
Étude thermodynamique et simulation du bilan énergétique des procédés de reformage du méthane

2.1. Introduction

Actuellement, environ 96% de l'hydrogène est produit à partir d'hydrocarbures tels que le gaz naturel et le charbon, et le reste vient de l'électrolyse et photoélectrolyse de l'eau [2]. Dans le contexte actuel de la transition énergétique, il est important d'explorer des voies de production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables telles que le biogaz provenant de la digestion anaérobie ou de l'enfouissement de la biomasse ou biodéchets [2].

Pour rappel, les trois étapes principales de la production d'hydrogène à partir du biogaz sont les suivantes (Figure 1) :

- La purification et le reformage du biogaz en syngas ;
- La réaction de water-gas-shift (WGS);
- La séparation de l'hydrogène par exemple par le procédé d'adsorption à pression modulée (pressure swing adsorption – PSA). Cette opération permet d'obtenir de l'hydrogène purifié. Le gaz de purge issu de cette opération contient encore du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qui peuvent être recyclés.

Comme montré dans le chapitre 1, le biogaz est en général composé de 50-65% (en volume) de CH_4 , 30 à 40% de CO_2 , et 0 à 5% de O_2 [2]. L'étape de reformage peut être réalisée par différents procédés de reformage :

- Reformage à sec du biogaz (RSB) : réaction de CH_4 avec CO_2 , sans ajout de vapeur d'eau ;
- Reformage à sec du biogaz avec un recyclage du gaz de purge. Pour un recyclage de 30% en volume du gaz de purge, le procédé est appelé RSB0,3C ;
- Bi-Reformage du biogaz (BRB) : la vapeur d'eau est ajoutée au biogaz, souvent à des rapports S/C élevés (S/C = rapport molaire de « vapeur d'eau sur méthane »). De ce fait, le méthane est reformé à la fois par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Ce procédé est appliqué dans le concept de base du projet VABHYOGAZ3 ;
- Tri-reformage (Tri-RB) : réaction de CH_4 avec CO_2 , H_2O et O_2 . Le biogaz peut contenir de l'oxygène jusqu'à 5% en volume. L'ajout de la vapeur d'eau à ce biogaz correspond à un Tri-RB où le méthane est reformé à la fois par ces trois oxydants ;
- Tri-reformage avec recyclage du gaz de purge. Pour un recyclage de 30% en volume du gaz de purge, le procédé correspondant est appelé Tri-RB0,3C.

Quel que soit le procédé de reformage, un catalyseur solide est nécessaire. De plus, ces procédés sont menés à haute température ($>700\text{ °C}$) pour favoriser la réaction du point de vue thermodynamique. Pour un biogaz donné, la productivité d'hydrogène dépend des paramètres opératoires tels que la température, la pression, la formation de coke, la conversion de CO par WGS, le rendement de PSA. Ce chapitre est focalisé sur l'aspect thermodynamique du reformage et la simulation de la production d'hydrogène en intégrant un des cinq procédés de reformage indiqués ci-dessus à l'aide du simulateur Aspen Plus. Les paramètres opératoires seront étudiés en vue de l'optimisation de la production d'hydrogène et du rendement énergétique du procédé global. En effet, les applications industrielles actuelles se basent sur le vaporeformage du biogaz, qui nécessite un catalyseur et un rapport molaire

S/C élevé, sachant que le vaporeformage a lieu à haute température (autour de 900 °C) suivi par une étape de Water-Gas-Shift (WGS) à 200-350 °C, d'où une perte importante d'énergie entre ces deux étapes. L'objectif de cette étude est de comparer les bilans énergétiques et matières des différentes configurations de production d'hydrogène via les procédés de reformage du biogaz cités ci-dessus.

2.2. Méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs et hypothèses pour la simulation

2.2.1. Méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs

La méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs a souvent été utilisée pour déterminer la composition d'un système chimique à l'état d'équilibre [121], [28], [122], [123]. L'énergie totale de Gibbs ou enthalpie libre d'un système de réactions à une température et pression définies est fonction de la composition d'équilibre des composants. Elle est décrite par eq.15 [123] :

$$G_{(T,P)}^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad eq.15$$

Où $G_{(T,P)}^t$ est l'énergie totale de Gibbs du mélange, kJ, n_i est le nombre de mole d'espèce i du mélange, μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange, N est le nombre de composant dans le mélange. Le potentiel chimique de l'espèce i à n'importe quelle température et à n'importe quelle pression est obtenu par eq.16 [28] [123].

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) = \mu_i^0 + RT \ln \left(y_i \Phi_i P / p_0 \right) = G_i^0 + RT \ln \left(y_i \Phi_i P / p_0 \right) \quad eq.16$$

Dans la phase gazeuse, à l'état standard, $P^0 = 1 \text{ atm}$ et $G_{i,e}^0 = 0$ (kJ/mol) pour chaque élément, de ce fait, on peut assumer $G_i^0 = \Delta G_{f_i}^0$ (kJ/mol) [124].

Où : R est la constante molaire des gaz parfait (J/K/mol), y_i est la fraction molaire de l'espèce i , Φ_i est le coefficient fugacité, \hat{f}_i est la fugacité de l'espèce i , f_i^0 et G_i^0 sont respectivement la fugacité et l'énergie libre de Gibbs de l'espèce i à l'état standard, $G_{i,e}^0$ est l'enthalpie libre de Gibbs d'élément e d'espèce i dans la phase gazeuse à l'état standard, (kJ/mol), $\Delta G_{f_i}^0$ est l'enthalpie libre de Gibbs de la formation de l'espèce i dans la phase gazeuse à l'état standard, (kJ/mol), g est la phase gazeuse.

Par la combinaison des équations eq.15 et eq.16 avec l'utilisation de la méthode de multiplicateur de Lagrange, l'énergie libre minimale du système global en phase gazeuse peut être exprimée par eq. 17 [28]

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\Delta G_{f_i}^0 + RT \ln \left(y_i \Phi_i P / p_0 \right) + \sum_k a_{ik} \lambda_k \right) = 0 \quad eq. 17$$

Dans un système fermé, la minimisation de l'équation eq. 17 est soumise aux contraintes du bilan de matière. Donc, le nombre de moles de chaque type d'atome reste constant pendant la réaction :

$$\sum_{i=1}^N n_i a_{ik} = A_k \quad eq. 18$$

Où : λ_k est le multiplicateur de Lagrange ; a_{ik} est le nombre d'atomes de l'élément k dans chaque espèce moléculaire i ; A_k est la masse totale d'élément k du mélange alimenté au système, $k = (1, 2, \dots, E)$ avec E est le nombre d'élément présents dans le mélange.

En considérant la présence de carbone solide (graphite pur) dans le système, lorsque les phases vapeur et solide sont à l'équilibre, l'énergie libre de Gibbs pour le carbone est calculée par eq. 19 :

$$\bar{G}_C^g = \bar{G}_C^s = G_C^{\circ s} = \Delta G_{fC}^{\circ s} \cong 0 \quad eq. 19$$

L'équation eq. 17 devient [125] :

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\Delta G_{fi}^{\circ g} + RT \ln \left(y_i \hat{\phi}_i P / P^\circ \right) + \sum_k a_{ik} \lambda_k \right) + n_C \Delta G_{fC(s)}^{\circ} = 0 \quad eq. 20$$

Où \bar{G}_C^g : est l'énergie libre de Gibbs molaire partielle du carbone en phase gazeuse ; \bar{G}_C^s l'énergie libre de Gibbs molaire partielle du carbone en phase solide ; $G_C^{\circ s}$ est l'énergie libre de Gibbs du carbone solide à l'état standard ; $\Delta G_{fC}^{\circ s}$ est l'énergie libre de Gibbs de la formation du carbone solide à l'état standard, et n_C est le nombre de moles de carbone, s est phase solide.

Les calculs d'équilibre utilisant la méthode de minimisation de l'enthalpie libre ont été réalisés avec Aspen Plus (Aspen TechTM). Le programme est capable de simuler un système contenant une seule phase ou plusieurs phases.

Pour notre étude, les mélanges considérés contiennent les différents composés polaires et apolaires tels que H₂, N₂, CO₂, CO, CH₄, O₂ et H₂O. L'équation d'état **PRMHV2** a donc été choisie. Elle est basée sur le modèle d'équation d'état de Peng-Robinson qui permet de calculer le coefficient de fugacité $\hat{\phi}_i$ dans l'équation eq. 20 [122] [126]. De plus, la règle de mélange **MHV2** (Huron-Vidal Mixing rules) permet de prédire les interactions binaires à toute pression [127].

2.2.2. Hypothèses considérées pour la simulation

Afin de simplifier les calculs, les hypothèses ci-dessous ont été considérées :

- La composition initiale du biogaz est à 59,70% de méthane, 40,06% de dioxyde de carbone, 0,20% d'azote et 0,04% d'oxygène (en % volumique). Cela correspond à la composition typique du biogaz produit par notre partenaire industriel dans le projet VABHYOGAZ3.

- Les produits principaux sont CO, H₂, H₂O, CO₂, CH₄ et carbone solide (graphite)

- Les pertes de chaleur sont ignorées dans le reformage, la réaction de water-gas-shift, et la combustion.

- Les effets de transfert de chaleur et de transfert de masse sont ignorés.

- Les simulations des procédés sont effectuées en régime stationnaire.

- La composition de l'air est considérée à 79 vol.% d'azote et 21 vol.% d'oxygène.

- Le rendement des pompes est imposé à 75%.

- L'efficacité isentropique du compresseur est imposée à 75%.

En réalité, afin d'éviter la désactivation du catalyseur, il faut avoir une étape d'élimination des poisons catalytiques. Dans cette modélisation, le biogaz utilisé pour le reformage est considéré comme un mélange de gaz pur et l'étape de désulfuration a été ignorée.

2.3. Composants et équipements utilisés dans la simulation

2.3.1. Composants dans la simulation

Le biogaz issu de l'enfouissement contient principalement des composés suivants : CH_4 , CO_2 , N_2 , O_2 . Les autres polluants présentés dans le biogaz purifié sont négligeables. Les produits principaux du reformage du biogaz sont CO et H_2 . Les produits secondaires sont H_2O , CO_2 et le carbone solide (C_s). Le Tableau 10 résume les composés et mélanges chimiques retenus pour la modélisation Aspen Plus.

Tableau 10 : Liste des composés et mélanges chimiques pour la modélisation

Nom des composants	Formulaire chimique
Hydrogène	H_2
Azote	N_2
Méthane	CH_4
Dioxyde de carbone	CO_2
Monoxyde de carbone	CO
Eau	H_2O
Coke ou solide de carbone	C_s
Oxygène	O_2
Air	N_2/O_2

2.3.2. Équipements utilisés dans la simulation

2.3.2.1. Réacteur

- Réacteur de Gibbs (**RGIBBS**) :

Ce modèle a souvent été utilisé car il travaille sur la base de la méthode de minimisation d'enthalpie libre. Toutes les propriétés à l'état standard de chaque molécule sortant du réacteur sont utilisées, ce qui évite de devoir introduire les réactions et les constantes d'équilibre. **RGIBBS** est le modèle le plus flexible. Il permet de travailler avec plusieurs phases (y compris les phases solides depuis la version V7.3) et plusieurs espèces. Dans cette étude, ce réacteur a été utilisé pour simuler l'étape de reformage (Figure 4).

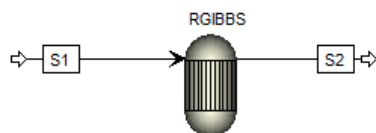


Figure 4 : Illustration d'un réacteur **RGibbs** sous Aspen Plus

- Réacteur de **RSTOIC** :

Le réacteur de **RSTOIC** (Figure 5) est utilisé lorsque la stœchiométrie de la réaction est connue. Dans notre étude, ce réacteur a été utilisé pour l'étape de WGS et de combustion. Le coefficient stœchiométrique est fixé de 100% et la conversions est spécifié dans les réacteurs, 75% pour les réacteurs de WGS et 100% pour le réacteur de combustion.

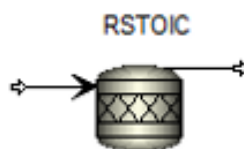


Figure 5 : Illustration d'un réacteur **RSTOIC** sous Aspen Plus

2.3.2.2. Changement de la pression

Les appareils qui permettent de changer la pression sont les pompes, les compresseurs (Figure 6), les valves ou les tuyaux.

Dans cette étude, des pompes et des compresseurs ont été utilisés. Pour une pompe, on fixe soit la pression de sortie, soit la puissance. Quant au compresseur, il faut préciser le mode de calcul (isentropique ou polytropique). Le rendement, isentropique ou polytropique, peut aussi être spécifié.



Figure 6 : Illustration d'une pompe et d'un compresseur dans la simulation Aspen Plus

2.3.2.3. Mélangeur (mixer)



Figure 7 : Illustration d'un mélangeur (mix) dans la simulation Aspen Plus

Un mélangeur (mixer) reçoit un nombre illimité de débits d'entrée et les combine en un débit de sortie unique (Figure 7). Le mélangeur est supposé adiabatique.

La pression de sortie du mélange est, par défaut, la plus petite des pressions des débits d'entrée.

2.3.2.4. Séparateur (FLASH)

SPR



Figure 8 : Illustration d'un séparateur dans la simulation Aspen Plus

Un **FLASH** (Figure 8) est une unité où l'équilibre entre les fluides est supposé en sortie. Dans Aspen Plus, il existe deux modèles : **FLASH2** pour deux sorties à l'équilibre liquide-vapeur, et **FLASH3** pour trois sorties à l'équilibre liquide-liquide-vapeur.

2.3.2.5. Diviseur (Splitter)

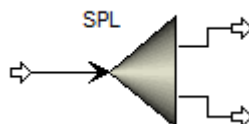


Figure 9 : Illustration d'un diviseur dans la simulation Aspen Plus

Un diviseur de débit peut diviser un débit d'entrée en un nombre illimité de débits de sortie, aux mêmes conditions de température, pression et composition (Figure 9). Le débit de sortie peut être exprimé en débit molaire ou massique, ou en fraction par rapport au débit d'entrée.

2.3.2.6. Chaudière et échangeur de chaleur

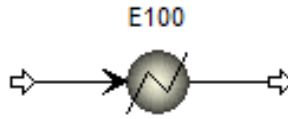


Figure 10 : Illustration d'une chaudière (HEATER) dans la simulation Aspen Plus

Une chaudière, **HEATER**, peut représenter n'importe quelle opération qui échange de la chaleur avec l'extérieur. Il peut y avoir plusieurs débits d'alimentation, mais une seule sortie en comparaison avec des **FLASHs**.

2.3.2.7. Séparateur idéal (Components splitter)

Un séparateur idéal (Figure 11) est une unité qui peut séparer les composants entre les courants de sortie en fonction des fractions affectées à chaque composant. Dans notre étude, le séparateur idéal a été utilisé pour simuler l'unité de PSA. L'hydrogène est séparé du syngas et le reste constitue le gaz de purge après le PSA.

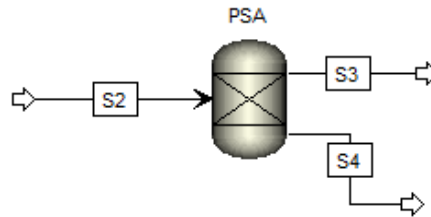


Figure 11 : Illustration d'un séparateur idéal dans la simulation Aspen Plus

2.4. Étude thermodynamique

Connaître le comportement thermodynamique d'un procédé de reformage est essentiel pour déterminer la température de réaction, la pression et le rapport d'alimentation les mieux adaptés pour obtenir un rendement élevé en gaz de synthèse. Dans notre étude, une étude de sensibilité par Aspen Plus a été réalisée afin d'étudier l'influence de la température, de la pression, du rapport molaire de CO₂/CH₄, et des rapports molaires de vapeur d'eau sur méthane (S/C) et d'oxygène sur méthane (O/C) choisis en entrée du réacteur **RGIBBS** sur les taux de conversions du CH₄, CO₂, sur les sélectivités en H₂, CO et en carbone solide.

Tableau 11 : Résumé des paramètres de l'étude thermodynamique des procédés de reformage

Paramètre	Reformage à sec (RSB)	Bi-reformage (BRB)	Tri-reformage (Tri-RB)
Rapport molaire S/C	0	0 à 1,2	0 à 1,2
Rapport molaire O/C	0	0	0 à 0,1
Rapport molaire CO ₂ /CH ₄	0,5 à 1,5	0,4/0,6	0,4/0,6
Température (°C)	550 à 950	500 à 950	500 à 950
Pression (bar)	1	1	1

La composition d'un biogaz ou d'un gaz d'enfouissement varie largement en fonction de leur production [8]. Il n'est pas possible de modéliser tous les mélanges. Dans cette étude, la composition de base du gaz d'enfouissement produit sur le site industriel de Trifyl à Graulhet (Tarn, France), qui est un partenaire industriel du projet VABHYOGAZ3, a été utilisée. Ce biogaz contient 59,7% en méthane, 40,06% en dioxyde de carbone, 0,2% en azote et 0,04% en oxygène (en fraction molaire). En fait, les unités industrielles de production d'hydrogène liquide pour la mobilité dans le cadre du projet VABHYOGAZ3 étaient conçues pour ce type de biogaz. A partir de ce mélange de base, différentes configurations de reformage ont été proposées pour l'étude de simulation : reformage à sec du biogaz (RSB) où le mélange réactif est seulement composé de CH₄ et CO₂ ; bi-reformage du biogaz (BRB) où CH₄ est reformé à la fois par CO₂ et H₂O ; et tri-reformage du biogaz (Tri-RB) où CH₄ est reformé à la fois par O₂, CO₂ et H₂O. Le Tableau 11 montre les paramètres étudiés pour les différents procédés de reformage lorsque la pression du reformage est fixée à 1 bar.

