

Production de l'Hydrogène à Partir de la Réaction de Déshydrogénation de l'Éthane dans un Réacteur Membranaire à Lit Fixe : une Énergie de Future

N. Chafai¹, Kh. Benbouguerra², A. Hellal².

Résumé—Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude d'un réacteur membranaire à lit fixe, mettent en jeu la réaction de déshydrogénation de l'éthane. Pour étudier les performances de ce système, nous avons entrepris d'étudier l'effet de la pression, la température et de l'épaisseur de la membrane sur l'évolution du taux de conversion de l'éthane et sur le taux de perméabilité de l'hydrogène à travers la membrane. Pour mettre en évidence l'effet d'un tel ou tel paramètre, nous avons procédé par élimination, et on variant un seul paramètre tout en fixant les autres.

L'élaboration du modèle mathématique pour notre système proposé, a permis d'avoir les résultats suivants: Le taux de perméation de l'hydrogène et la conversion de l'éthane sont favorisés par : l'augmentation de la température, la pression totale et la diminution de l'épaisseur de la membrane.

Mots clés: Réacteur, Membrane, Catalyseur, perméabilité, conversion.

I. INTRODUCTION

Les besoins énergétiques sont considérés comme étant l'un des problèmes majeurs rencontrés à l'échelle mondiale. C'est pour cette raison que les centres de recherche scientifique dans le domaine s'intéressent à développée des études et des recherches, afin d'obtenir des nouvelles ressources d'énergie.

Parmi ces ressources, on trouve l'hydrogène, l'énergie solaire et l'énergie nucléaire. L'hydrogène est considéré le plus utilisé dans l'industrie chimique et pétrolière; puisqu'il peut être utilisé comme un gaz de synthèse aussi bien qu'un combustible.

Dans ce modeste travail, on a essayé de faire une modélisation d'un cas de production d'hydrogène, à partir de la déshydrogénation de l'éthane catalysé par le Pt-Sn à base d'alumine (Pt-Sn/ γ -Al₂O₃) dans un réacteur membranaire à lit fixe (le rôle de la membrane est la séparation de l'hydrogène des autres espèces).

N. Chafai, Laboratoire de Génie des Procédés chimiques (LGPC), Département de Génie des Procédés Faculté des Sciences des l'Ingénieur Université FERHAT ABBAS – SETIF, 19000, Algérie.
Email : nadjib82@gmail.com

Kh. Benbouguerra, Laboratoire de Génie des Procédés chimiques (LGPC), Département de Génie des Procédés Faculté des Sciences des l'Ingénieur Université FERHAT ABBAS – SETIF, 19000, Algérie.
Email : fbenbouguerra@gmail.com

A. Hellal, Laboratoire de Génie des Procédés chimiques (LGPC), Département de Génie des Procédés Faculté des Sciences des l'Ingénieur Université FERHAT ABBAS – SETIF, 19000, Algérie.
Email : Aekpharm@yahoo.fr

II. MODELISATION

A. Description du réacteur membranaire :

A.1. Nature de la membrane :

La membrane à base d'alumine (Membraloxe, US fitter) présente des hautes performances au terme de perméabilité de l'hydrogène.

La membrane utilisée est sous forme cylindrique dont les dimensions :

- Diamètre extérieur = 1 cm
- Diamètre intérieur = 0.7 cm.
- Épaisseur = 2 μ m.
- Longueur = 25 cm.
- Surface spécifique = 225 m²/g [1].

A.2. Nature de réacteur et de catalyseur :

Le réacteur utilise consiste à deux tubes concentriques dont les caractéristiques sont :

- Dint = 0.7 cm,
- La longueur = 25 cm,
- Le tube extérieur est en acier inoxydable et le tube intérieur constitué d'une membrane inerte,

Le catalyseur constitué de Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ (Bimétallique) est arrangé d'une façon régulière à l'intérieur de la membrane [1].

B. Position du problème :

Notre travail consiste en application d'un réacteur à membrane (PBMR) pour la production de l'hydrogène à partir de la réaction déshydrogénation de l'éthane.

Le réactif C₂H₆ va réagir à la surface active de catalyseur granulé (Pt-Sn/ γ -Al₂O₃) qui a une grande surface spécifique et une bonne porosité, de plus il présente une résistance vis-à-vis les hautes températures. Le produit de la réaction (C₂H₄) diffuse par la suite vers la phase homogène entourant le solide, ensuite grâce à sa taille.

