure de la température pour vérifier la condition isotherme est identifiée. La mesure de la température placée par Peppley (1997) 1 cm avant de la zone catalytique ne montre pas la variation de température à l'intérieur du réacteur.

3/ Le modèle cinétique proposé par Peppley (1997) n'est pas totalement indépendant des conditions opératoires. Dans les différentes conditions opératoires, de bons ajustements ont été réussis.

Comme notre étude sur les échangeurs-réacteurs multifonctionnels et l'influence des générateurs de turbulence est qualitative, la cinétique de Peppley (1997) est validée et retenue pour l'étape suivante.

CHAPITRE 3

Echangeur-réacteur avec générateurs de turbulence et dépôt catalytique : modélisation tri-dimensionnelle

Le but de ce chapitre est l'étude de l'influence des générateurs de turbulence sur d'une part, le taux de conversion du méthanol et d'autre part, la sélectivité du monoxyde de carbone. Deux aspects sont spécifiquement étudiés : le premier concerne la caractérisation de l'écoulement induit par les générateurs de turbulence, le second aborde le couple de ces générateurs aux dépôts catalytiques.

Ainsi, deux géométries d'échangeurs-réacteurs sont comparées : un échangeur-réacteur creux, i.e. sans générateur de turbulence, pris comme référence; un deuxième réacteur composé avec des inserts (ailettes décalées OSF). La comparaison s'effectue à iso-densité de surface réactive de catalyseur.

3.1 Introduction

Les problématiques rencontrées dans les vapo-reformeurs conventionnels (à lit fixe) sont, non exhaustivement, le contrôle de la température (T), l'obtention d'une distribution quasi-homogène des surfaces réactives et l'élimination de la résistance aux transports des espèces. De plus, l'encombrement et le poids représentent des contraintes fortes pour les applications embarquées.

Les échangeurs-réacteurs multifonctionnels peuvent avoir un rôle important pour optimiser certains processus. Ainsi, le développement de différentes structures/géométries peut avoir comme finalité la résolution de problèmes présents dans les réacteurs conventionnels.

Les échangeurs-réacteurs compacts avec des inserts (générateurs de turbulence) (*paragraphe 1.6.1.2*) peuvent permettre l'obtention d'un contrôle thermique du réacteur et, l'optimisation du temps de séjour, voire du taux de conversion des espèces.

Guichard (2007) a étudié expérimentalement le vapo-reformage du méthanol dans 4 configurations intensifiant la turbulence (ailettes droites/droites-perforées/décalées et mousse métallique). Les performances énergétiques et chimiques de ces différents inserts, enduits de catalyseurs, ont été comparées à celles d'un réacteur à lit fixe. Parmi les configurations testées, les ailettes décalées présentent les performances les plus élevées (*paragraphe 1.6.2*) ; le lit fixe les plus faibles. Les échangeurs avec ailettes décalées (OSF) permettent l'amélioration des transferts thermiques par la destruction des couches limites. Ainsi, la création de la turbulence homogénéise le mélange et favorise les échanges latéraux (Michel (2003)).

La modélisation des procédés/systèmes repose principalement sur la compréhension/caractérisation des phénomènes physiques couplés s'y déroulant (transfert de masse et de chaleur, réactions chimiques, etc...). La première partie du chapitre 1 (état de l'art) a permis de conclure que le mécanisme réactionnel de Peppley (1997) est un mécanisme assez complet (la production des sous-produits est bien représentée) pour le cadre de cette thèse. Bien que le chapitre 2 ait montré la dépendance du modèle cinétique de Peppley (1997) aux conditions opératoires, il a aussi été montré une concordance suffisante des tendances de ce modèle pour une analyse qualitative, telle que celle envisagée dans ce travail.

Dans ce chapitre, une modélisation tri-dimensionnelle de la production d'hydrogène par vapo-reformage du méthanol, couplant la cinétique chimique et l'intensification des transferts notamment avec des générateurs de turbulence, est proposée.

3.2 Vapo-reformeurs : géométrie et conditions opératoires

L'échangeur-réacteur envisagé est constitué d'un empilement de type « sandwich », i.e. des canaux réactifs associés à des canaux caloporteurs. La Figure 3.1 montre la configuration étudiée, les ailettes décalées (OSF) sont détaillées sur la Figure 3.2.

Remarque : Des limitations dues à la puissance de calculs disponible amènent à simplifier la géométrie. Il est supposé que l'étude de la configuration complète peut être réduite à l'étude d'un des modules, voir Figure 3.1.

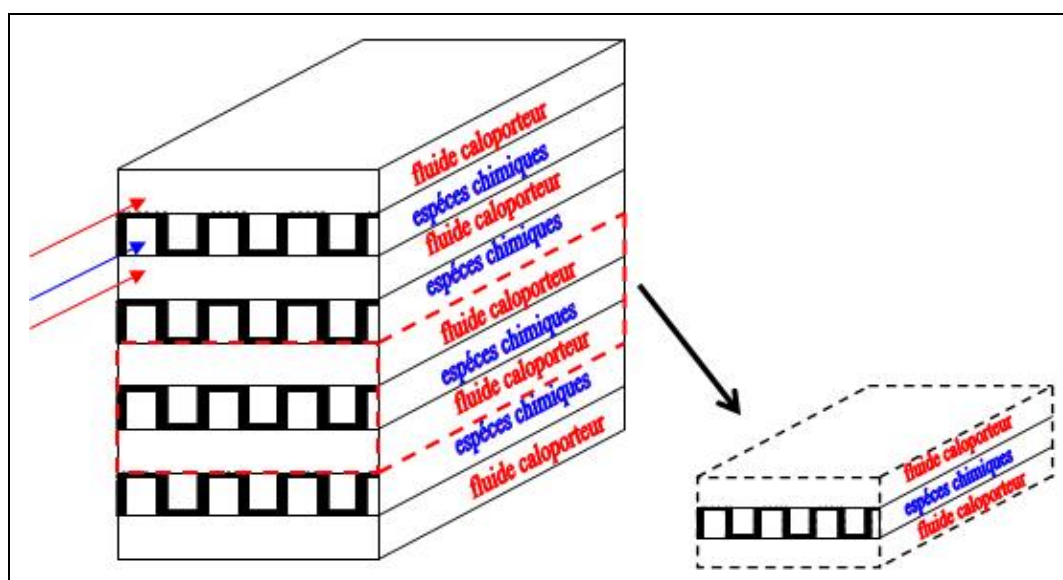


Figure 3.1 Schéma échangeur-réacteur modélisé avec des canaux réactifs et des canaux caloporteurs

La Figure 3.2 montre la géométrie de l'échangeur-réacteur à ailettes décalées.

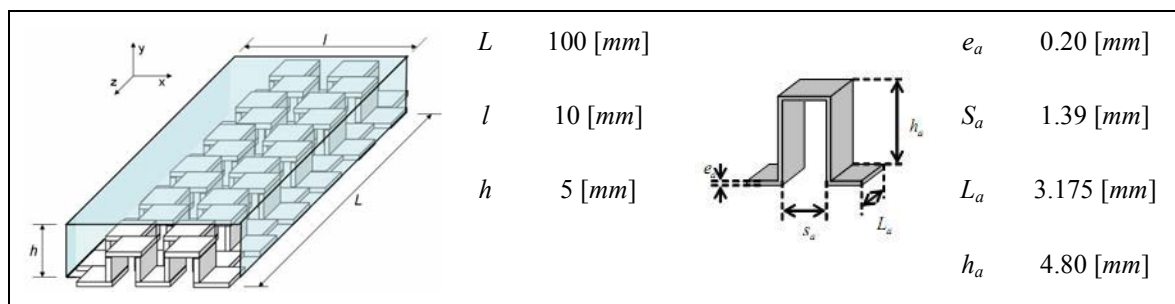


Figure 3.2 Réacteur à ailettes décalées

L'influence des générateurs de turbulence sur le taux de réaction est l'objet de cette recherche. Deux aspects sont à évaluer : l'impact des ailettes sur l'écoulement et l'impact du dépôt catalytique.

Le Tableau 3.1 montre les configurations des échangeurs-réacteurs modélisés et les caractéristique du dépôt catalytique, e.i surface spécifique du catalyseur $S_g [m^2.kg_{cat}^{-1}]$, surface réactive développée $S_r [m^2]$ et la masse du catalyseur $m_{cat} [g]$. Cette étude est réalisée à iso-densité de surface réactive (surface réactive par unité de masse catalytique), quelle que soit la configuration, comme indiqué dans la colonne de droite du Tableau 3.1.

Deux géométries d'échangeurs-réacteurs ont ainsi été modélisées : un canal vide (référence) et un canal avec des inserts (ailettes décalées OSF) dans 2 configurations.

- Pour caractériser l'impact sur l'écoulement, deux géométries ont les parois extérieure du réacteur enduit de catalyseur, voir Tableau 3.1, configuration 1 & 2.
- Pour caractériser l'impact du dépôt catalytique, les inserts sont enduits de catalyseur, voir Tableau 3.1 configuration 3.

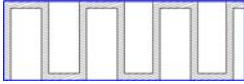
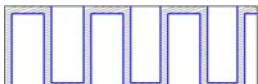
Configuration Echangeur-réacteur	Caractéristique	
 Configuration 1 Canal creux	$S_g [m^2.kg_{cat}^{-1}]$	102×10^3
	$S_r [m^2]$	3×10^{-3}
	$m_{cat} [g]$	2.94×10^{-5}
	$d_h [m]$	6.6667×10^{-3}
 Configuration 2 ailette OSF et dépôt catalytique sur la surface externe du canal	$S_g [m^2.kg_{cat}^{-1}]$	102×10^3
	$S_r [m^2]$	3×10^{-3}
	$m_{cat} [g]$	2.94×10^{-5}
	$d_h [m]$	1.002×10^{-3}
 Configuration 3 ailette OSF et dépôt catalytique sur la surface des ailettes	$S_g [m^2.kg_{cat}^{-1}]$	102×10^3
	$S_r [m^2]$	7.22×10^{-3}
	$m_{cat} [g]$	7.08×10^{-5}
	$d_h [m]$	1.992×10^{-3}

Tableau 3.1 Distribution de la surface catalytique dans les différents cas étudiés

Remarque : Le Tableau 3.1 montre le dépôt catalytique dans des sections perpendiculaires à la direction normale de l'écoulement. Le catalyseur est représenté par la couleur bleue.

Remarque : Dans le canal vide, la condition de symétrie est appliquée pour réduire la taille du maillage : un quart du canal est modélisé.

Les réacteurs ont des dimensions identiques : 100 mm de longueur (L), 10 mm de largeur (l) et 5 mm d'hauteur (h), voir Figure 3.2

Le mécanisme réactionnel de Peppley (1997) qui a été étudié dans le chapitre précédent est retenu pour la modélisation des réactions surfaciques.

Les conditions opératoires retenues sont proposées dans les tableaux 3.2 et 3.3.

$[H_2O]_e/[CH_3OH]_e$	1.5
P_e [bar]	1
T_e [K]	550
T_p [K]	550

Tableau 3.2 Conditions des simulations numériques

	F_{CH_3OH} [mmol.s ⁻¹]	m_{cat}/F_{CH_3OH} [kg _{cat} .s.mol ⁻¹]	Re
Configuration 1	1.3531	2.173×10^{-2}	3163.33
	2.0295	1.449×10^{-2}	4745
	2.7060	1.087×10^{-2}	6327
	3.3824	8.692×10^{-3}	7910.42
Configuration 2	1.3531	2.173×10^{-2}	252.30
	2.0295	1.449×10^{-2}	380.36
	2.7060	1.087×10^{-2}	496.40
	3.3824	8.692×10^{-3}	600.76
Configuration 3	1.3531	5.230×10^{-2}	252.30
	2.0295	3.487×10^{-2}	380.36
	2.7060	2.615×10^{-2}	496.40
	3.3824	2.092×10^{-2}	600.76

Tableau 3.3 Différentes temps de séjour modifié et nombres de Reynolds modélisés pour les trois configurations.

On définit un nombre de Reynolds par l'équation (3.1), calculé à l'entrée de la zone catalytique, voir Figure 3.3.

$$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu}$$

configuration 1

$$d_h = \frac{4S_{canal}}{P_{canal}} \quad (3.1)$$

configuration 2 et 3

$$d_h = \frac{4(S_{canal} - S_{ailettes})}{P_{canal} + P_{ailettes}}$$

Avec : d_h diamètre hydraulique [m]
 S_{canal} surface de la section de passage du canal [m²]
 $S_{ailettes}$ surface solide des ailettes dans la section du passage du canal [m²]
 P_{canal} Périmètre mouillé du canal [m]
 $P_{ailettes}$ Périmètre mouillé des ailettes [m]

3.3 Description du modèle

Les hypothèses considérées dans la description du modèle sont :

- Le régime est stationnaire
- La force gravitationnelle est négligée
- La diffusion pariétale interne du catalyseur est considérée comme négligeable
- Les réactions chimiques se produisent seulement en présence du catalyseur
- La désactivation du catalyseur est négligée
- L'échauffement par la dissipation visqueuse est négligeable
- La température des parois du réacteur est supposée constante.

Remarque : Supposer la température des parois du réacteur constante implique d'une part de considérer la conductivité thermique des ailettes infinie, et d'autre part de découpler les phénomènes thermique et hydraulique. Un tel couplage des phénomènes demanderait une étude thermique des ailettes et donnerait une condition pariétale de flux de chaleur imposé. Néanmoins, dans cette thèse, l'analyse des échangeurs-réacteurs multifonctionnels reste qualitative et donc l'étude de la condition pariétale de flux imposé n'est pas abordée.

3.3.1 Modèle classique RANS

L'équation de continuité est donnée par:

$$\frac{\partial(\rho \bar{U}_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (3.1)$$

Avec : ρ Masse volumique du mélange [$kg.m^{-3}$]
 $\bar{U}$ Vitesse moyenne [$m.s^{-1}$]

L'équation de transport est donnée par:

$$\frac{\partial(\rho \bar{U}_j \bar{U}_i)}{\partial x_i} - \frac{\partial(\rho \bar{u}_i \bar{u}_j)}{\partial x_i} = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} \quad (3.2)$$

$$\tau_{ij}^t = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}$$

Avec : P Pression statique [Pa]
 τ_{ij}^t Tenseur de contraintes [Pa]

μ_t	Viscosité turbulence [$Pa.s$]
K	Energie cinétique turbulente [$m^2.s^{-2}$]

La conservation de l'énergie est donnée par:

$$\frac{\partial(\rho \bar{U}_i h)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \sum h_i J_i + \tau_{ij}^t \bar{U}_i \right) + S$$

$$h = \sum Y_i h_i + \frac{p}{\rho} \quad (3.3)$$

Avec

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT$$

Avec :	ρ	Masse volumique du mélange [$kg.m^3$]
	h_i	Enthalpie spécifique de l'espèce i [$J.kg^{-1}$]
	$C_{p,i}$	Capacité calorifique massique de l'espèce i [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
	$\vec{J}_i$	Vecteur de flux de l'espèces i [$kg.m^{-2}.s^{-1}$]
	λ_{eff}	Conductivité thermique [$W.m^{-1}.K^{-1}$]
	Y_i	Fraction massique de l'espèces i
	T	Température [K]
	S	Chaleur de la réaction j [$J.m^{-2}.s^{-2}$]

Avec le vecteur de flux de l'espèce i donné par l'expression suivante :

$$\vec{J}_i = - \left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_i$$

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{i \neq j} \left(\frac{X_j}{D_{ij}} \right)} \quad (3.4)$$

Avec

$$D_{ij} = \frac{3R^{3/2} \left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{1/2}}{8N_a P_{abs} \sigma_{ij}^2}$$

Avec :	$D_{i,m}$	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange
	D_{ij}	Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j [$m^2.s^{-1}$]
	N_a	Nombre d'Avogadro [$6.02214179 \times 10^{23} mol^{-1}$]
	σ_{ij}	Diamètre moyen de collision [m]

M	Masse moléculaire [$kg.mol^{-1}$]
R	Constante des gaz [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
X	Fraction molaire
Sc_t	nombre adimensionnel de Schmidt
μ_t	Viscosité turbulence [$Pa.s$]

Avec la chaleur de réaction S donnée par l'expression suivante :

$$S = - \sum_i \Delta H_i R_i \quad (3.5)$$

ΔH_i	Enthalpie de la réaction i [$J.mol^{-1}$]
R_i	Taux de production ou consommation de l'espèce i [$mol.s^{-1}.m^{-2}$]

Le nombre adimensionnel de Schmidt est fixé à 0.7 (Duran et al (2010)) et est défini par:

$$Sc_t = \frac{\mu_t}{\rho D_t} \quad (3.6)$$

Avec : D_t Coefficient de diffusivité turbulence [$m^2.s^{-1}$]

3.3.2 Modèle turbulence

La modélisation de la turbulence est basée sur le modèle $k-\varepsilon$ (modèle à deux couches). L'écoulement est modélisé dans des conditions d'un écoulement turbulent stationnaire. Le modèle $k-\varepsilon$ implique la résolution de deux équations de transport additionnelles associées à l'énergie cinétique de la turbulence (k) et son taux de dissipation (ε), Pope (2000).

L'énergie cinétique de turbulence est donnée par :

$$\frac{\partial(\rho \bar{U}_i k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + \tau_{ij}^t \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon \quad (3.7)$$

Avec :	μ_{eff}	Viscosité effective [$Pa.s$]
	k	Energie cinétique de turbulence [$m^2.s^{-2}$]
	ε	Taux de dissipation de turbulence [$m^2.s^{-3}$]

Le taux de dissipation de turbulence est donnée par :

$$\frac{\partial(\rho \bar{U}_i \varepsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left(\tau_{ij}^t \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \right) - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (3.8)$$

Les constantes du modèle turbulence (k - ε) sont les suivantes :

$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_ε	σ_k
1.44	1.92	1.3	1

3.3.3 Implémentation informatique

Le code numérique utilisé pour cette modélisation est le logiciel de *CFD* FLUENT™ (2001). Le schéma numérique adopté est un schéma implicite, à double précision et de second ordre de type upwind (Patankar (1980)). Pour obtenir une précision de second ordre, les équations situées sur les faces des mailles sont calculées en utilisant une approche linéaire. Le couplage pression-vitesse est calculé par l'algorithme SIMPLE (Patankar (1980)).