Le Tableau 12 montre la gamme de pression du reformage étudiée lorsque la température du reformage est fixée à 700 ou 900 °C, et le rapport molaire de CH₄/CO₂ est fixé à 60/40.

Tableau 12 : Résumé des paramètres de l'étude sur la pression des procédés de reformage

Paramètre	Reformage à sec (RSB)	Bi-reformage (BRB)	Tri-reformage (Tri-RB)
T=700 °C et 900 °C	S/C=0, O/C=0	S/C=0,9 ; O/C =0	S/C=0,9 et O/C=0,1
P (bar)	1 à 30	1 à 30	1 à 30
Composition du biogaz (% mole)	CH ₄ /CO ₂ =60%/40%		

Il est à noter que le procédé dit « vaporeformage » développé par nos partenaires industriels pendant les phases 1 et 2, qui précèdent le projet VABHYOGAZ3, est en effet un Tri-RB. En réalité, le biogaz purifié contenant CH₄, CO₂ et O₂ est reformé avec un grand excès de vapeur d'eau ; le rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane (S/C) étant environ 4/1 pour maintenir les catalyseurs stables. En raison de la faible teneur en oxygène dans le biogaz utilisé (0,04% en volume), ce vaporeformage est aussi similaire à un bi-reformage dans lequel H₂O et CO₂ sont les deux agents oxydants principaux.

Comme montré dans le Tableau 1 du chapitre 1, le reformage du biogaz est un procédé complexe. La formation des produits dépend des différents équilibres chimiques mis en jeu.

Afin d'évaluer la performance des procédés de reformage comme RSB, BRB et Tri-RB, différents paramètres tels que le taux de conversion du CH₄, CO₂, CO, le taux de sélectivité en H₂, CO et en carbone solide ont été définis comme montrés dans le Tableau 13:

Tableau 13 : Définitions des indices dans la simulation

Taux de conversion du CH ₄ :	$X_{CH_4}(\%) = \frac{Q_{CH_4\text{entrée}} - Q_{CH_4\text{sortie}}}{Q_{CH_4\text{entrée}}} \times 100$	eq.21
Taux de conversion du CO ₂ :	$X_{CO_2}(\%) = \frac{Q_{CO_2\text{entrée}} - Q_{CO_2\text{sortie}}}{Q_{CO_2\text{entrée}}} \times 100$	eq.22
Taux de sélectivité en carbone solide :	$S_c(\%) = \frac{Q_{C\text{formé}}}{(Q_{CH_4\text{entrée}} - Q_{CH_4\text{sortie}}) + (Q_{CO_2\text{entrée}} - Q_{CO_2\text{sortie}})} \times 100$	eq.23
Taux de conversion du CO	$X_{CO}(\%) = \frac{Q_{CO\text{entrée}} - Q_{CO\text{sortie}}}{Q_{CO\text{entrée}}} \times 100$	eq.24

Où :

- $Q_{CH_4\text{entrée}}$, $Q_{CH_4\text{sortie}}$: débit molaire de méthane à l'entrée et à la sortie du réacteur (kmol/h).
- $Q_{CO_2\text{entrée}}$, $Q_{CO_2\text{sortie}}$: débit molaire de dioxyde de carbone à l'entrée et à la sortie du réacteur (kmol/h).
- $Q_{CO\text{entrée}}$, $Q_{CO\text{sortie}}$: débit molaire de monoxyde de carbone à l'entrée et à la sortie du réacteur (kmol/h).
- $Q_{C\text{formé}}$: débit molaire de carbone solide (kmol/h) à la sortie du réacteur. Les simulations étant faites dans le cas d'un procédé continu en régime stationnaire, un débit de carbone est calculé ; dans un réacteur chimique réel, le carbone solide est principalement accumulé dans le lit catalytique.

2.4.1. Reformage à sec du biogaz

Pour un rapport molaire initial de CO_2/CH_4 égal à l'unité, les espèces présentes à l'équilibre à 1 bar et à une température qui varie de 550 à 950 °C sont montrées dans la Figure 12. Le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4) sont consommés pour former le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H_2), de l'eau et le du carbone solide. La réaction est favorisée à haute température car la réaction principale du reformage à sec est endothermique. Le carbone solide peut être formé par la réaction de Boudouard (eq. 7), le craquage du méthane (eq. 8), l'hydrogénation de CO_2 (eq. 12), et l'hydrogénation de CO (eq. 13) (Tableau 1- chapitre 1). La réaction correspondant à eq. 8 est endothermique mais les trois réactions correspondant à eq. 7, eq. 12, eq. 13 sont exothermiques [128]. Par conséquent, la formation de carbone solide diminue lorsque la température augmente. Le rapport molaire de H_2/CO atteint l'unité au-delà de 900 °C où les réactions secondaires sont défavorables.

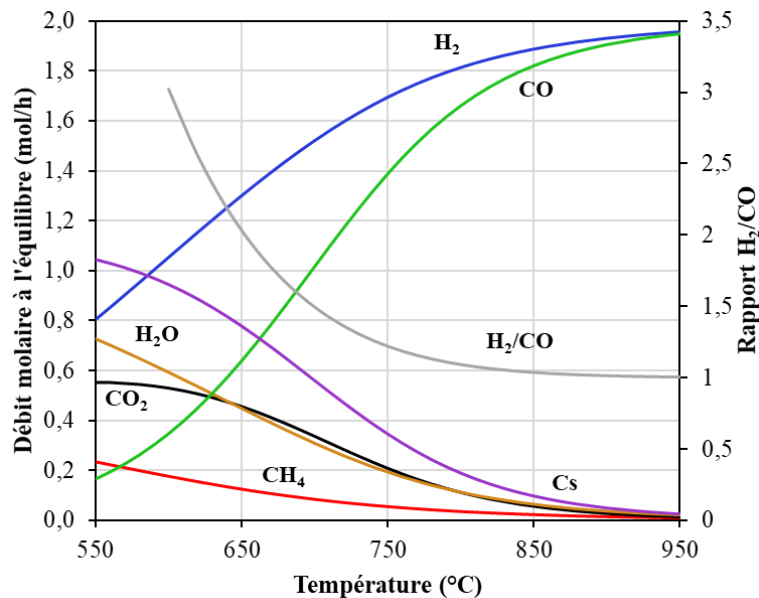


Figure 12 : Débits partiels dans le courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant un rapport molaire $CO_2/CH_4 = 1$ (débit total du mélange de départ : 2 mol/h)

Dans le cas de la composition du biogaz ou du gaz d'enfouissement, les concentrations de CH_4 et de CO_2 peuvent atteindre de 35 à 65% et de 15 à 50% (en volume) respectivement [2]. La Figure 13 montre l'équilibre pour un mélange contenant initialement 1 mol/h de CH_4 et 0,7 mol/h de CO_2 , soit 59% de CH_4 et 41% de CO_2 (ou le rapport molaire de $CH_4/CO_2 = 1,43$) en fonction de la température et

à 1 bar. Dans ces conditions, le carbone solide est omniprésent quelle que soit la température de réaction, ce qui n'est pas souhaité pour la stabilité catalytique.

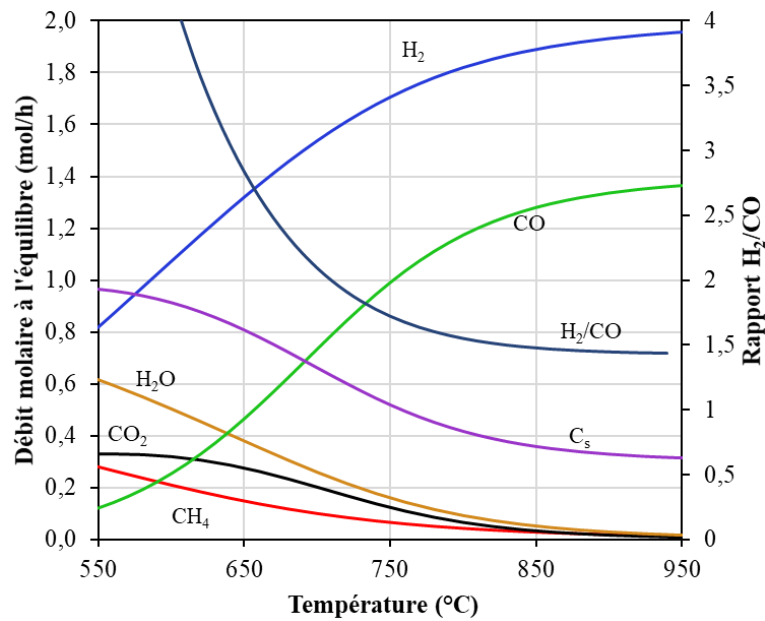


Figure 13 : Débits partiels dans le courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant le rapport molaire de $CH_4/CO_2 = 1,43$ (débit total du mélange de départ : 1,7 mol/h)

L'effet du rapport molaire de CO_2/CH_4 et de la température sur la conversion de CH_4 , et sur la sélectivité en carbone solide est montré dans la Figure 14 et la Figure 15, respectivement.

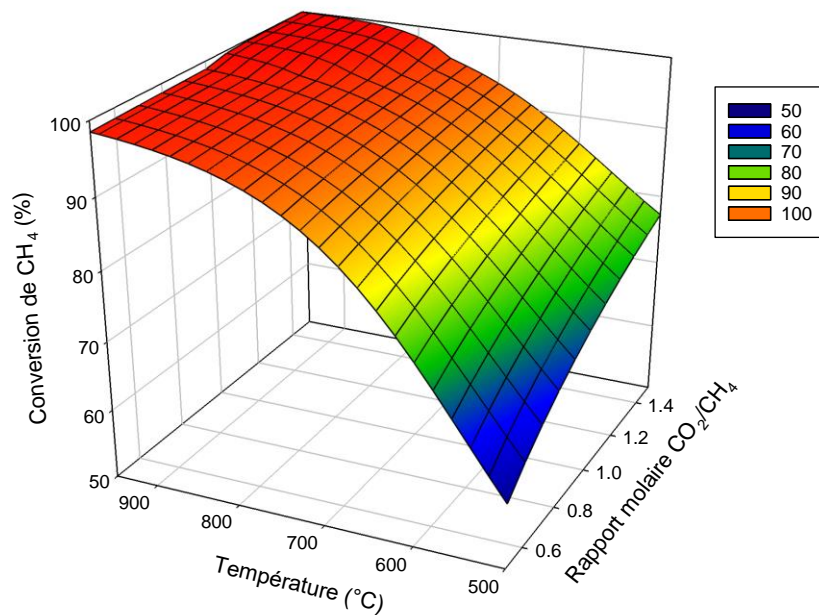


Figure 14 : Conversion de CH_4 en fonction de la température et du rapport molaire CO_2/CH_4 à la pression totale de 1 bar

A un rapport molaire de CO_2/CH_4 donné, l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la conversion du CH_4 . A une température donnée, l'augmentation de rapport CO_2/CH_4 entraîne l'augmentation de la conversion de CH_4 particulièrement dans la région de température de moins de 700 °C.

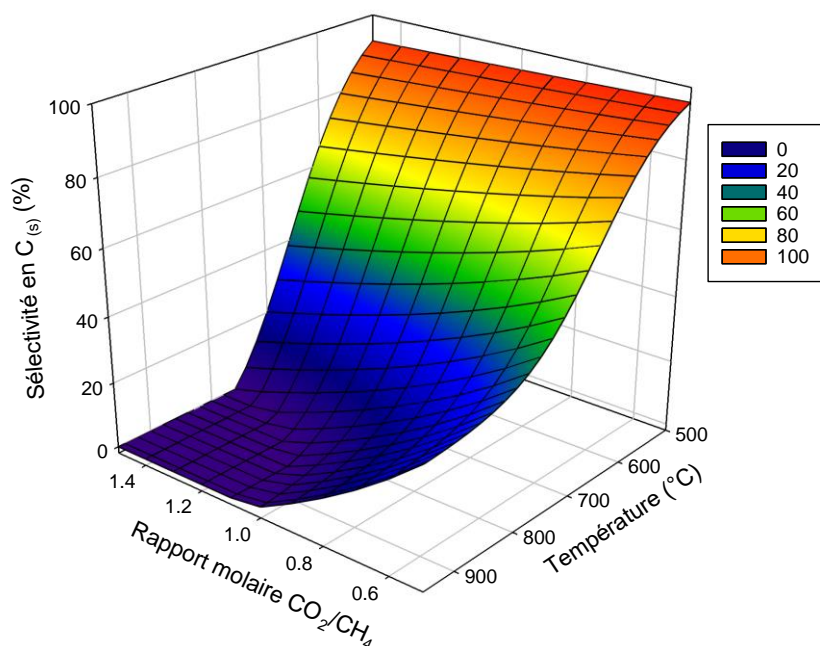


Figure 15 : Sélectivité en carbone solide (C_s) en fonction de la température et du rapport molaire de départ de CO_2/CH_4 à la pression totale de 1 bar

La Figure 15 montre la sélectivité en carbone solide en fonction de la température de réaction et du rapport molaire de départ de CO_2/CH_4 . A une température donnée, l'augmentation du rapport CO_2/CH_4 conduit à une diminution de la sélectivité en carbone solide, expliqué par la gazéification de C_s par le CO_2 . A un rapport molaire de CO_2/CH_4 donné, la sélectivité de carbone solide, diminue avec l'augmentation de la température. Quand il y a moins de CO_2 que de CH_4 à l'entrée (rapport molaire de départ de $CO_2/CH_4 < 1$), il est impossible d'éviter la formation du carbone solide. Ces résultats montrent que pour un biogaz contenant plus de CH_4 que de CO_2 , il est indispensable d'ajouter d'autres agents oxydants comme le dioxyde de carbone, l'oxygène ou la vapeur d'eau pour limiter et éviter la formation du carbone solide. Ce cas sera discuté dans les procédés de bi-reformage et tri-reformage.

2.4.2. Bi-reformage du biogaz (BRB)

Ce procédé a été étudié pour un mélange contenant initialement 60% CH_4 et 40% CO_2 (en mole). Les deux paramètres étudiés sont le rapport molaire S/C et la température qui varient respectivement dans la gamme de 0-1,5 et 500-950 °C.

La Figure 16 illustre l'équilibre d'un mélange ayant le rapport molaire de départ S/C=0,5 et $CH_4/CO_2=0,6/0,4$ dans la gamme de température de 500 à 950 °C et à 1 bar. Comme attendu, le reformage du méthane est favorisé à haute température (>800 °C). Sa concentration diminue progressivement et approche zéro au-delà de 850 °C, où il reste encore des quantités considérables de vapeur d'eau et de CO_2 . Quant au carbone solide, sa concentration est pratiquement nulle à partir d'environ 800 °C. En parallèle, le rapport molaire de H_2/CO est stable autour de 1,5 au-delà de 800 °C.

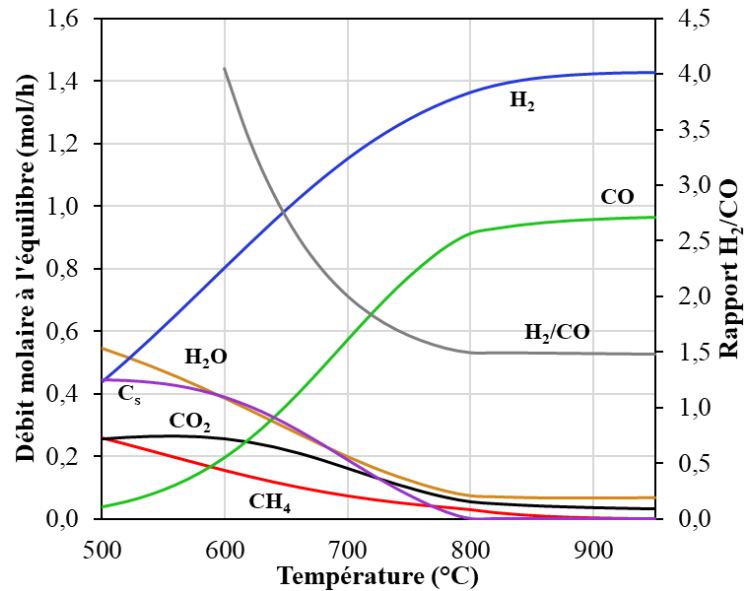


Figure 16 : Débits partiels du courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant le rapport molaire $S/C=0,5$ et $CH_4/CO_2=0,6/0,4$ (débit du mélange de gaz de départ : 1 mol/h)

Les Figure 17 à Figure 19 montrent la conversion de CH_4 et de CO_2 et la sélectivité en carbone solide en fonction de la température et du rapport molaire de départ S/C pour un mélange en entrée contenant le rapport molaire de $CH_4/CO_2=0,6/0,4$, la pression totale étant fixée à 1 bar. Sur la Figure 17, la conversion de CH_4 est favorisée à la fois par la température et le rapport molaire de départ de S/C . Sur la Figure 18, la conversion de CO_2 est favorisée par la température mais elle diminue quand le rapport molaire de départ de S/C augmente. Il y a donc une concurrence entre la vapeur d'eau et le CO_2 à travers différents équilibres chimiques comme montrés dans le Tableau 1 du chapitre 1. Toutefois, pour le BRB, une conversion élevée en CH_4 est en priorité. Sur la Figure 19, il existe une zone étendue où la sélectivité en carbone solide est nulle. Cette zone est observée pour la température supérieure à 650 °C et le rapport S/C supérieur à $0,4$. Pour éviter la formation du carbone solide en baissant le rapport S/C , il est nécessaire d'augmenter la température, par exemple travailler au-delà de 700 °C avec $S/C > 0,8$, ou au-delà de 800 °C avec $S/C > 0,5$. Cela induit une consommation énergétique plus élevée.

