

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Amar Telidji - Laghouat

Faculté de Science et Technologie

Département de Génie Mécanique



Mémoire pour l'obtention du diplôme :

Master en Génie Mécanique

Option :

Énergétique

Présenté par :

Belkacem BENREGGA et M'hammed Boudali TIDJANI

Thème :

**Production de l'hydrogène par gazéification du
méthane à l'aide du logiciel Aspen Hysys.**

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. Khaled Bensayeh	MCA	Président	Université de Laghouat
Mr. Lahcen Benlahcen	MCA	Examineur	Université de Laghouat
Mr. Ahmed Bensenouci	MCA	Encadreur	Université de Laghouat
Mr. AbdelHakim Merdjani	Doctorat	Co- Encadreur	

Promotion Juin 2023

ملخص

يعتبر الهيدروجين حاليًا أحد أكثر البدائل جانبية للوقود الأحفوري، نظرًا للعواقب الكارثية لإستخدام هذا النوع من الطاقة. مزايا الهيدروجين كثيرة جدًا، من بينها أعلى قيمة حرارية لجميع أنواع الوقود، عند حرقها، فإنها لا تنتج إنبعاثات ضارة وفي نفس الوقت تنتج الكهرباء. في هذه الدراسة، تم إختيار تغويز الميثان كطريقة لإنتاج الهيدروجين بسبب توافر رواسب الغاز الطبيعي الكبيرة في الجزائر. بمساعدة برنامج Aspen Hysys، قمنا بمحاكاة محطة إنتاج الهيدروجين التي كانت نتائجها مرضية للغاية بإستخدام نوعين من الغاز الطبيعي.

Abstract

Hydrogen is currently considered one of the most attractive alternatives to fossil fuels, given the catastrophic consequences of using this type of energy. The advantages of hydrogen are very numerous, among them it has the highest calorific value of all fuels, when burned, it does not produce harmful emissions and at the same time it produces electricity. In this study, methane gasification was chosen as the method of hydrogen production because of the availability of large natural gas deposits in Algeria. With the help of Aspen Hysys software, we simulated a hydrogen production station whose results were very satisfactory using two types of natural gas.

Résumé

L'hydrogène est considéré actuellement comme l'une des solutions alternatives les plus attractives aux énergies d'origine fossiles vue les conséquences catastrophiques de l'utilisation de ce type d'énergies. Les avantages de l'hydrogène sont très nombreux, parmi eux, il possède le pouvoir calorifique le plus élevé de tous les combustibles, lorsqu'il est brûlé, il ne produit pas des émissions nocives et au même temps il produit de l'électricité. Dans cette étude, la gazéification du méthane a été choisie comme méthode de production d'hydrogène en raison de la disponibilité d'importants gisements de gaz naturel en Algérie. A l'aide du logiciel Aspen Hysys, nous avons simulé une station de production d'hydrogène dont on a obtenu des résultats très satisfaisant en utilisant deux types de gaz naturel.

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions le grand Dieu de nous avoir guidés dans la bonne direction tout au long de notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté et la force de compléter ce modeste travail scientifique.

فَاللّٰهُمَّ لَكَ الْحَمْدُ كَمَا يَنْبَغِي لَجَلالِ وَجْهِكَ وَعَظِيمِ سُلْطَانِكَ

Nous remercions notre superviseur, Prof. Ahmed Bensenouci qui ne nous a pas épargné en nous donnant des conseils et des informations, Qui a passé un temps précieux avec nous dans ce travail avec son noble esprit scientifique et sa modestie. Nous remercions notre Co-encadreur Docteur Abdel Hakim Merdjani pour son aide précieuse durant toute la période de réalisation de ce travail.

Et les membres de jury d'avoir accepté de juger notre travail:

Mr. Khaled Bensayeh

Mr. Benlahcen Lahcen

Nous remercions chaleureusement tous les enseignants du département de génie mécanique pour leur aide et leurs conseils.

Nous tenons également à remercier nos collègues diplômés de premier cycle qui nous ont toujours encouragés et partagé avec nous un moment précieux de discussions informatives qui a toujours été utile pour faire progresser les travaux de ce mémoire.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont aidés directement ou indirectement dans la réalisation de cette thèse.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les amis par son nom.

Dédicace

Tous les mots ne peuvent exprimer amour, respect et gratitude...

Je dédie donc cette humble thèse à celle que la prière d'elle m'a aidée dans ma vie, ma Mère bien-aimée.

Cher Père, je vous suis reconnaissant du soutien, du sacrifice et de tous les efforts que vous avez faits pour m'éduquer, ainsi qu'à mon frère, pour le soutien et pour m'encourager tout au long de mes études.

Et à toute ma famille et mes proches en particulier ma grand-mère, mes amis pour son soutien morale, mon pote et binôme dans ce travail Boudali TIDJANI qui m'a beaucoup aidé.

Je veux remercier tous les professeurs qui ont contribué à mon éducation et à ma formation et surtout notre encadreur Pr. Ahmed BENSENOUCI.

J'aimerais également remercier le Dr. Abdelhakim Merdjani Cela nous a beaucoup aidés avec les mots et les actes.

À tous mes camarades de classe depuis 2018 et surtout à ces deux années (2021-2023) avec qui j'ai eu les meilleurs moments durant ces deux années d'études.

BELKACEM

Dédicace

Pour chaque début de fin, la beauté à chaque fin est le succès et la réalisation des objectifs.

Je dédie cet acte humble, fruit de longues années d'épreuves : à la seule femme de ma vie qui a tant souffert pour me faire qui je suis et qui n'a jamais cessé de prier pour moi ; ma chère mère.

Mon cher père, pour l'encourager et le soutenir, spécialement pour son amour et son sacrifice, afin de ne pas entraver mes études.

Je veux remercier tous les professeurs qui ont contribué à mon éducation et à ma formation et surtout notre encadreur Pr. Ahmed BENSENOUCI.

J'aimerais également remercier le Mr. Abdelhakim Merdjani Cela nous a beaucoup aidés.

Je remercie également mes frères qui m'ont soutenu tout au long de ma carrière scolaire.

Et à toute ma famille et mes proches en particulier ma grand-mère, mes amis pour son soutien moral, mon pote et binôme dans ce travail Belkacem BENREGGA qui m'a beaucoup aidé.

Boudali

Sommaire

Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Introduction Générale.....	01
Chapitre 01 : Pourquoi H2 ?	
I.1 Bref historique de l'hydrogène	04
I.2 Les caractéristiques de l'hydrogène	07
I.3 Domaine d'application de l'hydrogène.....	09
I.4 Les avantages de l'hydrogène	10
I.5. Les inconvénients de l'hydrogène.....	11
I.6. Le stockage de l'hydrogène.....	12
I.6.1. Stockage par compression.....	12
I.6.2. Stockage liquide.....	13
I.6.3. Stockage solide.....	14
I.6.4. Stockage par adsorption.....	15
I.6.5. Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures.....	15
I.6.6. Matériaux à base de carbone.....	16
I.7 Hydrogène en Algérie.....	15
I.7.1 Potentialités du Sahara algérien	17
I.7.2 Potentiel solaire.....	18
I.7.3 Potentiel eolien.....	18
I.7.4 Potentiel hydrique.....	18
I.7.5 Gaz naturel.....	19

Chapitre 02 : Les procédés de production d'hydrogène

II. Procédés de production d'hydrogène.....	21
II.1. La production d'hydrogène par vaporeformage.....	22
II.1.1 Principe de base.....	22
II.1.2 Vaporeformage du gaz naturel.....	23
II.1.3 Améliorations, innovations et perspectives d'avenir.....	25
II.2. La production d'hydrogène par oxydation partielle.....	26
II.2.1. Principe de base.....	26
II.2.2. Oxydation partielle de résidu sous vide.....	27
II.2.3. Oxydation partielle de gaz naturel.....	29
II.2.4. Gazéification de charbon.....	29
II.3. Production par électrolyse de l'eau.....	30
II.3.1. Principe de base.....	30
II.3.2. Détails de la technologie.....	31
II.3.3. Electrolyse Alcaline.....	33
II.3.4. Electrolyse PEM (Proton Exchange Membrane).....	34
II.4. Décomposition de l'eau par cycle thermochimique.....	35
II.4.1. Principe de base.....	35
II.4.2. Détails de la technologie.....	35
II.4.3. Perspectives d'avenir et améliorations techniques.....	37
➤ Cycle de Westinghouse.....	37
➤ Cycle UT-3.....	38
II.5. Conclusion.....	39

Chapitre 03 : Analyse Thermodynamique des réactions chimiques de production d'hydrogène.

III.1. Analyse selon le premier principe.....	41
---	----

III.2. Analyse selon le deuxième principe.....	43
III.3. Fonctionnement du réacteur de Gibbs.....	44
Chapitre 04 : Simulation en utilisant de logiciel « Aspen Hysys »	
IV.1. Introduction.....	47
IV.2. But de simulation.....	47
IV.3. Les modèles thermodynamique de HYSYS.....	48
IV.3.1 Les équations d'états.....	48
1.1. Cas particuliers des équations d'état.....	49
1- Equation d'état de Van der WAALS.....	49
2- Equation de REDLICH-KWONG (RK).....	50
3- Equation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK).....	51
4- Equation de PENG-ROBINSON.....	52
IV.4. Concepts et caractéristiques du simulateur Aspen HYSYS.....	53
IV.4.1. Concepts de base du simulateur HYSYS.....	53
IV.4.2. Environnement de simulation.....	54
IV.5. Caractéristiques principales de HYSYS.....	54
IV.6. Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS.....	55
IV.6.1. Les étapes de simulation de procédé.....	55
IV.6.2. Introduction des compositions.....	55
IV.6.3. Choix du modèle d'équation d'état (fluide package)	56
IV.7. Première simulation de production de H ₂ en utilisation gaz français.....	58
IV.8. Deuxième simulation de production de H ₂ en utilisation gaz algérien.....	73
IV.9. Résultats et Discussions.....	70
Conclusion générale.....	78
Références bibliographiques.....	