3.3.4 Conditions aux limites

Les conditions aux frontières hydrodynamiques et chimiques pour le modèle sont :

conditions entrée/sortie :

- à l'entrée de l'échangeur-réacteur, le débit molaire de chaque espèce est défini. La direction des vitesses est normale à la surface d'entrée, voir Tableau 3.2.
- à la sortie de l'échangeur-réacteur, la condition d'écoulement développé (outflow) a été appliquée
- la pression et la température à l'entrée sont constantes ($P_e=10^5$ [Pa] et $T_e=550$ [K])

conditions pariétales :

- la condition limite de non glissement
- la condition de non réactivité des espèces sur les parois non catalytiques

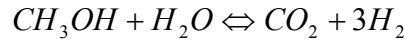
- sur les parois catalytiques un flux d'espèces est imposé comme condition limite. La diffusion des espèces dans la sous-couche visqueuse est gouvernée par la loi logarithmique, Pope (2000). Cette condition est représentée par l'équation suivante :

$$\dot{r}_i^s = \vec{n} \cdot \nabla (\rho D_{i,m} Y_i) \quad (3.9)$$

Avec : $\dot{r}_i^s$ Taux de production de l'espèce i [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]
 $\vec{n}$ Vecteur normal à la surface réactive

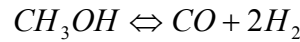
Selon le modèle cinétique de Peppley (1997):

- Réaction de vapo-reformage du méthanol :



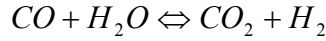
$$\dot{r}_{VRM} = \frac{k_{SR} K_{CH3O(1)} \left(p_{CH3OH} - \frac{p_{H2}^3 p_{CO2}}{k_{SR} p_{H2O}} \right) C_{S1} C_{S1a} S_g}{\left(p_{H2}^{0.5} + K_{CH3O(1)} p_{CH3OH} + K_{HCOO} p_{CO2} p_{H2} + K_{OH(1)} p_{H2O} \right) \left(1 + K_{H(1)}^{0.5} p_{H2}^{0.5} \right)} \quad (3.10)$$

- Réaction de décomposition du méthanol :



$$\dot{r}_{MD} = \frac{k_{MD} K_{CH3O(2)} \left(p_{CH3OH} - \frac{p_{H2}^2 p_{CO}}{k_{MD}} \right) C_{S2} C_{S2a} S_g}{\left(p_{H2}^{0.5} + K_{CH3O(2)} p_{CH3OH} + K_{OH(2)} p_{H2O} \right) \left(1 + K_{H(2)}^{0.5} p_{H2}^{0.5} \right)} \quad (3.11)$$

– Réaction du gaz à l'eau :



$$\dot{r}_{WGS} = \frac{k_{WGS} K_{OH(1)} p_{H_2}^{0.5} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{WGS}} \right) C_{S1}^2 S_g}{\left(p_{H_2}^{0.5} + K_{CH_3O(1)} p_{CH_3OH} + K_{HCOO} p_{CO_2} p_{H_2} + K_{OH(1)} p_{H_2O} \right)^2} \quad (3.12)$$

Le taux de consommation ou production de chaque une des espèces est donnée pour la relation stoechiométrique des réactions de vapo-reformage (3.10) et de decomposition de méthanol (3.11), et de la réaction gaz à l'eau (3.12), voir l'équation suivante :

$$\begin{aligned} r_{CH_3OH} &= -\dot{r}_{VRM} - \dot{r}_{MD} \\ r_{H_2} &= 3\dot{r}_{VRM} + 2\dot{r}_{MD} + \dot{r}_{WGS} \\ r_{CO_2} &= \dot{r}_{VRM} + \dot{r}_{WGS} \\ r_{CO} &= \dot{r}_{MD} - \dot{r}_{WGS} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Avec : r_i Taux de consommation/production de l'espèce i [$mol.m^{-2}.s^{-1}$]

Le modèle de la cinétique chimique du vapo-reformage du méthanol de Peppley (1997) est une condition limite surfacique. Son implémentation dans le code numérique (Fluent™ 2001) est faite avec une subroutine externe (user-defined function, UDF) développée en C++, voir annexe C.

Le pourcentage de conversion du méthanol et la sélectivité du monoxyde de carbone sont calculés comme dans le chapitre précédent (équations (2.13) et (2.14))

Le traitement de la zone proche de la paroi se fait par un modèle à deux couches. Dans le modèle à deux couches, les valeurs de température et de vitesse au niveau des mailles adjacentes à la paroi sont estimées par de lois de parois améliorées selon la méthode de Kader (1993). La couche visqueuse est résolue par le modèle deux couches de Wolfstein (1969) où la délimitation de la zone visqueuse par rapport à la zone turbulente est fonction du nombre de Reynolds turbulent basé sur la distance à la paroi :

$$Re_y = \frac{\rho y \sqrt{k}}{\mu_{lam}} \quad (3.14)$$

Avec : y Distance à la paroi dans la direction normale [m]
 μ_{lam} Viscosité laminaire [Pa.s]
 k Énergie cinétique turbulence [$m^2.s^{-2}$]

La démarcation entre la sous-couche visqueuse et la couche logarithmique est fixée à $y^+ \cong 5$, qui correspond à la zone de raccordement entre le frottement laminaire et le frottement turbulent (Pope, 2000). La distance de paroi adimensionnelle est définie par :

$$y^+ = \frac{u_t y}{\nu} \quad (3.15)$$

Avec : y Distance à la paroi dans la direction normale [m]
 u_t Vitesse de frottement [$m.s^{-1}$]
 ν Viscosité cinématique [$m^2.s^{-1}$]

3.4 Mise en œuvre numérique

3.4.1 Zones de stabilisation numérique

Des zones inertes, voir. Figure 3.3, dans les sections d'entrée et de sortie de l'échangeur-réacteur permettent d'avoir un écoulement établi du point de vue hydrodynamique et ainsi d'éliminer les effets de bord non significatifs.

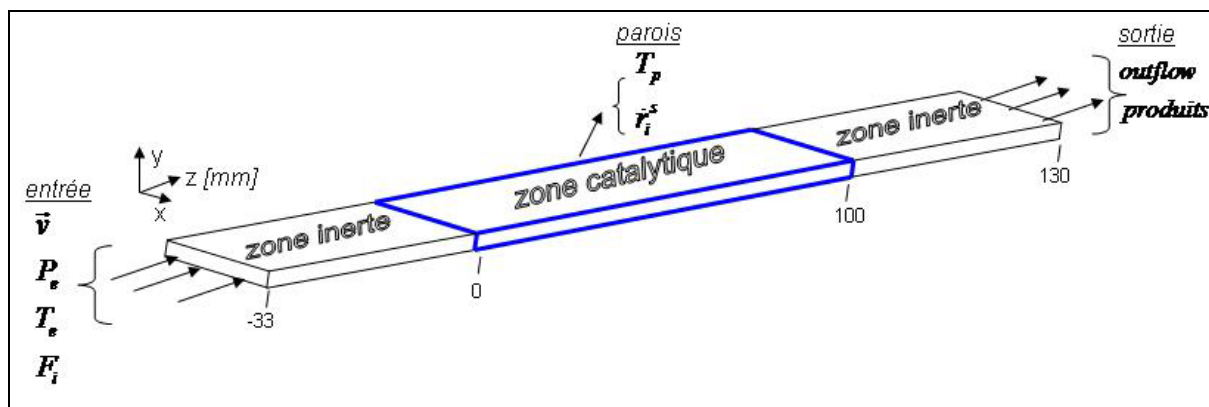


Figure 3.3 Schema du réacteur modélisé

3.4.2 Précision de la convergence numérique

Pour la détermination d'un critère correct de convergence des séries de simulations ont été effectuées dans un intervalle d'erreur de convergence entre 10^{-3} et 10^{-9} . Au delà de la valeur de 10^{-6} , les profils de vitesse, les gradients de température et les taux de réactions ne présentent pas de changement significatif. L'erreur fixe à 10^{-6} est utilisée comme le critère de convergence dans toutes les simulations.

3.4.3 Choix du maillage

A titre d'exemple, pour l'échangeur-réacteur avec ailettes décalées (configuration 3 du Tableau 3.1), la dépendance des résultats numériques au maillage est présentée, au point nominal de fonctionnement, voir Tableau 3.2.

Différentes simulations ont été réalisées avec un nombre de cellules de 766.260, 906.078 et de 1.160.486.

L'influence du maillage est montrée suivant l'axe des x sur la ligne central du plan x - y , placé au milieu du réacteur ($z = 50 \text{ mm}$). On distingue les grandeurs hydrodynamiques et les grandeurs chimiques.

3.4.3.1 Sensibilité au maillage de la solution hydrodynamique

Quatre grandeurs hydrodynamiques sont observées à une position axiale fixée à $z=50 \text{ mm}$:

- le module de la vitesse : $\langle U(x) \rangle$
- la pression statique : $\langle P(x) \rangle$
- l'énergie cinétique de la turbulente : $\langle k(x) \rangle$
- le taux de dissipation de la turbulence : $\langle \varepsilon(x) \rangle$

Les profils de vitesse, de pression statique, de l'énergie cinétique de la turbulence et du taux de dissipation de la turbulence sont présentés dans les Figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7. On définit l'erreur moyennée ($\bar{\Delta}$) sur l'axe des x de maillage par l'équation suivant :

$$\bar{\Delta} = \sum \frac{\Theta_i(x) - \Theta_j(x)}{\Theta_i(x)} \quad (3.16)$$

Avec : Θ_i Grandeur hydraulique à évaluer du maillage i
 i, j Numéro des maillages

Les erreurs moyennées sur l'axe des x entre les maillages de 766.260 et 906.078 cellules sont de 3 %, 20 %, 5 % et 8 % respectivement pour la vitesse, la pression, l'énergie cinétique de la turbulence et le taux de dissipation de la turbulence. Pour les maillages de 906.078 et de 1.160.486 de cellules, les erreurs sont de 0.6 %, 0.8 %, 3 % et 2 % pour la vitesse, la pression, l'énergie cinétique de la turbulence et le taux de dissipation de la turbulence respectivement.

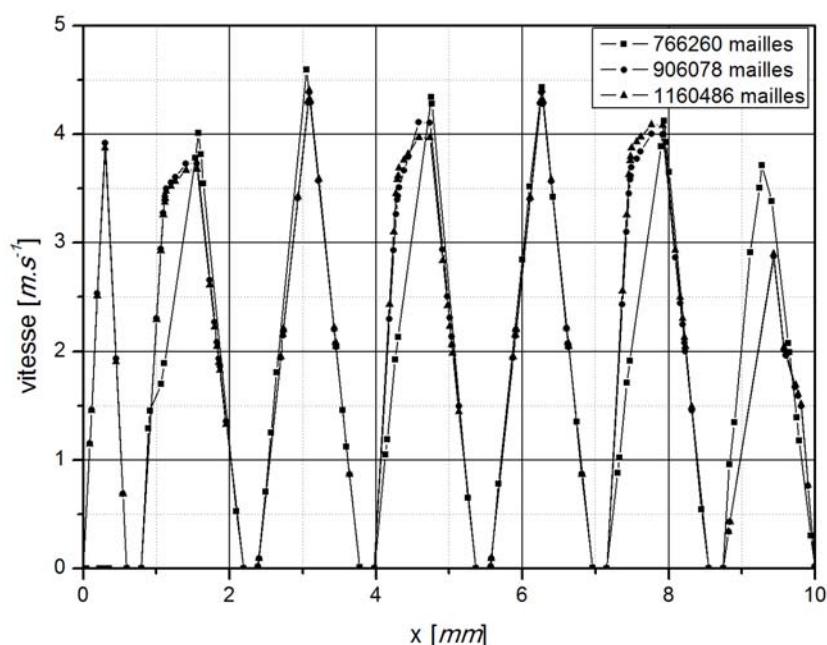


Figure 3.4 Profil de vitesse sur l'axe centrale en largeur de la section transversale pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[H_2O]/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

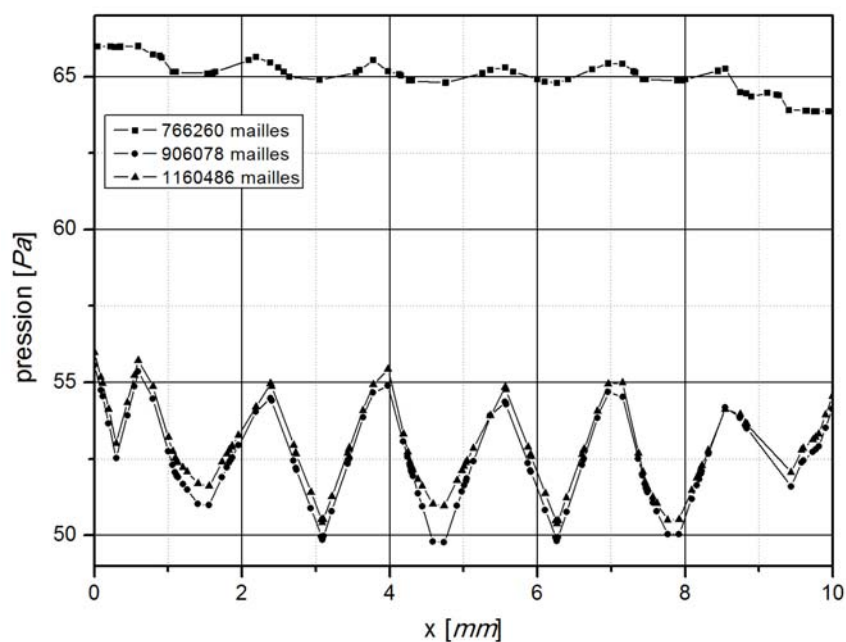


Figure 3.5 Profil sur la ligne centrale du plan x-y de pression en fonction de l'axe x pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10_5\text{ [Pa]}$

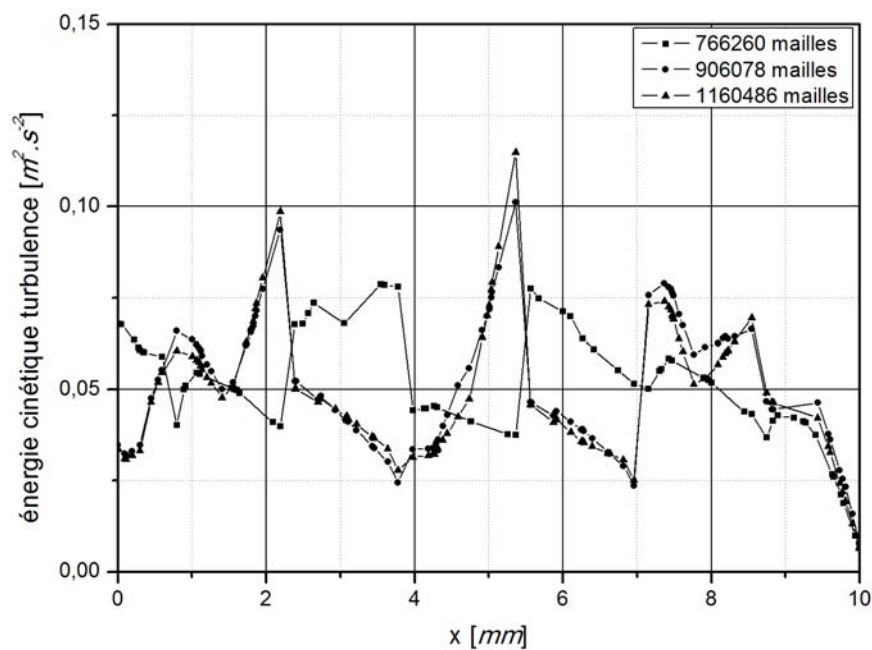


Figure 3.6 Profil sur la ligne centrale du plan x-y de l'énergie cinétique turbulente en fonction de l'axe x pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10_5\text{ [Pa]}$

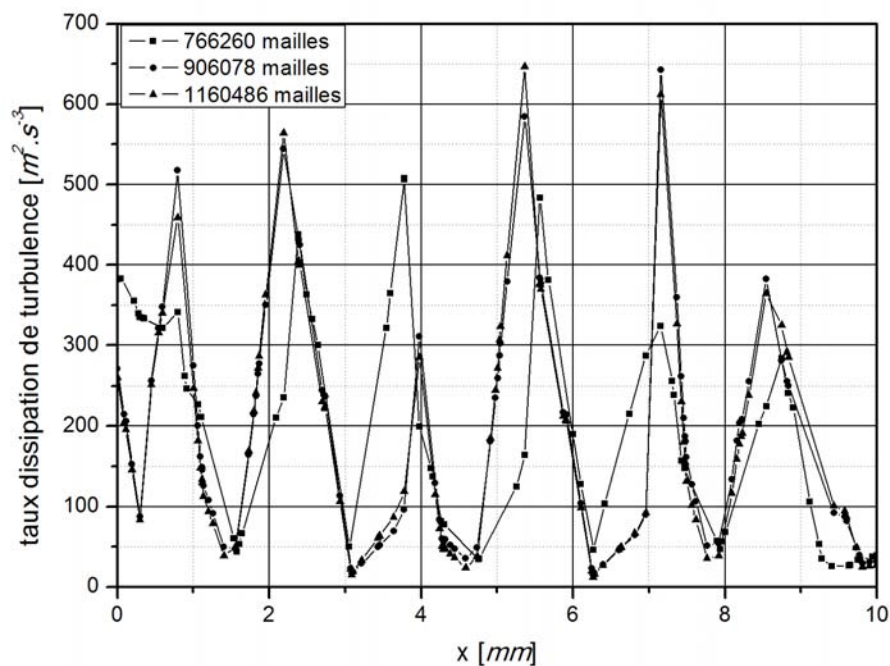


Figure 3.7 Profil sur la ligne centrale du plan x-y du taux de dissipation de la turbulence en fonction de l'axe x pour différents nombres de cellules - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

3.4.3.2 Sensibilité au maillage des grandeurs chimiques

Les grandeurs chimiques observées sont :

- -La fraction molaire du méthanol (CH_3OH)
- -La fraction molaire l'hydrogène (H_2)
- -la fraction molaire dioxyde de carbone (CO_2)

Les écarts sont approximativement de 0.16 %, 1.5 % et de 1% respectivement comme montré dans la Tableau 3.4 :

	z-axe [mm]										
Nombres de mailles	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
fraction molaire CH_3OH											
906.078	0.4	0.394	0.391	0.387	0.384	0.380	0.377	0.374	0.371	0.368	0.365
1.160.486	0.4	0.394	0.390	0.387	0.383	0.379	0.377	0.373	0.370	0.367	0.364
fraction molaire H_2											
906.078	0	0.009	0.015	0.022	0.027	0.033	0.039	0.043	0.049	0.053	0.057
1.160.486	0	0.009	0.016	0.024	0.028	0.034	0.04	0.044	0.05	0.055	0.058
fraction molaire CO_2											
906.078	0	0.003	0.005	0.007	0.009	0.011	0.013	0.014	0.016	0.017	0.019
1.160.486	0	0.003	0.005	0.007	0.010	0.011	0.014	0.014	0.016	0.018	0.019

Tableau 3.4 Fraction molaire du méthanol, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone pour différents nombres de cellules, pour différentes positions longitudinales

Dans cette étude, le nombre de mailles de 906.078 a été retenu pour la suite du travail numérique.