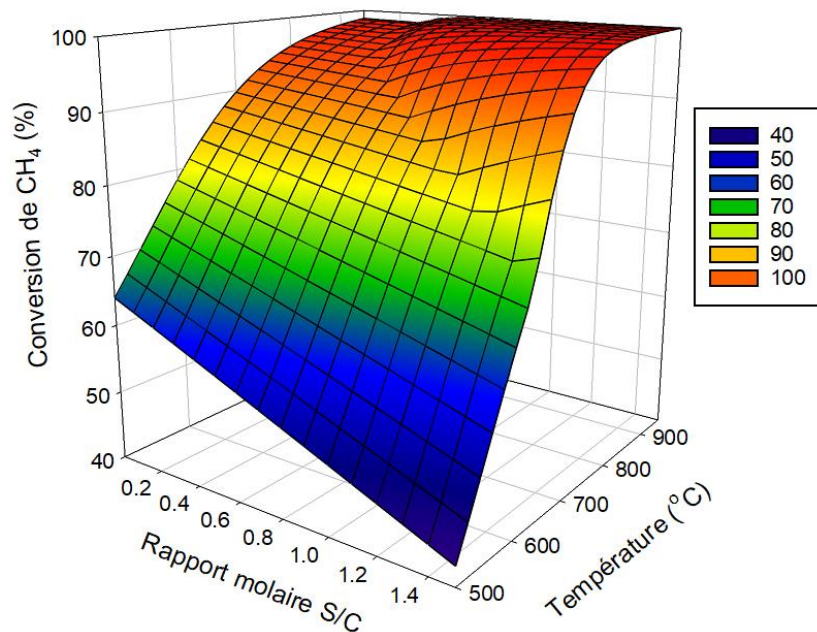


Figure 17 : Conversion de CH_4 en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de $CH_4/CO_2=0,6/0,4$; la pression totale étant fixée à 1 bar

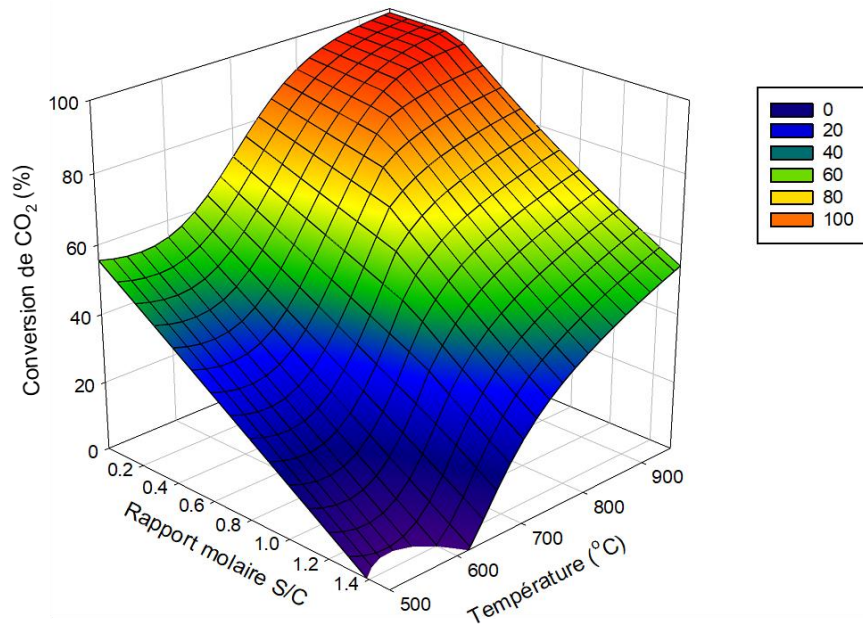


Figure 18 : Conversion de CO₂ en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH₄/CO₂=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar

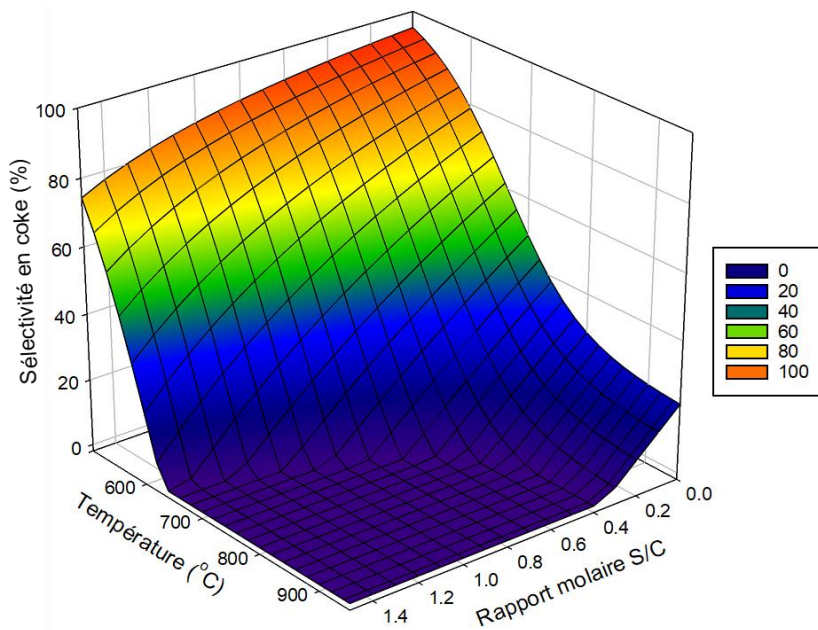


Figure 19 : Sélectivité en carbone solide en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH₄/CO₂=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar

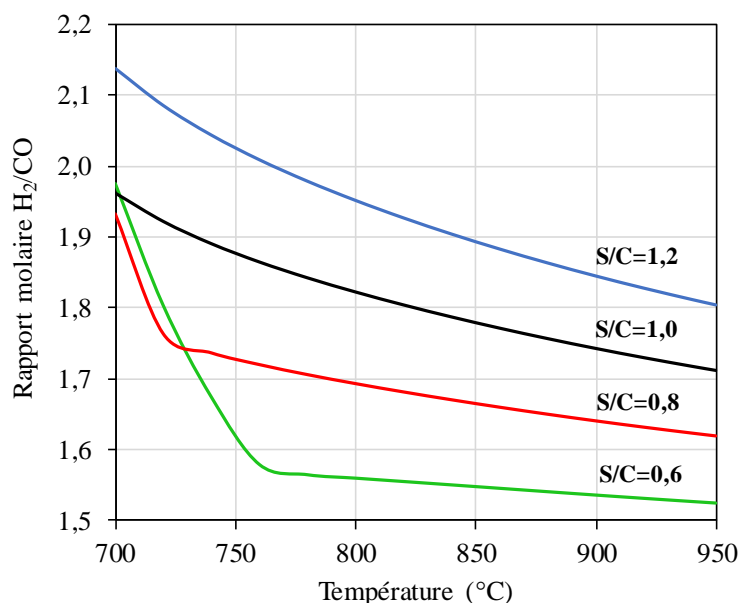


Figure 20 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température aux différents rapports molaires de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de $CH_4/CO_2=0,6/0,4$; la pression totale étant fixée à 1 bar

La Figure 20 montre l'évolution du rapport molaire H_2/CO obtenu en fonction de la température à différents rapports molaire de départ de S/C . Le rapport molaire H_2/CO est favorisé par l'augmentation du rapport S/C en raison de la réaction Water-Gas-Shift. Pour un rapport S/C donné, le rapport molaire H_2/CO diminue par l'augmentation de la température, car la réaction Water-Gas-Shift est exothermique donc non favorisée par l'augmentation de la température. Dans tous les cas, le rapport molaire H_2/CO est plus élevé que l'unité, ce qui est favorable pour des applications en aval du syngas, comme la synthèse Fisher-Tropsch, la synthèse du méthanol ou la production d'hydrogène. L'ajout de la vapeur d'eau pour reformer un biogaz semble avantageux du point de vue du rendement chimique pour la production d'hydrogène. Toutefois, l'ajout de vapeur d'eau augmente la consommation d'énergie. Un bon compromis entre rendement en hydrogène et la consommation énergétique devrait être déterminé, d'où la nécessité de la comparaison des bilans de matière et énergétique des procédés globaux de production.

2.4.3. Tri-reformage du biogaz

Comme mentionné auparavant, la concentration en oxygène dans le gaz d'enfouissement peut atteindre 5% en volume [129]. L'ajout de la vapeur d'eau à un tel biogaz correspond au procédé de tri-reformage où les trois oxydants (oxygène, eau et dioxyde de carbone) participent au reformage. Il s'agit à la fois de l'oxydation partielle, le reformage à sec et le vaporeformage du méthane par respectivement l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La Figure 21 montre les débits molaires partiels des composés en sortie du réacteur RGIBBS pour un mélange de départ de 0,60 mol/h de CH_4 et 0,40 mol/h de CO_2 (correspondant à la composition du biogaz chez Trifyl), 0,30 mol/h de vapeur d'eau et 0,06 mol/h d' O_2 , dans la gamme de température de 500-950 °C à la pression totale de 1 bar. Ce mélange correspond au rapport molaire de S/C et O/C de 0,5/1 et 0,1/1, respectivement, et la concentration d'oxygène est de 3,75% en volume dans le biogaz de départ. Du point de vue thermodynamique, l'oxygène est totalement consommé dans toute la gamme de température étudiée. L'équilibre thermodynamique de ce mélange ressemble à celui du BRB (Figure 16). Par contre, sous l'effet de l'ajout d'oxygène, le CH_4 est presque totalement converti à la température de 780 °C et le carbone solide n'est plus présent à partir de 740 °C.

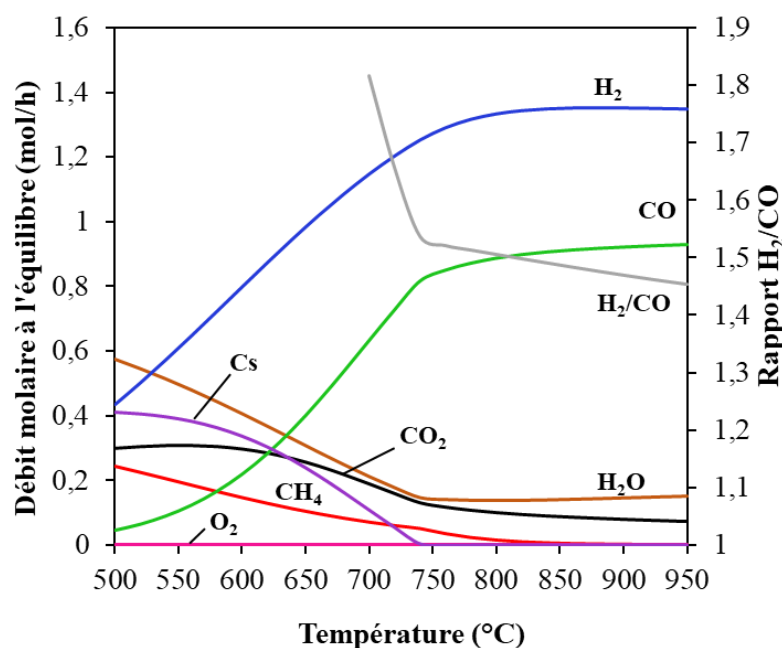


Figure 21 : Débits molaires partiels dans le courant de sortie du réacteur RGIBBS en fonction de la température de Tri-RB avec les rapports molaires de départ de S/C=0,5 ; O/C = 0,1. Débit molaire du CH₄ et du CO₂ au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement

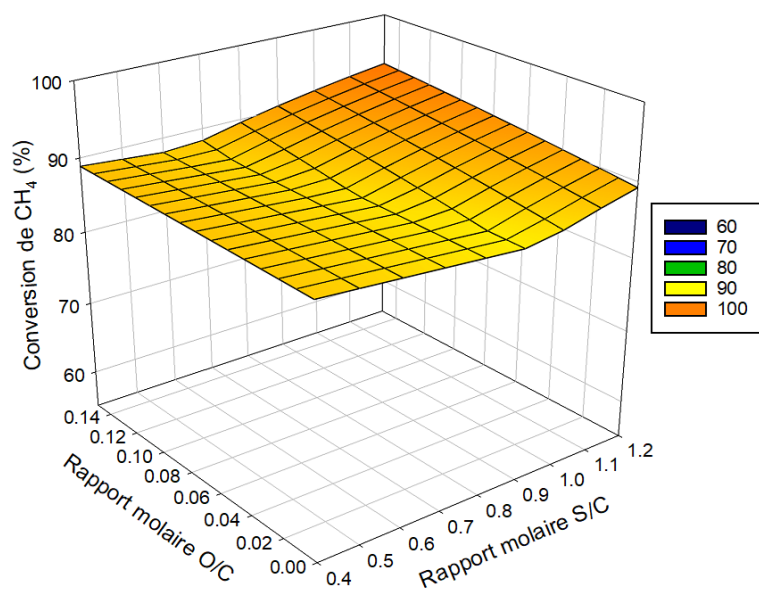


Figure 22 : Conversion du CH₄ en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH₄ et du CO₂ au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement.

Les figures Figure 22, Figure 23 et Figure 24 montrent les effets des rapports molaires de départ de O/C et S/C sur la conversion du méthane, du dioxyde de carbone et sur la sélectivité en carbone solide dans le Tri-RB à 700 °C et 1 bar ; le mélange de départ ayant le rapport molaire CH₄/CO₂=0,6/0,4. La conversion du méthane est constante et égale à 90% dans une large gamme de rapports molaire de O/C et S/C (Figure 22). Du point de vue thermodynamique, il est possible d'atteindre des conversions élevées en méthane à 700 °C, température bien plus faible que celle utilisée dans le vaporeformage du gaz naturel à l'échelle industrielle (autour de 900 °C). Toutefois, il n'est pas possible de reformer tout le méthane à cette température aux rapports de départ de S/C et O/C étudiées. En revanche, la conversion de CO₂ est fortement impactée par l'ajout d'oxygène et de vapeur d'eau (Figure 23). Le CO₂ est thermodynamiquement plus stable que l'oxygène et la vapeur d'eau dans ce système. La formation du

carbone solide est fortement réduite en augmentant l'ajout d'oxygène et de vapeur d'eau (Figure 24). A 700 °C avec les rapports O/C = 0,1 et S/C = 0,75, le carbone solide n'est plus formé.

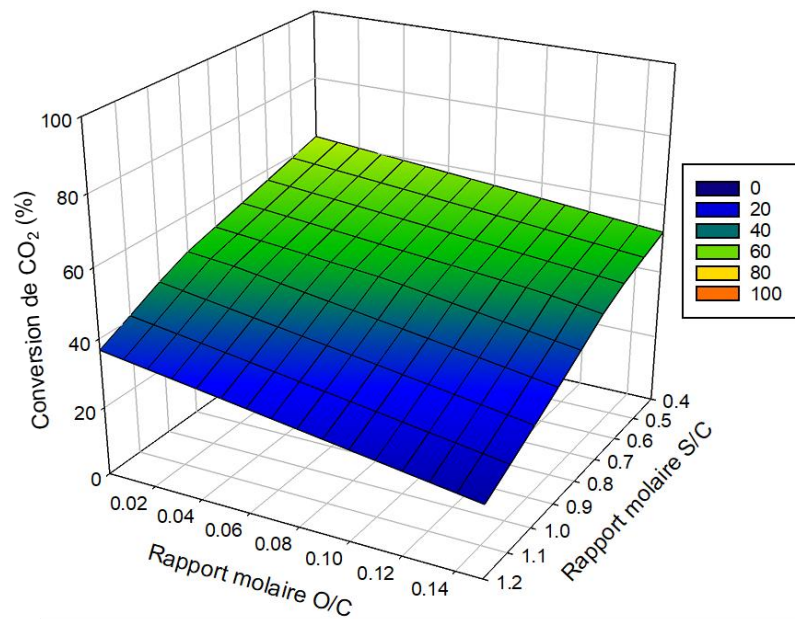


Figure 23 : Conversion du CO_2 en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement.

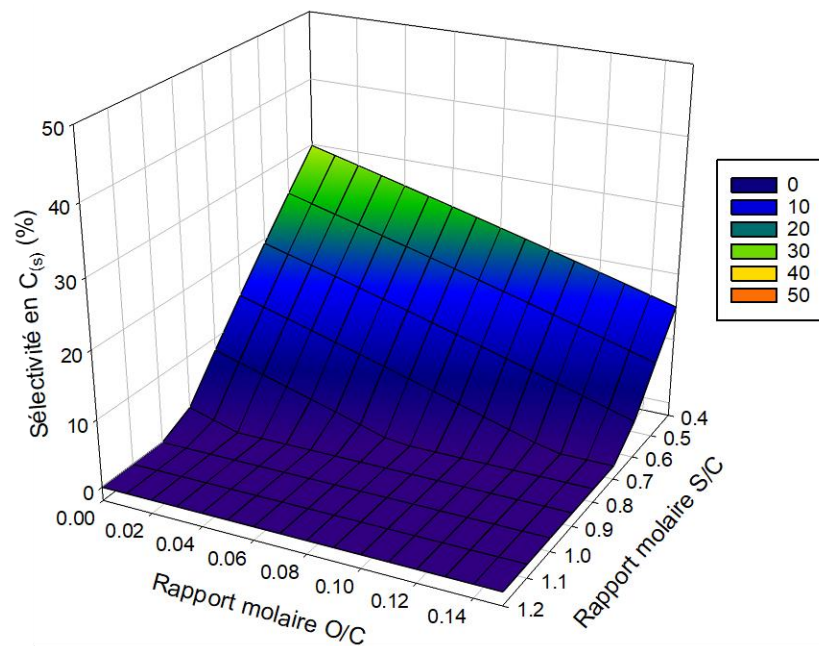


Figure 24 : Sélectivité en carbone solide en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement.