Liste des figures

Figure	Page
Figure I.1 : L'expérience de Lavoisier.	05
Figure I.2 : Les sources d'H ₂ et son utilisation.	10
Figure I.3 : L'accident de l'Hindenburg – Source Sam Shere (1905 – 1982).	12
Figure I.4 : Diagramme de phase de l'hydrogène.	13
Figure I.5 : Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE).	14
Figure I.6 : Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d'hydrogène ; 2-atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal.	15
Figure II.1 : Diagramme circulaire des principales voies de production.	21
Figure II.2 : Procède de production d'hydrogène.	22
Figure II.3 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage.	23
Figure II.4 : Schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell.	27
Figure II.5 : nouvelle façon de produire de l'hydrogène sans polluer les gaz à effet de serre.	31
Figure II.6 : Cellule d'électrolyse de l'eau.	32
Figure II.7 : Représentation schématique du cycle I-S.	36
Figure IV.1 : Diagramme T-v des processus de changement de phase à différentes pressions.	50
Figure IV.2 : Liste des composants chimiques.	55
Figure IV.3 : Choix de l'équation d'état pour le modèle.	55
Figure IV.4 : Palette d'objets HYSYS V 1.0	57
Figure IV.5 : Organigramme de processus à l'aide d'Aspen Hysys.	58
Figure IV.6 : La composition chimique du biogaz.	59
Figure IV.7 : Station de production de H ₂ simulé par Aspen	60
Figure IV.8 : Description de 1 ^{er} étape	61
Figure IV.9 : Composition chimique du biogaz + paramètres d'entrée.	61
Figure IV.10 : Paramètres de sortie du biogaz du compresseur.	62
Figure IV.11 : Paramètres d'entrée de l'eau.	62

Figure IV.12 : Paramètres de sortie de l'eau de la pompe.	62
Figure IV.13 : Paramètres de sortie de l'eau et du biogaz de l'échangeur.	63
Figure IV.14 : Description de la 2 ^{ème} étape	64
Figure IV.15 : Paramètres de réacteur stœchiométrique avec la réaction chimique.	64
Figure IV.16 : Paramètres du réacteur de Gibbs.	65
Figure IV.17 : Schéma de 4 ^{ème} étape ; du reformeur au WGS.	65
Figure IV.18 : Paramètres échangeur B8.	66
Figure IV.19 : Paramètre du réacteur stœchiométrique 2 (B10) + réaction de l'étape.	66
Figure IV.20 : Paramètre échangeur B9.	67
Figure IV.21 : Paramètre de réacteur stœchiométrique 3 B11 + réaction de l'étape.	67
Figure IV.22 : Paramètre échangeur B8.	68
Figure IV.23 : Paramètre échangeur B9.	68
Figure IV.24 : Schéma de la production de condensat.	69
Figure IV.25 : Paramètre échangeur B12.	69
Figure IV.26 : Schéma du séparateur.	70
Figure IV.27 : Capture indiquant la pureté de l'hydrogène.	70
Figure IV.28 : Schéma de la combustion du méthane.	71
Figure IV.29 : Schéma global de la station de production d'hydrogène simulé par Aspen.	71
Figure IV.30 : Station de production de H ₂ simulé par Aspen (le cas de température)	72
Figure IV.31 : Station de production de H ₂ simulé par Aspen (le cas de pression)	72
Figure IV.32 : Station de production de H ₂ simulé par Aspen (le cas de débit massique)	73
Figure IV.33 : La composition chimique du gaz naturel Algérien.	73
Figure IV.34 : Quantité de H ₂ produit par le gaz Algérien.	74
Figure IV.35 : La quantité de H ₂ produit par le gaz de France (biogaz).	74

Figure IV.36 : Quantité de H ₂ produit par rapport au débit massique du gaz naturel Algérien	75
Figure IV.37 : Quantité de CO ₂ émise par le biogaz et gaz algérien.	76

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les Caractéristiques de l'hydrogène.....	8-9
<hr/>	
Tableau II.1 : Vaporeformage du gaz naturel en quelques chiffres.....	25
Tableau II. 2 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres.....	29
Tableau II. 3 : Réactions au sein du gazéifieur.....	30
<hr/>	
Tableau IV.1 : Les paramètres des équations d'état.....	49
Tableau IV.2 : Différentes réacteurs des systèmes et leurs réactions chimiques correspondantes.....	58

Nomenclature

Liste des abréviations

AIE : Agence Internationale de l'énergie

ONU: World Health Organization

PEM : Proton Exchange Membrane

PSA : Pressure Swing Adsorption

JAERI : Japan Atomic Energy Research Institute.

UT-3 : University of Tokyo-3

Lettres Latines :

C_p : Capacité calorifique à pression constante [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

C_v : Capacité calorifique à volume constant [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

G : Enthalpie libre de Gibbs [kJ]

g : Enthalpie de Gibbs spécifique [kJ.kmol⁻¹]

\overline{g}_f° : Enthalpie de Gibbs de formation [kJ.kmol⁻¹]

H : enthalpie [kJ]

\bar{h} : Enthalpie spécifique [kJ.Kmol⁻¹]

\overline{h}_f° : Enthalpie spécifique de formation aux conditions standards [kJ.Kmol⁻¹]

\bar{h}° : Enthalpie spécifique sensible aux conditions standards [kJ.kmol⁻¹]

K_P : la constante d'équilibre dans les gaz parfaits.

M : masse molaire [kg.kmol⁻¹]

m : masse [kg]

\dot{m} : Débit massique [kg.s⁻¹]

n : nombre de moles [Mol]

P_0 : Pression de référence [atm]

P_C : Pression critique [bar]

Q : Chaleur [kJ]

R : Constante des gaz parfait [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

S : Entropie [kJ.K⁻¹]

\bar{s} : Entropie spécifique [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

\bar{s}_0 : Entropie spécifique sensible aux conditions standards [kJ.kmol⁻¹.K⁻¹]

T_0 : Température de référence [K]

T_C : Température critique. [K]

U : l'énergie interne KJ

V : Volume [m³]

V_i : Vitesse d'écoulement [m/s]

V_c : Le volume critique m³

W : Le travail mécanique [kJ]

Z : Hauteur [m]

z : Le facteur de compressibilité.

η_{el} : rendement de conversion d'énergie du réacteur.

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERAL :

Le secteur de l'énergie est aujourd'hui confronté à plusieurs défis majeurs, dû particulier a une hausse de la demande mondiale d'énergie ; d'après l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) qui affirme qu'elle atteindra une moyenne de 1,6%/an dans le monde d'ici à 2030.

Cette hausse est combinée avec la nécessité de fournir de l'énergie à une part importante de la population mondiale qui y a peu ou par accès ; les réserves de pétrole et de gaz couvrent encore respectivement plus de 40 et 65 années de production mondiale selon l'AIE. On observe en parallèle la dépendance quasi exclusive des transports envers les carburants fossiles. Une accélération du réchauffement climatique, à laquelle contribuent de façon importante les émissions de gaz à effet de serre générés par le secteur de l'énergétique et du transport. Les modèles climatiques prévoient d'ici à la fin de ce siècle un réchauffement probable de la planète d'environ 1,8 à 4°C d'ici 2100, voir jusqu'à 6,4°C dans les hypothèses extrêmes.

Le recours à l'hydrogène (H_2) comme vecteur énergétique et comme l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique a pris du temps avant de solliciter l'importance d'envergure qu'il mérite.

Il est vrai que l'hydrogène (H) est l'un des éléments les plus abondants sur Terre, mais il n'est pas disponible à l'état pur dans la nature. On ne le trouve que sous forme combinée (dans l'eau H_2O , dans les hydrocarbures C_nH_m , etc...). Il est donc nécessaire de dépenser de l'énergie pour produire l'hydrogène, avant de pouvoir l'utiliser pour la production d'énergie.

De plus les produits de sa combustion sont non polluants, Il conduit à une meilleure utilisation des ressources ce qui signifie qu'on retire une plus grande quantité d'énergie que la plupart des combustibles actuels comme Il peut servir de moyen de transport et de stockage d'énergie. C'est pour c'est raisons en plus des raisons économiques et écologiques que l'heure de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique semble venu.

Pour que l'hydrogène puisse s'imposer, il faudra apporter des réponses à la question cruciale qui se posent encore, comment le produire ? C'est dans ce contexte que plusieurs axes de recherches sont lancés, sachant que Les méthodes permettant de produire de l'hydrogène

sont nombreuses, nous avons porté notre choix sur la production de l'hydrogène produit par la gazéification du méthane. Ce choix est justifié par l'existence d'énormes gisement de gaz naturel dans notre, l'Algérie est classée dans les 10 pays les plus producteur de gaz naturel au monde, l'Algérie a produit en 2022 plus 56 Milliards de m^3 de gaz naturel. L'autre raison qui nous a poussé à choisir cette technique est que par rapport à toutes les autres techniques (oxydation partielle, électrolyse, cycle thermochimique, thermolyse...etc), la gazéification du méthane produit la quantité la plus élevée d'hydrogène, et finalement, la politique actuelle de notre pays tend vers l'énergie d'hydrogène et spécialement le développement de l'hydrogène renouvelable et propre prenant en compte deux types : **l'hydrogène bleu (produit par la conversion du méthane)** et l'hydrogène vert (à travers l'électrolyse de l'eau à l'aide d'énergies renouvelables).

Dans ce travail nous avons utilisé le logiciel Aspen Hysys pour simuler la production de l'hydrogène par la technique de gazéification du gaz naturel. L'unité de production d'hydrogène est totalement conçue sur Aspen Hysys. Une fois que la station de production du H_2 est réalisé, une étude comparative entre deux types de gaz naturel est menée, les meilleurs résultats étaient réservés au gaz naturel Algérien, car il dispose d'une plus grande teneur en CH_4 et ne contient pas des traces du dioxyde de soufre SO_2 .

Notre mémoire est composé d'une introduction générale, de quatre chapitres et d'une conclusion générale. Le chapitre 1 est une vue générale sur l'hydrogène, ses caractéristiques, ses avantages et inconvénients et surtout l'actuel politique de notre pays envers l'hydrogène. Le chapitre 2 liste les différentes techniques et procédés de production d'hydrogène, le chapitre 3 est réservé à l'analyse thermodynamique des réactions chimiques utilisées pour produire l'hydrogène ainsi qu'aux modèles mathématiques utilisés par le logiciel de simulation et finalement, le chapitre 4 représente une brève description du logiciel de simulation ainsi la simulation de la station de production et finalement la discussion des résultats.

Chapitre 01 :
Pourquoi H2 ?

Chapitre 01 : Pourquoi hydrogène (H2)

I.1. Bref historique de l'hydrogène :

De l'Antiquité au siècle des lumières, tous les savants ont été convaincus que l'univers était constitué de quatre éléments : l'eau, la terre, l'air et le feu. Au 16^{ème}, le philosophe et médecin suisse Paracelse (1493 – 1541), qui était aussi alchimiste et physicien, se demande si "l'air" qui se dégage lors de la réaction du vitriol sur le fer est bien identique à l'air que nous respirons.

Robert Boyle (1627 – 1691) isole cet "air" au siècle suivant, puis Henry Cavendish (1731 – 1810), physicien et chimiste britannique, reprend les travaux de Paracelse avec différents métaux. En 1766, il recueille d'importantes quantités de gaz et montre que ce gaz, "l'air inflammable", brûle dans l'atmosphère en produisant de l'eau.

Puis, les expériences d'Antoine Laurent de Lavoisier (1743 – 1794), assisté de Pierre Simonet Jean Baptiste Meusnier de La Place, fondent la chimie moderne et donnent une interprétation des résultats précédents grâce à la synthèse de l'eau effectuée le 24 juin 1783 en présence de Sir Charles Bogden, Secrétaire de la Royal Society. Cela lui permit d'écrire, dès le lendemain, à l'Académie des Sciences française, après la description de l'expérience : "nous ne balançâmes pas à en conclure que l'eau n'est pas une substance simple et qu'elle est composée, poids pour poids, d'air inflammable et d'air vital".

Cet air inflammable qui, avec l'oxygène, l'air vital, composait l'eau, est l'hydrogène, nom signifiant : « qui produit de l'eau ». En avril de l'année suivante, Lavoisier et Meusnier présentent à l'Académie un procédé quasi industriel de production d'hydrogène en grande quantité par action de l'eau sur le "fer au rouge".

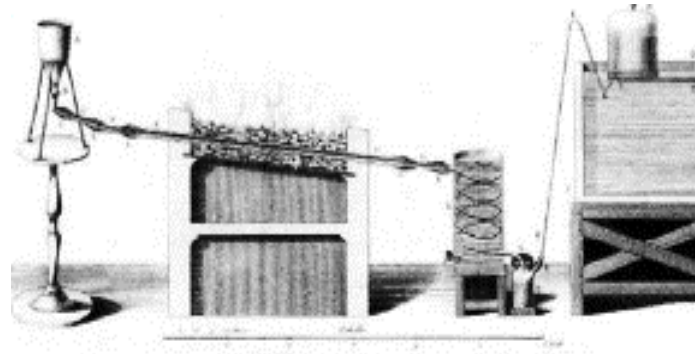
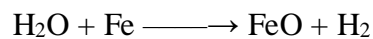


Figure I.1 : Expérience de Lavoisier.