3.5 Résultats numériques et discussions

Dans cette section, les résultats sont présentés selon deux critères comparatifs :

- les effets des générateurs de turbulence sur l'écoulement. Cette description consiste à comparer la configuration 1 (le canal vide) et la configuration 2 (aillette OSF) avec une même masse total de dépôt catalytique uniformément réparti sur la surface externe : cette comparaison doit montrer si l'on obtient une intensification des transferts au sein du mélangeur grâce aux inserts OSF et ainsi une amélioration des performances
- l'influence de la surface sur laquelle est développée le dépôt catalytique, ici le catalyseur est enduit sur une face des ailettes OSF. La configuration 3 est interprétée par rapport à la configuration 2, à densité de surface catalytique égale. Le rapport des surfaces enduites des configurations 2 et 3 est de 2.4, voir Tableaux 3.1 et 3.2.

3.5.1 Effets des générateurs de turbulence

3.5.1.1 Turbulence et dissipation

La génération de la turbulence, à l'intérieur de l'échangeur-réacteur, a pour but l'homogénéisation du mélange dans tout le réacteur (grâce à la création et destruction des couches limites au long du réacteur) et l'amélioration du mélange frais (réactifs) sur les

surfaces catalytiques. La Figure 3.8 montre les profils sur deux positions axiales ($z = 25 ; 75 \text{ mm}$) du taux de dissipation de turbulence (ε) pour le canal vide et le canal avec ailettes. La Figure 3.8 montre que l'introduction des générateurs de turbulence augmente considérablement le taux de dissipation de la turbulence, améliorant la régénération/évacuation des réactifs/produits autour des surfaces réactives (catalyseur).

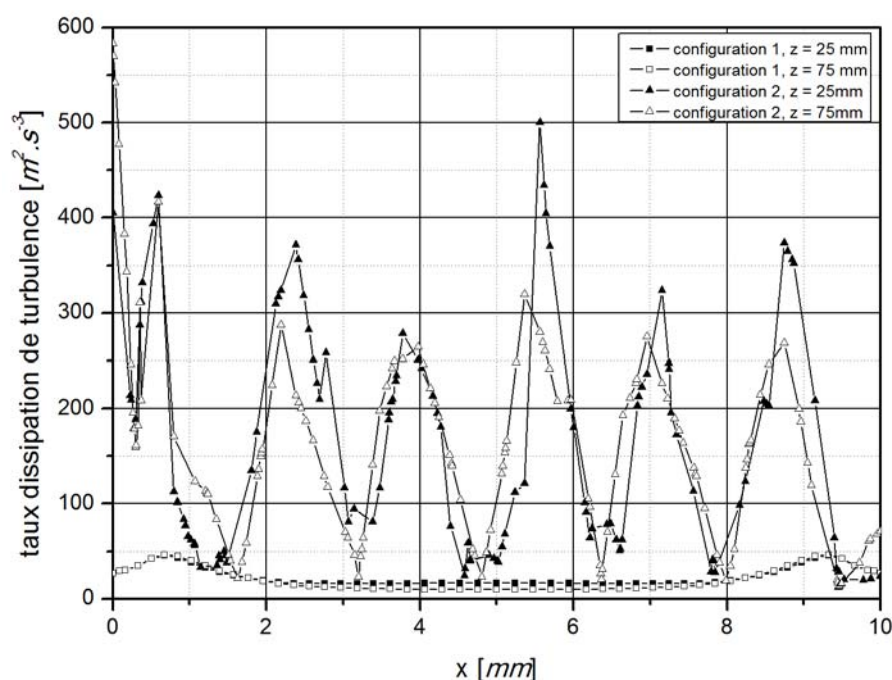


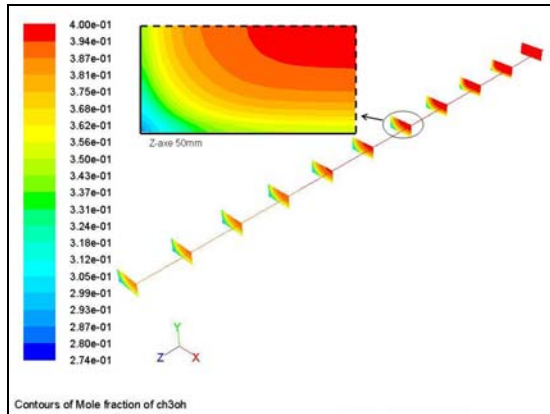
Figure 3.8 Profils selon l'axe x (largeur) du taux de dissipation de turbulence [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$] en différentes positions de l'axe z - $T_p = 550 \text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $Pe = 10^5 \text{ [Pa]}$

3.5.1.2 Homogénéité des espèces

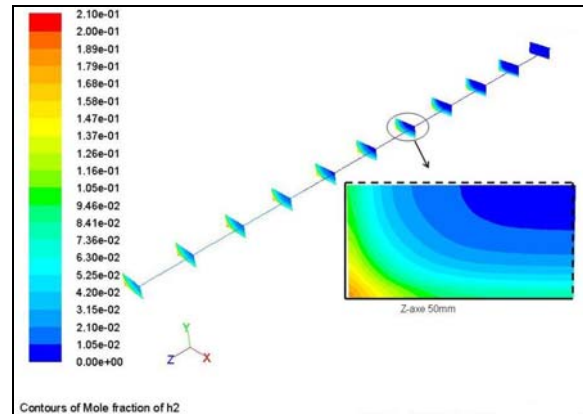
La Figure 3.9 (a) et (b) montrent les contours de la fraction molaire du méthanol et d'hydrogène pour la configuration 1 et pour la configuration 2 la Figure 3.9 (c) et (d) respectivement.

La Figure 3.9 (a) et (c) montrent qu'effectivement une intensification de la turbulence près des surfaces réactives augmente la consommation du méthanol. La comparaison de ces deux géométries met en évidence la relation entre l'homogénéisation du mélange, l'augmentation du taux de dissipation de la turbulence (responsable de la formation des tourbillons) et la consommation du méthanol.

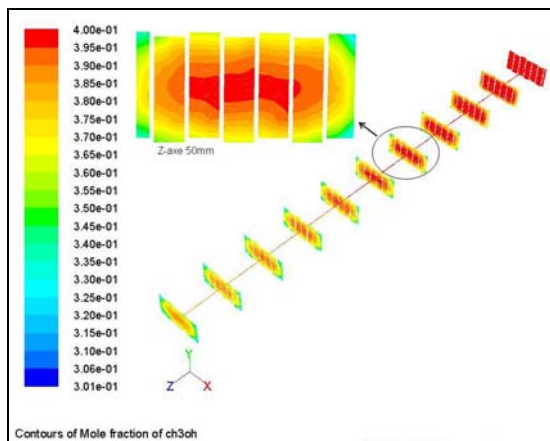
Dans la configuration 2, où le mélange est plus homogène (grâce au macro-mélange) une consommation plus forte de méthanol est observée, comme montré sur la Figure 3.9(c). Cette augmentation de la consommation de méthanol est accompagnée de l'augmentation de la production d'hydrogène, voir Figure 3.9 (b) et (c).



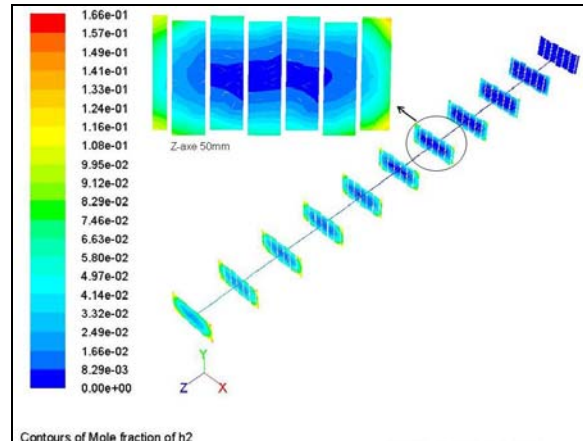
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.9 Contours des fraction molaire des espèces dans différentes sections transversales. Méthanol : configuration 1(a), configuration 2 (c). Hydrogène : configuration 1(b), configuration 2 (d) - $T_p = 550 [K]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [mol.s^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [Pa]$

Le Figure 3.10 montrent le profil moyenné (selon l'axe y) en fonction de l'axe x de la concentration du méthanol pour les configurations 1 et 2 respectivement. Dans la configuration 2, on observe une distribution plus homogène du méthanol grâce à l'amélioration des transferts dans tout le réacteur, voir Figure 3.10. Dans les zones proches aux surfaces réactives ($x = 0 ; 10 \text{ mm}$) s'observe une réduction de la concentration molaire du

méthanol, conséquence de la consommation des réactifs. La configuration 2 présente une régénération des réactifs plus efficace que la configuration 1, voir Figure 3.10.

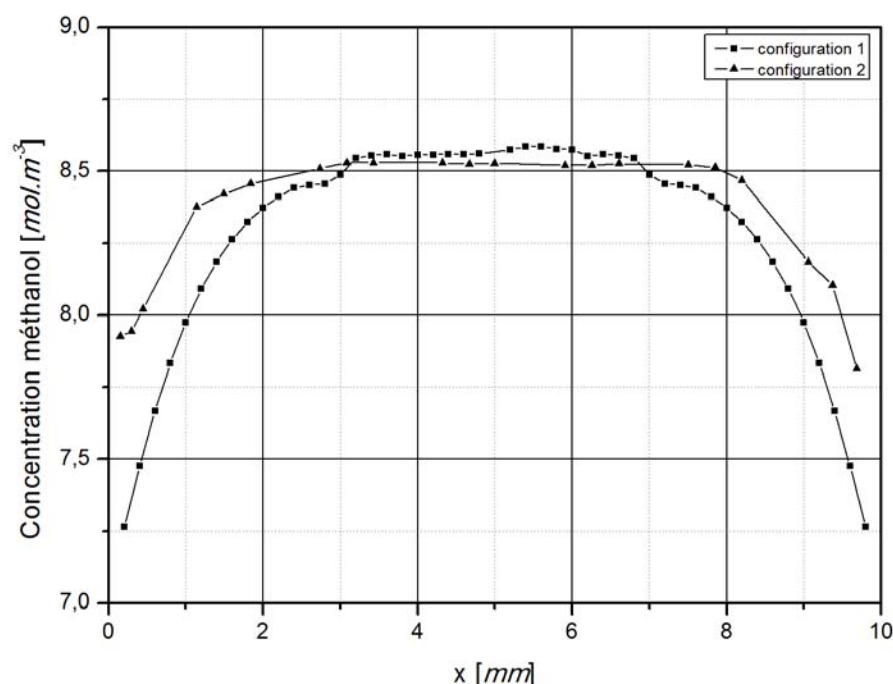


Figure 3.10 Profils moyennés sur l'axe-x de la concentration du méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

3.5.1.3 Consommation/production des espèces

La Figure 3.11 montre les profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration du méthanol pour les configurations 1 et 2. L'effet positif des générateurs de turbulence sur la consommation des espèces est clairement observé. La distribution plus homogène du mélange et la régénération des réactifs proches des surfaces réactives dans la configuration 2 permettent une augmentation la consommation du méthanol environ 1.8 % ($z = 100\text{ mm}$).

Notablement une augmentation de la consommation du méthanol est accompagnée par une augmentation de la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone. La Figure 3.12 montre les profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration d'hydrogène et du monoxyde de carbone pour les configurations 1 et 2. Un incrément d'environ 18 % ($z = 100\text{ mm}$) des produits principaux (hydrogène et dioxyde de carbone) est réussi.

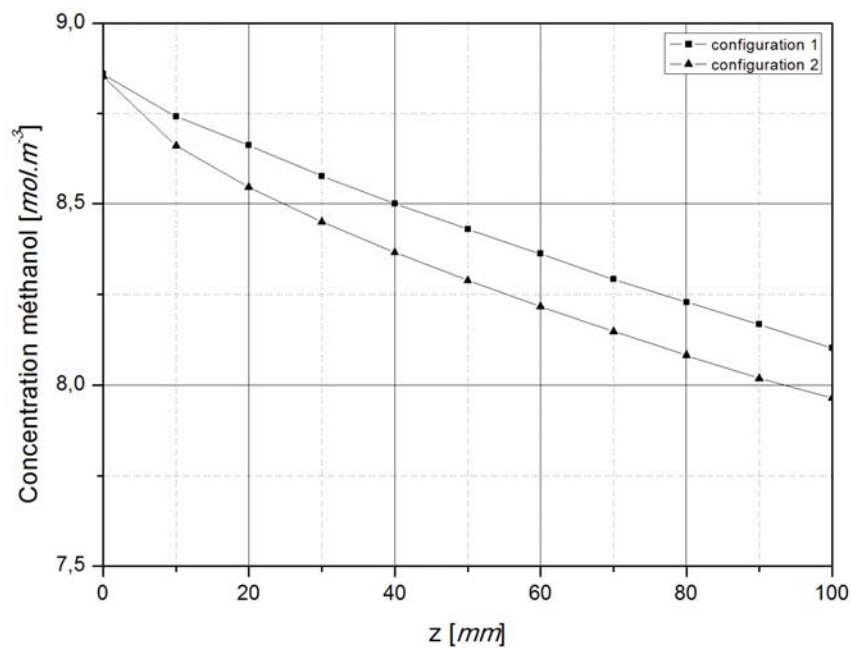


Figure 3.11 Profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration de méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550$ [K], $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}$ [mol.s^{-1}], $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

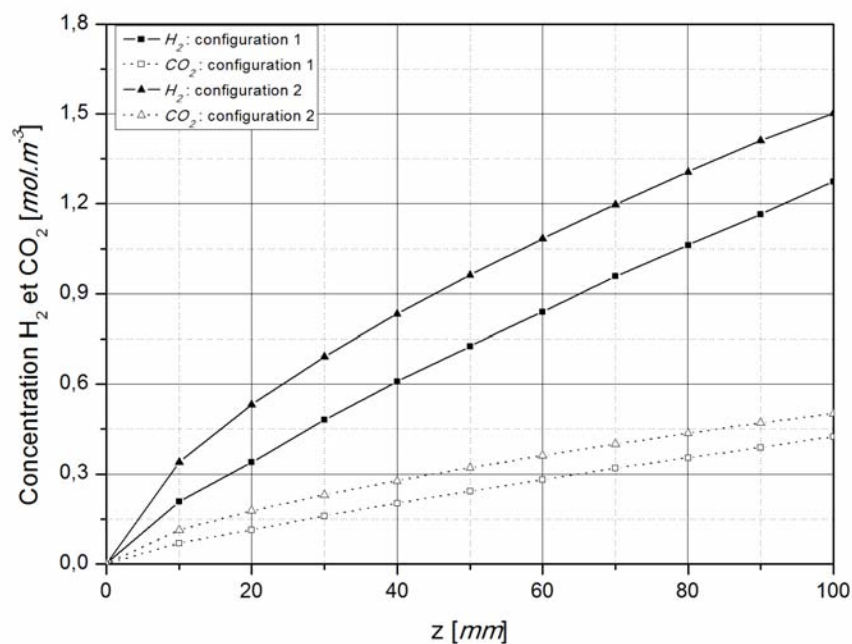


Figure 3.12 Profils longitudinaux moyennés sur la section des concentrations d'hydrogène et dioxyde de carbone [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550$ [K], $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}$ [mol.s^{-1}], $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

3.5.2 Influence du dépôt catalytique

Dans cette section, les configurations 2 et 3 sont comparées. Ainsi, il est possible, en quelque sorte, d'isoler l'effet du dépôt catalytique sur les ailettes OSF.

3.5.2.1 Hydrodynamique et turbulence

La Figure 3.13 montre un comportement hydrodynamique quasi-identique pour les configurations 2 et 3 car les géométries et les conditions d'entrée sont les mêmes, voir Tableaux 3.1 et 3.2.

La Figure 3.14 montre le taux de dissipation de la turbulence moyenné le long de l'axe z . La forte valeur en $z = 0$ [mm] est due à la transition entre 1 zone inerte (introduite pour stabiliser les conditions d'entrée, voir Figure 3.3) et la configuration étudiée, présentant une forte perturbation. Une faible augmentation du taux de dissipation de la turbulence moyenné de la configuration 3 par rapport à la configuration 2 le long de l'axe- z est observée (Figure 3.14). Si bien la différence reste faible, l'augmentation de cette différence peut être attribuée au changement des propriétés du mélange. Cette variation est liée à l'augmentation du nombre des moles des produits (consommation du méthanol plus élevée).

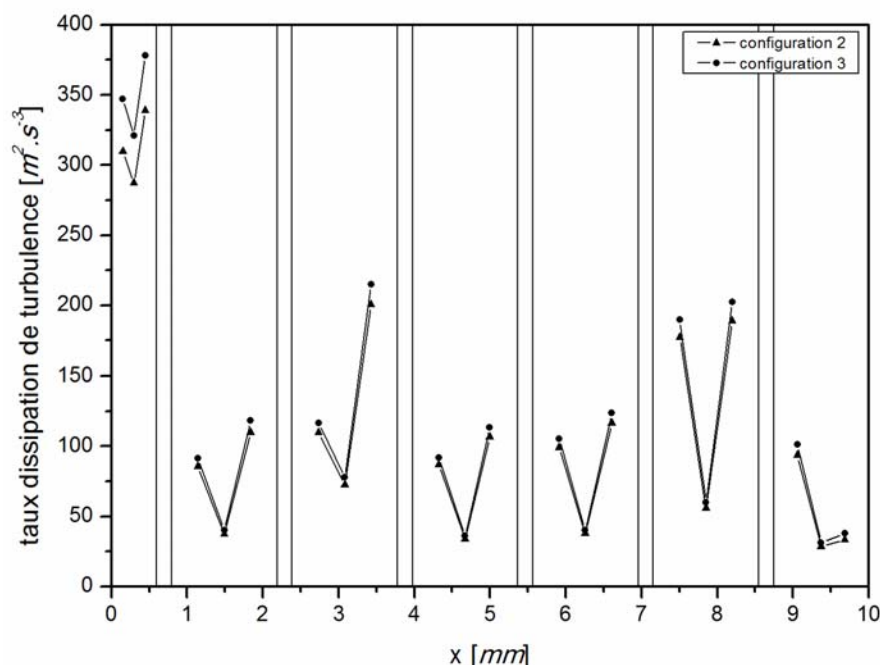


Figure 3.13 Profils moyennés en l'axe-x du taux de dissipation de la turbulence [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$] pour les configurations 2 et 3 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550$ [K], $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}$ [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$], $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

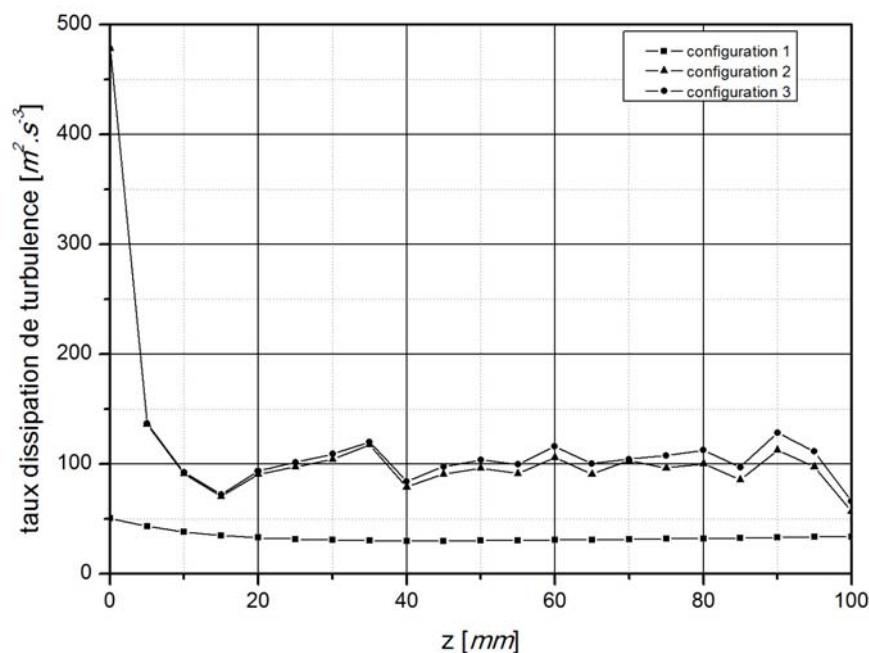


Figure 3.14 Profils longitudinaux du taux de dissipation de la turbulence [$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$] pour les trois configurations - $T_p = 550 \text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3} [\text{mol}.\text{s}^{-1}]$, $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [\text{Pa}]$

3.5.2.2 Homogénéité des espèces

La Figure 3.15 et la Figure 3.16 montrent les profils moyennés dans l'axe x en $z = 50 \text{ [mm]}$ des concentrations de méthanol et des produits (d'hydrogène et du dioxyde de carbone) dans les configurations 2 et 3 respectivement.