2.4.4. Effet de la pression

L'effet de la pression a été étudié dans les trois procédés de RSB, BRB et Tri-RB. Pour cela, le mélange de départ ayant le rapport molaire de $CH_4/CO_2=0,6/0,4$ a été considéré. Pour le RSB, rien n'y a été ajouté. Pour le BRB, la vapeur d'eau a été ajoutée pour atteindre le rapport molaire de départ de S/C=0,5. Pour Tri-RB, l'oxygène et la vapeur d'eau ont été ajoutés pour obtenir les rapports molaires

de départ de $S/C=0,5$ et $O/C=0,1$. Les équilibres ont été obtenus à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans la gamme de pression totale de 1-30 bar.

En général, les effets de la pression totale sont similaires dans les trois procédés de reformage. L'augmentation de la pression conduit à une diminution de la conversion de CH_4 et une augmentation de la sélectivité en carbone (Figure 25, Figure 26), ce qui a été observé précédemment [87]. Le taux de conversion est plus faible à 30 bar (68 à 75%) qu'à 1 bar. La conversion de CH_4 est plus importante à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ qu'à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

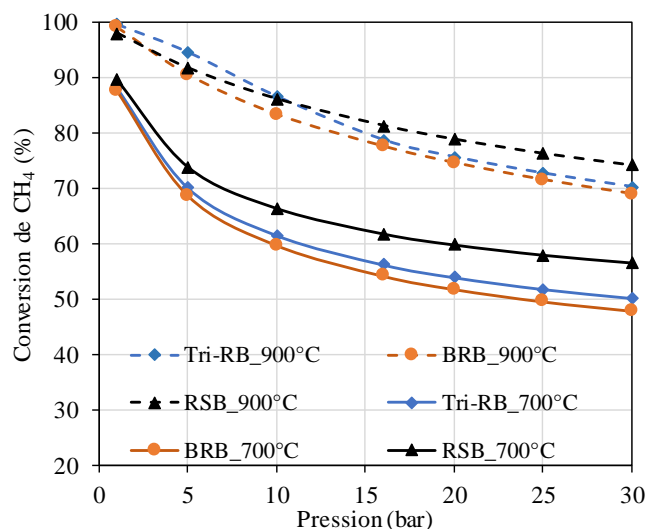


Figure 25 : Effet de la pression totale sur la conversion du CH_4 des procédés de reformage du mélange de 0,6 mol/h de CH_4 et 0,4 mol/h de CO_2 à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbe en continu) et à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbes en pointillé)

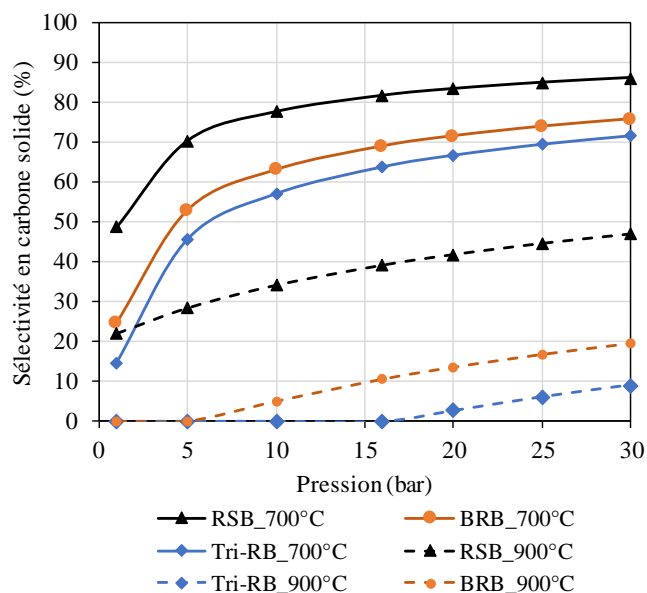


Figure 26 : Sélectivité en carbone solide en fonction de la pression totale des procédés de reformage du mélange de 0,6 mol/h de CH_4 et 0,4 mol/h de CO_2 à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbes en continu) et à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (courbes en pointillé)

Au niveau de la sélectivité en carbone solide, elle est fortement influencée par l'augmentation de la pression totale comme montré dans la Figure 26. A $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, la sélectivité en carbone solide est déjà élevée à 1 bar comme précédemment observée ; elle augmente encore davantage aux pressions plus élevées et atteint environ 70-87% à 30 bar. A $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, le procédé RSB ne permet pas d'éviter la formation élevée en carbone solide, en raison d'un manque d'oxydant du mélange de départ. Pour les procédés BRB et Tri-RB, il existe des zones où le carbone solide est absent, entre 1 et 5 bar pour le BRB et 1-16

bar pour Tri-RB. Puis, la sélectivité en carbone solide augmente. Rappelons que chez Trifyl, le Tri-RB est réalisé à environ 16 bar et 915 °C avec un rapport S/C environ 4/1. Dans ces conditions, le carbone solide est évitable du point de vue thermodynamique.

2.4.5. Discussions

Le biogaz contient généralement plus de CH_4 que de CO_2 . Le procédé RSB d'un tel mélange qui est déficitaire en oxydant n'est pas souhaité en raison de la formation de carbone solide. Il est possible d'ajouter du CO_2 pour augmenter le pourcentage de cet oxydant dans le mélange à reformer. Toutefois, la fourniture de CO_2 à proximité d'un site d'enfouissement de déchets nécessite des unités supplémentaires de capture ou de fourniture de CO_2 . Au contraire, l'eau est en général plus accessible que le CO_2 . L'ajout de vapeur d'eau au biogaz donne lieu au BRB ou Tri-RB. Ces deux procédés ont des avantages par rapports au RSB. Tout d'abord, le rapport molaire de H_2/CO est en général plus élevé que l'unité ce qui n'est pas le cas du RSB. Pour la production d'hydrogène, c'est un gain important. Ensuite, la formation du carbone solide peut être fortement diminuée, voire évitée à des températures plus faibles en comparaison avec le RSB. Cela est crucial pour éviter la désactivation catalytique à la fois par le frittage thermique et par le dépôt de carbone solide. Toutefois, l'ajout de la vapeur d'eau s'accompagne par une augmentation de la consommation énergétique. Il est donc important de trouver le bon compromis entre l'efficacité du procédé, en termes de conversion de CH_4 et de sélectivité en carbone solide, et la consommation énergétique totale. Cela nécessite l'évaluation du procédé global de la production d'hydrogène via ces différents procédés de reformage. Cela est abordé dans la partie suivante.

2.5. Procédé global de production d'hydrogène à partir d'un biogaz

2.5.1. Description

L'hydrogène peut être produit à partir de biogaz via différentes voies de reformage. Cette partie a pour objectif de comparer le rendement en hydrogène et la consommation énergétique. Comme précisé à la section d'*Introduction* de ce chapitre, différentes configurations ont été considérées pour le procédé global de production d'hydrogène comme rappelées ci-dessous :

- BRB (bi-reformage du biogaz) : réaction de CH_4 avec CO_2 et vapeur d'eau ;
- RSB (reformage à sec du biogaz) : réaction de CH_4 avec CO_2 ;
- RSB0,3C : reformage à sec du biogaz, avec le recyclage de 30% du gaz de purge ;
- Tri-RB (tri-reformage) : réaction de CH_4 avec CO_2 , H_2O et O_2 ;
- Tri-RB0,3C : tri-reformage avec le recyclage de 30% du gaz de purge.

La Figure 27 présente le schéma global du procédé de production d'hydrogène par le BRB. Ce schéma représente les étapes principales du procédé de production d'hydrogène développé par les industriels partenaires du projet VABHYOGAZ3, avec notamment un pilote de capacité de 10 kg d'hydrogène liquide par jour implanté sur le site industriel de Trifyl à Graulhet (Tarn, France). Ce procédé comprend quatre blocs principaux qui sont :

- Le reformage du biogaz en syngas (CO , H_2),
- Le water-gas-shift (WGS) qui transforme le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau en hydrogène et en dioxyde de carbone,
- La séparation de l'hydrogène par l'adsorption modulée PSA (Pressure Swing Adsorption),

- La combustion du gaz de purge récupéré après la séparation PSA pour fournir de la chaleur au procédé global. Pour réaliser cette combustion, le gaz de purge est mélangé avec de l'air et ce mélange est préchauffé à 250 °C avant d'entrer dans l'unité de combustion. Cela permet d'atteindre des températures de combustion élevées (1327-1742 °C) et donc d'augmenter l'efficacité de la combustion. Le gaz de purge peut être aussi recyclé en alimentant à nouveau le réacteur de reformage.

Afin de diminuer la consommation d'énergie, des échangeurs de chaleurs ont été utilisés pour transférer de la chaleur des fluides chauds aux fluides froids. Par ailleurs, les consommations principales de chaleur concernent le préchauffage du biogaz, le préchauffage de l'eau, l'évaporation de l'eau et le reformage qui sont tous endothermiques. Cette chaleur est fournie par l'unité de combustion du gaz de purge venant de l'unité PSA et du biogaz d'appoint (en cas de besoin). Dans cette simulation, les échangeurs de chaleur sont modélisés par des simples HEATERS afin d'avoir une liberté totale dans les calculs de l'efficacité thermique des procédés.

Le schéma présenté dans la Figure 27 peut être facilement adapté pour obtenir d'autres procédés de reformage qui sont considérés dans cette étude :

- Le reformage à sec du biogaz (RSB) en supprimant les débits d'oxygène et de vapeur d'eau, et en ajoutant un débit d'eau (EAU) pour produire la vapeur d'eau (STEAM2) pour WGS comme montré dans la Figure 28. Dans ce cas, le débit du recyclage du gaz de purge est égal à zéro.

- Tri-reformage du biogaz (Tri-RB) en utilisant simultanément les deux débits d'oxygène et de vapeur d'eau avant l'étape de reformage et un débit de vapeur d'eau pour le WGS comme montré dans la Figure 29. Dans ce cas, le débit du recyclage du gaz de purge est aussi égal à zéro.

- Pour les deux procédés RSB0,3C et Tri-RB0,3C, comme montré dans la Figure 30 et la Figure 31, il y a un débit de 30% du gaz de purge (GAZ-P-R) qui est renvoyé au reformeur.

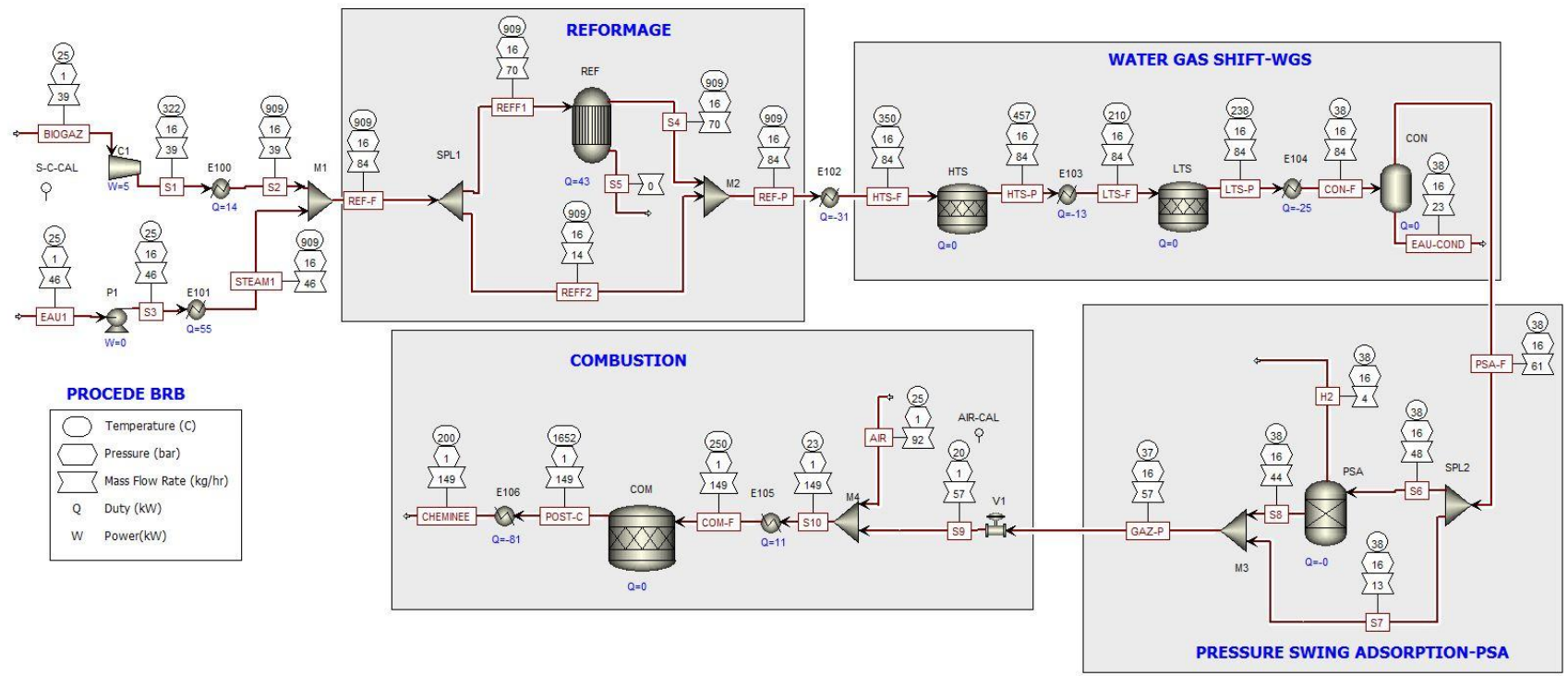


Figure 27 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le bi-reformage (BRB)

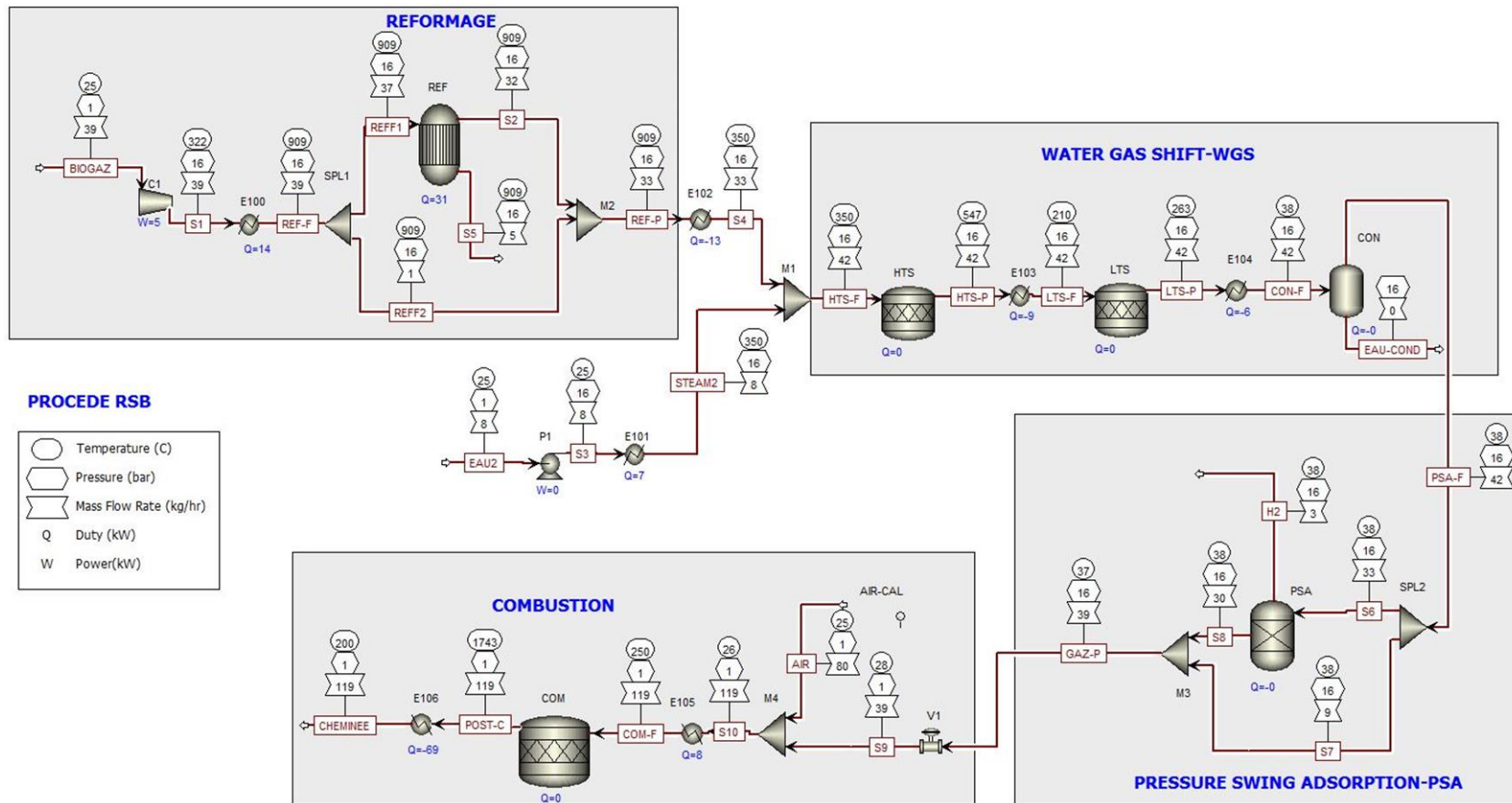


Figure 28 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le reformage à sec (RSB)