L'hydrogène va diffuser à travers la membrane inerte [2]. L'objectif de ce travail est de calculer la perméabilité de l'hydrogène et la conversion de l'éthane en fonction de certains paramètres (la température, l'épaisseur de la membrane, la pression totale,...).

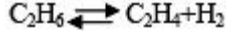
L'alimentation est introduite sur le côté du tube de la membrane enveloppé avec les grains du catalyseur. Sur le côté de perméation, un gaz du balayage inerte est introduit pour enlever les composants perméables à travers la membrane inerte.

Le modèle que nous avons utilisé est basé sur les conditions simplificatrices suivantes :

- Les conditions isothermes et régime stationnaire.
- L'écoulement est de type piston,
- Milieu homogène dans les côtés de perméation.

- Résistance du transfert de masse négligeable entre le bulk gas et la surface externe de la membrane et les grains.
- Perte de charge est négligeable dans le tube et dans les côtés de perméation.
- La composition de l'alimentation est constant constant.
- La diffusivité effective dans la membrane et dans les grains est constant.
- Dispersion axiale et radiale dans le tube et dans les côtés de perméation sont négligeable.

Conformément à ces conditions simplificatrices, les équations modèles sont développées pour la déshydrogénation d'éthane [1].



B.1. Cinétique de la réaction :

La déshydrogénation de l'éthane est une réaction exothermique de conversion de l'éthane en hydrogène et éthylène :



L'expression de vitesse de cette réaction est donnée par l'équation suivante :

$$R(P_{P_i}) = \frac{1}{V_p} \cdot \int K_s a \left[(P_{C_2H_6} - \frac{P_{C_2H_4} P_{H_2}}{K_{eq}}) \right] dV_p \quad (1)$$

Avec

$$S_a = \frac{(a \cdot \rho_c \cdot C_e)}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (2)$$

Constante de vitesse :

$$K = K_0 \exp \left[\frac{-E_a}{R_G T} \right] \quad (3)$$

B.2. Bilan de matière dans le réacteur :

Le bilan de matière pour la composante j de notre élément de volume illustré dans la fig. (2), s'écrit de la manière suivant :

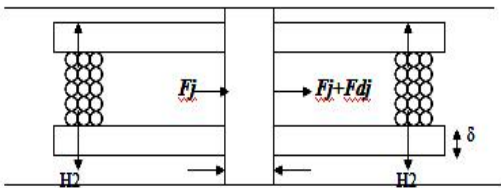


Fig.1 Schéma du réacteur par l'établissement de modèle [2].

$$[\text{Entré}] + [\text{Transformation}] = [\text{Sortie}] + [\text{Ac}]$$

L'accumulation = 0 (régime permanent).

$$(F_j)_z + \rho \cdot R \cdot \Omega \cdot d_z = (F_j)_z + \left(\frac{dF_j}{dZ} \right) \cdot dZ \quad (4)$$

$$\left(\frac{dF_j}{dZ} \right) = \rho \cdot \Omega \cdot R_j \quad (5)$$

Le bilan par apport à l'éthane s'écrit alors :

$$\left(\frac{dF_{C_2H_6}}{dZ} \right) = \rho_s \cdot \Omega \cdot R_{C_2H_6} \quad (6)$$

Connaissant le débit molaire initial de l'éthane, alors le débit molaire de l'éthane s'écrite par la relation :

$$F_{C_2H_6} = X_{C_2H_6} F_{C_2H_6}^0 \quad (7)$$

$X_{C_2H_6}$: le taux de conversion de l'éthane.

Donc l'équation (6) devient :

$$\left(\frac{dF_{C_2H_6}}{dZ} \right) = \rho_s \cdot \Omega \cdot \frac{R(P_i)}{F_{C_2H_6}^0} \quad (8)$$

L'hydrogène est le seul produit de la réaction qui est capable de passer à travers la membrane. Un mécanisme de diffusion permettant de donner le flux de l'hydrogène diffusé, le bilan de matière de l'hydrogène traversant la membrane est donné par la relation suivante [2]:

$$\left(\frac{dF_{H_2}}{dZ} \right) = J_{H_2} \cdot \Pi \cdot d \quad (9)$$

J_{H_2} : est le flux molaire de l'hydrogène sorti à travers la membrane par unité de surface, donné par la relation suivante [2]:

$$J_{H_2} = \left(\frac{D_H}{\delta} \right) \exp \left(\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,p}} \right) \quad (10)$$