Dans la configuration 2, le profil de la concentration du méthanol confirme que l'échangeur-réacteur est suffisamment large pour éviter les effets de bords induits par la géométrie, voir Figure 3.15. Les deux configurations manifestent une tendance d'homogénéisation du mélange due à la géométrie. Ainsi, dans le cas de la configuration 2, une caurbure dans le profil de la concentration du méthanol est observée : la tendance à l'intérieur de l'échangeur-réacteur est l'homogénéisation. Cette courbure est liée à la position des surfaces réactives de la configuration 2.

Dans la configuration 3 ($z = 50 \text{ mm}$), la production d'hydrogène est pratiquement le double de celle de la configuration 2. Un comportement similaire est observé pour la production du dioxyde de carbone (CO_2), voir Figure 3.16.

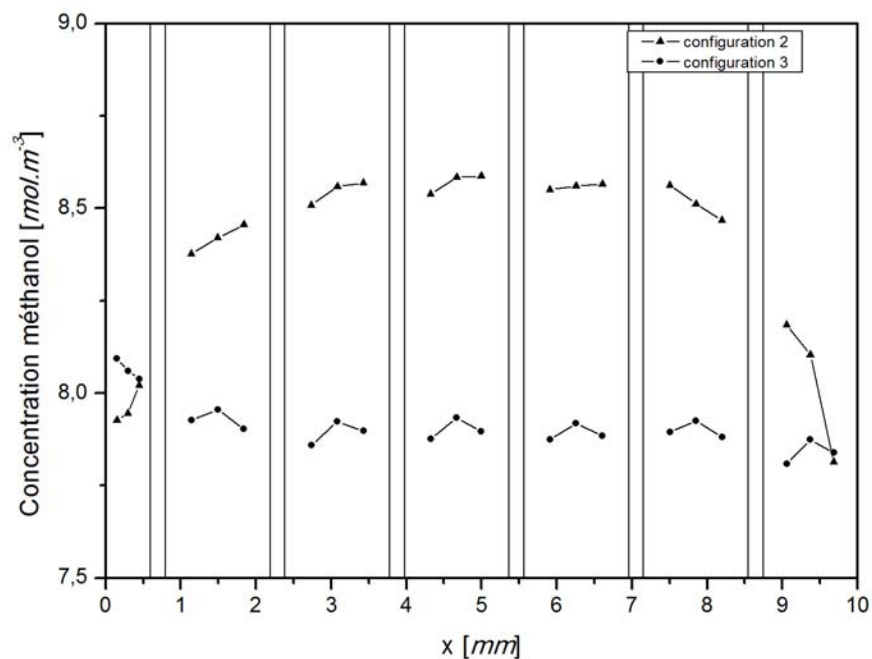


Figure 3.15 Profils moyennés sur l'axe-x de la concentration du méthanol [mol.m⁻³] pour les configurations 2 et 3 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

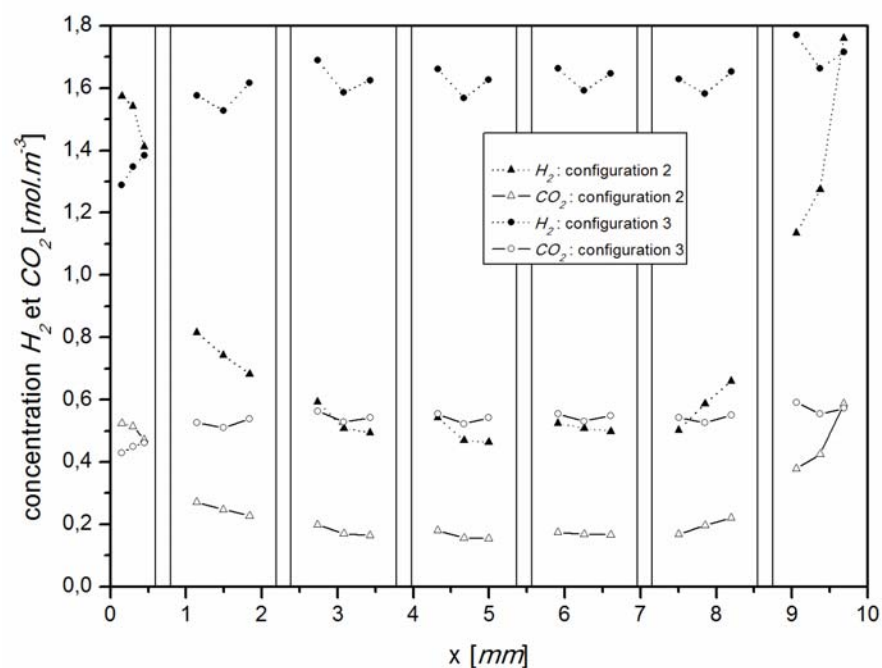


Figure 3.16 Profils moyennés sur l'axe-x de la concentration des produits [mol.m⁻³] pour les configurations 2 et 3 - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

La Figure 3.17 (a) et (b) montre les contours de la fraction molaire du méthanol et d'hydrogène respectivement dans différents plans transversaux. Une conversion du méthanol plus homogène dans chaque plan x - y le long de l'axe z est observée, voir Figure 3.9 (c) et Figure 3.17 (a). Cette homogénéisation du taux de conversion est obtenue grâce à la distribution efficace des surfaces réactives.

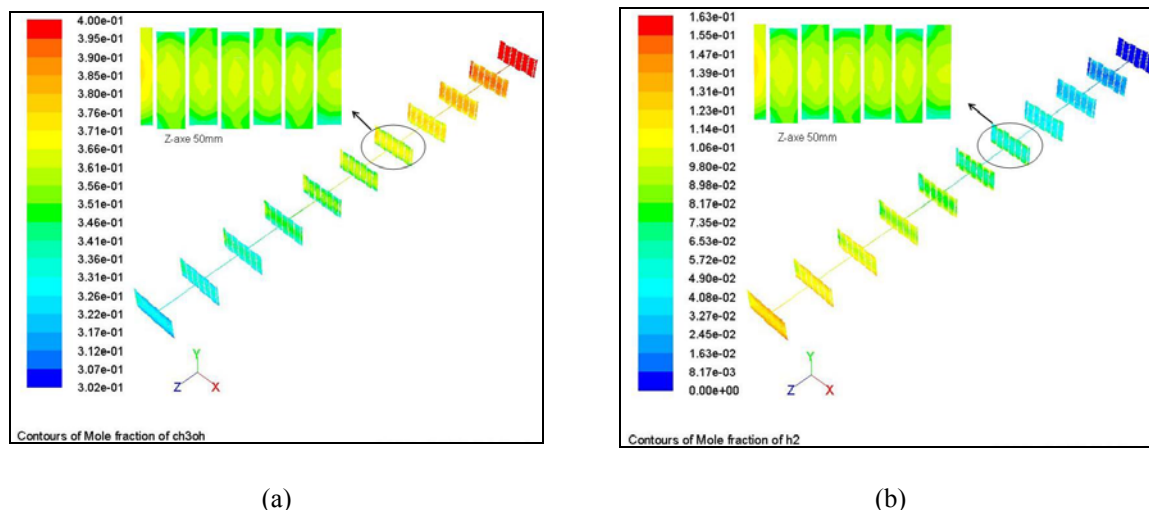


Figure 3.17 Contours de fraction molaire du méthanol et d'hydrogène dans la configuration 3 dans différentes sections transversales - $T_p = 550$ [K], $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3}$ [mol.s⁻¹], $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

Les générateurs de turbulence utilisés (ailettes OSF) enduits de catalyseur permettent la division du mélange par l'apparition de “*sous-échangeurs-réacteurs*”, i.e. avec un constant renouvellement du mélange près des surfaces réactives. Cet avantage est observable dans la diminution des gradients (plan x - y) de la concentration de méthanol obtenus dans l'étude de la configuration 2, voir Figure 3.9(c) et Figure 3.17(a).

3.5.2.3 Consommation/production des espèces

La Figure 3.18 montre les profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration du méthanol pour les configurations 1 et 2. L'effet positif de l'apparition des sous-échangeurs-réacteurs par la division de l'écoulement dans toute la longueur du réacteur sur la consommation des espèces est clairement observé. L'augmentation du temps de séjour des espèces dans le réacteur dans la configuration 3 liée à l'incrément de la masse du catalyseur (condition de simulation à iso-densité de surface réactive) permet une augmentation de la consommation du méthanol environ de 10 % ($z = 100$). La Figure 3.19 montre les profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration d'hydrogène et

du monoxyde de carbone pour les configurations 2 et 3 : l'on constate une augmentation de production 45 % de l'hydrogène .

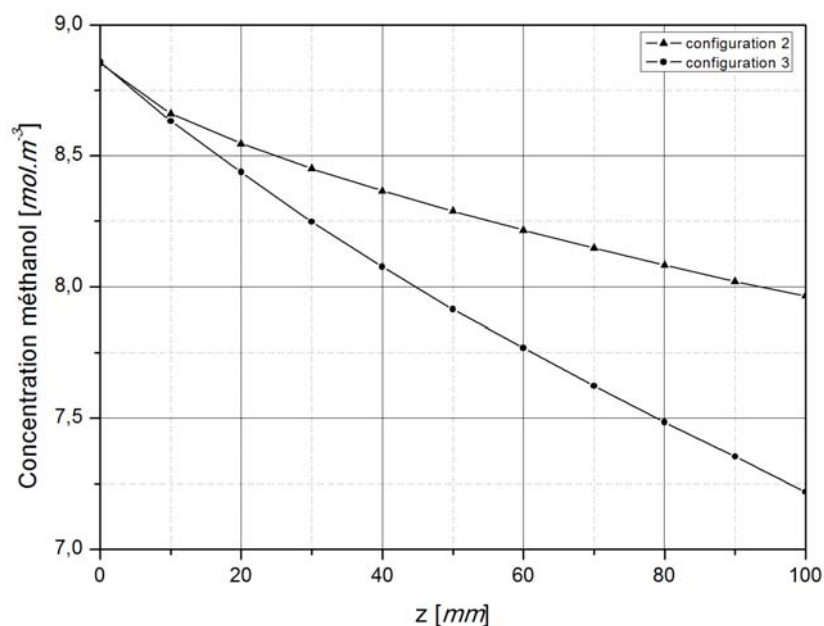


Figure 3.18 Profils longitudinaux moyennés sur la section de la concentration de méthanol [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550$ [K], $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}$ [mol.s^{-1}], $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

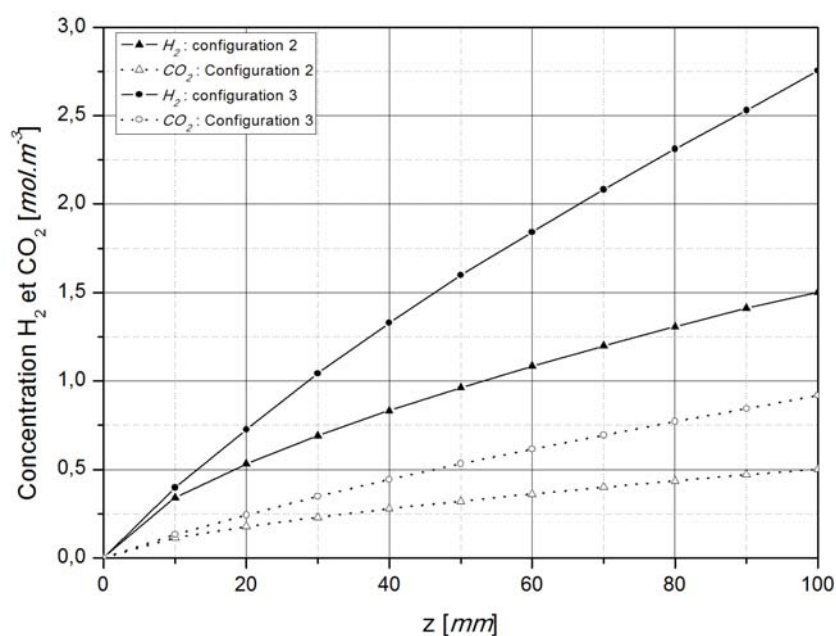


Figure 3.19 Profils longitudinaux moyennés sur la section des concentrations d'hydrogène et dioxyde de carbone [mol.m^{-3}] pour les configurations 1 et 2 - $T_p = 550$ [K], $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}$ [mol.s^{-1}], $[\text{H}_2\text{O}]_e/[\text{CH}_3\text{OH}]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

3.5.3 Synthèse des résultats

3.5.3.1 Homogénéité

La Figure 3.20 montre la différence de température (ΔT) entre le centre et la paroi du réacteur (suivant l'axe des y) dans le plan x - y à 50 [mm] de l'axe- z pour les trois configurations d'échangeurs-réacteurs multifonctionnels. Une condition de quasi-isothermicité est observée. Une différence maximale de la température d'environ de 0.5 K est observée à l'intérieur des échangeur-réacteur modélisés. Cette réduction de température est due à la nature endothermique du processus vapo-reformage du méthanol. Si bien l'activité catalytique augmente considérablement la différence de température à l'intérieur du réacteur reste constante. Les trois configurations présentent un comportement thermique quasi-identique, voir Figure 3.20.

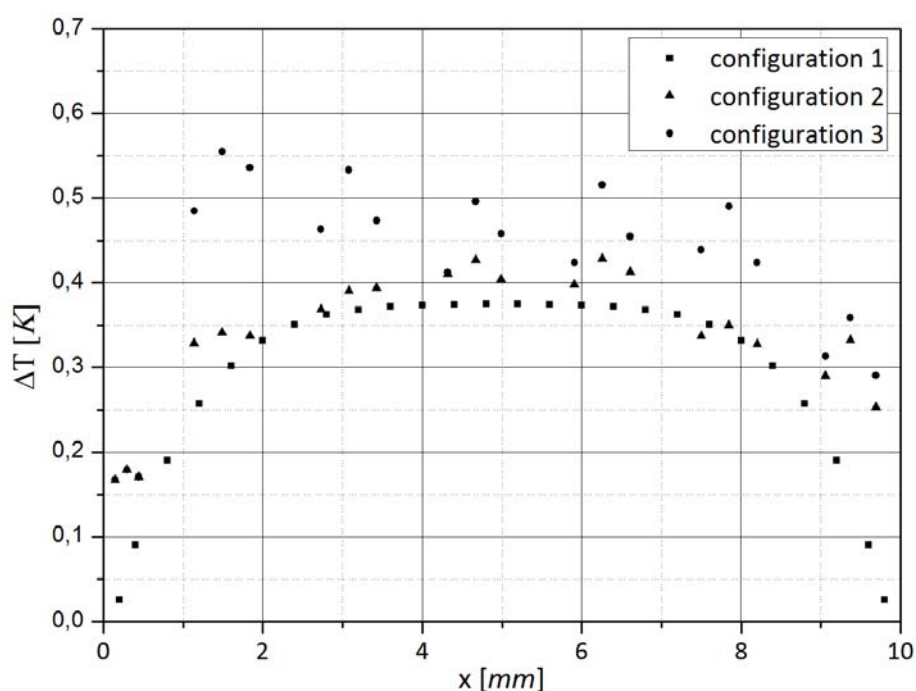


Figure 3.20 ΔT entre les parois et le centre du réacteur dans les trois configurations - $z = 50\text{mm}$, $T_p = 550\text{ [K]}$, $F_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.3531 \times 10^{-3}\text{ [mol.s}^{-1}\text{]}$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5\text{ [Pa]}$

Une distribution homogène de la température est un paramètre important dans le processus vapo-reformage du méthanol. Donc, une condition de quasi-isothermicité est attendue dans un processus d'optimisation énergétique, voir paragraphes 1.6.2 *Intensification énergétique* et 2.1.2.2 *Modèle mono-dimensionnel*. Cette condition de quasi-isothermicité est obtenue dans

les échangeurs-réacteurs compacts, grâce aux coefficients de transfert thermique élevés, voir paragraphe 1.6.1.2 *Echangeurs-réacteurs compacts*.

Les évolutions longitudinales de la conversion du méthanol et de la production d'hydrogène sont présentées pour les trois configurations étudiées, voir la Figure 3.21.

La comparaison des profils des configurations 1 et de 2 confirme l'influence positive du générateur sur le taux de conversion de méthanol ainsi que sur la production d'hydrogène. L'incrémentation de la disponibilité des surfaces réactives (configuration 3) augmente notablement la conversion du méthanol et la production d'hydrogène, voir Figure 3.21. Cette augmentation de la disponibilité des surfaces réactives se traduit par une augmentation du temps de contact.