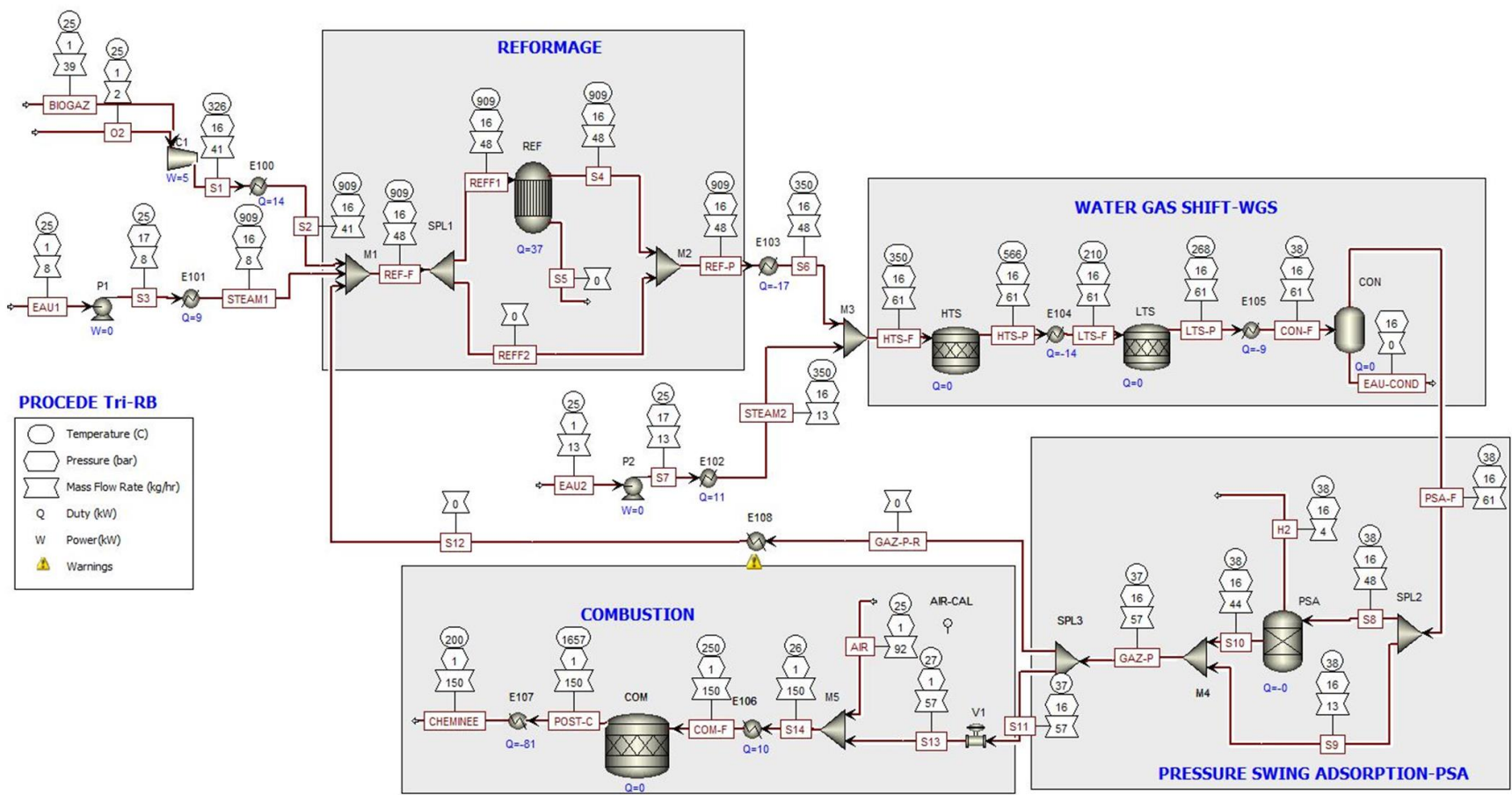


Figure 29 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le tri-reformage (Tri-RB)

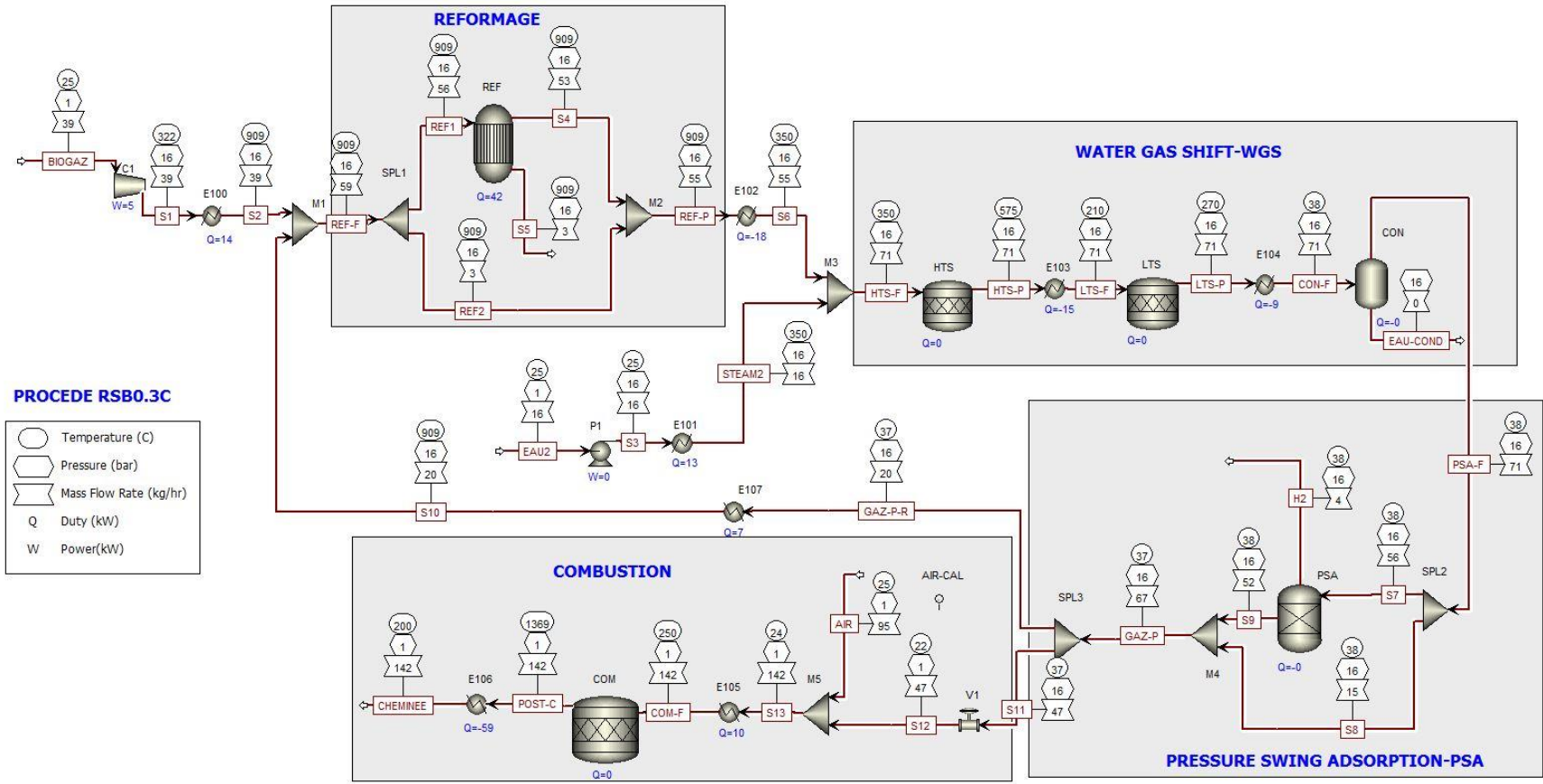


Figure 30 : Schéma du procédé de production d'hydrogène par le reformage à sec avec un recyclage du gaz de purge (RSB0,3C)

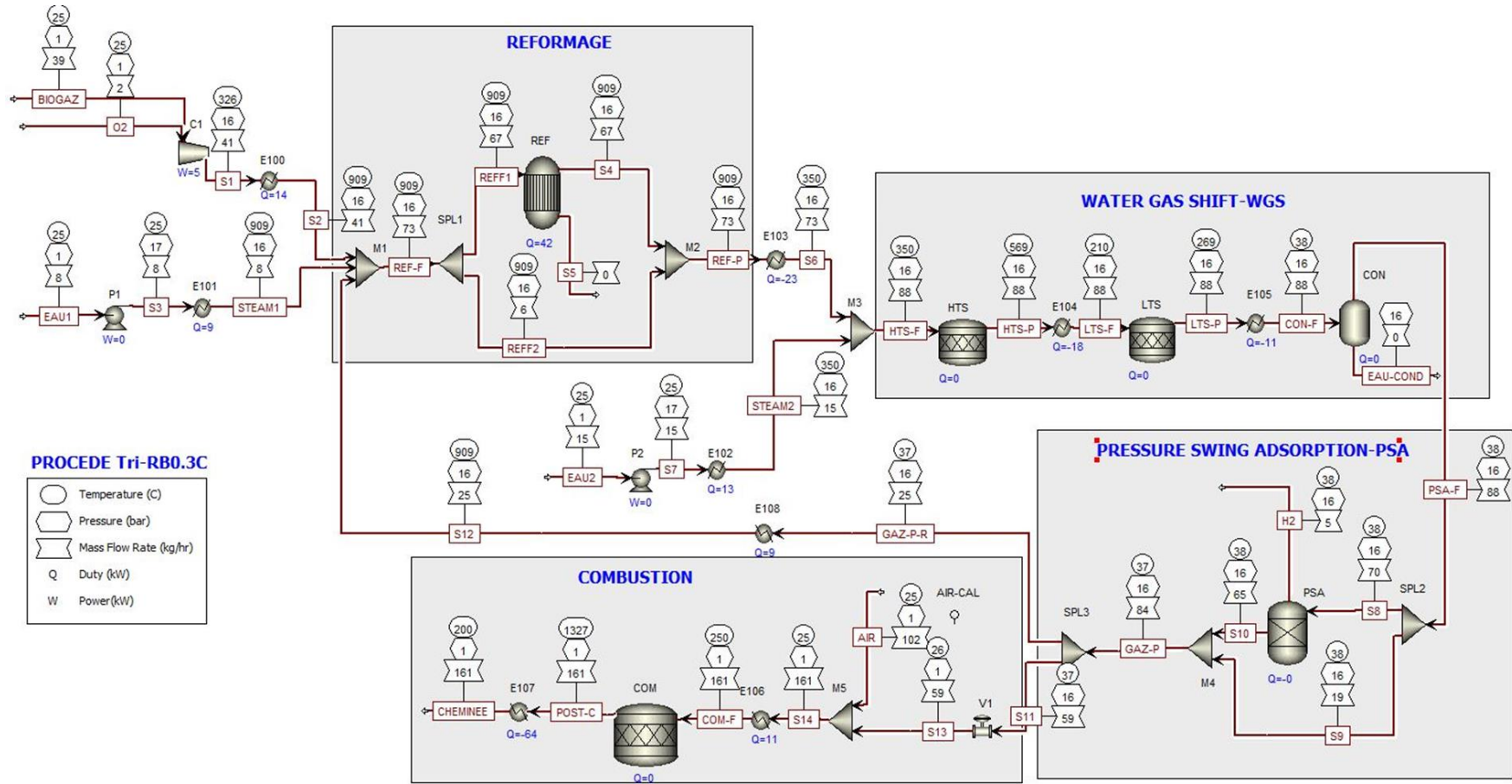


Figure 31 : Schéma du procédé de la production d'hydrogène par le tri-reformage avec un recyclage du gaz de purge (Tri-RB0,3C)

2.5.1.1. Bloc de reformage

Le biogaz est majoritairement composé de CH₄ et de CO₂ mais également des polluants tels que H₂S qui ont des effets néfastes sur la durée de vie des catalyseurs de reformage. Le biogaz devrait être purifié avant l'étape de reformage. Afin de simplifier les calculs de cette simulation Aspen Plus, l'étape de purification a été ignorée et le biogaz utilisé est considéré comme un mélange de gaz pur. Comme observé précédemment, le reformage du méthane est favorisé à hautes températures (> 700 °C) et à faibles pressions (pression atmosphérique) en présence d'un catalyseur. A l'échelle industrielle, malgré l'effet défavorable de la pression, le reformage est réalisé à haute pression (15-42 bars) afin de diminuer la consommation totale d'énergie du procédé [130] [131]. Dans cette étude de simulation, les procédés de production d'hydrogène ont été effectués à 909 °C et à la pression totale de 16 bars, avec un biogaz qui contient **59,97 % de CH₄, 40,06% de CO₂, 0,20% de N₂ et 0,04% d'O₂ (% molaire)**. Ce sont des conditions opératoires utilisées par notre partenaire industriel (Trifyl) du projet VABHYOGAZ3.

Le bloc de reformage représente le procédé de reformage dans un réacteur modélisé par le module RGIBBS (REF). La conversion du méthane pour tous les procédés est imposée à 80% par un diviseur de courant SPL1. Ce dernier est placé avant le reformeur où une quantité de charge de reformage est séparée de sorte qu'une conversion de méthane pour le bloc de reformage soit égale à 80%. Cela a été fait en utilisant un module **Design spec** sous Aspen Plus.

La charge du réacteur de reformage est le courant REF-F. Il contient un ou plusieurs constituants tels que les constituants de biogaz, de vapeur d'eau (issue du courant EAU1), d'oxygène ou bien le courant du gaz de purge recyclé (GAZ-P-R) (Tableau 14). L'eau (EAU 1) et le biogaz ou le mélange de biogaz et d'oxygène sont comprimés jusqu'à 16 bars à l'aide respectivement de la pompe P1 et du compresseur C1. La vapeur d'eau (STEAM 1, cas de BRB) est obtenue par évaporation de l'eau (EAU1) à la pression de 16 bars. Les courants de charge du reformage sont chauffés jusqu'à la température de 909 °C avant d'être mélangés et introduits dans le réacteur de reformage (REF). Dans notre étude, ces courants sont chauffés individuellement jusqu'à la température choisie afin de faciliter l'analyse thermique.

Pour le procédé de BRB, le rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane de départ (S/C) a été fixé à 3 valeur utilisée chez Trifyl. Ce procédé est considéré comme la référence pour la comparaison avec les autres procédés de production d'hydrogène.

Pour le Tri-RB, les rapports molaires de départ de S/C=0,5 et O/C=0,08 ont été choisis, sur la base des résultats obtenus dans la section 2.5.4.2.

Tableau 14 : Constitution de la charge des différents procédés de reformage étudiés

	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Biogaz	☒	☒	☒	☒	☒
STEAM 2 (vapeur d'eau à WGS)		☒	☒	☒	☒
O ₂			☒		☒
GAZ-P-R				☒	☒

Le produit en sortie du bloc de reformage est le syngas. Le courant correspondant est appelé REF-P. Il contient principalement du H₂, CO, CH₄, CO₂, et de la vapeur d'eau. Il n'y a plus d'oxygène dans le syngas car l'O₂ est plus réactif par rapport à CO₂ et H₂O. Le syngas est ensuite refroidi à 350 °C avant d'entrer dans le bloc Water-Gas-Shift (WGS).

2.5.1.2. Bloc de Water-Gas-Shift (WGS)

Après le reformage, le syngas (mélange riche en CO et H₂) alimente le water-gas-shift (WGS) dans lequel il est converti par de la vapeur d'eau en un mélange de gaz riche en H₂ et CO₂ (eq. 4). Cette réaction est exothermique et sa constante d'équilibre diminue avec l'augmentation de la température [132]. Le procédé de WGS est généralement effectué par deux étapes notées par HTS (WGS à haute température) et LTS (WGS à basse température). Industriellement, un catalyseur à base d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome est utilisé pour l'étape HTS (de 310 à 450 °C). Dans ce cas, une composition de syngas avec une concentration résiduelle de CO de 2 à 4% est produit [17]. Pour convertir ce CO résiduel, le mélange en sortie du HTS est introduit dans le réacteur LTS qui travaille à des températures plus basses (environ 200 °C). Cette température est thermodynamiquement favorable pour cette réaction exothermique. Industriellement, un catalyseur de cuivre est utilisé dans le réacteur LTS. La concentration de CO résiduel en sortie de LTS atteint 0,1 à 0,3% [18]. Dans cette étude, deux réacteurs RSTOIC ont été utilisés pour simuler HTS et LTS. L'équation de réaction WGS a été spécifiée avec une conversion de CO imposée à 75% pour chaque réacteur. La concentration de CO à la sortie de LTS atteint moins de 2 % pour tous les procédés de production d'hydrogène globaux.