Il s'agissait en fait d'une oxy-réduction du fer et d'une réduction de l'eau, par la réaction :



Cavendish avait également mis en évidence la faible densité de l'hydrogène, résultat retrouvé par le physicien et chimiste français Jacques Alexandre Charles (1746-1823), lequel l'expérimente sur des bulles de savon. Ces expériences sont connues des frères Montgolfier, fabricants de papier à Annonay près de Lyon, qui se passionnent pour la navigation aérienne. Ils font quelques essais avec de "l'air inflammable" dont ils gonflent de petits ballons de papier et de tissu de soie, mais constatent que la force ascensionnelle n'est que momentanée "parce que le gaz se perd à travers les parois". Par suite, leurs travaux sont réorientés vers l'air chaud, ce qui conduira à la très célèbre montgolfière. Un vol de démonstration de cette machine avec des animaux est présenté au roi de France le 13 Septembre 1783, et est suivi par le premier vol humain, avec Pilastre de Rozier et le Marquis d'Arlande, le 21 novembre de la même année. De son côté, J. A. Charles persévère dans son idée d'utiliser l'hydrogène pour les aérostats des frères Montgolfier. Le 27 août 1783, fait voler devant 300 000 spectateurs rassemblés aux Tuileries, un ballon gonflé à l'hydrogène. De proche en proche, cela amènera en juin 1794, aux premières observations aériennes avec le ballon "l'Entrepreneur" qui, depuis une altitude de 300 mètres, a permis à l'État-major des armées de la Révolution française de déjouer, en plusieurs points, les mouvements de l'armée autrichienne et, en définitive, de remporter la bataille de Fleurus.

De nombreuses découvertes suivirent :

- En 1804, le français Louis Joseph Gay Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.

- En 1839, William Grove découvre le principe de la pile à combustible. Puis, à la fin du 19^{ème} siècle, indépendamment l'un de l'autre, le suisse Adolphe Pictet et le français Louis Paul Cailletet liquéfient l'oxygène. Puis, à la suite de ces travaux, le Professeur Sigismond Wroblewski, de l'Université de Cracovie, réussit la première liquéfaction de l'hydrogène, et c'est l'écossais James Dewar qui parvient, le 12 mai 1898, à récupérer ce liquide en un bain statique stable. Enfin, les allemands Fritz Haber (Prix Nobel en 1918) et Carl Bosch (Prix Nobel en 1931) inventent le procédé de synthèse de l'ammoniac, qui est perfectionné ensuite par le français Georges Claude, fondateur,

- En 1902, de la société Air Liquide, Société pour l'Exploitation des Procédés Georges Claude, devenue Air Liquide. L'hydrogène devient alors une matière première de l'industrie chimique qui, aujourd'hui, outre la synthèse de l'ammoniac, est utilisée dans de nombreux secteurs (pétrochimie, de méthanol, d'eau oxygénée, industrie alimentaire, etc.).

C'est également au début du 19^{ème} siècle que l'hydrogène a de nouveau été mis en valeur en tant qu'énergie lors de l'apparition de l'éclairage au gaz, issu de la distillation du bois suivant le procédé mis au point par Philippe Lebon (1767 – 1804) et dont la première démonstration fut faite à Paris.

- En 1803. L'élément combustible de ce gaz était en effet l'hydrogène qui s'y trouvait en proportion de 40 à 60%, les autres éléments étant, pour l'essentiel, du monoxyde de carbone, accompagné de gaz carbonique et de méthane. Le bec de gaz, moyen novateur d'éclairer la ville, s'imposa peu à peu tout au long du siècle.

La science de l'hydrogène, née en Europe et plus particulièrement en France, a continué à stimuler les esprits en particulier en raison de son fort pouvoir énergétique. Ainsi vers 1960, on y étudie un moteur-fusée à hydrogène, qui fonctionne en 1968 et est le premier spécimen connu hors des Etats-Unis. Ce succès est une des raisons de la réussite du lanceur européen de satellites Ariane, qui utilise, dès l'origine, un étage supérieur cryotechnique. Cet essor du moteur de fusée à hydrogène durant la seconde moitié du 20^{ème} siècle peut, sans nul doute, être considéré comme l'un des éléments précurseurs de l'ère de l'énergie d'hydrogène. [1]

I.2. Les Caractéristiques de l'hydrogène :

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple, son isotope le plus commun est constitué seulement d'un proton et d'un électron. De ce fait, c'est un atome univalent. La masse de l'électron étant négligeable devant celle des protons et des neutrons, ce sont ces derniers qui déterminent la masse des atomes (donc leur poids). L'hydrogène est ainsi le plus léger atome existant.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers : 75 % en masse et 95 % en nombre d'atomes. Cet élément se trouve en grande quantité dans les étoiles et les planètes gazeuses. Relativement à son abondance dans l'univers, l'hydrogène est très rare dans l'atmosphère terrestre. [2]

Sur Terre, l'hydrogène ne représente que 0,22 % des atomes, loin derrière l'oxygène (47 %) et le silicium (27 %). Il est rare également dans l'atmosphère terrestre, puisque le dihydrogène ne représente en volume que 0,55 ppm des gaz atmosphériques. Sur Terre, la source la plus commune d'hydrogène est l'eau, dont la molécule est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. [3]

L'hydrogène est néanmoins très abondant mais sous forme d'eau et dans la plupart des matières organiques. Sa molécule est la plus énergétique : 120 MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel. L'hydrogène a un contenu énergétique de 39,4 kWh/kg tandis que le charbon, selon sa forme, oscille dans la fourchette 7,8 - 8,7 kWh/kg, soit environ 5 fois moins par unité de masse. Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau.

C'est le plus léger des gaz, ce qui est un facteur positif vis-à-vis de la sécurité (grande vitesse de diffusion dans l'air). En conséquence, en dehors d'une situation dite "confinée" (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. Néanmoins, la faible densité de l'hydrogène implique aussi une densité énergétique volumique moins favorable au transport et au stockage sous forme gazeuse, que pour le gaz naturel (facteur 4 à 200 bars, par exemple).

L'hydrogène a un large domaine d'inflammabilité dans l'air : 4 à 75% (contre de 5 à 15% pour le méthane), ce qui augmente les risques pour un gaz riche en hydrogène. Sa combustion thermique à haute température, en présence d'air, génère des oxydes d'azote.

La flamme de l'hydrogène est à peine visible à l'oeil nu, ce qui peut représenter un danger pour les secours intervenant en cas d'incendie, sa température est de 2300°C dans l'air. Ces conditions sont valables à températures et pression ambiantes, et varient en fonction de la pression, de la température et de la présence d'autres constituants inertes dans le mélange gazeux. L'énergie d'inflammation est très faible (10) fois plus faible comparativement aux autres hydrocarbures) : 0,02 MJ.

Néanmoins, l'hydrogène a pour avantage de se diffuser très vite dans l'air : de ce fait, en cas de fuite, l'hydrogène s'échappe vers le haut et sa concentration diminue très rapidement, passant sous la limite inférieure d'inflammabilité, ceci représente un facteur de sécurité.

Enfin, en raison de sa faible densité, l'hydrogène aura tendance à fuir par toutes les micro-couvertures possibles [2].

Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène sont reprises dans le tableau.

Tableau I.1 : Les Caractéristiques de l'hydrogène. [4]

Propriété	Valeur numérique
PCI (pouvoir calorifique inférieur)	119,930 kJ/kg
PCS (pouvoir calorifique supérieur)	141,860kJ/kg
Densité gazeuse a 273K	0.08988kg/Nm ³
Chaleur spécifique (Cp)	14,266 kJ/kg °K
Chaleur spécifique (Cv)	10,300 kJ/kg °K
Conductivité thermique de gaz	0,1897 w/(mk)
Chaleur d'évaporation	445,4 kJ/kg
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g
Electronégativité (Pauling)	2,1
Masse atomique	1,0079
Constante de gaz	4 124,5 J/kg k
Température de solidification	14 ,01 °K
Température d'ébullition (1013mbar abs)	20,268 °K
Température critique	33,30 °K
Température d'auto inflammation dans l'air	858 °K

Température de flamme dans l'air	2 318 °K
Limite d'inflammabilité dans l'air (vol%)	4 - 75 %
Limite de détonation dans l'air (vol%)	13 - 65 %
Energie minimale d'inflammation	20 J
Energie explosive théorique	2,02 (kg de TNT/m ³ de gaz)
Surpression de détonation	14,7 bars
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm ² /s
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s
Vitesse de détonation dans l'air	2 km/s
Mélange stœchiométrique dans l'air (vol%)	29,53 %

I.3 Domaine d'application de l'hydrogène :

L'hydrogène a plusieurs domaines d'utilisation, notamment :

1- Production d'énergie : L'hydrogène peut être utilisé comme carburant pour les centrales de production d'énergie spécialement pour les turbines à gaz, les chaudières des turbines à vapeur.

2- Production chimique : L'hydrogène est utilisé comme matière première pour la production de divers produits chimiques, tels que l'ammoniac, le méthanol et l'acide chlorhydrique. Ces produits chimiques sont utilisés dans la production d'engrais, de plastiques et d'autres produits industriels.

3- Transport : L'hydrogène peut être utilisé comme carburant pour les véhicules, soit dans les véhicules à pile à combustible, soit dans les moteurs à combustion interne ou même les turboréacteurs, qui ont été modifiés pour fonctionner à l'hydrogène. Les véhicules à pile à combustible sont des véhicules électriques qui génèrent leur propre électricité à bord en utilisant une pile à combustible qui combine l'hydrogène avec l'oxygène de l'air.

4- Aéronautique : L'hydrogène est utilisé comme carburant pour les fusées et les engins spatiaux. Il a une densité d'énergie élevée et brûle proprement, ce qui en fait une option intéressante pour une utilisation dans l'espace.

5- Stockage d'énergie : L'hydrogène peut être utilisé comme moyen de stockage d'énergie, notamment à partir de sources renouvelables telles que l'énergie solaire et éolienne. L'électricité excédentaire générée par ces sources peut être utilisée pour produire de

l'hydrogène par le processus d'électrolyse, et l'hydrogène peut être stocké et utilisé plus tard comme carburant.

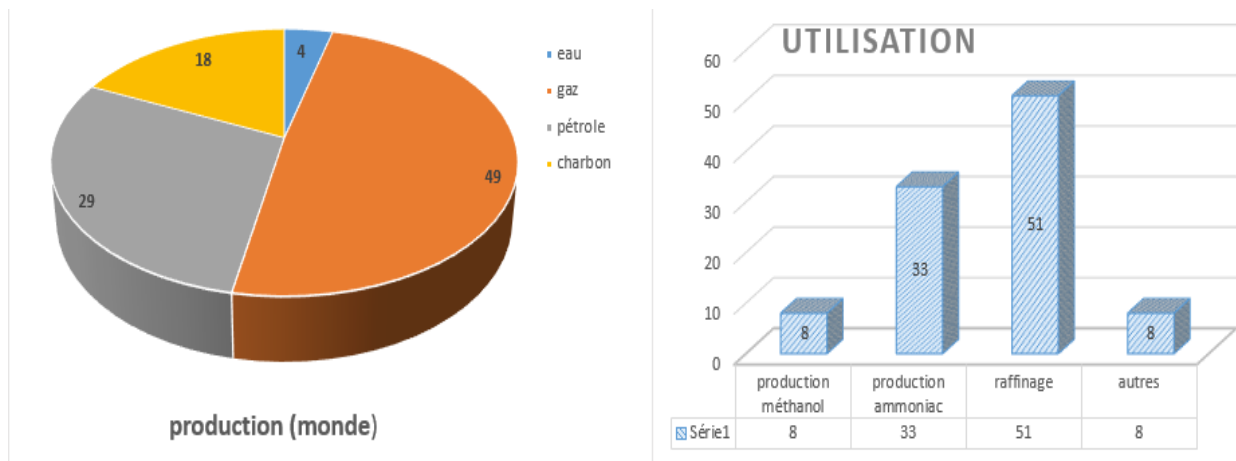


Figure I.2 : Les sources d'H₂ et son utilisation.