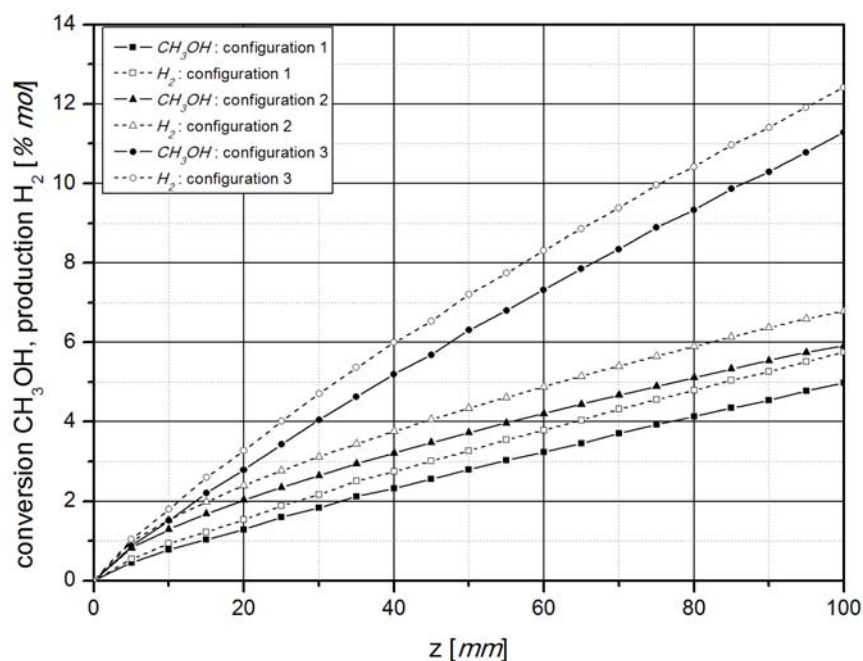


Figure 3.21 Profils longitudinaux de la conversion du méthanol [%] et la production d'hydrogène [%] pour les trois configurations - $T_p = 550 [K]$, $F_{CH_3OH} = 1.3531 \times 10^{-3} [mol.s^{-1}]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [Pa]$

3.5.3.2 Taux de conversion et sélectivité

La conversion du méthanol et la production d'hydrogène en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) sont présentées sur la Figure 3.22 (eq 2.13). Une augmentation de la conversion du méthanol et de la production d'hydrogène est observée avec l'utilisation des générateurs de turbulence (configuration 2). La conversion du méthanol augmente de 2.24 %

à 4.98 % (au temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) minimal ~ 0.0086 [$g_{cat}.s.mol^{-1}$]) et de 2.65 % à 5.92 % (au temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) maximal ~ 0.022 [$g_{cat}.s.mol^{-1}$]). Dans la production d'hydrogène, on observe une augmentation de 2.64 % à 5.75 % et de 3.12 % à 6.78 % pour le temps de séjour minimal et maximal respectivement.

La tendance observée indique qu'avec l'augmentation du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}), la différence de conversion du méthanol entre les deux configurations augmente. L'augmentation de la conversion du méthanol entre les configurations 1 et 2 peut être expliquée par l'effet des générateurs de turbulence. Pour de faibles débits, l'effet est relativement plus important, voir Figure 3.22.

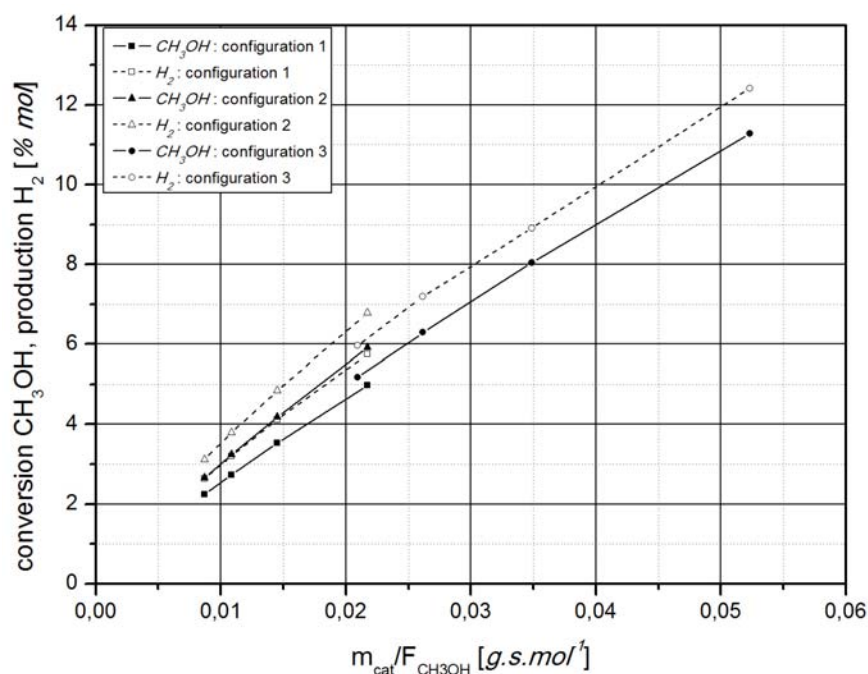


Figure 3.22 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié pour les trois configurations - $T_p = 550$ [K], $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

La Figure 3.23 montre la conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) pour les trois configurations des échangeurs-réacteurs multifonctionnels (ERM) et pour le réacteur à lit des billes. Une extrapolation des résultats obtenus dans le réacteur à lit des billes permet de le comparer avec les ERM.

A faible temps de séjour modifié, le réacteur à lit fixe présente le même pourcentage de conversion du méthanol que la configuration 1. Avec l'augmentation du temps de séjour modifié, la conversion du méthanol dans le réacteur à lit fixe présente une faible augmentation.

Les trois configuration d'échangeurs-réacteurs multifonctionnels (configuration 1, 2 et 3) présentent une augmentation de la conversion du méthanol plus fort avec le temps de séjour modifié.

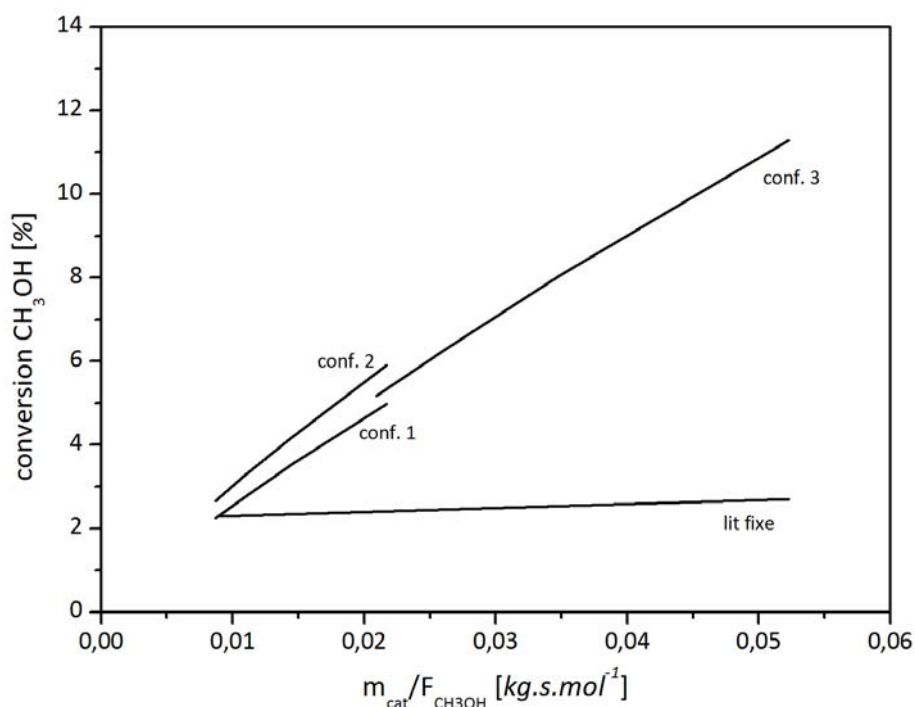


Figure 3.23 Conversion du méthanol en fonction du temps de séjour modifié par les trois configuration et le lit fixe - $T_p = 550$ [K], $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

La Figure 3.24 montre la sélectivité de monoxyde de carbone en fonction du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) (éq. (2.14)). La configuration 1 présente la sélectivité du monoxyde de carbone la plus élevée. La Figure 3.24 montre que pour le même temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) les générateurs de turbulence diminuent la production de monoxyde de carbone. La configuration 3 confirme (Figure 3.24) que l'augmentation du temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) favorise la production des sous-produits (augmentation de la sélectivité de CO). Dans les deux cas étudiés avec générateurs de turbulence (configuration 2 et 3), la sélectivité de monoxyde de carbone reste inférieure au cas sans générateur de turbulence (configuration 1).

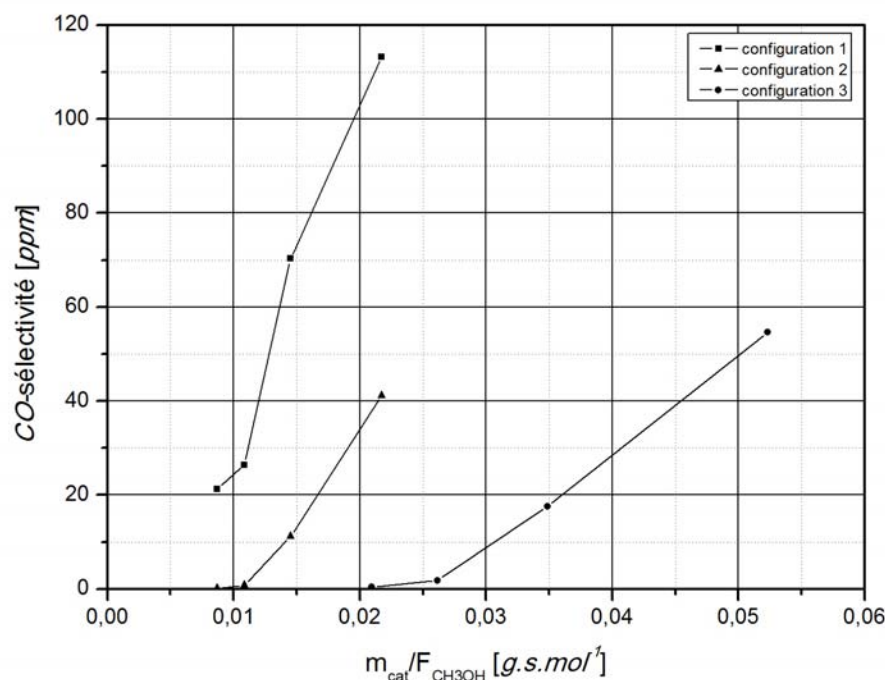


Figure 3.24 Sélectivité pour le CO en fonction du temps de séjour modifié pour les trois configurations - $T_p = 550$ [K], $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

3.5.3.3 Efficacité du réacteur

La Figure 3.25 montre les pertes de charge en fonction du débit de méthanol (Tableau 3.2) entre l'entrée et la sortie de la zone catalytique, voir Figure 3.3.

Si l'utilisation des générateurs de turbulence représente des grands avantages au niveau de la conversion du méthanol, et notamment de la sélectivité, ces structures sont pénalisées par une augmentation des pertes de charge. Les configurations 2 et 3 présentent les pertes de charge plus élevées, voir Figure 3.25. Ces deux configurations (2 et 3) présentent le même ordre de grandeur des pertes de charge. La configuration 1 présente les pertes de charge plus faibles.

La Figure 3.26 montre le taux de conversion du méthanol en fonction de la consommation d'énergie dans toute la longueur de l'échangeur-réacteur ($\Delta P \cdot \rho^{-1}$) pour les trois configurations. Les configurations 2 et 3 présentent la même consommation d'énergie, car les débits et les géométries sont identiques. La configuration 3 présente un taux de conversion plus élevé que la configuration 2 car le temps de séjour est plus élevé (environ le double), voir Figure 3.22.

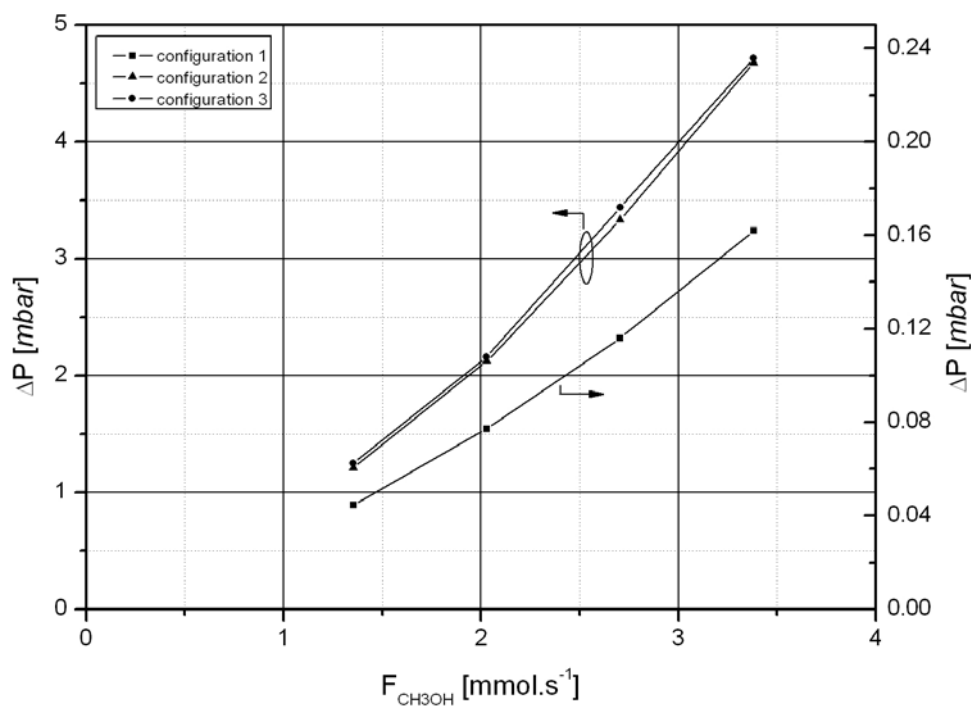


Figure 3.25 Pertes de charge en fonction du débit de méthanol pour les trois configurations - $T_p = 550$ [K], $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

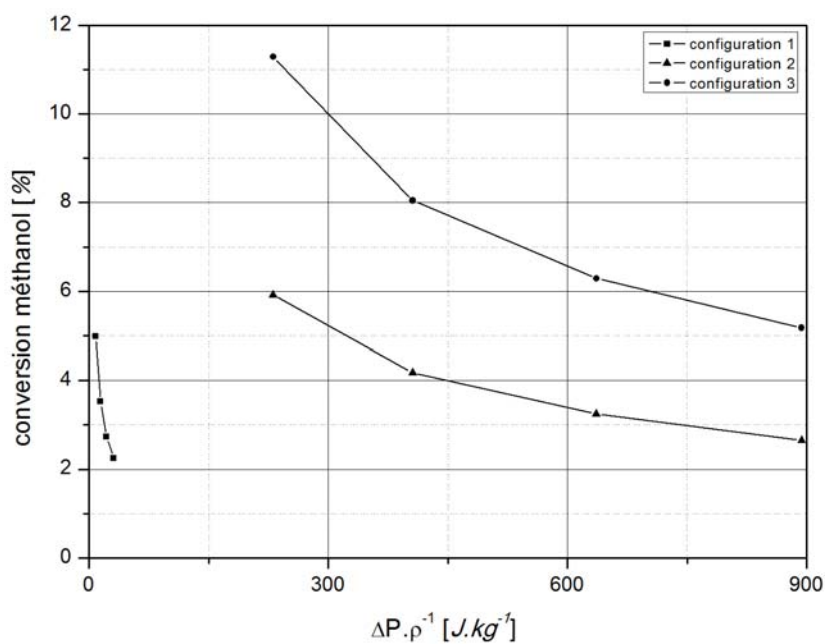


Figure 3.26 Conversion du méthanol en fonction de la consommation d'énergie pour les trois configurations - $T_p = 550$ [K], $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5$ [Pa]

La Figure 3.27 montre la conversion du méthanol et la production d'hydrogène en fonction du nombre de Reynolds. Puisqu'on utilise le même débit de méthanol et le même ratio molaire $[H_2O]/[CH_3OH]$ (Tableau 3.1 ; eq (3.1)) pour les trois configurations, la configuration 1 présente le nombre de Reynolds plus élevé. Les configurations 2 et 3 présentent de plus faibles nombres de Reynolds. La Figure 3.27 montre que l'utilisation des générateurs de turbulence permet une efficacité de conversion importante à faible Reynolds.

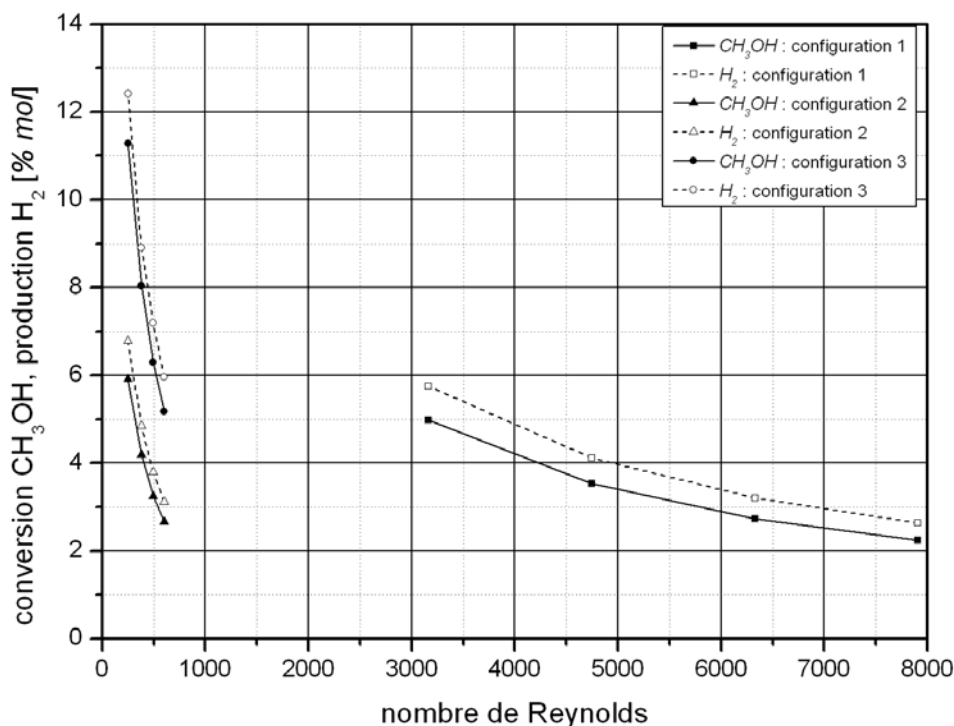


Figure 3.27 Conversion du méthanol en fonction du nombre de Reynolds pour les trois configurations - $T_p = 550 [K]$, $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e = 1.5$, $P_e = 10^5 [Pa]$

3.6 Conclusion

L'étude de l'influence des générateurs de turbulence dans le processus vapo-reformage du méthanol a demandé une interprétation séparément de deux aspects :

- aspect « écoulement » : générateurs de turbulence
- aspect « dépôt catalytique sur les ailettes OSF »

L'étude de l'aspect « écoulement » montre que l'utilisation des générateurs de turbulence augmente considérablement l'homogénéisation du mélange grâce à l'augmentation du taux de dissipation de la turbulence. L'intensification de la circulation des réactifs près des surfaces réactives est un facteur important. Une haute conversion avec haute sélectivité (faible formation de sous-produit) est ainsi obtenue.