L'équation (5) devient :

$$\left(\frac{dF_{H_2}}{dZ} \right) = \left[\left(\frac{D_H}{\delta} \right) \exp \left(\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,p}} \right) \right] \cdot \Pi \cdot d \quad (11)$$

Où la pression de l'hydrogène dans la zone de perméation est donnée par la relation suivante [3] :

$$P_{H_2,p} = \frac{(Y_{H_2} \cdot P_p)}{(Y_{H_2} + I)} \quad (12)$$

$$I = \frac{F_{I0}}{F_{C_2H_6}} \quad (13)$$

D_H : le coefficient de la perméabilité d'hydrogène (Kmol / m. h. Kpa^{1/2}). Donnée par l'équation suivante:

$$D_H = D_0 \exp \left(\frac{-E_p}{RT} \right) \quad (14)$$

Connaissant le débit initial de l'éthane, la réaction (11) s'écrit :

$$\left(\frac{dY_{H_2}}{dZ} \right) = \left[\frac{(\Pi \cdot d \cdot D_H)}{(\delta \cdot F_{C_2H_6,0})} \right] \left(\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,p}} \right) \quad (15)$$

Pour obtenir la solution de l'équation différentielle sous la forme compacte, il faut les mettre sous forme adimensionnelle pour cela, On pose :

$$dL = \frac{dZ}{L} \quad (16)$$

Tel que «L» est la longueur du réacteur.

On remplace (dz) par (L.dL) dans l'équation (8) et (15), on obtient :

$$\left(\frac{dX_{C_2H_6}}{dL} \right) = \left(\frac{\rho_L \cdot \Omega \cdot L}{F_{C_2H_6}} \right) R(P_i) \quad (17)$$

$$\left(\frac{dY_{H_2}}{dL} \right) = \left[\frac{(\Pi \cdot d \cdot D_H \cdot L)}{\delta \cdot F_{C_2H_6,0}} \right] \left(\sqrt{P_{H_2,r}} - \sqrt{P_{H_2,p}} \right) \quad (11)$$

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

A. Effet de la température :

L'effet de la température sur la conversion de l'éthane est représenté sur la figure (3) pour les différentes valeurs de températures utilisées ; on constate que toute augmentation de la température conduit à des taux de conversion faibles, ceci est expliqué par le déplacement de l'équilibre vers le sens inverse en favorisant la réaction d'hydrogénation. Par contre, aux températures relativement faibles, il est clair qu'il y a une nette amélioration du taux de conversion à l'intérieur du réacteur mais reste presque inchangé à la sortie, donc on préfère de travailler à une température basse ($T=773.15\text{ K}$) pour réduire le coût énergétique et pour éviter le phénomène d'empoisonnement du catalyseur provoqué par la formation du coque. Si on se réfère aux courbes représentant l'évolution de la perméabilité pour les différentes températures utilisés fig (4), on constate aussi qu'une meilleure perméation est obtenue à $T = 773.15\text{ K}$. Les résultats de l'effet de la température, montrent un accord avec la loi de la thermodynamique (Le Chatelier) ; c'est à dire de travailler à une température faible pour favoriser la réaction dans le sens de conversion.

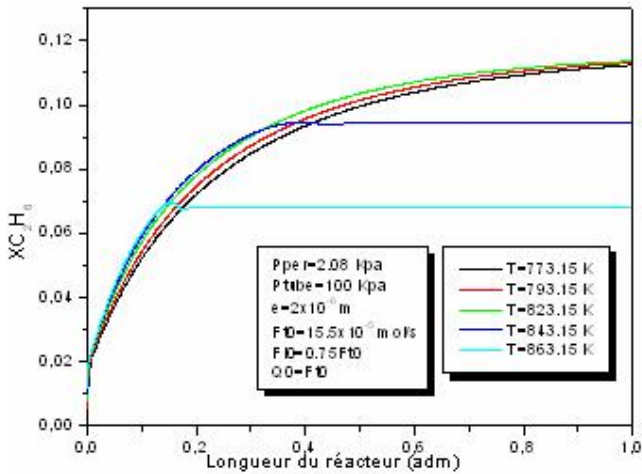


Fig.2 Effet de la température sur la conversion.

