



Etude et modélisation d'un réacteur de production d'hydrogène par reformage sec du méthane

Leila Dehimi^a, Yacine Benguerba^a & Mirella Virginie^b

a) Laboratoire de Génie de Procédés Chimiques (LGPC), Département de Génie des Procédés
Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1

Sétif, Algérie

b) Université de Strasbourg, IPHC, RePSeM, 25 rue Becquerel 67087 Strasbourg, France

E-mail: dehimilila@yahoo.fr

Résumé— Dans le présent travail, la réaction de reformage sec du méthane est étudiée sur un catalyseur à base du nickel supporté pour la production d'hydrogène dans un réacteur catalytique à lit fixe. L'effet des paramètres opératoires sur l'activité catalytique et le cokage du catalyseur (Ni (33%)/Al₂O₃) a été examiné. Les cinétiques du reformage sec du méthane ont été considérées dans le domaine de température 450 - 650°C et une pression atmosphérique pour un mélange CH₄, CO₂ et N₂ (1:1:8). Le modèle mathématique du réacteur utilise les cinétiques de Richardson et Paripatyadar pour le reformage sec du méthane couplées avec les cinétiques de Snoeck *et al* pour les réactions de dépôt de coke et gazéifications. L'analyse des résultats nous a permis de déterminer l'influence du rapport CH₄/CO₂ et de la température de travail sur la conversion du CH₄ et de CO₂ ainsi que sur le dépôt de coke.

Mots-clés—Reformage sec ;hydrogène; méthane ; réacteur à lit fixe; depot de carbone

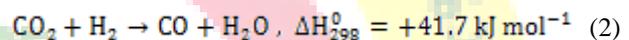
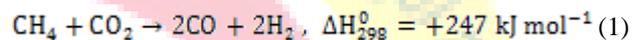
I. INTRODUCTION

Les systèmes énergétiques basés sur l'hydrogène séduisent par leurs avantages, qui cadrent bien avec le souci public concernant les émissions polluantes et le changement climatique. Le carburant hydrogène est efficace et il est perçu comme une énergie renouvelable et propre [1].

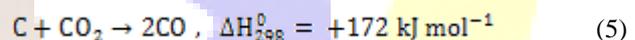
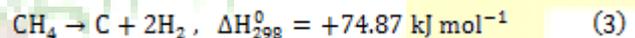
D'autre part, l'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son fort pouvoir calorifique. Le gaz algérien contient plus de 80 % de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds. La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de stockage.

Ces dernières années un grand intérêt est accordé à la réaction de reformage sec du méthane (Réaction-1) vu le rôle que peut jouer cette réaction dans la réduction des teneurs en méthane et en CO₂ dans l'atmosphère et dans la filière de production verte de l'hydrogène [2].

Sachant que le gaz de synthèse obtenu donne un rapport H₂/CO proche de l'unité, valeur utilisée dans une multitude de procédés dans l'industrie, pour la production de composés oxygénés ou encore pour la synthèse Fischer-Tropsch.



Néanmoins, la réaction est endothermique et nécessite des températures de réaction plus élevées entraînant la désactivation du catalyseur par la formation du coke.



Les recherches récentes ont été orientées pour améliorer ce procédé par le développement des nouvelles formulations de catalyseurs afin d'avoir une réduction de la production du monoxyde de carbone (CO) et défavoriser la formation du coke. Cependant, les catalyseurs au nickel sont les mieux adaptés à ces réactions, car ils présentent une activité élevée, une stabilité dans le temps satisfaisante et ils ont l'avantage d'être peu coûteux. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement les performances catalytiques.

L'objectif de ce travail, est de déterminer la cinétique qui pourrait d'une manière satisfaisante d'étudier la conversion des réactifs et la distribution des produits, ainsi l'effet de la température de processus sur la réaction de reformage sec du méthane.