Un effet positif sur la conversion de méthanol est observé. Outre les améliorations introduits par l'aspect écoulement, l'analyse de l'aspect « dépôt catalytique » permet d'augmenter le temps de contact des réactifs. Cette augmentation du temps de contact est obtenue grâce à la disponibilité des surfaces développées par les générateurs de turbulence.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion

La revue bibliographique réalisée sur la cinétique chimique du vapo-reformage du méthanol sur les catalyseurs à base de cuivre a permis montrer la complexité de la réaction catalytique. La cinétique chimique a été abordée selon deux aspects :

- les “*lois cinétiques*” : le taux de réaction est basé sur les mesures globales (entrée-sortie)
- les “*mécanismes réactionnels*” : le taux de réaction est basé sur l’étude du phénomène catalytique (adsorption / désorption des réactifs/produits)

Les lois cinétiques n’incorporent pas la complexité du phénomène catalytique. La formation des sous-produits n’est pas évaluée convenablement par les lois cinétiques : soit certains phénomènes réactifs au cœur du catalyseur sont négligés, soit la formation de certains sous-produits n’est pas prise en compte. L’usage du mécanisme réactionnel pour la modélisation permet une meilleure compréhension du phénomène catalytique car elle prend en compte les réactions intermédiaires et l’influence des caractéristiques du catalyseur (sites actifs) sur l’adsorption/désorption des réactifs/produits. En conséquence, ces modèles donnent plus de chance d’avoir une prédiction correcte des taux de réactions.

Peppley (1997) a développé un mécanisme réactionnel très complet avec une description détaillée des réactions intermédiaires. Ce modèle prend en compte simultanément les taux des réactions principaux : de vapo-reformage, de décomposition du méthanol et de gaz à l’eau. Deux types de sites actifs sont identifiés : un pour les réactions vapo-reformage du méthanol et la réaction gaz à l’eau et un autre pour la réaction de décomposition de méthanol. Les mécanismes réactionnels pour la réaction de décomposition du méthanol est indépendant du mécanisme pour les autres deux réactions. L’étude en profondeur du processus du vapo-reformage du méthanol a permis l’identification des paramètres influents sur le taux de la conversion du méthanol (taux de réaction) et la sélectivité du dioxyde de carbone : le ratio molaire $[H_2O]/[CH_3OH]$, la température (T), la pression (P) et le temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}).

L’utilisation de technologies conventionnelles (réacteur à lit fixe) (Trambouze et al. (1984)) et la nature endothermique des taux de réactions induisent des difficultés dans le processus catalytique du vapo-reformage de méthanol :

- des gradients radiaux de dispersion et de température
- une résistance au transfert de chaleur dans la zone à cote de la paroi du réacteur
- des limitations aux transferts externe et/ou interne dans le catalyseur
- L'apparition des points froids ou chauds, qui peuvent favoriser la désactivation du catalyseur

Après avoir fait le bilan des stratégies d'intensification énergétique du processus proposées par différents auteurs, La bonne réponse thermique et l'optimisation du temps de séjour font des “échangeurs-réacteurs multifonctionnels” des bons candidats pour affronter cette problématique. Les problèmes de limitations des transferts au catalyseur sont affrontés avec différentes propositions. L'utilisation des générateurs de turbulence (ailettes) enduits de catalyseur (couche catalytique) permet la minimisation de la consommation énergétique, i.e. minimiser les limitations aux transferts et ainsi de favoriser la sélectivité des réactions (non formation des sous-produits).

Dans la première partie, nous avons évalué le modèle cinétique de Peppley (1997) qui prend en compte de façon très complète le phénomène catalytique du vapo-reformage de méthanol. A cet effet, deux modélisations numériques sont développées : un modèle longitudinal (monodimensionnel) et un modèle bidimensionnel. Le modèle monodimensionnel d'un réacteur isotherme à lit de billes reproduit les hypothèses de Peppley (1997), i.e. la condition isotherme, une vitesse constante dans le réacteur et les dispersions axiales sont nuls. Les résultats numériques permettent de reproduire les résultats expérimentaux rapportés par Peppley (1997) avec un ajustement correct. La sensibilité du modèle étudié montre que le paramètre plus influent est la température (T) du catalyseur. Le temps de séjour modifié (m_{cat}/F_{CH_3OH}) favorise le taux de conversion du méthanol. La pression (P) présente une faible influence sur la conversion du méthanol et favorise la production du monoxyde de carbone. Le ratio molaire $[H_2O]_e/[CH_3OH]_e$ défavorise fortement la production du monoxyde de carbone. L'évaluation du modèle cinétique de Peppley (1997) dans différentes conditions opératoires montre que les effets diffusifs générés par la géométrie du réacteur et du catalyseur demandent l'introduction de termes correctifs pour obtenir la cinétique intrinsèque.

L'étude de l'influence des effets diffusifs est abordée dans une modélisation bidimensionnelle des expériences de Peppley (1997). Cette étude réfute la condition d'homogénéité pris par l'auteur. Des différentes zones qui favorisent une ou l'autre des

réactions sont identifiées : à faible temps de séjour la réaction de décomposition du méthanol est favorisée, et au contraire la réaction de gaz à l'eau est fortement favorisée pour les temps de séjour élevés. Les deux réactions précédentes sont fortement favorisées par les zones de haute température (près de la paroi du réacteur). Entre la paroi du réacteur et le cœur du réacteur un écart d'environ 6 degrés est observé. Ce gradient de température induit une erreur d'environ 20% entre les prédictions numériques et les résultats expérimentaux. Le modèle bi-dimensionnel permet d'identifier exactement l'écart dû aux conditions non isothermes.

Cette étude de validation montre que le modèle cinétique développé par Peppley (1997) est influencé par les conditions opératoires, la géométrie du réacteur et le catalyseur. Cependant, dans les différentes conditions opératoires, les tendances sont respectées.

Le modèle cinétique de Peppley (1997) est donc validé et retenu pour bien reproduire au moins qualitativement l'influence des générateurs de turbulence dans les échangeurs-réacteurs multifonctionnels. Nous avons en particulier proposé des conclusions sur deux aspects : l'effet de l'« écoulement » en présence des inserts, et l'effet de développement du dépôt catalytique sur les ailettes.

L'étude de l'aspect « écoulement » montre que l'utilisation des générateurs de turbulence augmente considérablement l'homogénéisation du mélange, ce qui est montré par l'augmentation du taux de dissipation de la turbulence. L'intensification de la circulation des réactifs près des surfaces réactives est un facteur important, qui permet de bons taux de conversion et de sélectivité (moins de sous-produit) : la conversion du méthanol augmente environ 1 % au temps de séjour modifié $m_{cat}/F_{CH_3OH} \sim 0.0086 [g_{cat}.s.mol^{-1}]$, et 1.7 % au temps de séjour modifié $m_{cat}/F_{CH_3OH} \sim 0.022 [g_{cat}.s.mol^{-1}]$. La sélectivité du monoxyde de carbone (au temps de séjour maximal) diminue de 115 [ppm] (configuration 1) à 40 [ppm] (configuration 2) grâce à l'effet des générateurs de turbulence.

L'analyse du « dépôt catalytique » montre que la disponibilité d'une plus grande surface permet d'augmenter le temps de contact des réactifs. En comparant le canal avec ailettes (configuration 2) et le canal avec ailettes réactives (configuration 3), le comportement hydrodynamique est identique. Donc pour ces deux configurations, l'augmentation de la conversion du méthanol est seulement la conséquence de la distribution de surface, et non des effets des générateurs de turbulence. Les générateurs de turbulence (OSF) enduits de catalyseur permettent l'augmentation du taux de conversion du méthanol jouent le rôle de sous-échangeurs-réacteurs. Le taux de conversion du méthanol est environ doublé par rapport

au cas de référence. La sélectivité du monoxyde de carbone est réduite de 115 ppm à 40 ppm avec l'utilisation des générateurs de turbulence.

Perspectives

Compte tenu des nombreux aspects abordés, les perspectives de ce travail sont nombreuses.

Le modèle cinétique retenu (Peppley 1997) montre que dans les conditions et les hypothèses expérimentales reportées par l'auteur, l'ajustement avec les résultats expérimentaux est correct. Dans les conditions opératoires différentes le modèle conserve une bonne tendance mais les résultats montrent la nécessité des facteurs d'ajustement. Cela est lié à l'imprécision dans l'évaluation de la condition isotherme (montré dans la modélisation bidimensionnelle). Il est donc nécessaire de faire une correction des constantes cinétiques du modèle : approcher le mieux possible les cinétiques « intrinsèques », nécessairement liées au choix du catalyseur, pourra faire l'objet d'une étude ultérieure.

L'hypothèse de température de paroi constante reste à évaluer. Donc, une étude sur la conductivité des ailettes, qui déterminerait la condition de température à la paroi est envisageable. Egalement, l'introduction dans le modèle numérique de la résistance de contact entre le catalyseur et les générateurs de turbulence reste à tester.

Les conditions techniques de simulation nécessitent également des compromis sur les choix du maillage : une bonne évaluation des gradients de paroi pour les espèces chimiques requiert une discrétisation plus fine que pour l'hydrodynamique. Cette contrainte augmente les temps de calcul, et l'étude de sensibilité au maillage que nous proposons montre que ces raisons pratiques engendrent une erreur globale qui reste à évaluer plus finement.

La simulation numérique ouvre cependant la voie à des développements prometteurs, permettant la prédiction des géométries les plus performantes en termes de sélectivité et d'efficacité énergétique, associant un choix optimisé des conditions opératoires pour chaque situation de production d'hydrogène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGAR D. W. *Multifunctional reactors: Old preconception and new dimensions*. Chemical Engineering Science. 54 (1999) 1299.

AGRELL J. *Development of methanol reforming catalysts for fuel cell vehicles*. Doctoral thesis of The Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm Sweden (2003).

AGRELL J., BIRGERSSON H. And BOUTONNET M. *Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic and strategies for suppression of CO formation*. Journal Power Sources. 106 (2002) 249.

AHMED S. and KRUMPLET M. *Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells*. International Journal Hydrogen Energy. 26 (2001) 291.

ALEJO L., LAGO R., PEÑAM.A. and FIERRO J.L.G. *Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu—Zn-based catalysts*. Applied Catalysis. A General. 162 (1997) 281.

AMPHELETT J.C., EVANS M.J., MANN R.F. and WEIR R.D. *Part 2: kinetics of methanol decomposition using girdler G66B catalyst*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. 63 (1985) 605.

AMPHELETT J.C., CREBER K.A.M., DAVIS J.M., MANN R.F. PEPPLEY B.A. and STOCKES D.M. *Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cell*. International Journal Hydrogen Energy. N° 2, 19 (1994) 131.

AMPHELETT J.C., MANN R.F. and PEPPLEY B.A. *On board hydrogen purification for steam reforming PEM fuel cell vehicle power plants*. International Journal Hydrogen Energy. 21 (1996) 673.

ANXIONNAZ Z., CABASSUD M., GOURDON C. and TOCHON P. *Heat exchanger/reactor (HEX reactor): Concepts, technologies: State of the art*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 47 (2008) 2029.

BEUZIT P. *L'utilisation de l'hydrogène chez les constructeurs automobiles*. Réalités Industrielles ISSN 1148 – 7941. (2004) 33.

BRAVO J., KARIM A., CONANT T., LOPEZ G.P. and DATYE A. *Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers*. Chemical Engineering Journal. 101 (2004) 113.

BREEN J.P. and ROSS J.R.H. *Methanol reforming for fuel-cell applications : development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts*. Catalysis Today. 51 (1999) 521.

BROWN L.F. *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel cell powered automobiles*. International Journal Hydrogen Energy. 26 (2001) 381.

CRABTREE G.W., DRESSELHAUS M.S., AND BUCHANAN M.V. *The hydrogen economy*. American Institute of Physics. S-0031-9228-0412-010-3 (2004) 39.

CHENG W.H. *Reaction and XDR studies on Cu based methanol decomposition catalyst: Role of constituents and development of high-activity multicomponent catalysts.* Applied Catalysis. A General. 130 (1995) 13.

CHENG W.H., SHIAU C.Y., LIU T.H., TUNG H.L., LU J.F. and HSU C.C. *Promotion of Cu/Cr/Mn catalyst by alkali additives in methanol decomposition.* Applied Catalysis. A General. 170 (1998) 215.

CHOI Y. and STENGER H.G. *Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst.* Applied Catalysis. A General. 38 (2002) 259.

CUBEIRO M.L and FIERRO J.L.G. *Partial oxidation of methanol over supported palladium catalysts.* Applied Catalysis. A General. 168 (1998^a) 307.

CUBEIRO M.L and FIERRO J.L.G. *Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts.* Journal of Catalysis. 179 (1998^b) 150.

DAUTZENBERG F.M. and MUKHERJEE M. *Process intensification using multifunctional reactors.* Chemical Engineering Science. 56 (2001) 251.

DAVIS M.E. *Reaction chemistry and reaction engineering principles in catalyst design.* Chemical Engineering Science. 49 (1994) 3971.

DÜMPELMANN and BAIKER A. *Criteria for gradientless operation of internal recycle reactions.* Chemical Engineering Science. 47 (1992) 2665.

DUNN S. *Hydrogen futures: toward a sustainable energy system.* International Journal Hydrogen Energy. 27 (2001) 235.

DURAN J.E., MOHSENI M. and TAGHIPOUR F. *Modeling of annular reactors with surface reaction using computational fluid dynamics (CFD).* Chemical Engineering Science. 65 (2010) 1201.

FERROUILLAT S., TOCHON P., GARNIER C. and PEERHOSSAINI H. *Intensification of heat and mixing in multifunctional heat exchangers by artificially generated streamwise vorticity.* Applied Thermal Engineering. 26 (2006) 1820.

FROMENT G. L. and BISCHOFF K. B. *Chemical reactor analysis and design. 2nd ed.* John Wiley & Sons. (1990)

GEISSLER K., NEWSON E., VOGEL E., TROUNG T.B., HOTTINGER P. and WOKAUN A. *Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell application.* Physical Chemistry Chemical Physics. 3 (2001) 289.

GHENCIU A.F. *Review of fuel processing catalyst for hydrogen production in PEM fuel cells system.* Current Opinion in Solid State & Material Science. 6 (2002) 389.

GIROUX T., HWANG S., LIU Y., RUETTINGER W. and SHORE L. *Monolithic structure as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation.* Applied Catalysis. B Environmental. 56 (2005) 95.

GOLTISOV V.A. and NEJAT-VEZIROGLU T. *From hydrogen economy to hydrogen civilization.* International Journal Hydrogen Energy. 26 (2001) 909.

GUICHARD A. *Etude expérimentale et modélisation d'échangeurs compacts multifonctionnels en réaction catalytique.* Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).

IMAMURA S., HIGASHIHARA T., SAITO Y., ARITANI H., KANAI H., MATSUMURA Y. and TSUDA N. *Decomposition of methanol on Pt-loaded ceria.* Catalysis Today. 50 (1999) 369.

JAIN I.P. *Hydrogen the fuel for 21st century.* International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 7368.

JIANG C.J., TRIMM D.L. and WAINWRIGHT M.S. *Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts.* Applied Catalysis A: General. 93 (1993^a) 245.

JIANG C.J., TRIMM D.L. and WAINWRIGHT M.S. *Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu/ZnO/Al₂O₃.* Applied Catalysis, A general. 97 (1993^b) 145.

KADER B. *Temperature and concentration profiles in a fully turbulent layer.* International Journal Heat Mass Transfer. 24 (1993) 1541.

KARIM A., BRAVO J., GORM D., CONANT T. and DATYE A. *Comparison of wall-coated and packed-bed reactor for steam reforming of methanol.* Catalysis Today. 110 (2005^a) 86.

KARIM A., BRAVO J., GORM D. and DATYE A. *Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol.* Applied Catalysis. A General. 282 (2005^b) 101.

KEE, R.J., RUPLEY F.M. and MILER J.A. *The Chemkin Thermodynamic Data Base.* Sandia National Laboratories. United States Departement of Energy (1996).

KOŁODZIEJ A. and LOJEWSKA J. *Short-Channel structure reactor for catalytic combustion: desing and evaluation.* Chemical Engineering and Processing. 46 (2007) 637.

LAMARI-DARKRIM F., MALBRUNOT P. and TARTAGLIA G.P. *Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes.* International Journal Hydrogen Energy. 27 (2002) 193.

LEE J.K., KO J.B. and KIM D.H. *Methanol steam reforming over Cu/ZnO/AL₂O₃ catalyst : kinetics and effectiveness factor.* Applied Catalysis, A General. 278 (2004) 25.

LEE M., GREIF R., GRIGOROPOULOS C.P., PARK H.G. and HSU F.K. *Transport in packed-bed and wall-coated steam-methanol reformers.* Journal of Powers Sources. 166 (2007) 194.

LINDSRÖM B. and PETTERSSON L.J. *Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications.* International Journal of Hydrogen Energy. 26 (2001) 923.

LINDSRÖM B. and PETTERSSON L.J. *Steam reforming of methanol over copper-based monoliths: The effects of zirconia doping.* Journal of Power Sources. 106 (2002) 264.

LINSSEN J., GRUBE Th., HOEHLEIN B. and WALBECK. *Full fuel cycles and market potentials of future passenger car propulsion systems.* International Journal of Hydrogen Energy. 28 (2003) 735.

MALBRUNOT P. and TAPAN B. *L'hydrogène pour relever le défi énergétique du XXI^e siècle.* Ed John Libbey Eurotex France. 94 p (2006).

MARTY Ph., MICHEL F. and TOCHON P. *Expeprimental and numerical study heat transfert along a blunt flat plate.* International Journal of Heat and Mass Transfer. Issues 1-2, 51 (2008) 13.

MATSUMURA Y., TODE N., YAZAWA T. and HARUTA M. *Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over Ni/SiO₂ of high nickel content.* Journal of Molecular Catalysis. A Chemical. 99 (1995) 183.