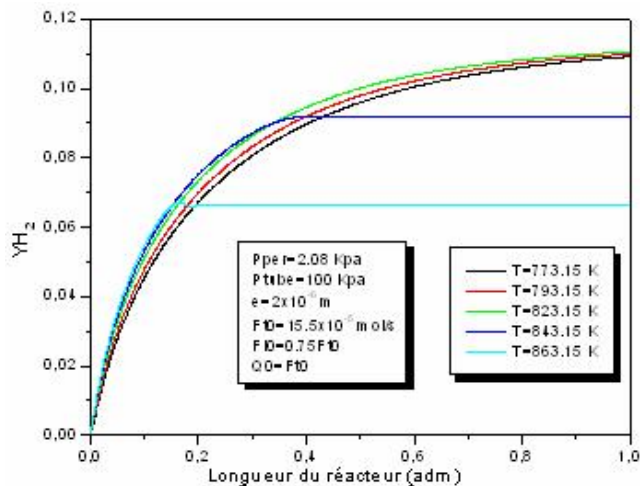


Fig.3 Effet de la température sur la perméation de l'hydrogène.

B. Effet de l'épaisseur de la membrane :

Les deux figures (5) et (6) montrent l'influence de l'épaisseur de la membrane sur la conversion de l'éthane, on remarque que l'épaisseur de la membrane a un grand effet sur la conversion et la perméabilité, telle que l'épaisseur de la membrane est mince, la conversion de l'éthane augmente, ceci est dû au fait que la perméabilité de l'hydrogène augmente, ainsi la théorie évoque que la perméation est inversement proportionnelle avec l'épaisseur, quand l'épaisseur de la membrane est très mince, il y a précaution à la distiction de la membrane et la durée de vie n'est pas grande, donc une instabilité structurale de la membrane. C'est pour cela on a choisi une épaisseur optimale qui égale à $2\text{ }\mu\text{m}$.

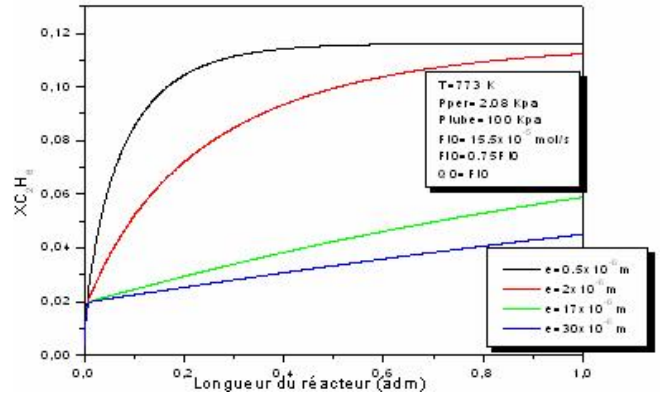


Fig.4 Effet de l'épaisseur de la membrane sur la conversion.

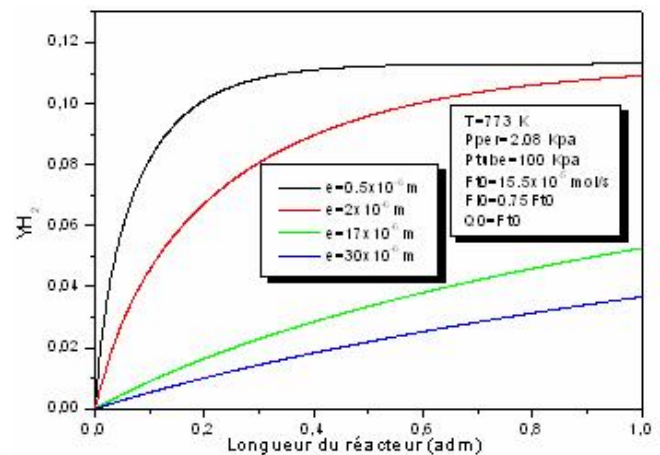


Fig.5 Effet de l'épaisseur de la membrane sur la perméation de l'hydrogène.

C. Effet de la pression totale (Ptbe) :

Si on se réfère à la figure (7) et (8), on constate que l'augmentation de la pression totale favorise la conversion de l'éthane, et la perméabilité de l'hydrogène à travers la membrane. Donc une augmentation de la pression totale est favorable pour la réaction de déshydrogénation de l'éthane. Ces résultats sont en bon accord avec la loi de Chatelier.