I.4 Les avantages de l'hydrogène :

L'hydrogène présente plusieurs avantages en tant que source d'énergie, comme :

1. L'énergie propre : L'hydrogène est une source d'énergie propre car il ne produit aucune émission de carbone lorsqu'il est brûlé. En conséquence, cela peut aider à réduire la quantité de gaz à effet de serre et les gaz nocifs qui contribuent au changement climatique.

2. Abondance : L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers et peut être trouvé dans l'eau, le gaz naturel et d'autres matières organiques. Cela signifie qu'il peut être produit en grande quantité et qu'il est facilement disponible.

3. Polyvalence : L'hydrogène peut être utilisé dans une variété d'applications, y compris les piles à combustible, le transport et le stockage de l'énergie. Il peut également être utilisé comme matière première pour la production de produits chimiques et d'autres matériaux.

4. Efficacité : Les piles à combustible à hydrogène sont très efficaces, avec des taux de conversion allant jusqu'à 60 %. Cela signifie qu'une plus grande quantité d'énergie peut être extraite de l'hydrogène par rapport aux combustibles fossiles traditionnels.

5. Indépendance : L'hydrogène peut être produit localement, ce qui réduit la dépendance vis-à-vis du pétrole étranger et accroît l'indépendance énergétique.

6. Durabilité : les piles à combustible à hydrogène ont une durée de vie plus longue que les batteries traditionnelles et peuvent fonctionner dans des conditions extrêmes, comme dans l'espace ou sous l'eau profonde.

L'hydrogène présente l'avantage de n'être ni toxique, ni polluant. De plus, sa très faible densité en phase gazeuse associée à un coefficient de diffusion dans l'air élevé par rapport à d'autres molécules (son coefficient de diffusion dans l'air est de $0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$ alors qu'il est de $0,16$ pour le méthane) permet en cas de fuite un mélange rapide avec l'air ambiant et évite donc une concentration élevée de ce gaz, au niveau de la fuite par exemple. Ses limites de détonation couvrent un domaine de concentrations tel qu'il est en pratique difficile de se trouver dans de telles conditions.

Enfin, l'hydrogène est la molécule combustible au plus fort pouvoir calorifique massique, il est égal à 2,5 fois celui du méthane et près de 3 fois d'un gazole routier (120 MJ/kg pour l'hydrogène et 50 MJ/kg pour le méthane). C'est pour cela que l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique à fort potentiel.

Dans l'ensemble, l'hydrogène a le potentiel d'être une source d'énergie propre, abondante, polyvalente, efficace, indépendante et durable pour une variété d'applications.

I.5. Les inconvénients de l'hydrogène :

- Le principal désavantage de l'hydrogène est que son utilisation reste relativement coûteuse.
- Il est très abondant sur terre sous forme atomique (associé à l'oxygène et au carbone le plus souvent) mais très rare sous forme moléculaire H_2 , il faut donc l'extraire.
- Il est inodore et incolore, ce qui ne facilite pas sa détection naturelle.
- Il brûle avec une flamme invisible, ce qui est un facteur de risque supplémentaire.
- Enfin il a une mauvaise image, injustifiée, dans le public depuis notamment l'accident de l'Hindenburg en 1937 et la bombe H (Figure I.3).

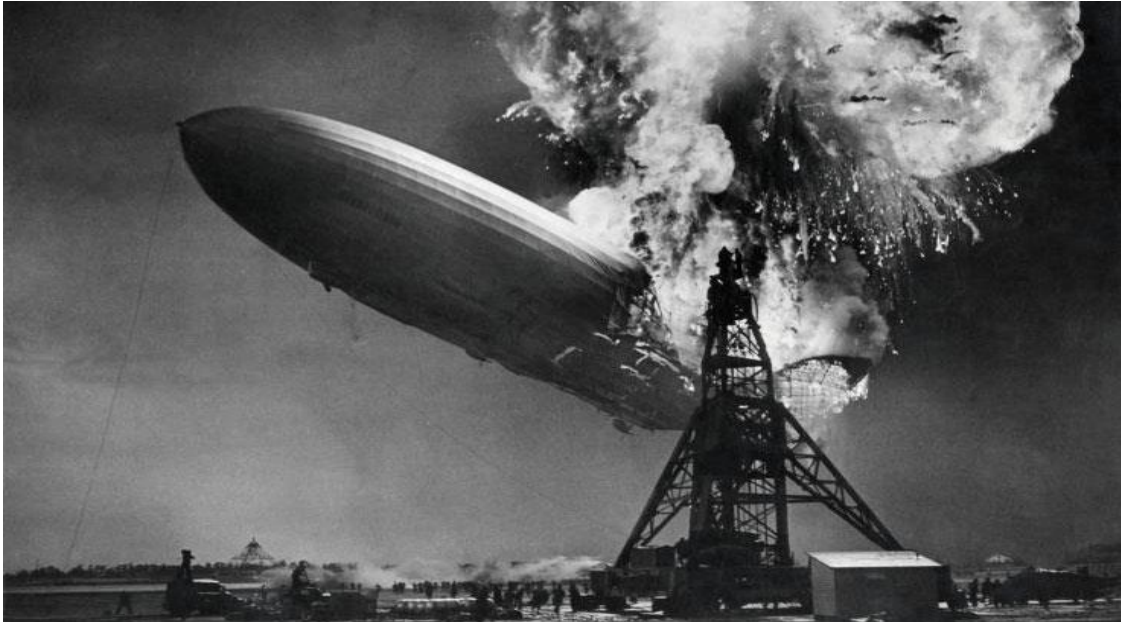


Figure I.3 : L'accident de l'Hindenburg – Source Sam Shere (1905 – 1982).

I.6 Le stockage de l'hydrogène :

Les techniques de stockage utilisées dans le cas des gaz naturels et industriels, peuvent être envisagées pour celui de l'hydrogène. Ces techniques consistent d'une part, en la liquéfaction de l'hydrogène en vue d'un stockage dans des réservoirs cryogéniques et, d'autre part en la compression de l'hydrogène en vue d'un stockage à haute pression. Une autre solution consiste à utiliser le phénomène d'adsorption de matériaux poreux carbonés ou d'hydrures métalliques pour contenir l'hydrogène.

I.6.1. Stockage par compression :

Le stockage par compression est le procédé par lequel le gaz est conservé, pressurisé dans des réservoirs plus ou moins robustes. Ce procédé est plus aisé à mettre en oeuvre que le stockage par liquéfaction, toutefois la densité de l'hydrogène obtenue reste très inférieure de celle de l'hydrogène liquide.

Ainsi, à une pression de 1 bar, la masse volumique de l'hydrogène liquide à 20 K est de 71.1 kg/m^3 , pour l'hydrogène à 293 K, elle est de 0.0827 kg/m^3 à 1 bar, de 14.49 kg/m^3 à 200 bars et 23.66 kg/m^3 à 350 bars. Par conséquent, pour avoir une énergie disponible par m^3 importante, il est nécessaire d'augmenter les pressions de stockage et par conséquent le travail de compression.

Cependant, des pressions de Stockages élevés entraînent davantage de contraintes appliquées au réservoir. Incidemment, la résistance du réservoir implique une augmentation de son poids à vide, ce qui limite le poids supplémentaire d'hydrogène à stocker. [5]

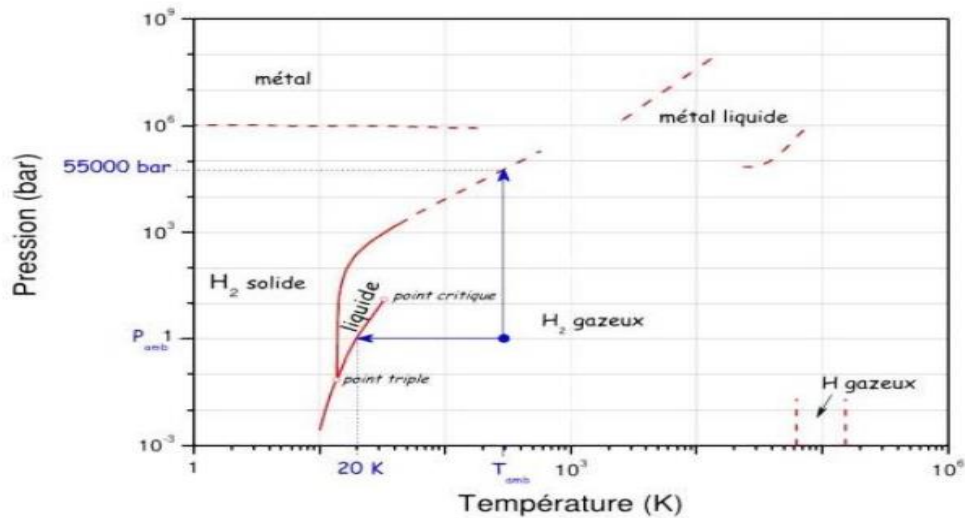


Figure I.4 : Diagramme de phase de l'hydrogène. [6]

I.6.2. Stockage liquide :

La liquéfaction utilise d'importante variation de densité entre les états gazeux et liquide (à température adéquate pour une pression du liquide proche de la pression atmosphérique).

La capacité volumique est certes importante mais à très faible la température reste le problème majeur de cette technique. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée.

Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont : [7]

- ✓ Le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression.
- ✓ Le remplissage est une technique maîtrisée avec des stations de services spécialisés.

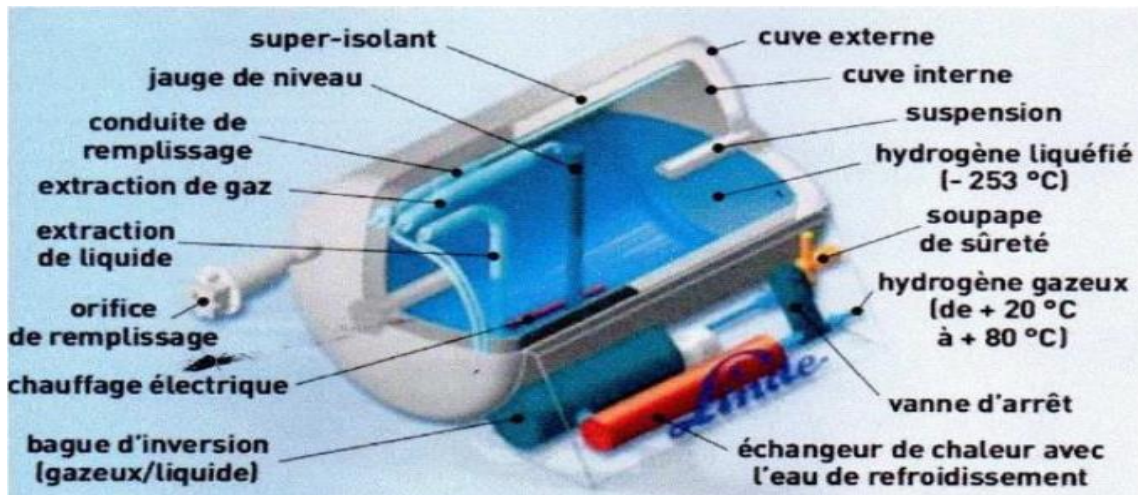


Figure I.5 : Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE). [8]

I.6.3. Stockage solide :

Le stockage d'hydrogène sous forme solide est plus sécuritaire que les méthodes conventionnelles de stockage par compression ou par liquéfaction. Il se fait, généralement sous des pressions de l'ordre de 5 bars, valeur beaucoup plus faible que celle du gaz comprimé et à des températures ambiantes tout en atteignant des densités comparables à celles de l'hydrogène liquide.