La température d'entrée du HTS est de 350 °C. En raison de l'exothermicité de cette réaction, le produit issu du HTS a une température entre 457 et 595 °C en fonction du procédé. Ce produit est ensuite refroidi jusqu'à 210 °C avant d'être introduit au réacteur LTS. Le produit en sortie du réacteur LTS contient moins de 2% en CO. Tous les deux réacteurs de HTS et LTS ont été maintenus à 15,75 et 15,70 bar respectivement. Le produit issu du réacteur LTS est ensuite refroidi jusqu'à 38 °C et la vapeur d'eau est condensée et séparée du mélange de gaz permanents avec un modèle FLASH adiabatique isobare. Ce dernier est ensuite introduit dans la zone PSA (Pressure Swing Adsorption).

2.5.1.3. Bloc de purification PSA (Pressure Swing Adsorption)

Après la séparation de l'eau, le mélange de gaz permanents qui est riche en hydrogène est introduit dans l'unité PSA afin de séparer l'hydrogène. Ce procédé est basé sur l'adsorption sélective des impuretés (principalement CO, CO₂ et CH₄) à l'aide d'un tamis moléculaire qui fonctionne à 8-28 bar et 21-38 °C. La pureté d'H₂ peut atteindre 99,99% avec un rendement de PSA de 70 à 90% [19] [133]. Le procédé de PSA ne nécessite pas d'appoint significatif de chaleur [126]. Donc, dans notre étude, un séparateur des composants (component splitter) a été utilisé pour simuler le PSA à 38 °C et 15,65 bars. La pureté en hydrogène est de 99,99% et le rendement de séparation est imposé à 79% [19]. Le gaz de purge en sortie de l'unité PSA contient encore de CH₄, CO₂, CO, et H₂ résiduel, et vapeur d'eau.

Après l'unité PSA, le gaz de purge peut être valorisé, soit dans une unité de combustion pour produire de la chaleur pour d'autres unités, soit pour l'alimentation du réacteur de reformage afin d'augmenter la production d'hydrogène. Pour le procédé BRB avec un rapport S/C élevé, la consommation énergétique est élevée. Il est possible de brûler totalement le gaz de purge et d'utiliser toute la chaleur produite pour chauffer l'eau en entrée. Pour les deux procédés RSB et Tri-RB, la consommation énergétique est moins importante que BRB. Nous avons proposé de brûler 70% du gaz de purge et de retourner le reste au réacteur de reformage. Les procédés RSB0,3C et Tri-RB0,3C correspondent aux RSB et Tri-RB, avec un recyclage de 30% du gaz de purge dans le réacteur de reformage, respectivement.

2.5.1.4. Bloc de combustion

Cette zone de la combustion peut être alimentée par un combustible, par exemple le gaz naturel ou le gaz de purge après l'unité de PSA. Ce courant de combustible a été mélangé avec un excès d'air

(125% de la stœchiométrie). Ensuite, ils sont chauffés avant d'entrer dans le four où ils sont brûlés pour fournir de la chaleur aux réactions de reformage ou pour préchauffer le biogaz ou la vapeur d'eau. La combustion est totale et les fumées sont refroidies avant d'être rejetées à l'air à 200 °C [134]. Cela conduit à une perte d'énergie du procédé global. En baissant cette température, l'efficacité thermique augmente mais cette température ne devrait pas être inférieure au point de rosée acide (de 110 °C à 170 °C en fonction de la teneur en sulfure dans les gaz) pour éviter la condensation qui cause des corrosions aux surfaces métalliques des échangeurs de chaleur [135].

Les capacités de récupération de chaleur et les rendements thermiques de chaque procédé sont calculés par la méthode d'analyse de pincement (Pinch analyse). Les résultats sont exprimés dans les tableaux de synthèse de bilan matière et de bilan d'énergie dans la section de résultat.

2.5.2. Méthode du pincement

La méthode du pincement permet de déterminer la consommation énergétique minimale qu'un procédé industriel nécessite pour fonctionner [136] [137]. En fait, une usine chimique comprend généralement plusieurs unités qui sont opérationnelles à différents niveaux de température. Il est judicieux d'optimiser la consommation énergétique de ces unités en récupérant de la chaleur des courants chauds qui sont à refroidir pour transférer à des courants froids qui sont à chauffer. La méthode du pincement permet l'identification et la quantification des gisements d'énergie thermique potentiellement récupérables dans les procédés de transformation mais aussi l'identification des technologies à appliquer pour mener à bien cette récupération et ainsi favoriser leur intégration aux systèmes énergétiques industriels [138].

Pour réaliser une analyse du pincement, plusieurs étapes doivent être respectées [136]:

- La collecte des données.
- La construction des courbes composées.
- La définition du pincement.
- Le choix d'un écart minimum de température entre les courbes
- La constitution d'un réseau d'échangeurs thermiques

La Figure 32 illustre les courbes composées qui ont été obtenues à partir des données récupérées des différentes unités d'un procédé complexe. Ces données comprennent la température, la pression, le débit massique, et la capacité calorifique des espèces de chaque unité. Sur cette figure, la courbe bleue correspond à la courbe composite des flux froids qui doivent être chauffés et la courbe rouge correspond à la courbe composite des flux chauds qui doivent être refroidis. Autrement dit, les courbes composites représentent le profil des sources de chaleur disponibles et des besoins thermiques du procédé et permettent d'établir les valeurs cibles de consommation minimale en énergie [31]. Le point de pincement ou encore ΔT_{\min} , est l'endroit où l'écart est minimal entre les deux courbes de composite. Ceci est réalisé en superposant les courbes composites chaudes et froides, en les séparant par la différence de température minimale. La puissance de l'utilité chaude (P_{Uc}) est la différence des abscisses finales des courbes alors que la puissance de l'utilité froide (P_{Uf}) est la différence des abscisses initiales des courbes. La puissance thermique pouvant être récupérée ($P_{\text{récupérée}}$) est représenté dans la Figure 32.

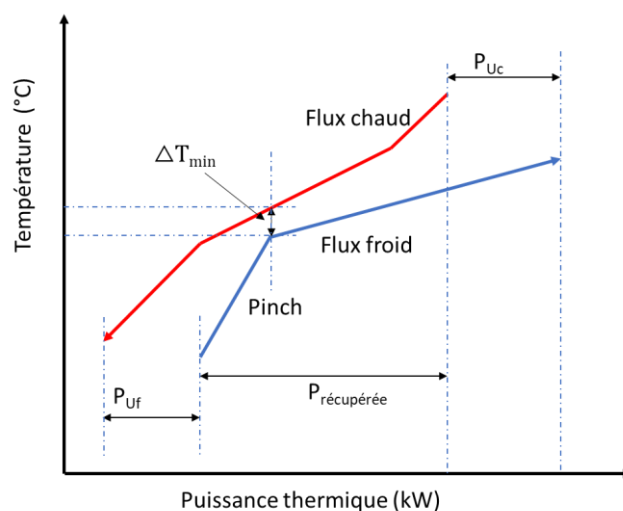


Figure 32 : Illustration des courbes composites des flux chaud et froid d'une analyse Pinch

Le point de pincement (Pinch point) ou ΔT_{\min} sépare le graphique en deux parties, la première située au-dessus du point de pincement qui a besoin d'un apport de chaleur, et la deuxième située en-dessous du point de pincement et qui a besoin de refroidissement.

Il y a trois règles à respecter pour atteindre les objectifs énergétiques minimaux d'un processus [139]:

- ne pas réaliser d'échange de chaleur qui croise le pincement ;
- ne pas utiliser d'utilité chaude au-dessous du pincement ;
- ne pas utiliser d'utilité froide au-dessus du pincement.

Le respect de ces règles permet la conception d'un réseau d'échangeurs de chaleur et le choix des utilités pour une efficacité énergétique du procédé approchant l'énergie minimale requise [138].

Par l'analyse du pincement, les objectifs de minimiser la consommation d'énergie ne peuvent être définis que sur la base des informations relatives au bilan d'énergie, avant de créer un réseau d'échangeurs de chaleur [126]. Pour une unité qui produit de l'hydrogène via le reformage, ΔT_{\min} est entre 0 et 30 °C [140]. Dans notre étude, une valeur de ΔT_{\min} égale à 20 °C a été choisie pour les calculs de consommation d'énergie totale de chaque procédé.

En général, ces courbes peuvent être facilement générées manuellement ou à l'aide d'un logiciel commercial tel que Aspen Plus, en prenant en compte le débit, la composition, la température et la pression de tous les flux.

2.5.3. Hypothèses

Il est rappelé ici que l'objectif de l'étude Aspen Plus est de comparer la production d'hydrogène à partir du biogaz via différentes voies de reformage. Pour cette comparaison, différentes hypothèses ont été proposées :

- Tous les procédés globaux traitent le même débit de départ du biogaz de 38,5 kg/h avec la composition de biogaz comme indiquée à la description du bloc reformage ci-dessus, pour alimenter le reformage.
- Tous les procédés globaux travaillent à une pression globale de 16 bar (la pression de la charge d'entrée du réacteur de reformage). Il y a une perte de charge de 10 à 15 mbar dans chaque réacteur.

Pour simplifier, le terme « procédé de reformage à 909 °C et 16 bar » est utilisé, sans tenir compte des pertes de charge.

- Le taux de conversion du méthane de l'étape de reformage est imposé à la même valeur (80%). Cette valeur est possible pour les trois procédés de reformage dans les conditions choisies.
- Le taux de conversion du CO est également imposé à la même valeur lors de l'étape de WGS (75% pour chaque réacteur HTS et LTS).
- Le rendement de l'étape de séparation PSA est également fixé (à 79%).
- Pour tous les procédés globaux de production d'hydrogène étudiés, les conditions de température et de pression de chaque étape sont les mêmes : 909 °C au reformage, 350 et 210 °C aux HTS et LTS, et 38 °C au PSA.

Afin de faciliter la comparaison de l'efficacité des procédés de production d'hydrogène globaux, les termes suivants ont été définis :

- La consommation d'énergie totale ou la puissance requise en chauffage et en électricité pour les pompes et compresseur est notée E_{totale} (kW). Cette valeur a été calculée à partir de la somme de toutes les chaleurs requises et puissances électriques requises.

- Les puissances thermiques calculées à partir du pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'hydrogène produit et du biogaz sont respectivement notées $P_{PCI_{H_2}}$ et $P_{PCI_{biogaz}}$.

- La production d'hydrogène est notée Q_{H_2} (kg/h).

- La puissance d'appoint pour les procédés où il y a besoin d'énergie supplémentaire est la puissance d'utilité chaude P_{Uc}

- La consommation d'énergie totale pour produire un kg/h d'hydrogène (E_{H_2}) a été calculée par l'équation eq.25.

$$E_{H_2} = \frac{E_{totale}}{Q_{H_2}} \left(\frac{kW \cdot h}{kg} \right) \quad eq.25$$

- Le rendement énergétique (η) des procédés globaux de production d'hydrogène a été calculé sur la base du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des réactifs et de l'hydrogène, selon l'équation eq.26. Il est à noter que ce rendement énergétique est théorique lorsque la récupération énergétique est maximale avec un ΔT_{min} donné.

$$\eta = \frac{P_{PCI_{H_2}}}{P_{PCI_{biogaz}} + P_{Uc}} \times 100 \quad eq.26$$

2.5.4. Résultats des simulations

2.5.4.1. Quantité de vapeur d'eau complémentaire pour les procédés RSB et Tri-RB

Dans le procédé de production d'hydrogène par RSB ou Tri-RB traitant un débit du biogaz de 38,5 kg/h, il est nécessaire d'ajouter une quantité de vapeur d'eau (STEAM 2) pour l'étape WGS. La composition du syngas issu du réacteur de reformage est connue car la conversion de méthane dans le réacteur de reformage est imposée à 80% grâce au diviseur de courant. Par conséquent, une relation entre la conversion de CO de HTS et LTS en fonction de la quantité d'eau (STEAM 2) peut être établie. Elle est montrée dans la Figure 33 pour le procédé RSB. Il faut donc ajouter un débit minimal de 8,4 kg/h d'eau (STEAM 2) afin d'obtenir une conversion de CO imposée de 75%. Ce résultat est obtenu par la simulation de la conversion de CO en fonction de la quantité de vapeur d'eau dans le courant STEAM

2 lorsque les conversions de CO aux HTS et LTS sont fixés à 75%. Le même calcul a été fait pour le Tri-RB et Tri-RB0,3C. Le débit d'eau minimal obtenu est de 13 et 15 kg/h (STEAM 2) pour Tri-RB et Tri-RB0,3C, respectivement.

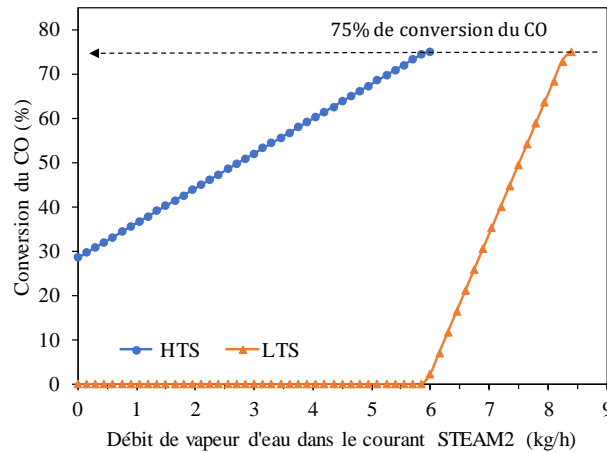


Figure 33 : Conversion de CO des réacteurs HTS (15,75 bar) et LTS (15,7 bar) en fonction du débit d'eau STEAM 2 pour le procédé de RSB à 909 °C

2.5.4.2. Rapport molaire S/C et O/C pour Tri-RB

Pour le procédé global Tri-RB à 909 °C et à 16 bar, la production d'hydrogène (Q_{H_2}) et la consommation d'énergie totale pour produire un kg/h d'hydrogène (E_{H_2}) ont été calculées à différents rapports molaires de départ de S/C et O/C, en fixant les autres paramètres. La Figure 34 montre la relation entre E_{H_2} (A) et Q_{H_2} (B) avec les rapports molaires de départ de O/C et S/C. Quand le rapport O/C augmente, E_{H_2} diminue et Q_{H_2} diminue aux rapports S/C de 0,7 à 0,9 mais Q_{H_2} augmente aux rapports S/C de 0,4 et 0,5. Au rapport O/C=0,08, Q_{H_2} est similaire aux rapports S/C=0,5 ; 0,7 et 0,9 alors que E_{H_2} est minimale au rapport S/C=0,4 et 0,5. Pour cette raison, les rapports de O/C=0,08 et S/C=0,5 ont été retenus pour les configurations Tri-RB et Tri-RB0,3C. Ces conditions apparaissent comme un bon compromis pour une bonne production d'hydrogène et une faible consommation énergétique. Rappelons que le débit minimal de vapeur d'eau (STEAM 2) a été calculé à 13 et 15kg/h pour Tri-RB et Tri-RB0,3C, respectivement, pour atteindre les 75% de conversion de CO dans l'étape de WGS.

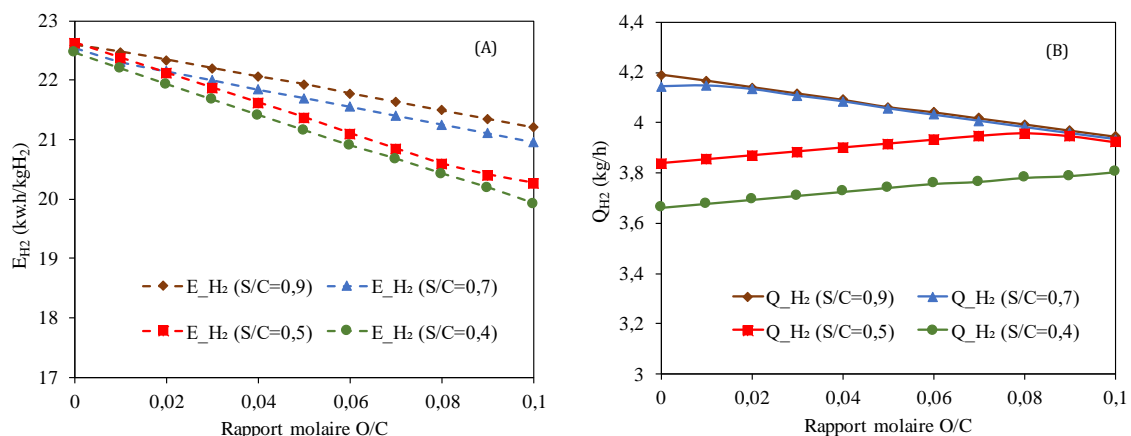


Figure 34 : Relation entre (A) - la consommation d'énergie pour produire 1 kg/h d' H_2 (E_{H_2}) et (B) - la production d'hydrogène (Q_{H_2}) en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C à 909 °C et 16 bar en Tri-RB

2.5.4.3. Taux de recycle du gaz de purge en Tri-RB

Pour le procédé global Tri-RB à 909°C et à 16 bar, une étude de la sensibilité du taux de recycle du gaz de purge au reformage a été étudiée. Le taux de recycle a été varié de zéro à 50%. Pour chaque taux de recyclage, la quantité d'eau (EAU2) de l'étape WGS a été modifiée afin d'assurer que la conversion de CO dans cette étape est égale à 75% et la vapeur d'eau en excès après l'étape LTS est moins de 1% (fraction molaire). L'effet du taux de recycle du gaz de purge à la production d'H₂, la consommation d'énergie totale et au rendement thermique du procédé global est présenté dans la Figure 35. Plus le taux de recyclage est grand, plus la production d'H₂ est élevée. Cependant, la consommation d'énergie totale requise augmente significativement avec l'augmentation du taux de recycle du gaz de purge tandis que le rendement thermique est presque inchangé à partir de 20% du taux de recycle. Concernant de la production d'H₂, les taux de recyclage de plus de 20% conduisent à une production d'H₂ plus élevée en comparaison à celle du procédé de référence BRB. Les taux de recycle de 10% et 50% ne nous intéressent pas car le taux de 10% montre une production d'H₂ moins importante que celle du BRB, alors que le taux de 50% montre une consommation d'énergie totale élevée (Tableau 15). Quand le taux de recyclage passe de 20 à 30 ou 40%, la production d'H₂ augmente respectivement de 4,8% ou 9,9%, alors que l'énergie totale pour produire un kg d'H₂ augmente de 1,2%, ou 3,7%. En plus, pour le taux de recyclage de 40%, il faut ajouter une quantité d'énergie de 27,7kW par rapport à 18,3kW au 30% de recyclage (Tableau 15). De ce fait, le taux de recycle de 30% du gaz de purge a été donc choisi. Ce taux de recycle a aussi été choisi pour le procédé RSB afin de faciliter à comparer les procédés ensemble.