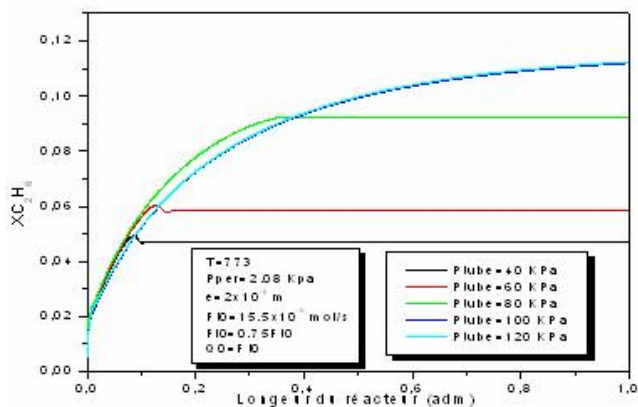


Fig.6 Effet de la pression totale sur la conversion.

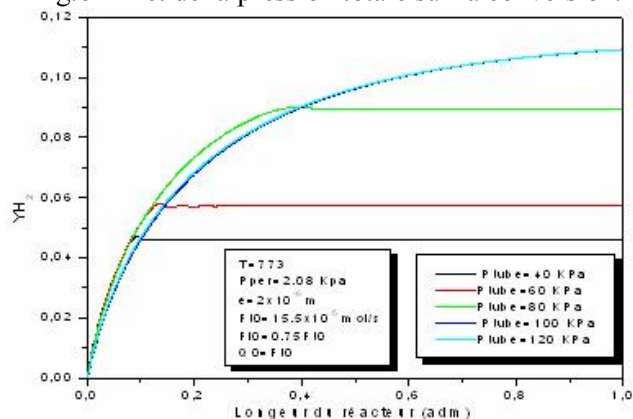


Fig.7 Effet de la pression totale sur la perméation de l'hydrogène.

IV. CONCLUSION

L'élaboration du modèle mathématique pour notre système proposé, a permis d'avoir les résultats suivants :

- L'augmentation de taux de perméation de l'hydrogène et la conversion de l'éthane sont favorisés par :
 - l'augmentation de la température ($T=773$ K).
 - l'augmentation de la pression totale ($P_{tube}=100$ Kpa).
 - la diminution de l'épaisseur de la membrane.

Notation :

B : Constante (masse de catalyseur/masse de l'élément active).
 J_H : Flux de perméation (K mol/m².h).
 D_H : Coefficient de perméabilité (Kmol/m.h.Kpa).
 P : Pression partielle (Kpa).
 Pr : Pression totale (Kpa).
 F : Débit molaire (Kmol/h).
 R_j : Vitesse de la réaction (Kmol/Kg.h).
 R : Constante du gaz parfait (8.314 joule/mol.K).
 K : Constante de vitesse.
 K_{eq} : Constante d'équilibre.
 K_0 : Facteur préexponentielle.
 I : Rapport d'inerte.
 E_p : Énergie d'activation.
 V_p : Volume des grains.
 T : Température.
 C_e : Constante (masse de l'élément active/ masse de catalyseur).
 L : Longueur du réacteur (m).

ρ : La masse volumique (kg/m³).
 A_s : La surface spécifique de l'élément active (m²/g).
 δ : L'épaisseur de la membrane (m).
 Ω : Section de réacteur (m²).
 d : Diamètre de la membrane (m).
 Q : Débit molaire de coté perméat (mol/s).
 D : Diamètre du réacteur (m).
 D_0 : Facteur préexponentielle.

Indices :

S : Solide.
 P : Perméation.
 0 : Initiale.
 Int : Intérieur.
 Ext. : Extérieur.

V. REFERENCES

- [1] J. Szegner, K. L. Yeung & A.Varma, "Titre du papier," *Aich journal*, Vol.43,no.8, August, 1997,420-210..
- [2] S.Salhi , N.Touli, Production de l'hydrogène dans un réacteur membranaire à lit fixe (PBMR), mémoire d'ingénieur (2004).
- [3] M. Schwartz, J. H. White & A. F. Sammells, Solid state oxygen anion and electron mediating membrane and catalytic membrane reactor containing them, US Patent, 2000, 6,033,632.