Il existe deux procédés d'incorporation de l'hydrogène dans les solides : l'adsorption physique et l'absorption chimique. L'adsorption physique du gaz d'hydrogène par un solide, ou physisorption, met en jeu des liaisons de type de Van der Waals entre l'hydrogène et le matériau. Elle correspond à l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression de gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse.

L'adsorption de l'hydrogène se fait généralement sur des surfaces solides nanostructures telles que les nano-fibres et les nanotubes de carbone. Étant purement physique, elle est entièrement réversible. Elle diminue lorsque l'on baisse la pression et / ou quand la température augmente.

L'absorption chimique, ou chimisorption, est une combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec le solide. Il y a création d'une liaison métallique entre les atomes de l'hydrogène et le matériau (Fig.I-6).

L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une grande variété de métaux et alliages métalliques. Les composés solides ainsi formés sont les hydrures métalliques. [7]

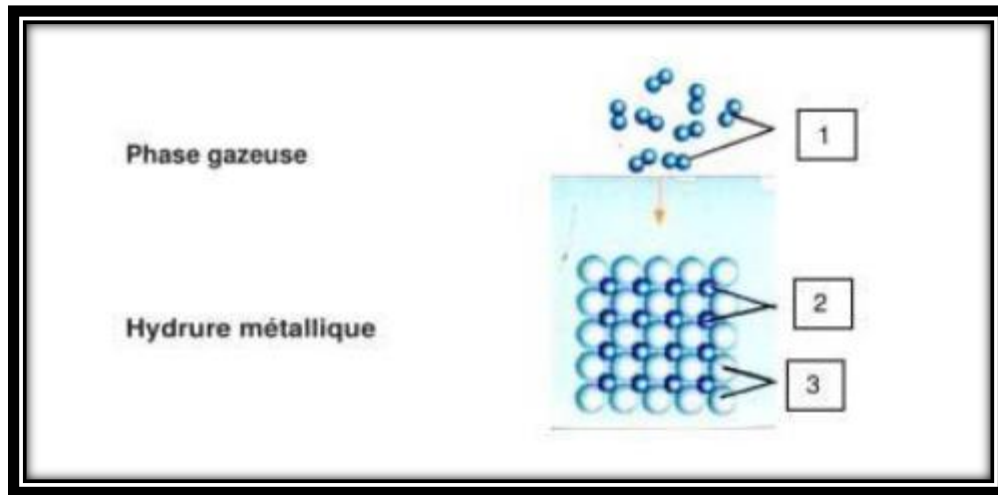


Figure I.6 : Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d’hydrogène ; 2- atomes d’hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal. [9]

I.6.4. Stockage par adsorption :

Certains matériaux poreux ont la propriété d’adsorber les gaz de manière efficace.

Ces matériaux peuvent être des structures en charbon ou des hydrures métalliques.

I.6.5. Stockage de l’hydrogène sous forme d’hydrures :

Quelques métaux et alliages ont la propriété de fixer réversiblement de l’hydrogène, en formant des hydrures solides, par réaction exothermique. Des variations de températures et de pression permettent de déplacer l’équilibre.

Quelques hydrides métalliques sont disponibles commercialement et constituent une bonne solution pour le stockage de l’hydrogène quand le facteur poids n’est pas un problème.

I.7. HYDROGENE EN ALGERIE : [10]

Selon la feuille de route, le développement du secteur de l’hydrogène en Algérie passe par trois phases principales à commencer par le démarrage et la formation (2023-2030), puis l’expansion et la création du marché (2030-2040), et enfin l’industrialisation et l’exportation (2040-2050). Cette feuille de route vise à faire de l’Algérie un pays pionnier au niveau régional et international dans la production et la commercialisation de cette nouvelle énergie, en œuvrant à fournir au marché européen

10% de ses besoins à l'horizon 2040, a indiqué, jeudi, le ministère de l'Énergie et des Mines.

Selon les données communiquées lors d'un atelier organisé par le ministère consacré à la présentation de la feuille de route pour le développement de l'hydrogène, «l'Algérie entend tirer profit de ses capacités techniques et de ses avantages concurrentiels pour produire et exporter entre 30 et 40 milliards kilowatts d'hydrogène gazeux, liquéfiés et dérivés, et à approvisionner le marché européen à près de 10% de ses besoins d'ici 2040 à des prix de vente très concurrentiels». Le pays est en mesure de réaliser des revenus annuels estimés à près de 10 milliards de dollars.

La mise en place par l'Algérie d'une feuille de route pour le développement de l'hydrogène intervient à un moment où l'Union européenne multiplie les initiatives pour décarboner son économie. Bruxelles a prévu une Banque européenne de l'hydrogène, destinée à soutenir le développement de l'hydrogène vert.

Cette structure sera «opérationnelle» d'ici fin 2023 et lancera «dès l'automne» de premières enchères pour financer sur fonds de l'UE des projets de production, a annoncé Bruxelles jeudi. «D'ici la fin de l'année, tous les éléments de la Banque de l'hydrogène devront être opérationnels», selon la Commission européenne.

La création de cette institution publique avait été promise en septembre par la présidente de l'Exécutif européen, Ursula von der Leyen, pour accompagner la transition énergétique avec quelque 3 milliards d'euros de financements. En vue d'atteindre la neutralité carbone en 2050, l'UE a pour objectif d'ici 2030 de produire 10 millions de tonnes d'hydrogène renouvelable par an sur son sol et d'en importer le même volume. Il y a donc des opportunités d'affaires avec l'UE.

Dans ce cadre, l'Algérie ambitionne, à travers l'adoption de cette feuille de route, à faire de l'hydrogène une filière stratégique pour la transition stratégique et le respect de ses engagements climatiques. Selon la même source reprise par l'APS, l'Algérie recèle plusieurs avantages concurrentiels lui permettant de développer l'hydrogène à même d'insuffler une dynamique économique en termes de création de nouveaux postes de travail durables et réaliser des revenus supplémentaires en devises hors hydrocarbures. Selon la feuille de route, le développement du secteur de l'hydrogène en Algérie passe par trois phases principales à commencer par le démarrage et la formation (2023-2030), puis

l'expansion et la création du marché (2030-2040), et enfin l'industrialisation et l'exportation (2040-2050).

Concernant les types d'hydrogène sur lesquels l'Algérie se focalise, la feuille de route nationale de développement de l'hydrogène renouvelable et propre prend en compte deux types : **l'hydrogène bleu (produit par la conversion du méthane)** et l'hydrogène vert (à travers l'électrolyse de l'eau à l'aide d'énergies renouvelables).

Des partenariats stratégiques internationaux couvrant l'ensemble de la chaîne de valeur de l'hydrogène seront conclus, selon la même source qui a souligné la nécessité pour «l'Algérie de saisir les opportunités du financement international afin de concrétiser ces projets sur le terrain».

Cependant, le développement de l'hydrogène dépendra de plusieurs facteurs, dont notamment la réduction du coût de production des énergies renouvelables (énergie solaire et éolienne), le renforcement du réseau électrique pour augmenter le taux d'intégration des énergies renouvelables et la baisse du coût de production des électrolyseurs (de 1000 à 400 dollars/kW), en sus du développement des techniques de stockage, de transport, d'infrastructures et de marchés compétitifs d'hydrogène.

Cette feuille de route avait été approuvée par le gouvernement en décembre 2022, et sera «actualisée en fonction de l'évolution du marché et des avancées technologiques».

1.7.1. POTENTIALITES DU SAHARA ALGERIEN :

Le sud algérien englobe les régions désertiques et arides du Sahara algérien. Ce Sahara occupe plus de 85% du territoire national mais abrite moins de 10 % de la population algérienne. La région est toutefois très peu développée. Ceci revient peut être aux conditions climatiques des plus extrêmes.

Ce milieu est soumis à des alternances de chaleur et de froid : aux journées caniculaires succèdent les nuits glaciales et aux hivers rigoureux les étés torrides. Les terres sont peu arables et les pluies sont rares et ne dépassent que rarement les 200mm par an. C'est aussi une région très faiblement peuplée avec une densité de l'ordre de 1,3 habitants/Km². [11]

Les villages, concentrés dans les oasis éparses, sont caractérisés par leur isolement et leur éloignement de tout réseau de communication. Toutefois le Sahara algérien recèle d'énormes richesses qui sont autres que les hydrocarbures.

I.7.2. POTENTIEL SOLAIRE

Le Sahara algérien constitue un des plus importants gisements solaires au monde. Avec un ciel clair, quasiment sans nébulosité, le Sahara est le domaine du soleil. La durée d'insolation, de l'ordre de 3,500 heures/an est la plus importante au monde. Elle est toujours supérieure à 8 heures/jours à l'exception de l'extrême sud où elle descend jusqu'à 6 heures/jour durant l'été. Pendant l'été, elle peut atteindre jusqu'à plus de 12 heures/jour au centre du Sahara.

De par sa position géographique, la durée d'insolation journalière ne présente pas d'importants écarts entre les différents mois de l'année, comme c'est le cas des villes du nord du pays. Ceci permet une disponibilité égale durant toute l'année. L'irradiation solaire reçue par an est de l'ordre de 2650 kWh/m² [12]. La puissance reçue par jour est toujours supérieure à 5 kWh/m² et peut atteindre facilement les 7 kWh/ m².

I.7.3. POTENTIEL EOLIEN

En plus du gisement solaire, le Sahara algérien et plus particulièrement la région centre et ouest constitue un important gisement éolien. Avec une vitesse annuelle moyenne de 6 m/s à 10 m du sol, la région d'Adrar représente la potentielle énergie éolienne la plus importante de tout le pays. [13, 14]

I.7.4. POTENTIEL HYDRIQUE

Au Sahara, les besoins en eau sont satisfaits par les eaux souterraines. Les ressources superficielles, d'un potentiel de l'ordre de 600 millions m³/an, se trouvent surtout au nord du Sahara. [15]

Toutes ces ressources, peu renouvelables et surexploitées peuvent s'avérer insuffisantes. Néanmoins, l'existence d'une nappe à aquifère attribuée à l'Albien peut jouer un rôle majeur dans le développement de la région. S'étendant de l'ouest de la Libye et de la Tunisie à la région d'Adrar et de Biskra et de Laghouat jusqu'à Illizi, cette nappe couvre une superficie de 800 000 Km². Les réserves sont estimées à 6 1010 m³.

Sa profondeur varie d'est en ouest, elle est de quelques dizaines de mètres à Adrar, de quelques centaines de mètres à Ghardaïa et Ouargla et plus de 1700 m à Touggourt. [22]

I.7.5. GAZ NATUREL

Le gaz naturel n'est pas une ressource renouvelable mais un important vecteur énergétique. En plus du pétrole, le Sahara renferme de très importants gisements gaziers.