MATSUMURA Y., KURAOKA K., TETSUO Y. and HARUTA M. *Production of carbon monoxide and hydrogen by methanol decomposition over nickel dispersed on porous glass.* Catalysis Today. 45 (1998) 191.

MEHRARA M. *Energy consumption and economic growth: the case of oil exporting countries.* Energy Policy. 35 (2007) 2939.

MICHEL F. *Optimisation des échangeurs compacts à ailettes : étude numérique et expérimentaux.* Doctorat de l'Université Joseph Fourier (2003).

MIZSEY P., NEWSON E., TROUNG T.B. and HOTTINGER P. *The kinetics of methanol decomposition: a part of autothermal partial oxidation to produce hydrogen for fuel cells.* Applied Catalysis. A General. 213 (2001) 233.

MOON D.J., SREEKUMAR K., LEE S.D. and KIM H.S. *Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application.* Applied Catalysis. A General. 215 (2001) 1.

MOULIN J.A., STANKEWICZ A. and KAPTEIJN F. *The potential of structured reactors in process intensification.* Chemical for Sustainable Development. 11 (2003) 3.

OGDEN J.M., STEINBUGLER M.M. and KREUTZ T.G. *A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuel for fuel cells vehicles: implication for vehicles design and infrastructure development.* Journal Power Sources. 79 (1999) 143.

OTSUKA K., SHIGETA Y. and TAKENAKA S. *Production of hydrogen from gasoline range alkanes with reduced CO₂ emission.* International Journal Hydrogen Energy. 27 (2002) 11.

PARK G.G., SEO D.J., PARK S.H., YOON Y.G., KIM C.S. and YOON W.L. *Development of micro-channel methanol steam reformer.* Chemical Engineering Journal. 101 (2004) 87.

PATANKA S.V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow.* Series in Computational Methods in Mechanical and Thermal Science. Minkowycz W.J. and Sparrow E.M. Editors. (1980)

PEPPLEY B.A. *A comprehensive kinetic model of methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst,* PhD of Royal Military college of Canada (1997).

PEPPLEY B.A., AMPHLETT J.C., KEARNS L.M. and MANN R.F. *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: The reaction network.* Applied Catalysis. 179 (1999^a) 21.

PEPPLEY B.A., AMPHLETT J.C., KEARNS L.M. and MANN R.F. *Methanol – steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. Part 2. A comprehensive kinetic model.* Applied Catalysis. 179 (1999^b) 31.

PERRY R.H. and GREEN D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook.* Seventh Edition. McGraw-Hill (1997).

PETTERSSON L.J. and WESTERHOLM R. *State of the art of multi-fuel reformer for fuel cell vehicles: problem identification and research needs.* International Journal Hydrogen Energy. 26 (2001) 243.

PRIGENT M. *On Board hydrogen generation for fuel cell powered electric cars. A review of various available techniques.* Institut Français du Pétrole. Vol 52, N°3, Juin-Mai 1997.

POPE S.B. *Turbulent Flows.* Ed. Cambridge University Press (2000).

PURNAMA H., RESSLER T., JENTOFT R.E., SOERIJANTO H., SCHOLÖGL R. and SCHOMÄCKER R. *CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al₂O₃.* Applied Catalysis. A General. 259 (2004^a) 83.

PURNAMA H., GIRGSDIES F., RESSLER T., SCHATTKA J.H., CARUSO R.A., SCHOMACKER R. and SCHLOGL R. *Activity and selectivity of a nanostructured CuO/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of methanol.* Catalysis Letters. 94, N°1-2 (2004^b) 61.

RANGANATHAN E.S., BEJ S.K. and THOMPSON L.T. *A Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO₂ catalysts.* Applied Catalysis, 289 (2005) 153.

REID R.C., PRAUSNITZ J.M. and POLING B.E. *The properties of gases and liquids.* Fourth Edition. McGraw-Hill (1987).

REUSE P. *Production d'hydrogène dans un réacteur microstructure. Couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation total du méthanol.* Doctorat de l'Ecole polytechnique de Lausanne (2003).

REUSE P., RENKEN A., HAAS-SANTO K., GÖRKE O. and SCHUBERT K. *Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor.* Chemical Engineering Journal. 101 (2004) 133.

RHODES C., HUTCHINGS G.J. and WARD A.M. *Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary.* Catalysis Today. 23 (1995) 43.

SA S., Silva H., BRANDAO L., SOUSA J.M. and MENDES A. *Catalysts for methanol steam reforming. A review.* Applied Catalysis. B Environmental. 99 (2010) 43.

SAMMS S. R. and SAVINELL R. F. *Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell.* Journal of Power Sources. 112 (2002) 13.

SANTACESARIA E. and CARRA S. *Kinetics on catalytic steam reforming of methanol in a CSTR reactor.* Applied Catalysis. 5 (1983) 345.

SATTTLER G. *Fuel cells going on-board.* Journal of Power Sources. 86 (2000) 61.

SEO Y.S., YU S.P., CHO S.J. and SONG K.S. *The catalytic heat exchanger using catalytic fin tubes.* Chemical Engineering Science. 58 (2003) 43.

SHEN W.J. and MATSUMURA Y. *Interaction between palladium and the support in Pd/CeO₂ prepared by deposition-precipitation method and the catalytic activity for methanol decomposition.* Journal of Molecular Catalysis. A Chemical. 153 (2000) 165.

TAKAHASHI K., TAKEZAWA N. and KOBAYASHI H. *The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst.* Applied Catalysis. 2 (1982) 363.

TAKEGUCHI T., KNI Y., INOUE M. and EGUCHI K. *Steam reforming of methanol on copper catalysts supported on large-surface-area ZnAl₂O₃.* Catalyst Letters. 83, Nos 1-2 (2002).

TAKEZAWA N. and IWASA N. *Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals.* Catalysis Today. 36 (1997) 45.

TRAMBOUZE P. et EUZEN J.P. *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en oeuvre.* Editions Technip, Paris. 661 p (2002).

USAMI Y., KAGAWA K., KAWAZOE M., MATSUMURA Y., SAKURAI H. and HARUTA M. *Catalytic methanol decomposition at low temperatures over palladium supported and metal oxides.* Applied catalysis. A General. 171 (1998) 123.

WANG Z., WANG W. and LU G. *Studies on the active species and on dispersion of Cu in Cu/SiO₂ and Cu/Zn/SiO₂ for hydrogen production via methanol partial oxidation.* International Journal of Hydrogen Energy. 28 (2003) 151.

WILD P.J. and VERHAAK M.J.F.M. *Catalytic production of hydrogen from methanol.* Catalysis Today. 60 (2000) 3.

ZHANG S., JIANG K. and LIU D. *Passenger transport modal split based on budgets and implication for energy consumption: approach and application in China.* Energy Policy. 35 (2007) 4434.

ZHAO T., KREVER K-D. and VAN-NGUYEN T. *Advances in fuel cells.* Ed. Elsevier Ltda. 483p (2007).

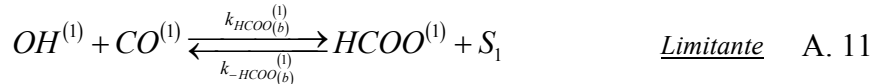
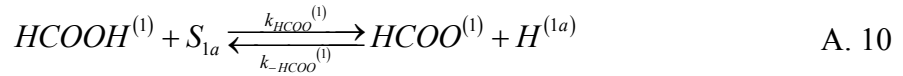
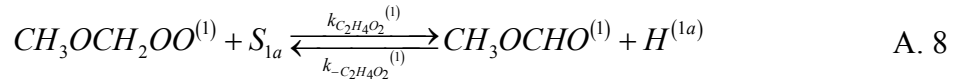
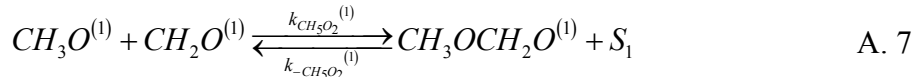
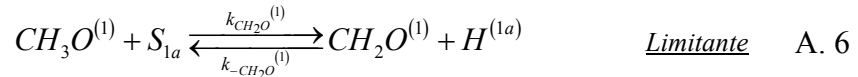
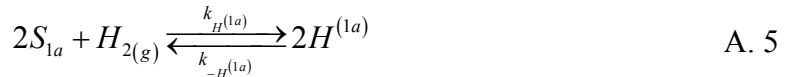
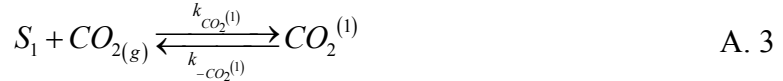
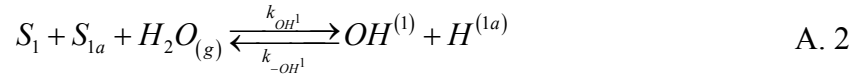
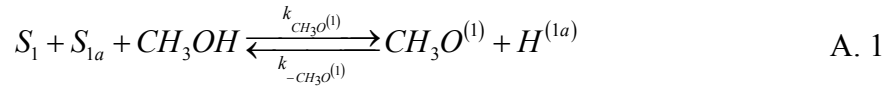
ANNEXE A : Mécanisme réactionnel du vapo-reformage du méthanol selon Peppley (1997)

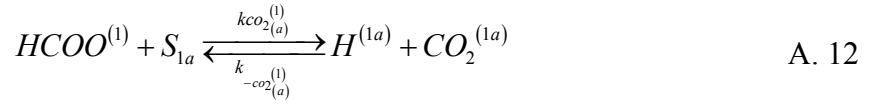
Cette annexe présente le schéma réactionnel du processus de vapo-reformage du méthanol proposé par Peppley (1997). Le modèle prend en compte les réactions de vapo-reformage, décomposition du méthanol et la réaction gaz à l'eau et permet de prédire, outre le taux de conversion du méthanol, la formation de CO (la composition du gaz de sortie).

Peppley (1997) conclut qu'il y a deux types de sites actifs sur la surface du catalyseur. Un type de site est actif pour la réaction vapo reformage du méthanol et la réaction gaz à l'eau. Le deuxième type de site est actif pour la réaction décomposition du méthanol.

Réactions élémentaires ayant lieu sur les sites actifs (S_1) et (S_{1a}) :

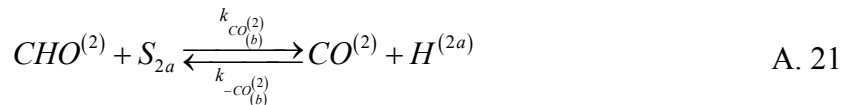
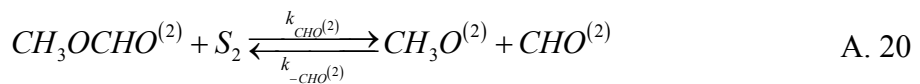
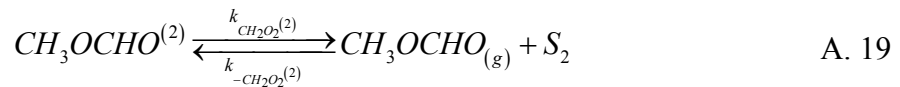
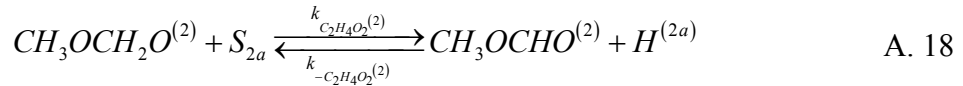
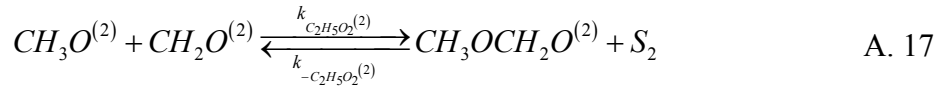
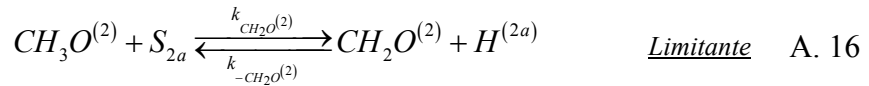
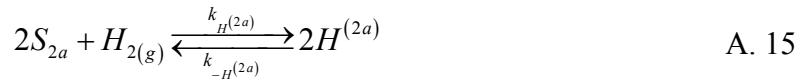
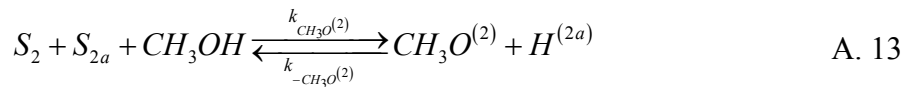
Le schéma réactionnel suivant représente le mécanisme de surface pour les réactions vapo-reformage du méthanol et la réaction gaz à l'eau.



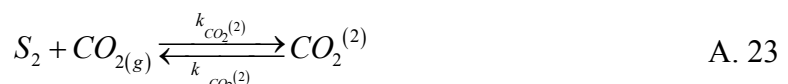
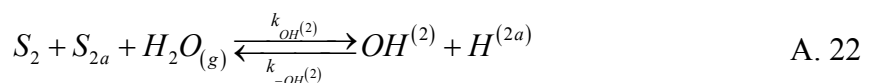


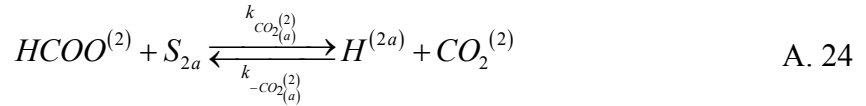
Réactions élémentaires ayant lieu sur les sites actifs (S_2) et (S_{2a}) :

Le schéma réactionnel suivant représente le mécanisme de surface pour la réaction décomposition du méthanol. La principale différence entre les sites de type 1 et de type 2 est que le type 2 ne peut pas faire la réaction entre les hydroxyles et le méthyle formates, par conséquent une réaction de décarboxylation via un formyle est à la place d'une hydroxylation comme pour le vapo-reformage.



Si bien les dioxydes de carbones, les hydroxyles et les formates ne intervient dans le mécanisme réactionnel il est nécessaire de les prendre en compte dans le bilan des sites de type 2 car ils sont adsorbent sur le cuivre. Donc, une compétence avec les espèces impliquées dans le mécanisme est présente.

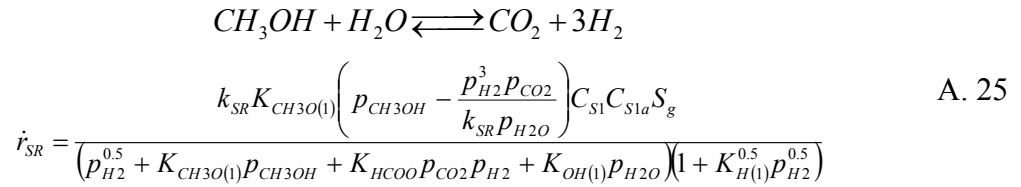




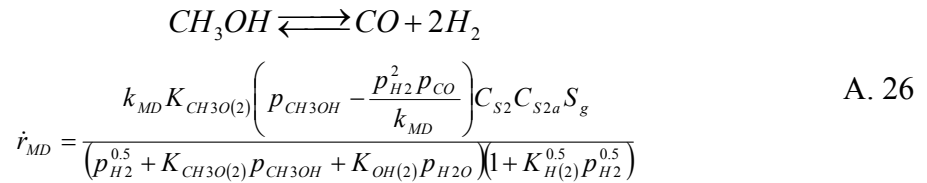
L'analyse cinétique des mécanismes de réactions surfacique a permis déterminer les expressions des vitesses de réaction de type “Langmuir-Hinshelwood” pour chaque réaction implique dans le processus vapo-reformage sur le catalyseur $Cu/ZnO/Al_2O_3$.

Pour chaque mécanisme les étapes limitantes sont indiquées sur les schémas réactionnels précédents. Une étude expérimentale de la réaction à permis d'estimer les paramètres nécessaires au modèle cinétique. Le modèle cinétique est présenté à la suite avec ces paramètres dans la Tab A. 1.

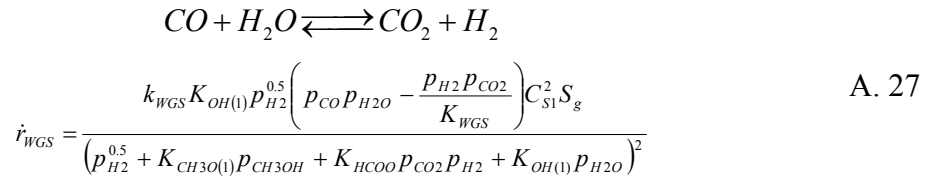
Réaction vapo-réformage du méthanol :



Réaction décomposition du méthanol :



Réaction gaz à l'eau :



Avec : C_{Si} la concentration total en sites actifs.