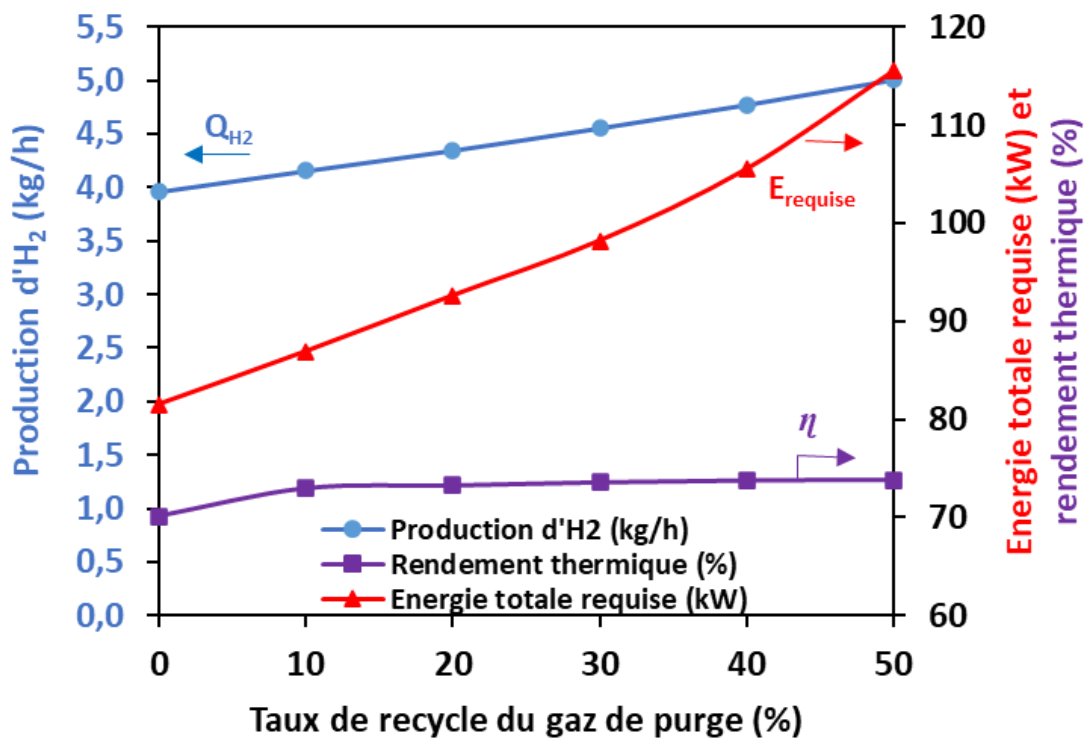


Figure 35 : relation entre le taux de recycle du gaz de purge et la production d'H₂ et le rendement thermique du procédé

Tableau 15 : effet du taux de recycle du gaz de purge aux procédés de production d'H₂

Procédé	Tri-RB	Tri-RB0,1C	Tri-RB0,2C	Tri-RB0,3C	Tri-RB0,4C	Tri-RB0,5C	BRB
Taux de recycle, (%)	0	10	20	30	40	50	0

EAU2 (kg/h)	13,00	14,00	15,00	15,00	15,50	16,50	0,00
Production d'H ₂ , (kg/h)	3,96	4,15	4,35	4,56	4,78	5,01	4,19
Energie totale requise, (kW)	81,5	86,9	92,6	98,2	105,5	115,5	122,1
Chaleur à fournir externe P _{Uc} , (kW)	0,00	1,70	9,70	18,30	27,70	38,03	0,26
E _{H2} , (kW/kg)	20,59	20,92	21,31	21,56	22,09	23,06	29,1
Rendement thermique, (%)	70,14	72,97	73,25	73,57	73,76	73,83	74,2

2.5.4.4. Comparaison de la production d'hydrogène

Le Tableau 16 résume les conditions de température, pression et des conversions imposées des étapes ainsi que le rendement du PSA des procédés globaux de production d'hydrogène.

Tableau 16 : Conditions de température et de pression et valeurs imposées pour la conversion et le rendement des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés

Étape	Température, °C	Pression, bar	Conversion et rendement imposé, %
Reformage	909	16	80*
HTS	350	15,75	75**
LTS	210	15,70	75**
PSA	38	15,65	79***

* : conversion de CH₄ au reformeur ; ** : conversion de CO au WGS ; *** : rendement de PSA

Selon les conditions résumées dans le Tableau 16, le débit de chaque molécule ou mélange chimique à l'entrée de chaque unité de reformage, HTS, LTS, et PSA a pu être calculé et est montré dans les Tableau 17 (débit massique) et Tableau 18 (débit molaire). Quand c'est un mélange chimique (par exemple : syngas, gaz de purge etc.), il s'agit d'un débit total (toutes les molécules présentes dans le mélange). Le procédé BRB sert comme référence car il a repris les conditions du pilote industriel et les résultats obtenus sont similaires à ceux de ce pilote (WSFLOX M50 chez Trifyl). Ce procédé permet de produire 4,19 kg d'hydrogène par heure. Par rapport à la production d'H₂ du BRB, la production d'H₂ du RSB est la plus faible avec 2,88 kg/h soit 68,7% de celle du BRB. En recyclant 30% du gaz de purge, le RSB0,3C permet d'atteindre 3,87 kg/h qui est proche de celle du BRB. Le Tri-RB conduit à une production de 3,96 kg/h, équivalente à celle du RSB0,3C, alors que le Tri-RB0,3C permet de produire plus d'hydrogène que le procédé de référence BRB avec 4,56 kg/h soit 8,8% de plus.

Tableau 17 : Débit massique des composés à l'entrée de chaque unité des procédés globaux de production d'hydrogène

Etape	Débit massique à l'entrée de la zone (kg/h)	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Reformage	Biogaz	38,51	38,51	38,51	38,51	38,51
	H ₂ O, (STEAM1)	45,55	0,00	7,59	0,00	7,59
	H ₂ O issue du gaz de purge recyclé	0,00	0,00	0,00	0,10	0,06
	O ₂	0,02	0,02	2,18	0,00	2,23
	Gaz de purge	0,00	0,00	0,00	20,11	25,16
HTS	Syngas	84,06	33,46	48,26	55,42	73,42
	H ₂ O, (STEAM2)	0,00	8,40	13,00	15,50	15,00

	H ₂ O issue du reformage et STEAM2	34,35	12,03	18,20	20,63	24,04
LTS	Syngas	84,06	41,86	61,26	70,92	88,42
PSA	Produits de LTS	84,06	41,86	61,26	61,26	88,42
Production d'hydrogène	kg/h	4,19	2,88	3,96	3,87	4,56
	En % par rapport à BRB	100,0	68,7	94,5	92,4	108,8

Tableau 18 : Débit molaire des composés à l'entrée de chaque unité des procédés de production d'hydrogène

Étape	Débit molaire à l'entrée de la zone (kmol/h)	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Reformage	Biogaz	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
	H ₂ O, (STEAM1)	2,53	0,00	0,42	0,00	0,42
	H ₂ O issue du gaz de purge recyclé	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	O ₂	0,00	0,00	0,07	0,00	0,07
	Gaz de purge recyclé	0,00	0,00	0,00	0,65	0,79
HTS	Syngas	5,29	2,34	3,18	3,23	4,06
	H ₂ O, (STEAM2)	0,00	0,47	0,72	0,86	0,83
	H ₂ O issue du reformage et STEAM2	1,91	0,20	0,29	0,28	0,50
LTS	Syngas	5,29	2,81	3,90	4,09	4,90
PSA	Produits de LTS	4,03	2,81	3,90	4,09	4,90
Combustion	Gaz de purge et air	5,13	4,12	5,12	4,78	5,36
Production d'hydrogène (kmol/h)		2,08	1,43	1,96	1,92	2,26

Le Tableau 19 montre les compositions molaires des mélanges de gaz à l'entrée de chaque étape des différents procédés globaux de production d'H₂. Il est souligné que la composition en vapeur d'eau (H₂O totale) inclut tous les flux de vapeur d'eau qui alimentent l'unité de l'étape considérée. Par exemple, la vapeur d'eau à l'entrée de HTS vient du reformage et de la ligne complémentaire STEAM 2. Le débit massique ou molaire du biogaz à l'entrée de chaque unité de reformage est le même (Tableau 17 et Tableau 18). Toutefois, il est dilué avec différents flux d'agents oxydants (eau, oxygène) et par conséquent, la composition molaire du méthane varie d'un procédé à l'autre. Cela impacte aussi la composition des mélanges des produits de reformage en sortie des reformeurs, puis ceux des unités HTS et LTS. La concentration de CO en sortie de HTS varie de 3,43% pour le procédé BRB à 7,35% pour le procédé RSB0,3C. Elle est de moins de 2% après LTS. En réalité, la concentration de CO après LTS peut atteindre de 0,1 à 0,3% avec une conversion de CO à LTS de plus de 80% en utilisant un catalyseur à base de cuivre [141]. Après l'unité LTS, le mélange de gaz est riche en hydrogène (58-65%) et dioxyde de carbone (28-36%) ce qui est favorable pour la séparation PSA.

Tableau 19 : Composition molaire du mélange à l'entrée des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés ; toutes les molécules sont en phase gazeuse

Étape	Composition à l'entrée de l'unité (% mole)	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Reformage	CH ₄	21,39	59,70	44,35	43,50	33,31
	CO ₂	14,35	40,06	29,76	47,47	40,47

	H ₂ O	64,17	0,00	22,17	0,27	15,79
	O ₂	0,01	0,04	3,58	0,03	2,59
HTS	CO	13,72	25,21	27,59	29,40	28,81
	H ₂	37,26	40,90	37,88	32,00	31,44
	H ₂ O	36,05	23,80	25,92	28,01	27,26
	CH ₄	3,19	6,01	4,38	4,38	3,65
	CO ₂	9,73	3,99	4,16	6,10	8,64
LTS	CO	3,43	6,30	6,90	7,35	7,20
	H ₂	47,55	59,80	58,58	54,05	53,05
	H ₂ O	25,76	4,89	5,22	5,96	5,65
	CH ₄	3,19	6,01	4,38	4,38	3,65
	CO ₂	20,01	22,89	24,85	28,15	30,25
PSA	CO	1,11	1,58	1,72	1,84	1,80
	H ₂	65,25	64,53	63,75	59,57	58,45
	H ₂ O	0,52	0,16	0,05	0,45	0,24
	CH ₄	4,17	6,01	4,38	4,38	3,65
	CO ₂	28,88	27,62	30,02	33,66	35,65
Combustion	CO	0,87	1,07	1,31	1,10	1,15
	H ₂	10,78	9,23	10,21	7,50	7,86
	H ₂ O	0,41	0,11	0,04	0,27	0,16
	CH ₄	3,28	4,09	3,34	2,63	2,34
	CO ₂	22,70	18,80	22,88	20,18	22,80
	O ₂ (air)	15,48	18,52	15,52	17,07	16,49
	N ₂ (air)	46,48	48,70	46,37	51,26	49,14
Gaz de purge recyclé	CO	0,00	0,00	0,00	3,47	3,35
	H ₂	0,00	0,00	0,00	23,63	22,81
	H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,85	0,45
	CH ₄	0,00	0,00	0,00	8,28	6,79
	CO ₂	0,00	0,00	0,00	63,58	66,23

Le Tableau 20 montre le « débit du carbone solide » formé par chaque procédé global de production d'hydrogène. Comme expliqué auparavant, Aspen Plus permet de simuler la production du carbone solide sous forme de débit sortant du réacteur mais en réalité, ce sous-produit s'accumule principalement dans le lit de catalyseur. Le carbone solide n'est théoriquement pas formé dans les trois procédés BRB, Tri-RB et Tri-RB0,3C, aux conditions utilisées. Le procédé RSB conduit à une grande sélectivité en carbone solide sous les conditions déficitaires en agents oxydants de ce procédé. Le recyclage de 30% du gaz de purge (procédé RSB0,3C) permet non seulement d'augmenter la production d'hydrogène mais aussi d'augmenter le rapport molaire de CO₂/CH₄ au reformeur. Celui-ci permet de réduire la sélectivité en carbone solide de 37,3% à 18,4%.

Tableau 20 : Sélectivité en carbone solide des procédés globaux de production d'hydrogène étudiés

Procédé	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Carbone solide, kg/h	0,0	5,1	0,0	3,2	0,0
Sélectivité en carbone solide, %	0,0	37,3	0,0	18,4	0,0

2.5.4.5. Consommation énergétique des procédés de production d'hydrogène et résultats d'analyse du pincement

a. Consommation énergétique des procédés de production d'hydrogène

Le Tableau 21 montre les besoins énergétiques des différentes unités des 5 procédés globaux de production d'hydrogène. Il s'agit des besoins en énergies électriques et thermiques. La réaction endothermique du reformage et le chauffage du biogaz pour alimenter les reformeurs sont les postes qui consomment les plus d'énergie. En particulier, pour le BRB, l'évaporation et le chauffage de l'eau (STEAM 1) au rapport molaire de S/C=3/1 constitue une consommation thermique importante. Cela fait du BRB le procédé le plus consommateur en énergie de 127,1 kW, suivi par Tri-RB0,3C, ensuite RSB0,3C, puis Tri-RB et finalement RSB.

Tableau 21 : Besoins énergétiques des différentes unités des procédés de production de l'hydrogène étudiés

Poste	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
① Compression de biogaz (électricité), kW	5,0	5,0	5,3	5,0	5,3
② Chauffage du biogaz pour le reformage, kW	14,1	14,1	14,4	14,1	14,4
③ Pompe d'EAU 1 (électricité), kW	0,03	0,00	0,005	0,000	0,005
④ Evaporation et chauffage de STEAM 1, kW	54,5	0,0	9,1	0,0	9,1
⑤ Réaction endothermique du reformage, kW	42,8	31,1	36,6	42,0	42,4
⑥ Pompe d'EAU 2 (électricité), kW	0,0	0,005	0,009	0,010	0,011
⑦ Evaporation et chauffage de STEAM 2, kW	0,0	7,1	11,0	13,1	12,7
⑧ Chauffage du gaz de purge et de l'air à l'entrée de l'unité de combustion), kW	10,6	8,3	10,4	9,7	10,9
⑨ Chauffage du gaz de purge au recyclage, kW	0,0	0,0	0,0	7,1	8,7
⑩ Consommation thermique totale, kW ⑩ = ② + ④ + ⑤ + ⑦ + ⑧ + ⑨	122,1	60,6	81,5	86,0	98,2
⑪ E _{totale} consommée, kW ⑪ = ① + ③ + ⑥ + ⑩	127,1	65,7	86,8	91,1	103,4

Le Tableau 22 montre les flux chauds de 5 procédés globaux de production d'hydrogène. Il s'agit de la chaleur récupérable des refroidissements du gaz après les unités de reformage, HTS, LTS et la chaleur de la combustion. Le procédé de BRB ayant un rapport molaire S/C=3/1 à l'entrée de l'unité de reformage conduit à une récupération importante de la chaleur lors du refroidissement du syngas. La chaleur issue de la combustion du gaz de purge est aussi importante dans les 3 procédés BRB, RSB et Tri-RB dans lesquels il n'y a pas de recyclage de gaz de purge aux reformeurs. La perte de la chaleur dans les fumées de la combustion correspond à la température de 200 °C des fumées rejetées à l'air [134]. En réalité, cette température élevée est adaptée dans les procédés industriels pour éviter des condensations éventuelles des gaz acides qui pourraient causer des corrosions des surfaces métalliques. La chaleur totale récupérable du procédé BRB est la plus grande, suivie par celle du Tri-RB, ensuite

Tri-RB0,3C, puis RSB0,3C et finalement RSB. Le recyclage de 30% de gaz de purge permet de réduire cette perte de chaleur dans les fumées. Les pertes de chaleur de chaque procédé sont calculées par des simulations en supposant de la fumée à 25 °C.