Ces gisements, dont les réserves sont de l'ordre de 31012 m³, sont situés principalement à Hassi R'mel, Hassi Messaoud. Hassi Touil. Rhourd Nous, Haoud Berkaoui. Adrar et Tin Fouye Berkaoui. La production du gaz naturel est de l'ordre de 60 milliards de m³ avec autour 10 milliards pour la consommation nationale.

Un vaste réseau, long d'un peu plus de 15 000 Km, achemine le gaz naturel vers les consommateurs nationaux et les complexes de liquéfaction. Des méthaniers assurent sa livraison aux clients étrangers. Deux gazoducs, à travers la mer, délivrent du gaz naturel à l'Europe. [16]

Chapitre 02 :
Les procédés de
production
d'hydrogène

Chapitre 02 : Les procédés de production d'hydrogène.

II. PROCEDE DE PRODUCTION D'HYDROGENE :

Aujourd'hui 96 % de l'hydrogène est produit à partir des énergies fossiles (48 % à partir de gaz naturel, 30 % des hydrocarbures liquides, 18% du charbon).

En raison tout d'abord de leur intégration dans l'industrie pétrolière qui est l'une des premières consommatrices d'hydrogène. Les autres raisons sont, bien entendu, leur disponibilité actuelle, leur rendement de production élevé ainsi que leur réactivité chimique et le coût global de production.

La matière première prédominante est logiquement le gaz naturel constitué principalement de méthane (de formule chimique CH_4 soit 4 atomes d'hydrogène pour 1 atome de carbone, ce taux d'hydrogène par rapport au carbone est le plus important par rapport à tous les autres hydrocarbures). D'autres hydrocarbures peuvent aussi être utilisés.

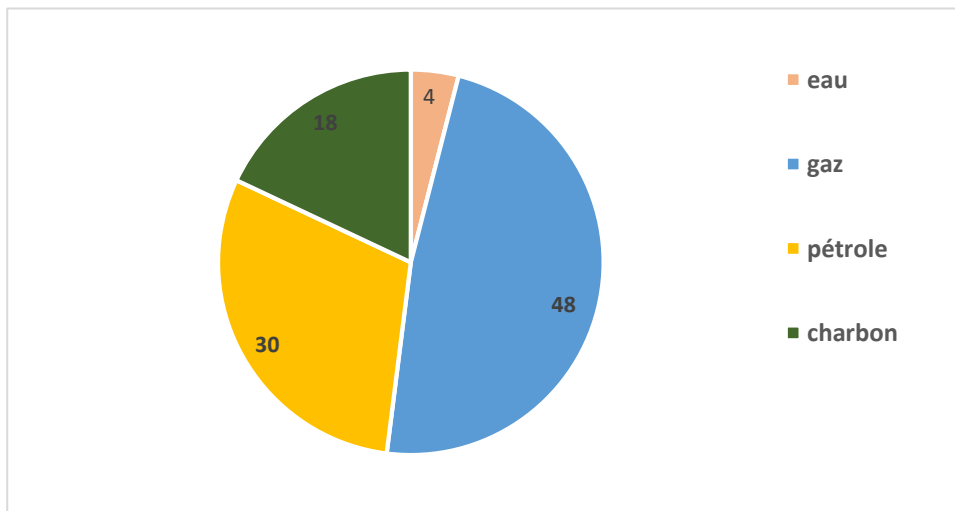


Figure II.1 : Diagramme circulaire des principales voies de production.

Les principales voies de production à partir des hydrocarbures retenues au stade industriel passent par la production de syngaz, ou gaz de synthèse, qui est un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

Actuellement l'hydrogène est utilisé comme matière première dans l'industrie chimique et pétrochimique. Sa production est donc généralement associée à d'autres unités présentes pour minimiser les coûts énergétiques et matériels.

Par exemple dans la production d'ammoniac, le CO₂ issu des étapes précédentes de fabrication d'hydrogène est utilisé pour produire de l'urée à partir de l'ammoniac. De l'ammoniac à partir de l'urée.

Les différentes méthodes de synthèse de l'hydrogène vont fortement dépendre de sa source et sont décrits ci-dessous :

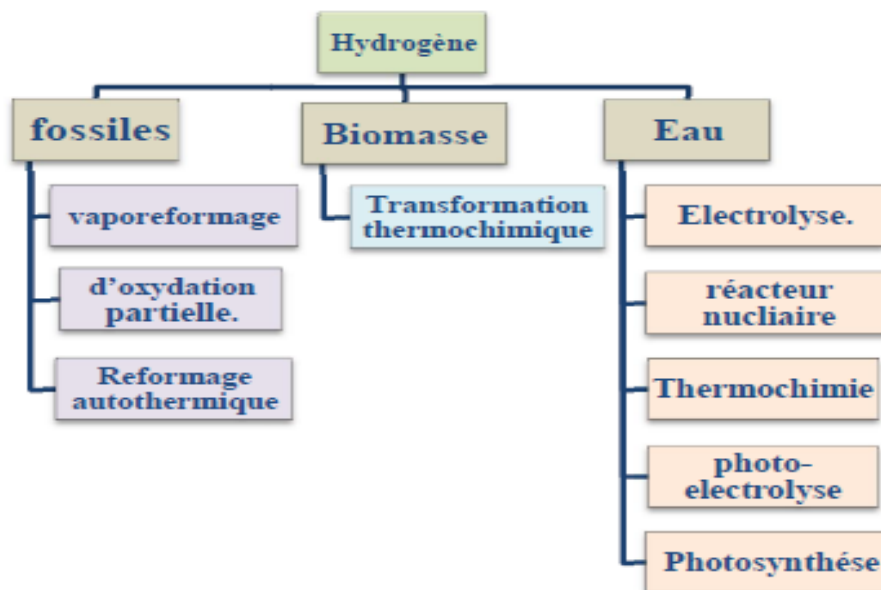


Figure II.2 : Procède de production d'hydrogène.

L'ensemble de ces voies de production ainsi que leurs améliorations et innovations sont détaillées ci-dessous.

II.1. La production d'hydrogène par vaporeformage :

II.1.1. Principe de base :

L'objectif de ce procédé est de libérer la quantité maximale d'hydrogène contenue dans l'eau et le combustible. Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en un gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. Cette transformation a lieu à haute température et à pression modérée.

- Le procédé comporte 4 grandes étapes (Figure II.3).
- La purification de la charge (principalement sa désulfuration).
- L'étape de vaporeformage proprement dite.
- L'étape de conversion du CO (également appelée réaction de gaz à l'eau).
- La purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène.

La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta ou autres hydrocarbures légers dont le point d'ébullition ne dépasse pas 200°C. Le gaz naturel constitue la charge de référence.

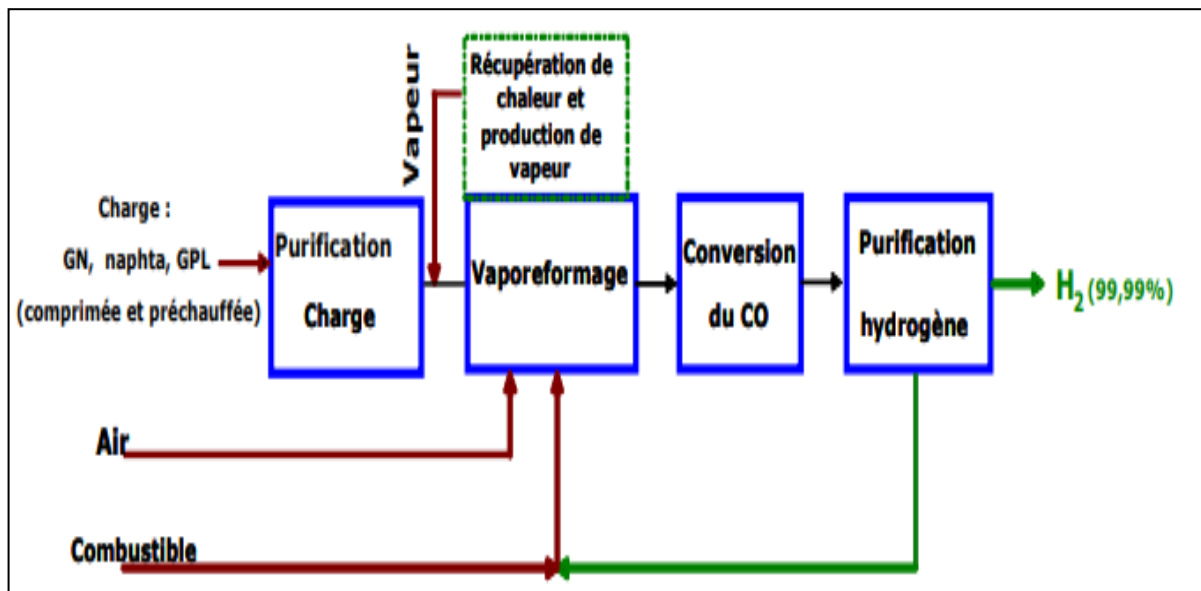
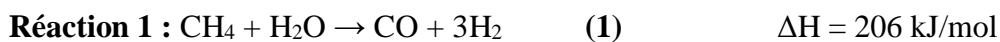


Figure II.3 : Schéma d'une installation de production d'hydrogène par vaporeformage.

II.1.2. Vaporeformage du gaz naturel

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane (CH_4), constitué de quatre atomes d'hydrogène pour un de carbone. Toutefois, il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage. Les deux principales réactions chimiques à mettre en œuvre sont la production de gaz de synthèse et la conversion du CO :



Bilan des deux réactions :



La réaction 1 est l'étape de vaporeformage. Elle est endothermique et se caractérise par un rapport stœchiométrique H_2/CO de l'ordre de 3. Au niveau du réacteur, les conditions opératoires nécessaires à la réaction sont relativement sévères : température de 840 à 950°C et pression de 20 à 30 bars. Ces conditions dépendent principalement du mode de purification finale de l'hydrogène.

Les catalyseurs utilisés pour le vaporeformage sont à base de nickel sur un support réfractaire. L'action du nickel peut être renforcée par d'autres éléments (chrome, Tungstène ...etc.). Le support est à base d'alumine, d'alumine magnésie, de magnésie ou de ciments réfractaires divers. Le catalyseur peut aussi être imprégné d'un élément alcalin (comme le potassium) afin de minimiser la formation de carbone.

Les catalyseurs de reformage sont très sensibles à l'empoisonnement au soufre, au chlore et aux métaux lourds. Cette première réaction donne donc un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi un peu de CO₂. Le rapport H₂/CO varie de 2,5 à 6 selon la charge à traiter.

Le CO contenu dans ce gaz étant nocif, il doit être éliminé par une seconde réaction qui permet d'encore récupérer de l'hydrogène. Cette réaction **2** correspond à la conversion du CO en CO₂ (ou water gas shift). Elle est légèrement exothermique et plus ou moins complète, selon sa réalisation en **1** ou **2** étapes.

Ces étapes sont les réactions de « High Temperature » et de « Low Temperature Shift » respectivement effectuées vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂ (16 à 20% en volume), H₂O, un peu de CO et du CH₄. Globalement, le bilan des deux réactions précédentes est endothermique.

Des réactions parasites de décomposition des hydrocarbures peuvent également avoir lieu et aboutissent généralement à la formation de suies. Ces réactions peuvent cependant être contrôlées en ajustant le taux de vapeur injecté dans le réacteur, ce qui permet d'éliminer les suies

Les deux étapes suivantes consistent à séparer le CO₂ et l'hydrogène puis à éliminer les dernières traces d'impuretés, principalement le méthane et le sous-produit CO₂. Comme précédemment, ces étapes dépendent du mode de purification finale de l'hydrogène.