II. LA PARTIE EXPÉRIMENTALE

La réaction a été effectuée dans un réacteur catalytique à lit fixe (fig.1). Il a constitué d'un module en acier inoxydable à l'intérieur duquel un tube de quartz est placé. Le réacteur étudié est de dimensions suivantes : diamètre $D = 0.008\text{m}$, et de longueur $L = 0.22\text{m}$. Une masse catalytique $m_c = 200\text{mg}$ de Ni (33%)/ Al_2O_3 a été déposée à l'intérieur du tube de quartz. Pour éviter le frittage du catalyseur dans la partie supérieure du lit due à une activité initiale très élevée de la réaction catalytique, le catalyseur a été dispersé dans des billes de verre, est déposé en lit fixe dans le tube en quartz. Le mélange d'alimentation CH_4/CO_2 est un mélange équimolaire avec un débit total de 52NmL/min (10% CH_4 , 10% CO_2 , and 80% N_2) la température dans une gamme de $723\text{-}923\text{K}$.

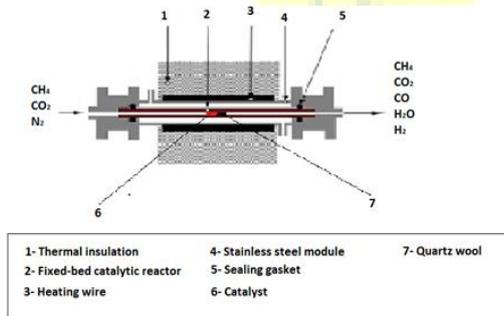


Figure 1 : Réacteur catalytique à lit fixe.

III. LE MODELE MATHEMATIQUE :

Généralement le reformage à sec du méthane consiste en cinq réactions simultanées, sachant que les réactions (1, 2, 3) sont endothermiques et les deux réactions de gazéification (4 et 5) sont exothermiques.

La simulation de la réaction de reformage sec du méthane pour produire le gaz de synthèse dans un réacteur unidirectionnel catalytique à lit fixe a été réalisée à l'aide d'un modèle hétérogène adimensionnel en régime permanent. Le modèle du réacteur de reformage sec du méthane se base sur le modèle cinétique de Richardson et Paripatyadar du catalyseur $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3].

Généralement la réaction de reformage sec du méthane est suivie par la réaction inverse Water Gas shift (réaction 2). D'autres réactions secondaires : la décomposition du méthane (3) et les deux réactions de gazéification par H_2O (4) et CO_2 (5) qui provoquent le dépôt de carbone sont obéies au modèle cinétique de Snoeck et al [4]-[6]. Les paramètres cinétiques de la réaction utilisée dans cette étude sont présentés dans le tableau 1. Les expressions des vitesses :

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2,1} K_{\text{CH}_4,1} P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2,1} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4,1} P_{\text{CH}_4})^2} \left(1 - \frac{(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2})^2}{K_{P_1} (P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2})}\right)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2,2} K_{\text{H}_2,2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2,2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2,2} P_{\text{H}_2})^2} \left(1 - \frac{(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}})}{K_{P_2} (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2})}\right)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{\text{CH}_4,3} \left(P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{H}_2}^2}{K_{P_3}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CH}_4,3} P_{\text{CH}_4} + \frac{1}{K_{\text{H}_2,3}} P_{\text{H}_2}^{1.5}\right)^2}$$

$$r_4 = \frac{\frac{k_4}{K_{\text{H}_2\text{O},4}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} - \frac{P_{\text{CO}}}{K_{P_4}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CH}_4,4} P_{\text{CH}_4} + \frac{1}{K_{\text{H}_2,4}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_{\text{H}_2,4}} P_{\text{H}_2}^{1.5}\right)^2}$$

$$r_5 = \frac{\frac{k_5}{K_{\text{CO}_2,5}} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} - \frac{P_{\text{CO}}}{K_{P_5}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}_2,5} P_{\text{CO}} + \frac{1}{K_{\text{CO}_2,5}} \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)^2}$$

Parameter	Value
k_1	$1.29 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{102065}{RT}\right)$
k_2	$0.35 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{81030}{RT}\right)$
k_3	$6.95 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{58893}{RT}\right)$
k_4	$5.55 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{166397}{RT}\right)$
k_5	$1.34 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{243835}{RT}\right)$
$K_{\text{CO}_2,1}$	$2.61 \cdot 10^{-2} \exp\left(+\frac{37641}{RT}\right)$
$K_{\text{CH}_4,1}$	$2.60 \cdot 10^{-2} \exp\left(+\frac{40684}{RT}\right)$
$K_{\text{CO}_2,2}$	$0.5771 \exp\left(+\frac{9262}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2,2}$	$1.494 \exp\left(+\frac{6025}{RT}\right)$
$K_{\text{CH}_4,3}$	$0.21 \exp\left(-\frac{567}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2,3}$	$5.1810^{+7} \exp\left(-\frac{133210}{RT}\right)$