Tableau 22 : Puissance récupérable des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés

Poste	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
① Refroidissement du syngas après le reformage, kW	30,9	12,9	17,3	17,9	22,9
② Refroidissement du gaz après l'étape de HTS, kW	13,1	9,4	13,9	15,2	18,1
③ Refroidissement du gaz après l'étape de LTS, kW	24,5	6,0	8,5	9,2	11,0
④ Chaleur de la combustion, kW	80,8	68,6	81,0	58,5	63,7
⑤ Chaleur totale récupérable, kW ⑤ = ① + ② + ③ + ④	149,4	96,9	120,7	100,9	115,7
Perte de chaleur dans les fumées de combustion, kW	17,50	13,90	16,90	13,30	14,80

b. Résultat d'analyse de pincement

Grâce à un module d'analyse énergétique sous Aspen Plus, les données du profil thermique des flux chauds et froids ont été collectés et exprimés dans des courbes composites. Par la méthode du pincement, les sources de chaleur récupérables et les besoins thermiques des procédés ont pu être calculés, en utilisant une valeur de ΔT_{\min} de 20 °C. Il faut noter que l'énergie électrique nécessaire pour la pompe, le compresseur ainsi que pour le pilotage des équipements n'est pas prise en compte dans les courbes composites.

A partir des flux chauds et des besoins thermiques, les courbes de composites issus de l'analyse du pincement ont pu être établies. Pour le procédé BRB (Figure 36), la consommation d'énergie thermique qui correspond à la chaleur récupérable par l'analyse du pincement et P_{Uc} atteint 122,1 kW. Ce besoin est le plus élevé par rapport à ceux des 4 autres procédés (Tableau 23). Le besoin thermique de ce procédé est pratiquement couvert par les flux chauds car la valeur de P_{Uc} est faible (0,3 kW, Tableau 23). L'unité froide (P_{Uf}) représente la chaleur récupérable qui n'est pas utilisable dans ce même procédé (car le niveau de température est faible et qu'il n'y a pas de besoin en-dessous de ce niveau). Elle est de 27,6 kW (Tableau 23).

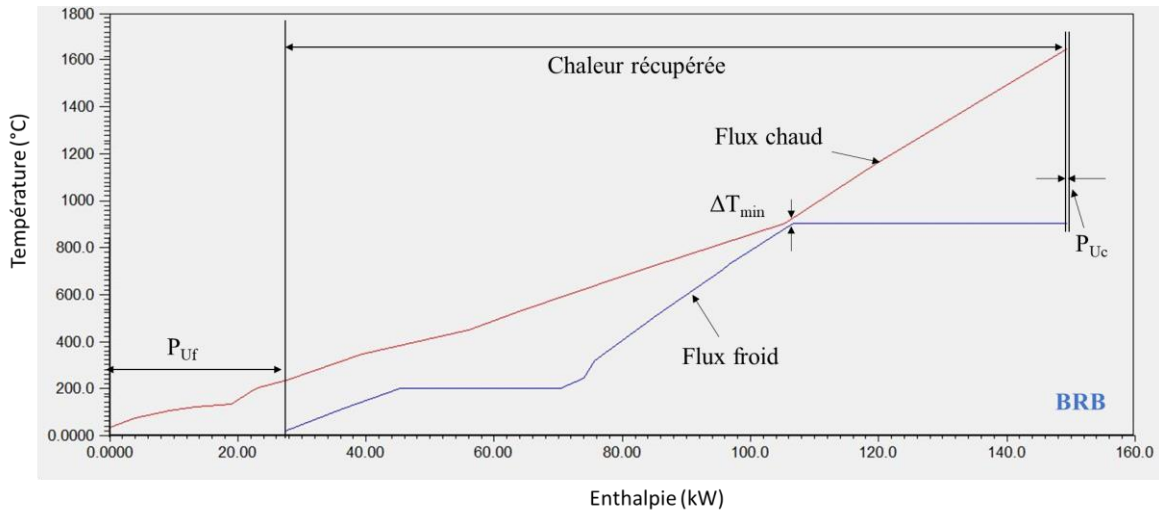


Figure 36 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé BRB

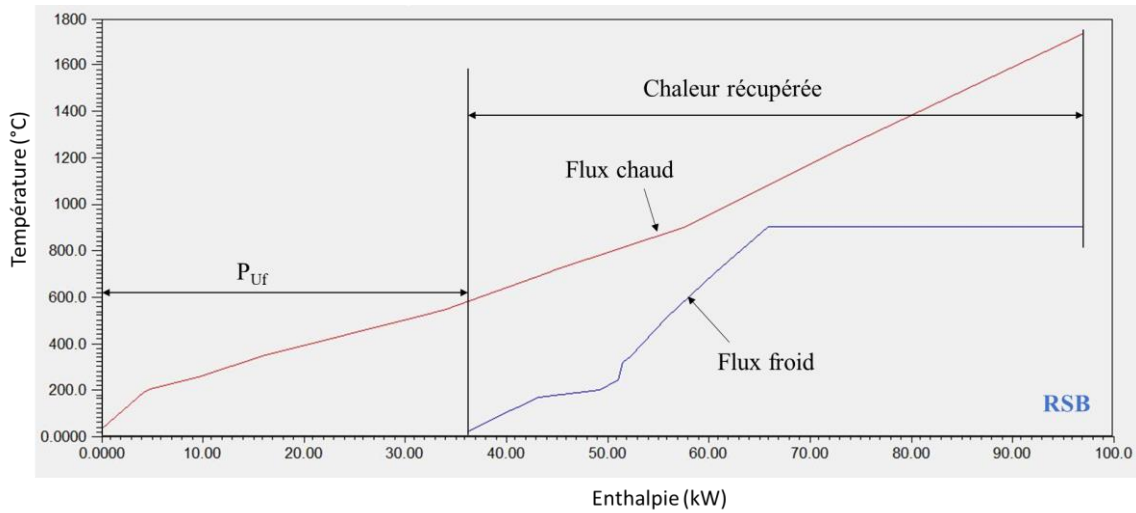


Figure 37 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé RSB

Pour les deux procédés de RSB (Figure 37), qui n'utilisent pas de vapeur d'eau au reformeur, et Tri-RB (Figure 38) qui utilisent moins de vapeur d'eau par rapport au BRB, la consommation d'énergie thermique est moins élevée que celle de BRB. Elle est de 49,7% et de 66,8% par rapport à celle de BRB, respectivement. Il faut noter que ces deux procédés sont dans le cas de plafond (threshold) où seule une utilité froide ou chaude est nécessaire [139]. La puissance thermique récupérée est suffisante pour les besoins thermiques du même procédé. De ce fait, il n'y a pas de point de pincement et il n'y a pas de besoin d'unité chaude (P_{Uc} nulle). La puissance des unités froides de ces deux procédés est assez importante : 36,3 kW pour RSB et 39,2 kW pour Tri-RB.

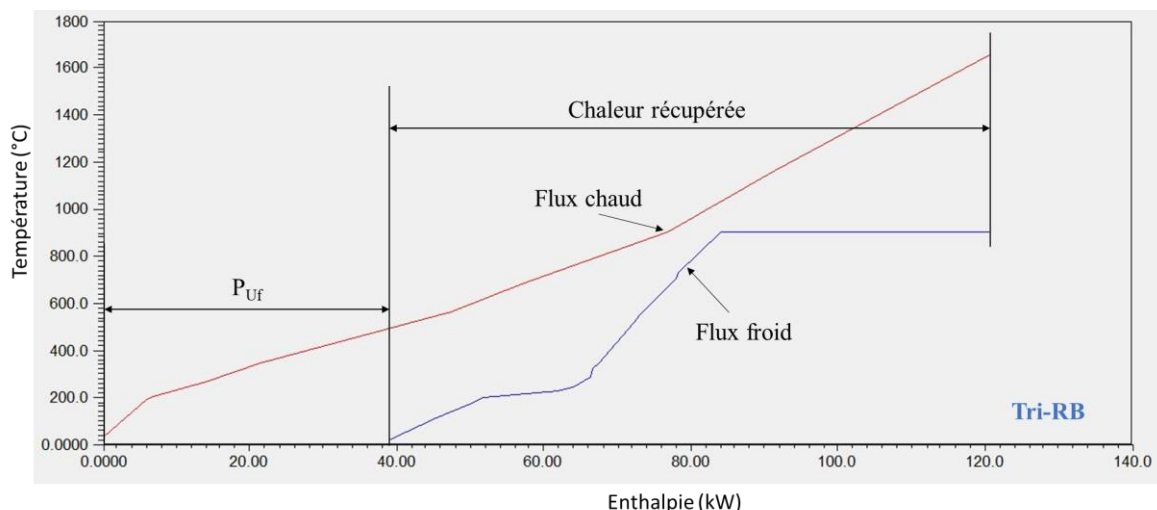


Figure 38 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé Tri-RB

Pour les deux procédés de RSB0,3C (Figure 39) et le Tri-RB0,3C (Figure 40), comme 30% du gaz de purge sont recyclés au reformage, le débit de gaz de purge à la combustion diminue et donc la chaleur récupérable à partir de la combustion diminue. En plus, il y a un besoin en chaleur pour préchauffer le gaz de purge recyclé et pour le reformage de ce gaz (Tableau 21). Cela conduit à une augmentation de la puissance de l'unité chaude et la valeur de P_{Uc} atteint 18,5 kW pour le RSB0,3C et 18,4 kW pour le Tri-RB0,3C (Tableau 23). Malgré ces valeurs importantes des unités chaudes, ces procédés s'accompagnent aussi par des unités froides importantes, de 33,3 kW pour RSB0,3C et 35,8 kW pour Tri-RB0,3C.

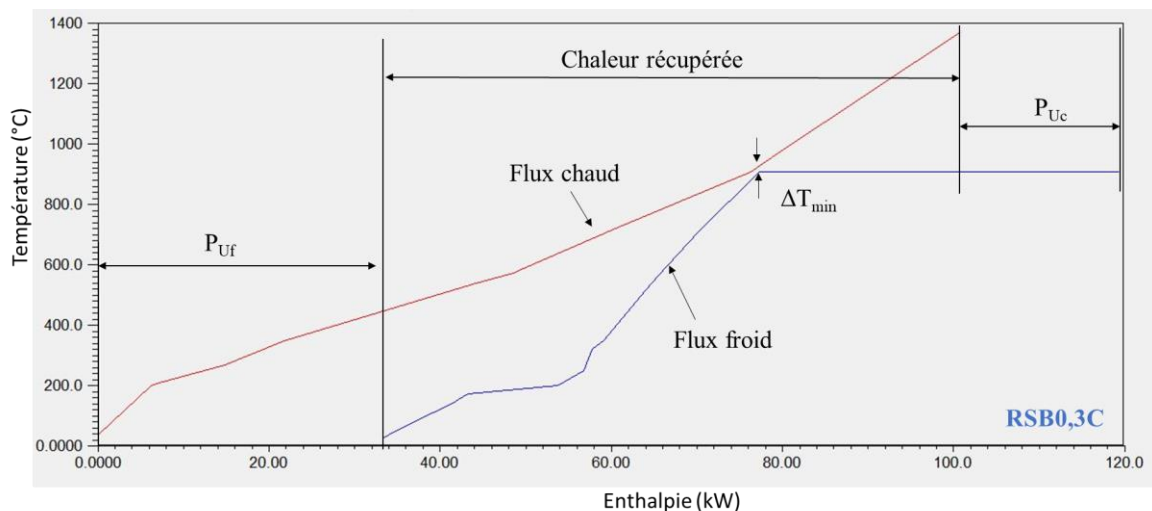


Figure 39 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé RSB0,3C

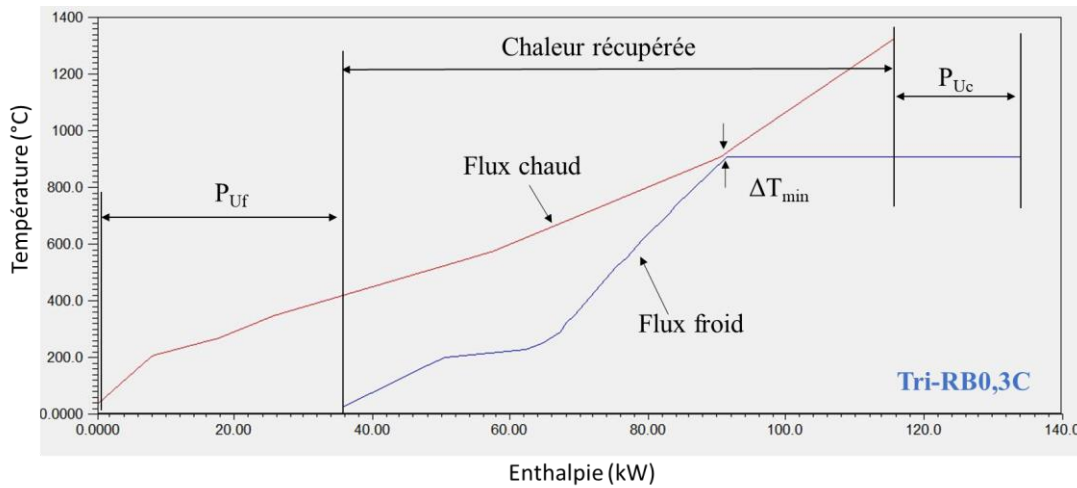


Figure 40 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé Tri-RB0,3C

Le Tableau 23 résume les chaleurs totales des flux chauds et froids ainsi que les chaleurs récupérables par l'analyse du pincement des procédés globaux. Il montre aussi les puissances thermiques des utilités chaudes et froides, la puissance thermique du biogaz utilisé au reformage (P_{PCL_biogaz}) et la puissance thermique de l'hydrogène produit par chaque procédé ($P_{PCL_H_2}$). Les valeurs de P_{PCL_biogaz} et $P_{PCL_H_2}$ ont été obtenues à partir des débits du biogaz et d'hydrogène dans les Tableau 17. Rappelons que le procédé BRB est considéré comme la référence industrielle. Par rapport au BRB, les trois procédés RSB, RSB0,3C et Tri-RB sont moins intéressants. D'abord, la production d'hydrogène de ces trois procédés est plus petite que celle du BRB. Ensuite, ces trois procédés s'accompagnent par des unités froides importantes, ou bien des chaleurs récupérables mais non utilisables dans ces mêmes procédés. Finalement, les rendements thermiques de ces trois procédés sont plus faibles que celui du BRB, comme une conséquence des valeurs élevées des puissances des unités froides. Au contraire, le procédé Tri-RB0,3C apparaît plus compétitif que la référence BRB. Sa production d'hydrogène est plus élevée que celle du BRB, alors que son rendement thermique est comparable à celui du BRB. Ce rendement thermique rentre dans la gamme obtenue par le pilote industriel, WSFLOX M50 chez Trifyl, ($\eta=70\div 75\%$). La puissance de l'unité froide du procédé Tri-RB0,3C est aussi plus élevée que celle de l'unité froide du procédé BRB, qui peut être valorisée, pour la production d'eau chaude par exemple.

Tableau 23 : Rendement thermique des procédés globaux de production d'hydrogène étudiés

	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
① Chaleur totale des flux froids, kW	122,1	60,6	81,5	86,0	98,2
② Chaleur totale des flux chauds, kW	149,4	96,9	120,7	100,9	115,7
③ Chaleur récupérable par l'analyse du pincement, kW	121,8	60,6	81,5	67,6	79,8
④ P_{Uc} , kW ($④=①-③$)	0,3	0,0	0,0	18,5	18,4
⑤ P_{Uf} , kW	27,6	36,3	39,2	33,3	35,8
⑥ P_{PCL_biogaz} , kW	187,9	187,9	187,9	187,9	187,9
⑦ $P_{PCL_H_2}$, kW	139,6	96,0	131,8	129,2	151,8
⑧ η (rendement thermique, %)	74,2	51,1	70,1	62,6	73,6
⑧ = ⑦*100/(⑥ + ④)					

2.6. Conclusions

L'étude thermodynamique et la modélisation Aspen Plus ont permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- Les procédés de reformage du biogaz sont endothermiques. Ils sont favorisés à haute température (plus de 750 °C) et à faible pression (atmosphérique).
- Pour le procédé de reformage à sec, un rapport stœchiométrique de CH_4/CO_2 ou un excès de CO_2 , et une température élevée (950 °C) sont nécessaires pour limiter la formation des sous-produits comme le carbone solide et l'eau. Dans ce cas, le rapport molaire de H_2/CO atteint l'unité, qui est le rapport idéal du procédé.
- L'ajout de vapeur d'eau au mélange de CH_4 et CO_2 conduit au procédé de bi-reformage. La vapeur d'eau est efficace pour limiter la formation du carbone solide. En plus, elle permet d'augmenter le rapport molaire de H_2/CO du syngas obtenu.
- Le tri-reformage utilisant simultanément les trois agents oxydants, CO_2 , H_2O et O_2 , permet d'améliorer davantage la performance du procédé. La conversion de CH_4 peut atteindre des valeurs élevées aux températures modérées (plus de 90% à 700 °C avec les rapports molaires de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 0,5, et de O_2/CH_4 de 0,1), tout en limitant la formation du carbone solide.
- Recyclage partielle du gaz de purge au reformage permet augmenter la production d' H_2 , le taux de recycle a été étudié. La valeur de 30% (en vol.) du gaz de purge est approprié sur la base de la production d' H_2 et la consommation d'énergie totale du procédé Tri-RB.
- L'analyse du pincement (Pinch analyse) a démontré que le procédé de tri-reformage avec un recyclage du gaz de purge (Tri-RB0,3C) est compétitif par rapport au procédé industriel (BRB) utilisé chez notre partenaire industriel.