Deux techniques de purification de l'hydrogène sont industriellement possibles : la méthanisation et l'adsorption sélective sur tamis moléculaires par procédé PSA (pressure swing adsorption) ou adsorption modulée en pression.

Dans la voie par méthanisation, deux étapes distinctes se succèdent : la décarbonatation et la méthanisation. La première, qui consiste à éliminer le CO₂ par des procédés aux éthanol-amines ou aux carbonates, conduit à un taux résiduel de CO₂ de 0,005 à 0,1 % en volume. Ensuite, la méthanisation du CO et du CO₂ résiduaire se déroule suivant les réactions :



Elle assure des teneurs finales inférieures à 0,001 % en volume d'impuretés. Pour cette technique de purification, des conditions opératoires sévères sont nécessaires pour obtenir une pureté de l'hydrogène supérieure à 97% en volume.

De plus, le rendement de production d'hydrogène est réduit car une partie de l'hydrogène est utilisée pour cette méthanisation.

La méthode PSA ne comporte pas d'étape de décarbonatation. Autrement dit, cette purification de l'hydrogène par adsorption sélective des impuretés par des tamis moléculaires

est effectuée directement sur le gaz de synthèse qui contient 65 à 70 % d'hydrogène, après conversion du CO.

Suivant un principe analogue, le vaporeformage peut convenir à des charges hydrocarbonées plus lourdes sachant qu'alors, le gaz de synthèse obtenu est moins riche en hydrogène et contient plus de CO et de CO₂. Dans le cette technique de purification, il est possible d'obtenir une pureté d'hydrogène de 99,9% vol. Quelle que soit la charge. Autrement dit, des conditions opératoires modérées, qui conduisent à une teneur en méthane résiduel de 3 à 8%, sont suffisantes.

La technique PSA permet d'obtenir de l'hydrogène plus pur mais en quantité inférieure à la voie par méthanisation. Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le Tableau II.1.

Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré.

Tableau II.1 : Vapo-reformage du gaz naturel en quelques chiffres.

Production d'hydrogène d'une unité type	60 000 Nm³/h, soit 43 000 t/an
Alimentation	900 GJ/h de gaz naturel désulfuré (1 Nm³ de gaz naturel 36 MJ)
Consommation d'électricité	1200 kWh en 1 an
Consommation de vapeur	50 tonnes de vapeur/h à 20 à 30 barg
Combustible	110 GJ/h
Rendement énergétique	65%
Emission de CO₂	10 à 11 t par tonne d'hydrogène produite
Rendement de l'unité de purification PSA	85%

II.1.3 Améliorations, innovations et perspectives d'avenir

➤ Reformage auto-thermique

Le principe du reformage auto-thermique est, dans un même réacteur à lit fixe, de compenser en partie la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle.

Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène quasi pur sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être chauffés. Pour la production de gaz de synthèse, ils sont ensuite dirigés vers le réacteur fonctionnant avec un catalyseur à base de nickel à une pression de 20 à 60 bars et une température de 900 à 1100 °C. La composition type du gaz obtenu est la suivante : H₂ 68 %, CO 20 %, CO₂ 10 %, un peu de CH₄ et des traces de N₂.

Il est à noter que le rapport H_2/CO peut être modifié (selon la charge) et que les émissions de NO_x sont quasi nulles. Les étapes suivantes sont classiques : conversion, décarbonatation et PSA.

Ce procédé suscite beaucoup d'intérêt pour les grosses capacités. Sur cet axe comme sur l'oxydation partielle, le coût de l'oxygène, quasi pur, dont la production dépense beaucoup d'énergie, est un paramètre important ; c'est pourquoi des travaux considérables de R&D sont engagés sur le réacteur membranaire.

Grâce à des membranes céramiques qui permettent d'isoler l'oxygène de l'air mais qui restent à valider en production industrielle, il serait possible d'éviter la dispendieuse étape du fractionnement d'air permettant de récupérer l'oxygène

II.2 La production d'hydrogène par oxydation partielle

II.2.1 Principe de base

Le procédé d'oxydation partielle consiste à convertir, en présence d'oxygène, des hydrocarbures en hydrogène et en oxydes de carbone. L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée à haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau).

Elle conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule avec ou sans catalyseur en fonction de la charge et du réacteur utilisé. Les deux technologies majeures au niveau industriel sont les procédés Shell et Texaco. Le procédé comporte les grandes étapes (cf. Figure II.4) :

- Unité de production d'oxygène.
- Oxydation partielle.
- Conversion du CO.
- Désulfuration après conversion du CO pour le procédé Shell (avant pour le procédé Texaco).
- Purification des gaz produits conduisant à la production d'hydrogène.

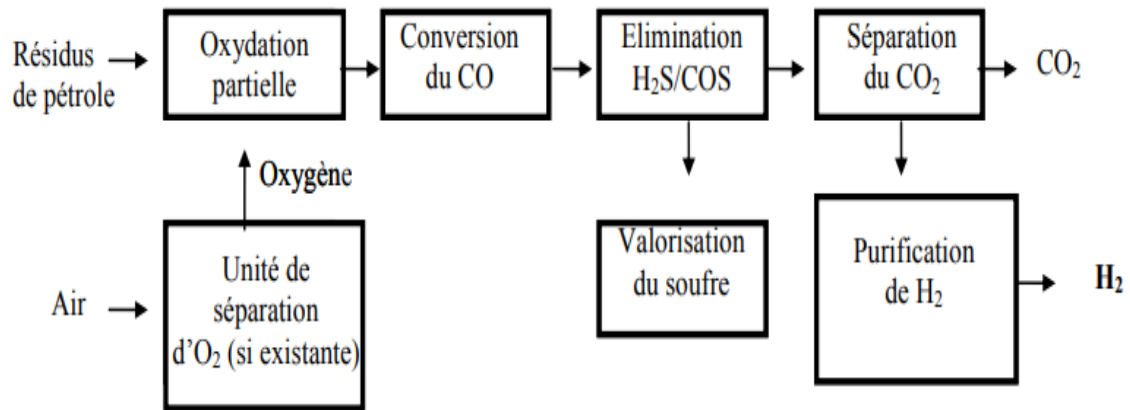


Figure II.4 : Schéma de principe de l'oxydation partielle selon le procédé Shell.

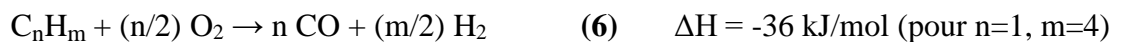
L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon.

II.2.2 Oxydation partielle de résidu sous vide

Un résidu sous vide est ce qu'il reste de la distillation sous vide du «fuel-oil», lui-même résidu de la distillation fractionnée du pétrole brut. Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone par molécule, il est symbolisé par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m .

Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6)) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (7)).

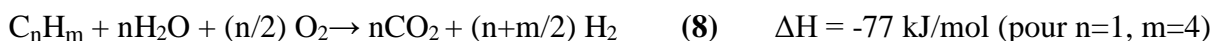
Production de gaz de synthèse :



Conversion du monoxyde de carbone :



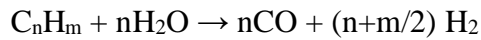
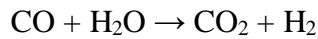
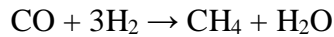
Bilan des deux réactions :



La réaction (6) exothermique correspond à l'oxydation partielle proprement dite qui est en fait une oxydation totale menée en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de combustion. Cette réaction, qui se caractérise par un rapport H_2/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5), représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et d' H_2 mais aussi de H_2O , C et de CH_4 .

La température de réaction est comprise entre 1100 et 1400°C pour les réactions sans catalyseur et d'environ 600°C si elle se déroule avec catalyseur.

On peut mentionner quelques-unes des réactions annexes :



Avant la conversion du CO, une composition type (en volume) du gaz de synthèse est :

83.5% de CH₄, 7.9% de C₂H₆ (Ethane), 5.3% de N₂, 2.1 % de C₃H₈ (Propane), 1.0 % de C₄H₁₀ (Butane), et 0.2% de CO₂.

Un des postes importants dans les coûts de fonctionnement est la purification de l'oxygène provenant de l'air. En effet, la synthèse d'oxygène coûte cher mais si l'air était utilisé tel quel dans l'oxydation partielle, il y aurait non seulement une importante production d'oxydes d'azote, polluants difficiles à éliminer dans les effluents, mais, de plus, la séparation de l'hydrogène et de l'azote est assez complexe aussi.

Bien souvent, le gaz de synthèse doit être désulfuré car il contient des produits soufrés, essentiellement de l'H₂S et un peu de COS provenant du soufre initialement présent dans la charge (résidus pétroliers lourds). Cette désulfuration, selon le procédé, se fait soit avant (procédé Texaco), soit après (procédé Shell) la conversion du CO.

Dans l'industrie, les technologies d'oxydation partielle comprennent :

- Un brûleur.
- Une section de récupération de la chaleur qui génère de la vapeur dans le cas du procédé Shell et un dispositif de refroidissement par trempe pour le procédé Texaco.
- Une section d'élimination des suies.

Selon le procédé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température mais la réaction de conversion du CO est presque complète et similaire à celle déjà décrite dans le cas du vaporeformage.

Globalement, le bilan des deux réactions est exothermique et le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au résidu sous vide est de 26 %.

Les deux étapes suivantes sont la dé-carbonisation et la purification de l'hydrogène par méthanisation ou par adsorption, quasiment identiques pour les deux technologies Texaco et Shell et semblables à la purification suite au vaporeformage. Dans le cas de l'adsorption, l'unité de dé-carbonisation n'est pas toujours requise.

Pour les deux procédés Shell et Texaco, la pureté finale de l'H₂ est de 99,9% vol. (via purification PSA) et le taux de récupération de l'H₂ à partir du gaz de synthèse est de 85 à 88% vol. (PSA).

II.2.3 Oxydation partielle de gaz naturel

La charge est essentiellement composée de méthane. Les deux réactions sont :

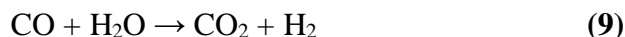
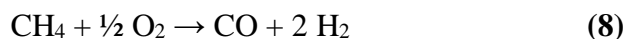


Tableau II. 2 : Oxydation partielle du gaz naturel en quelques chiffres.

Production d'hydrogène d'une unité type à partir de résidu sous vide et comportant une purification PSA et une unité de fractionnement d'air (F.A.) pour l'alimentation en oxygène	60 000 Nm³/h, soit 43 000 t/an
Alimentation	30 tonnes/h ± 6% selon la nature de la charge
Consommation d'électricité	16 000 kWh en 1 an
Consommation de vapeur	25 tonnes de vapeur/h
Combustible	135 GJ/h
Rendement énergétique	55%
Émission de CO₂	15 t par tonne d'hydrogène produite

- La première réaction (8) exothermique est caractérisée par un rapport H₂/CO de l'ordre de 2.
- La deuxième réaction (9) est également exothermique et presque complète.
- Le rendement massique maximal en hydrogène par rapport au méthane est de 37,5 %, donc plus faible que celui obtenu avec le vaporeformage qui atteint 80 %.
- Les processus de décarbonatation et de purification de l'hydrogène sont identiques à ceux précédemment décrits

Les diverses valeurs quantitatives et économiques sont décrites dans le Tableau II. 2. Ces données sont des ordres de grandeur et dépendent du schéma considéré.