**Le 4^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables**
**The 4th International Seminar on New and Renewable
Energies**

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016



Parametre r	Value
$K_{H_2O,4}$	$4.73 \cdot 10^{-6} \exp\left(+\frac{97770}{RT}\right)$
$K_{CH_4,4}$	$3.49 \exp\left(-\frac{0}{RT}\right)$
$K_{H_2,4}$	$1.83 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{216145}{RT}\right)$
$K_{CO,5}$	$7.34 \cdot 10^{-6} \exp\left(+\frac{100395}{RT}\right)$
$K_{CO_2,5}$	$2.81 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{104085}{RT}\right)$
K_{p_1}	$6.78 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{259660}{RT}\right)$
K_{p_2}	$56.4971 \exp\left(-\frac{36580}{RT}\right)$
K_{p_3}	$2.98 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{84400}{RT}\right)$
K_{p_4}	$1.3827 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{125916}{RT}\right)$
K_{p_5}	$1.9393 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{168527}{RT}\right)$

Les équations différentielles des différentes espèces peuvent s'écrire comme suit :

- Les équations de continuité :

$$\frac{dX_{CH_4}}{dL} = \frac{\rho_s \Omega L (r_1 + r_3)}{F^{CH_4}}$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dL} = \frac{\rho_s \Omega L (r_1 + r_2 + r_5)}{F^{CO_2}}$$

$$\frac{dX_{CO}}{dL} = \frac{\rho_s \Omega L (2r_1 + r_2 + r_4 + 2r_5)}{F^{CH_4}}$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dL} = \frac{\rho_s \Omega L (2r_1 - r_2 + 3r_3 + r_4)}{F^{CH_4}}$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dL} = \frac{\rho_s \Omega L (r_2 - r_4)}{F^{CH_4}}$$

- L'équation d'énergie :

$$\frac{dT}{dL} = \frac{\rho_b L}{u \rho_g C_p} \sum_{i=1}^5 r_i (-\Delta H)_i - \frac{4 U_w L}{D_t u \rho_g C_p} (T - T_w)$$

L'ensemble des équations précédentes sont résolus numériquement, en utilisant la méthode de Runge-Kutta.

IV. RESULTAT ET DISCUSSION

Les conditions opératoires de simulation sont présentées dans le Tableau 3.

Inlet pressure, P_t	1 atm
Inlet temperature, T_0	25 °C
Total inlet flow rate, Q_0	52.2 Nml/min
CH ₄ /CO ₂ - feed ratio	1:1
CH ₄ /N ₂ - feed ratio	1:8
Inlet mole fraction of CH ₄ ;	10 %
Inlet mole fraction of CO ₂ ;	11.3 %
Reactor length, L	0.22 m
Reactor diameter, D_t	0.008 m
Wall temperature, T_w	450-650 °C

Nous examinerons donc l'effet de ces différents paramètres sur les performances de la réaction de reformage sec du méthane et sur le dépôt de coke lors de la réaction.

IV.1 L'EFFET DE LA TEMPERATURE :

L'un des paramètres opératoires ayant un effet important sur la réaction de reformage sec du méthane est la température, l'effet de la température sur la réaction est complexe. En tant que la température joue un rôle important sur les performances de la réaction via la thermodynamique et la cinétique de la réaction. La figure 2 représente l'évolution des différentes températures dans le réacteur. On remarque une endothermicité globale du système, puis à l'entrée de la zone catalytique, on constate une diminution profonde de la température, en particulier pour des températures plus élevées. Comme la température augmente l'endothermicité de la réaction aussi augmente. Ceci est dû à l'activation de réaction 4 et la réaction 5 qui sont fortement endothermique.