Constante de vitesse (k) ou constante d'équilibre (K)	ΔS_i (J mol ⁻¹ K ⁻¹) ou k_i^∞ (m ² s ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH ou E (kJ mol ⁻¹)
$k_{SR} \left(m^2 s^{-1} mol^{-1} \right)$	$7.4.10^{14}$	102.8
$k_{MD} \left(m^2 s^{-1} mol^{-1} \right)$	$3.8.10^{20}$	170
$k_{WGS} \left(m^2 s^{-1} mol^{-1} \right)$	$5.9.10^{13}$	87.6
$K_{CH_3O^{(1)}} \left(bar^{-0.5} \right)$	-41.8	-20
$K_{OH^{(1)}} \left(bar^{-0.5} \right)$	-44.5	-20
$K_{H^{(1a)}} \left(bar^{-0.5} \right)$	-100.8	-50
$K_{HCOO^{(1)}} \left(bar^{-1.5} \right)$	179.2	100
$K_{CH_3O^{(2)}} \left(bar^{-0.5} \right)$	30	-20
$K_{OH^{(2)}} \left(bar^{-0.5} \right)$	30	-20
$K_{H^{(2a)}} \left(bar^{-0.5} \right)$	-46.2	-50

Tab A. 1 Paramètres du modèle cinétique sur un catalyseur $Cu/Zn/Al_2O_3$ (BASF K3-110)
(Peppley 1997)

La constante de vitesse pour la réaction i est donnée par :

$$k_i = k_i^\infty \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad A. 28$$

La constante d'équilibre pour l'espèce j est donnée par :

$$K_j = \exp\left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad A. 29$$

ANNEXE B : Coefficients des polynômes des propriétés C_p, H°, S°

$$\frac{C_{p_i}}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4$$

$$\frac{H^\circ}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S^\circ}{R} = a_1 \cdot \ln(T) + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

Espèce	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇
CH ₃ OH	0.0266011E2	0.07341508E-1	0.0717005E-4	-0.08793194E-7	0.0239057E-10	-0.02535348E6	0.11232631E2
H ₂ O	0.03386842E2	0.03474982E-1	-0.06354696E-4	0.06968581E-7	-0.02506588E-10	-0.03020811E-6	0.02590232E2
H ₂	0.03298124E2	0.08249441E-2	-0.08143015E-5	-0.09475434E-9	0.04134872E-11	-0.10125209E4	-0.03294094E2
CO ₂	0.02275724E2	0.09922072E-1	-0.10409113E-4	0.06866686E-7	-0.02117280E-10	-0.04837314E6	0.10188488E2
CO	0.03262451E2	0.15119409E-2	-0.03881755E-4	0.05581944E-7	-0.02474951E-10	-0.14310539E5	0.04848897E2
N ₂	0.03298611E2	0.14082404E-2	-0.03963222E-4	0.05641515E-7	-0.02444854E-10	-0.10208999E4	0.03950372E2

Tableau coefficients des polynômes, Kee et al (1996)

ANNEXE C : UDF***Réaction Volumétrique (VR)***

```

#include "udf.h"

DEFINE_SR_RATE(my_rate,c,t,r,mw,yi,rr)
{
/*mass fraction of species i at the wall*/
real mch3oh   =   yi[0];
real mh2o     =   yi[1];
real mh2      =   yi[2];
real mco2     =   yi[3];
real mco      =   yi[4];

/*declaration of parametres*/
real Tw, Pw, r_sr, r_md, r_wgs;
real Cs,Csa;
real kinfSr,kinfDm,kinfWgs,DSKch3o,DSKoh,DSKh,DSKhcoo,DSKch3o2,DSKoh2,DSKh2;
real ENksr,ENkdm,ENkwgs,DHKch3o,DHKoh,DHKh,DHKhcoo,DHKch3o2,DHKoh2,DHKh2;
real sum,pch3oh,ph2o,ph2,pco2,pco;
real Kch3o,Koh,Kh,Khcoo,Kch3o2,Koh2,Kh2,ksr,kdm,kwgs,Kwgs;
real DET1,DET2,DET3,DET4;

/*Presure (bar) and temperature (K) in the cell near wall*/
Tw   =   C_T(c,t);
Pw   =   C_P(c,t)/1e5;

/*Calculate speces i in the unit of kmol i/kg mix*/
mch3oh   *=   1/mw[0];
mh2o     *=   1/mw[1];
mh2      *=   1/mw[2];
mco2     *=   1/mw[3];
mco      *=   1/mw[4];

/*Toltal mol number per kg mix*/
sum   =   mch3oh+mh2o+mh2+mco2+mco;

/*Calculate mol fraction of speces i in the unit of kmol i/kmol mix*/
mch3oh   *=   1/sum;
mh2o     *=   1/sum;
mh2      *=   1/sum;
mco2     *=   1/sum;
mco      *=   1/sum;

/* Partial presure (bar)*/
pch3oh   =   mch3oh*Pw;
ph2o     =   mh2o*Pw;
ph2      =   mh2*Pw;
pco2     =   mco2*Pw;
pco      =   mco*Pw;

/*site actifs consenstration (mol/(m.m))*/

```

Cs = 7.5e-9;
Csa = 1.5e-8;

*/*Constante kinetics kinf (m.m/(s.mol)) and deltaS (J/(kmol.K))*/*

kinfsr = 7.4e17 ;
kinfdm = 3.8e23 ;
kinfwgs = 5.9e16 ;
DSKch3o = 41.8e3;
DSKoh = 44.5e3;
DSKh = 100.8e3;
DSKhcoo = 179.2e3;
DSKch3o2 = 30e3;
DSKoh2 = 30e3;
DSKh2 = 46.2e3;

*/*Constante kinetics EN (J/kmol) and deltaH (J/kmol)*/*

ENksr = 102.8e6;
ENkdm = 170e6;
ENkwgs = 87.6e6;
DHKch3o = 20e6;
DHKoh = 20e6;
DHKh = 50e6;
DHKhcoo = 100e6;
DHKch3o2 = 20e6;
DHKoh2 = 20e6;
DHKh2 = 50e6;

*/*Constante kinetics k(m.m/(s.mol)) and K (bar^-1)*/*

Kch3o = exp((DSKch3o/8314.471)-(DHKch3o/(8314.471*Tw)));
Koh = exp((DSKoh/8314.471)-(DHKoh/(8314.471*Tw)));
Kh = exp((DSKh/8314.471)-(DHKh/(8314.471*Tw)));
Khcoo = exp((DSKhcoo/8314.471)-(DHKhcoo/(8314.471*Tw)));
Kch3o2 = exp((DSKch3o2/8314.471)-(DHKch3o2/(8314.471*Tw)));
Koh2 = exp((DSKoh2/8314.471)-(DHKoh2/(8314.471*Tw)));
Kh2 = exp((DSKh2/8314.471)-(DHKh2/(8314.471*Tw)));
ksr = kinfsr*exp(-ENksr/(8314.471*Tw));
kdm = kinfdm*exp(-ENkdm/(8314.471*Tw));
kwgs = kinfwgs*exp(-ENkwgs/(8314.471*Tw));
Kwgs = (pco2*ph2)/(pco*ph2);

DET1 = pow((ph2),0.5) +Kch3o*pch3oh +Khcoo*pco2*ph2 +Koh*ph2o;
DET2 = 1 +pow((Kh),0.5) *pow((ph2),0.5);
DET3 = pow((ph2),0.5) +Kch3o2*pch3oh +Koh2*ph2o;
DET4 = 1 +pow((Kh2),0.5)*pow((ph2),0.5);

*/*reaction rate constante (kgmol/(m.m.s))*/*

```
if (!strcmp(r->name, "reaction-1"))
{
*rr = (ksr *Kch3o *(pch3oh -(pow((ph2),3)*pco2)/(ksr*ph2o) )*Cs*Csa)/(DET1*DET2);
}

else if (!strcmp(r->name, "reaction-2"))
{
*rr = (kdm *Kch3o2 *(pch3oh -(pow((ph2),2)*pco)/kdm)*Cs*Csa)/(DET3*DET4);
}
```

```

else if (!strcmp(r->name, "reaction-3"))
{
*rr = (kwgs*Koh*pow((ph2),0.5)*(pco*ph2o-(ph2*pco2)/Kwgs)*Cs*Cs)/(DET1*DET1);
}
}

```

Réaction Surfactive (SR)

```
#include "udf.h"
```

```

DEFINE_SR_RATE(my_rate,f,t,r,mw,yi,rr)
{

```

```

Thread *t0=THREAD_T0(t)
Cell_t c0=F_C0(f,t)

```

```
/*mass fraction of species i at the wall*/
```

```

real mch3oh   =   yi[0];
real mh2o     =   yi[1];
real mh2      =   yi[2];
real mco2     =   yi[3];
real mco      =   yi[4];

```

```
/*declaration of parametres*/
```

```

real Tw, Pw, r_sr, r_md, r_wgs;
real Cs,Csa;
real kinfsr,kinfdm,kinfwgs,DSKch3o,DSKoh,DSKh,DSKhcoo,DSKch3o2,DSKoh2,DSKh2;
real ENksr,ENkdm,ENkwgs,DHKch3o,DHKoh,DHKh,DHKhcoo,DHKch3o2,DHKoh2,DHKh2;
real sum,pch3oh,ph2o,ph2,pco2,pco;
real Kch3o,Koh,Kh,Khcoo,Kch3o2,Koh2,Kh2,ksr,kdm,kwgs,Kwgs;
real DET1,DET2,DET3,DET4;

```

```
/*Presure (bar) and temperature (K) in the cell near wall*/
```

```

Tw   =   F_T(f,t);
Pw   =   C_P(c0,t0)/1e5;

```

```
/*Calculate spesies i in the unit of kmol i/kg mix*/
```

```

mch3oh   *=   1/mw[0];
mh2o     *=   1/mw[1];
mh2      *=   1/mw[2];
mco2     *=   1/mw[3];
mco      *=   1/mw[4];

```

```
/*Toltal mol number per kg mix*/
```

```
sum      =   mch3oh+mh2o+mh2+mco2+mco;
```

```
/*Calculate mol fraction of spesies i in the unit of kmol i/kmol mix*/
```

```

mch3oh   *=   1/sum;
mh2o     *=   1/sum;
mh2      *=   1/sum;
mco2     *=   1/sum;
mco      *=   1/sum;

```


/ Partial pressure (bar) */*

```
pch3oh    =    mch3oh*Pw;
ph2o      =    mh2o*Pw;
ph2       =    mh2*Pw;
pco2      =    mco2*Pw;
pco       =    mco*Pw;
```

/ site actifs concentration (mol/(m.m)) */*

```
Cs        =    7.5e-9;
Csa       =    1.5e-8;
```

/ Constante kinetics kinf (m.m/(s.mol)) and deltaS (J/(kmol.K)) */*

```
kinfsr    =    7.4e17 ;
kinfdm    =    3.8e23 ;
kinfwgs   =    5.9e16 ;
DSKch3o   =    41.8e3;
DSKoh     =    44.5e3;
DSKh      =    100.8e3;
DSKhcoo   =    179.2e3;
DSKch3o2  =    30e3;
DSKoh2    =    30e3;
DSKh2     =    46.2e3;
```

/ Constante kinetics EN (J/kmol) and deltaH (J/kmol) */*

```
ENksr     =    102.8e6;
ENkdm     =    170e6;
ENkwgs    =    87.6e6;
DHKch3o   =    20e6;
DHKoh     =    20e6;
DHKh      =    50e6;
DHKhcoo   =    100e6;
DHKch3o2  =    20e6;
DHKoh2    =    20e6;
DHKh2     =    50e6;
```

/ Constante kinetics k(m.m/(s.mol)) and K (bar^-1) */*

```
Kch3o     =    exp((DSKch3o/8314.471)-(DHKch3o/(8314.471*Tw)));
Koh       =    exp((DSKoh/8314.471)-(DHKoh/(8314.471*Tw)));
Kh        =    exp((DSKh/8314.471)-(DHKh/(8314.471*Tw)));
Khcoo     =    exp((DSKhcoo/8314.471)-(DHKhcoo/(8314.471*Tw)));
Kch3o2    =    exp((DSKch3o2/8314.471)-(DHKch3o2/(8314.471*Tw)));
Koh2      =    exp((DSKoh2/8314.471)-(DHKoh2/(8314.471*Tw)));
Kh2       =    exp((DSKh2/8314.471)-(DHKh2/(8314.471*Tw)));
ksr       =    kinfsr*exp(-ENksr/(8314.471*Tw));
kdm       =    kinfdm*exp(-ENkdm/(8314.471*Tw));
kwgs      =    kinfwgs*exp(-ENkwgs/(8314.471*Tw));
Kwgs      =    (pco2*ph2)/(pco*ph2);

DET1      =    pow((ph2),0.5) + Kch3o*pch3oh + Khcoo*pco2*ph2 + Koh*ph2o;
DET2      =    1 + pow((Kh),0.5) * pow((ph2),0.5);
DET3      =    pow((ph2),0.5) + Kch3o2*pch3oh + Koh2*ph2o;
DET4      =    1 + pow((Kh2),0.5)*pow((ph2),0.5);
```

/ reaction rate constante (kgmol/(m.m.s)) */*

```
if (STREQ(r->name, "reaction-1"))
```

```
{
*rr = (ksr *Kch3o *(pch3oh -(pow((ph2),3)*pco2)/(ksr*ph2o) )*Cs*Csa)/(DET1*DET2);
}

else if (STREQ(r->name, "reaction-2"))
{
*rr = (kdm *Kch3o2 *(pch3oh -(pow((ph2),2)*pco)/kdm)*Cs*Csa)/(DET3*DET4);
}

else if (STREQ(r->name, "reaction-3"))
{
*rr = (kwgs*Koh*pow((ph2),0.5)*(pco*ph2o-(ph2*pco2)/Kwgs)*Cs*Cs)/(DET1*DET1);
}
}
```

ANNEXE D : Contours modélisation bi-dimensionnel

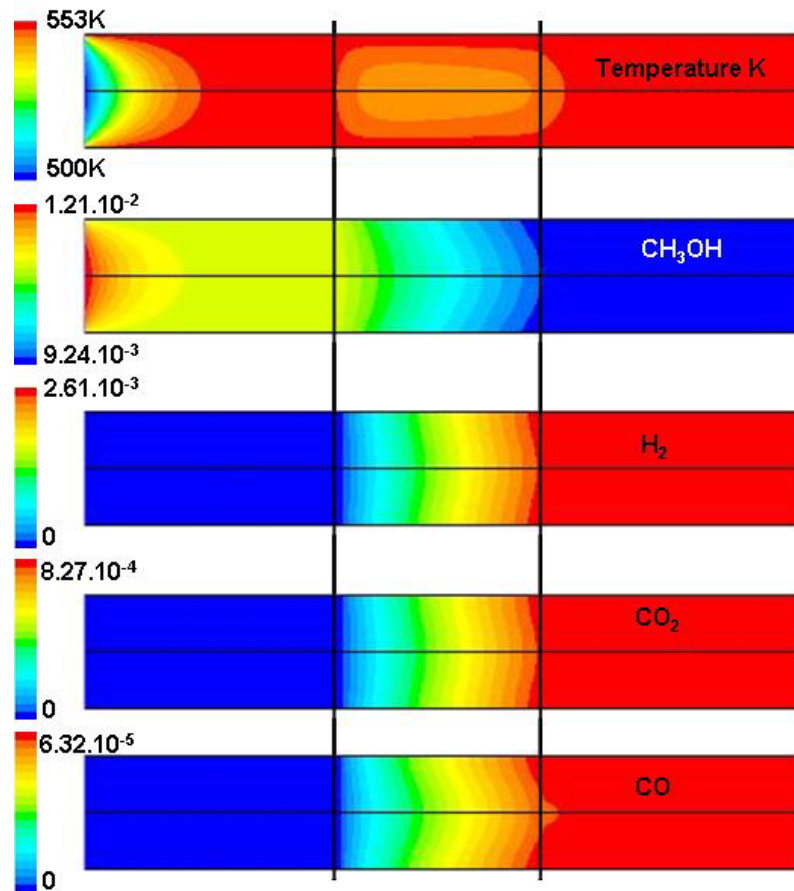


Fig. D. 1 Contours de la température et la concentration molaire des espèces (kmol.m^{-3}), débit de méthanol $1.16.10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$, ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ de 1

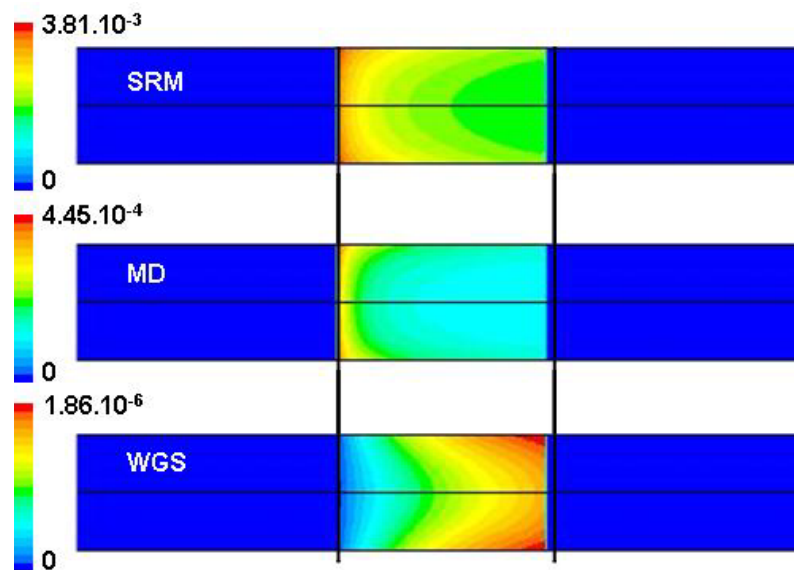


Fig. D. 2 Contours de taux des réactions ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$), débit de méthanol $1.16.10^{-4} (\text{mol.s}^{-1})$, ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ de 1

Production d'hydrogène par vapo-reformage du méthanol : intensification des transferts

Le but de cette étude numérique est d'analyser l'impact de générateurs de turbulence (ailettes décalées OSF avec dépôt catalytique $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) sur le taux de conversion du méthanol et sur la sélectivité de la réaction catalytique. Une revue bibliographique du vapo-reformage du méthanol a permis de retenir le modèle cinétique chimique développé par Peppley (1997), basé sur les équations SRM, WGS et de la décomposition du méthanol. Une approche longitudinale (1-D) d'un réacteur isotherme permet la validation du modèle cinétique à l'aide de mesures expérimentales (issues de la littérature) dans différentes conditions opératoires. Une étude de sensibilité des paramètres significatifs (température, pression, ratio $\text{H}_2\text{O/CH}_3\text{OH}$, etc...) est, ensuite, présentée. Une approche bi-dimensionnelle (2-D) permet d'observer l'influence de la géométrie du réacteur et du catalyseur, ainsi que l'identification de zones internes favorisant certaines réactions (parfois de manière couplée) dans le processus vapo-reformage du méthanol. L'étude de l'influence des générateurs de turbulence sur le taux de conversion du méthanol et la sélectivité de la réaction catalytique est, finalement, abordée. Deux aspects sont étudiés : l'aspect "écoulement" et l'aspect "distribution de la surface réactive". Un réacteur composé d'inserts enduits de catalyseur (ailettes décalées OSF) est comparé à un canal vide. De prometteurs résultats numériques ont été obtenus.

mots-clés : Vapo-reformage du méthanol, production d'hydrogène, intensification des transferts, échangeur-réacteur multifonctionnel

Hydrogen production by steam-reforming of methanol: Transfer intensification

The aim of this numerical work is to study the influence of flow turbulence (offset OSF fins coated with $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst) on the conversion rate of methanol and also on the selectivity of this catalytic reaction. A thorough literature search of methanol steam reforming permitted retaining for this work the kinetic model developed by Peppley (1997) based on the SRM, WGS and methanol decomposition equations. A one-dimensional reactor approach allowed validating the kinetic model using the experimental results from literature for different operational conditions. A sensitivity study to the significant parameter of the process (temperature, pressure, $\text{H}_2\text{O/CH}_3\text{OH}$ ratio, etc.) is then carried out. A two-dimensional approach revealed the influence of reactor geometry and catalyst as well as the existence of certain regions in the reactor which favorise certain reactions (sometimes coupled) in steam reforming of methanol. Finally the effects of turbulence generators on the conversion rate of methanol and the selectivity of the catalytic reaction was investigated. Two aspects were specifically studied: "flow" and "reactive surface distribution". A reactor composed of catalyst coated inserts (offset fins) is compared with a duct flow, and promising numerical results are obtained.

Keywords: Steam reforming of methanol, hydrogen production, Transfer intensification, multifunctional heat exchanger.