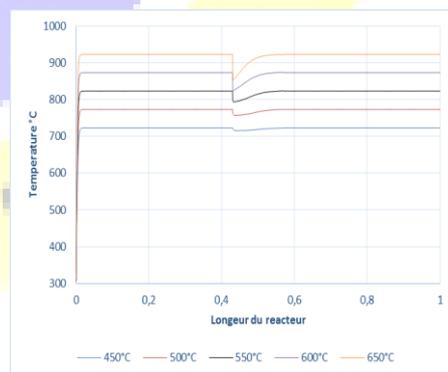


Figure 2 : L'évolution de la température dans le réacteur

La simulation montre que le schéma cinétique est très complexe et que la considération de deux réactions principales ne conduirait pas à des sélectivités satisfaisantes des espèces.



Encore plus, compte tenu de la cinétique de dépôt de carbone proposées par Snoeck *et al* a permis d'étudier l'impact de ces réactions secondaires sur la conversion globale de CH₄ et CO₂ et la sélectivité des produits tels que H₂, CO et H₂O.

La figure.3 récapitule tous les résultats obtenus en résolvant le modèle mathématique et la comparaison avec les

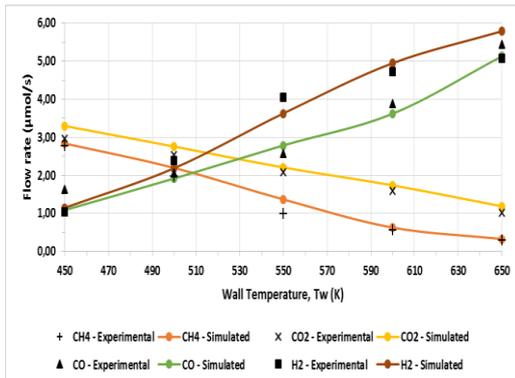


Figure 3 : Flux molaire à la sortie du réacteur : comparaison entre les valeurs de simulation et celles obtenues expérimentalement.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de Richardson et Paripatyadar couplé avec celui de Snoeck *et al* pourrait être utilisée avec confiance dans le cas de reformage sec de méthane sur un catalyseur Ni/Al₂O₃. Les flux de CH₄, CO₂, CO et H₂ (voir Fig. 3), calculé aux températures différentes a montré un bon ajustement.

La figure (4) montre qu'un rapport molaire faible devrait être employé pour avoir un maximum du méthane converti. Nous avons trouvé que dans les conditions exploitées, ce maximum correspond à la valeur de température T=650°C.

La figure(5) montre qu'il y a une augmentation rapide de la conversion du CO₂ avec l'accroissement de la température. On remarque à partir de T=550°C la conversion du CO₂ augmente d'une façon continue pour atteindre un maximum XCO₂=97% à T= 650°C. Dans le même contexte, cette figure montre qu'avec des valeurs fixes de température la conversion du CO₂ augmente aussi avec l'accroissement du rapport CH₄/CO₂.

Pour la figure(6), la première remarque générale qui s'applique à l'ensemble des températures T ≤ 550°C est que les profils passent par un maximum aux valeurs du rapport CH₄/CO₂ aux environs de 8%. Puis on remarque également une diminution progressive de la production du CO pour toutes les températures à des rapports au-dessus de 8%.

Pour la figure (7), du point de vue production d'hydrogène des températures et des rapports CH₄/CO₂ ont permis d'avoir une quantité plus élevée en hydrogène récupéré. La figure(8) montre que quel que soit la température de travail, le taux de

production de l'eau passe par un maximum vers des valeurs de CH₄/CO₂ élevées ce qui est bénéfique pour la consommation du coke (réaction (3)) par la réaction de gazéification (4).

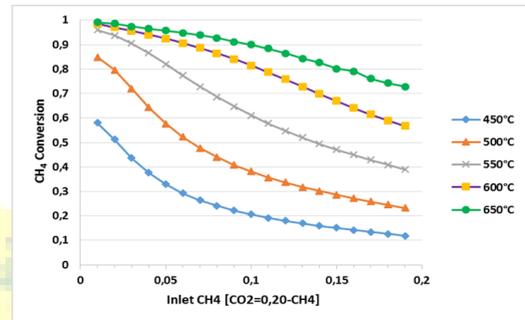


Figure.4 : L'évolution de la conversion du CH₄

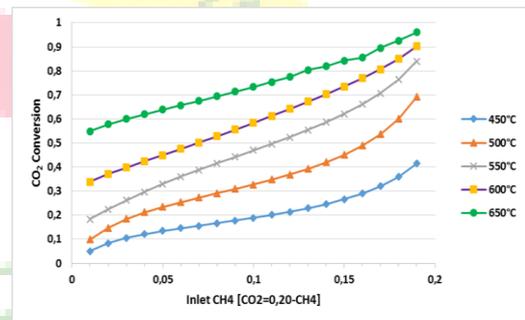


Figure.5 : L'évolution de la conversion du CO₂

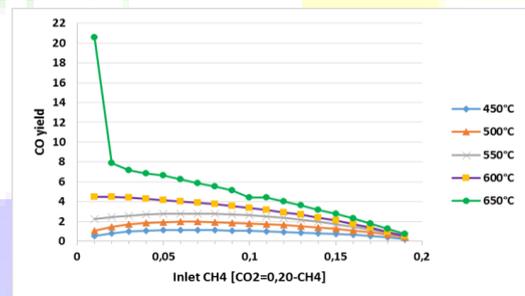


Figure.6 : L'évolution de la conversion du CO

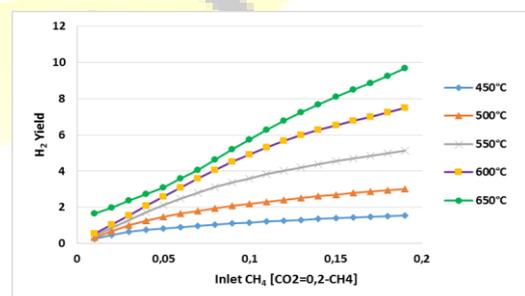


Figure.7 : L'évolution de la conversion du H₂



Le 4^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables

The 4th International Seminar on New and Renewable Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa - Algérie 24 - 25 Octobre 2016

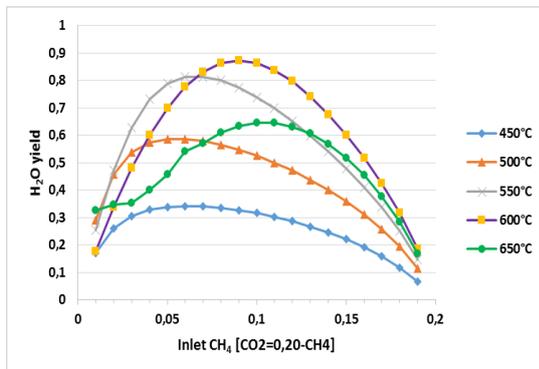


Figure.7 : L'évolution de la conversion du H₂O

Gasification by CO₂, by H₂, and by Steam: Kinetic Study. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4252-4265.

V. CONCLUSION

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances de la réaction de reformage sec du méthane dans un réacteur catalytique à lit fixe. L'ensemble des équations obtenues à partir des bilans sont résolues numériquement par la méthode de Runge-Kutta d'ordres 4. Les paramètres influençant la conversion du méthane et le rendement en hydrogène sont : la température de travail et le rapport entre les quantités de méthane et dioxyde de carbone injectés.

Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- L'emploi des rapports élevés sont favorables pour obtenir une conversion importante en CO₂.
- Pour le méthane les résultats obtenus montrent également que des meilleures conversions en CH₄ exigent l'emploi de valeurs faibles du rapport CH₄/CO₂.
- En plus, les produits de la réaction de DRM, H₂, CO et H₂O, seraient favorisés essentiellement pour des températures élevées.
- Enfin, il est important de signaler que la valeur optimale de la température est 650°C.

REFERENCES

- [1] Z. Xu, Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou, Z. Duan, *Appl catalysis A : General*, 210 (2001) 45-53.
- [2] Bradford M.C.J., Vannice M.A., 1998. CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts. *J Catal* 173:157-71.
- [3] Richardson, J.T., Pariptyadar, S. A., 1990. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium. *Applied Catalysis* 61, 293-309.
- [4] Snoeck, J.-W., Froment, G.F., Fowles, M., 1997a. Filamentous carbon formation and gasification: Thermodynamics, driving force, nucleation and steady-state growth. *Journal of Catalysis*, 169, 240-249.
- [5] Snoeck, J.-W., Froment, G.F., Fowles, M., 1997b. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 169, 250-262.
- [6] Snoeck, J.-W., Froment, G.F., Fowles, M., 2002. Steam/CO₂ Reforming of methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and