II.2.4. Gazéification de charbon

La gazéification est en fait une oxydation partielle de composés solides (biomasse, charbon, ...). Globalement, les principales étapes de gazéification du charbon sont similaires au procédé d'oxydation partielle des résidus de pétrole.

La première étape consiste à gazéifier le charbon en présence d'eau et d'oxygène afin de produire un mélange gazeux contenant CO et H₂. La désulfuration du gaz produit peut aussi se faire avant ou après la conversion du CO. La purification de l'hydrogène (méthanisations ou PSA) est généralement réalisée avec séparation préalable du CO₂.

De nombreuses réactions peuvent avoir lieu dans le gazéifieur. Les principales sont données dans le Tableau II 3 :

Tableau II. 3 : Réactions au sein du gazéifieur.

Réaction hétérogènes	Réaction homogènes
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	

Etant donné les réactions hétérogènes en jeu, un choix judicieux des gazéifieurs est très important pour le bon déroulement du procédé. Les gazéifieurs sont donc des réacteurs solide-gaz dont le choix dépend notamment beaucoup de la qualité du charbon utilisé.

Il existe trois principaux types de gazéifieurs qui varient selon leurs conditions opératoires (température, pression), le mode de contact entre l'oxydant et le charbon, le mode d'introduction des réactifs et le mode d'extraction des cendres :

- Le gazéifieur à lit fixe : les gaz circulent à travers un lit fixe de particules de charbon. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 100 bar.
- Le gazéifieur à lit fluidisé : les particules de charbon sont en suspension dans un courant gazeux. La température est de 800-1000°C et la pression de 10 à 25 bar.
- Le gazéifieur à flux forcé : les particules de charbon et les gaz s'écoulent à co-courant à grande vitesse. La température est de 1500-1900°C et la pression de 25 à 40bars.

Actuellement, les réacteurs à flux forcé sont les plus utilisés.

Le coût de la production d'hydrogène par gazéification est équivalente à celui de l'oxydation partielle des résidus du pétrole mais les émissions de CO₂ sont encore plus élevée et sont de l'ordre de 19 tonnes de CO₂ par tonne d'hydrogène produit.

II.3 Production par électrolyse de l'eau

II.3.1. Principe de base

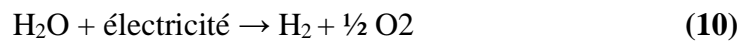
L'électrolyse de l'eau ne représente actuellement que quelques pourcents de la totalité de l'hydrogène produit. Néanmoins, comme elle est un mode de production a priori propre qui fournit de l'hydrogène de pureté élevée, elle est de ce fait du plus haut intérêt pour des applications telles que les piles à combustible.

Actuellement, des électrolyseurs de petite capacité, typiquement de 1 à 100 kW, sont développés, parallèlement à l'électrolyse industrielle à forte puissance (unités pouvant aller jusqu'à plusieurs mégawatts) utilisée en secours d'autres moyens de production d'hydrogène ou encore pour stocker les excédents d'électricité (barrage de l'usine d'Assouan en Égypte).

L'électrolyse de l'eau est un procédé électrochimique permettant, grâce à de l'énergie électrique, de décomposer de l'eau en hydrogène et oxygène, selon les deux réactions chimiques ayant lieu séparément à l'anode et à la cathode :

- À l'anode : $\text{H}_2\text{O} + \text{électricité} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- À la cathode : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

La réaction globale d'électrolyse est donc :



Les électrodes sont séparées par un électrolyte conducteur d'ions qui permet des transferts ioniques entre les électrodes. Au cours de ce procédé, l'énergie électrique apportée au système est transformée en énergie chimique sous forme d'hydrogène.

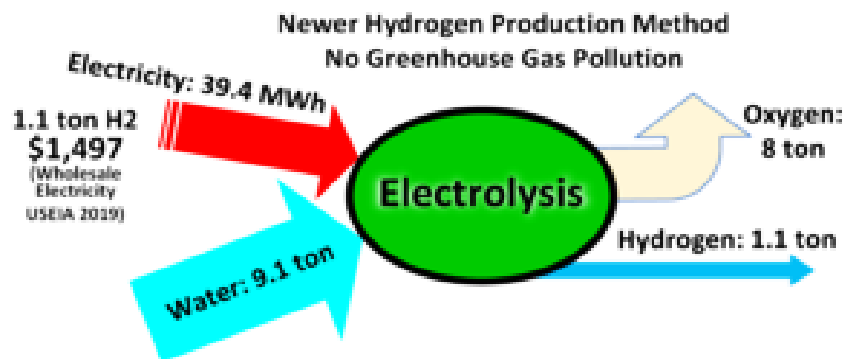


Figure II.5 : nouvelle façon de produire de l'hydrogène sans polluer les gaz à effet de serre.

II.3.2. Détails de la technologie :

Cette décomposition de l'eau nécessite un apport d'énergie électrique, dont la quantité dépend essentiellement de l'enthalpie de la réaction ($\Delta H = 285 \text{ kJ/mol}$). Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,23 V à 298 K. Les valeurs courantes des potentiels des cellules industrielles sont de 1,7 à 2,1 V, pour des rendements d'électrolyse de 70 à 85% et une consommation électrique (auxiliaires compris) de 4 à 6 kWh/Nm³.

L'alimentation minimale en eau d'un électrolyseur est de 0,8 L/Nm³ d'hydrogène mais industriellement, la valeur réelle est proche de 1 L/Nm³. Afin d'éviter la formation de boues et l'action des chlorures sur les électrodes, l'eau introduite doit être la plus pure possible : sa conductivité ionique doit être inférieure à quelques micros Siemens par centimètre.

Il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités. Une cellule d'électrolyse (Figure II.6) est constituée de deux électrodes, anode et cathode, qui sont des conducteurs électroniques, reliées à un générateur de courant continu. Elles baignent dans un électrolyte qui, lui, est un milieu conducteur ionique. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse acide ou basique, une membrane polymère échangeuse de protons ou encore une membrane céramique conductrice d'ions oxygène.

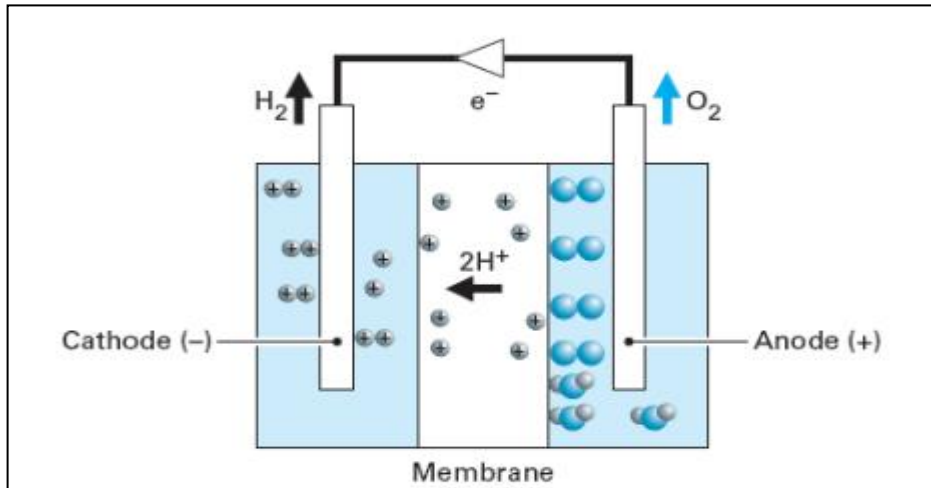


Figure II.6 : Cellule d'électrolyse de l'eau.

En plus des cellules d'électrolyse, d'autres sous-systèmes peuvent être nécessaires à un système d'électrolyse de l'eau : le système d'alimentation en électricité, le système de refroidissement, le système de récupération des gaz. Un compresseur externe peut être également nécessaire pour livrer l'hydrogène à la pression souhaitée. Une installation d'électrolyse comporte généralement plusieurs électrolyseurs, connectés en série ou en série et parallèle. La configuration série est plus compacte que la configuration parallèle et est plus largement employée.

Concernant les électrolyseurs de petite capacité, plusieurs fournisseurs proposent des technologies très diversifiées, notamment en termes de nature de l'électrolyte et de technologie associée. Cela va d'un possible couplage amont avec une alimentation électrique renouvelable (photovoltaïque ou éolien), à la fourniture finale directe d'hydrogène sous pression.

Les technologies en concurrence sont de deux natures et portent notamment sur le type de structure (mono-polaire ou bipolaire) et sur la nature de l'électrolyte. Les premiers dispositifs d'électrolyse comportaient des électrodes mono-polaires, anodes et cathodes, reliées en parallèle à deux pôles principaux (+) et (-).

Les systèmes bipolaires, développés ensuite, utilisent des plaques jouant le rôle d'anode du côté du milieu oxydant et de cathode du côté du milieu réducteur, la conduction

s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur, permettant ainsi de diminuer la résistance électrique. Ces assemblages bipolaires offrent l'avantage d'une densité de courant plus élevée et d'une meilleure compacité.

Les systèmes industriels reposent en général sur cette technologie bipolaire, alors que certains électrolyseurs de petite capacité proposent encore des structures unipolaires.

Dans tous les cas, les recherches sur les matériaux sont fondamentales notamment pour diminuer les surtensions et se rapprocher de la valeur thermodynamique. Les cellules d'électrolyse doivent être étanches, isolées électriquement et résistantes à la corrosion dans des conditions de température et pression parfois élevées.

Il existe trois technologies principales d'électrolyse :

- La technologie Alcaline.
- La technologie PEM (Membrane Echangeuse de Protons).
- La technologie à oxyde solide (SOEC).

Ces différentes technologies diffèrent de par la nature de l'électrolyte utilisé et les températures de fonctionnement et en sont à des degrés de maturité différents.

II.3.3. Electrolyse Alcaline

La technologie alcaline est la plus ancienne et la plus largement utilisée industriellement. L'électrolyte est généralement constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la concentration varie en fonction de la température (typiquement de 25% en masse à 80°C jusqu'à 40% à 160°C). Dans cette gamme de concentrations, la conductivité est optimale et l'acier trempé résiste bien à la corrosion. La potasse est préférée à la soude car, à même température, elle présente une conductivité supérieure et elle permet un meilleur contrôle des impuretés, des chlorures et des sulfates.

Les électrolyseurs alcalins fonctionnent à des températures comprises entre 70 et 100°C et à des pressions comprises entre 1 et 30 bars. Pour des raisons de sécurité, les gaz produits sont séparés par un diaphragme afin d'éviter la recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène.

Les modules d'électrolyse alcaline classique de petite capacité (0,5 à 800 Nm³/h d'hydrogène) comprennent généralement une alimentation électrique, une unité de purification de l'eau, les cellules d'électrolyse avec comme électrolyte une solution de potasse, un assemblage d'électrodes mono ou bipolaires, une unité de déshumidification des gaz, une unité de purification de l'hydrogène et enfin un compresseur. L'ensemble est piloté par un système de contrôle. Certains de ces électrolyseurs fonctionnent directement sous pression, typiquement de 0,3 à 3 MPa.

Le rendement d'un électrolyseur alcalin est relativement faible : la surtension aux électrodes et les pertes ohmiques dans l'électrolyte en sont les principales causes. Réduire la surtension est possible en fonctionnant à une température et/ou une pression plus élevée ou en développant de nouvelles électrodes. Un électrolyseur alcalin fonctionnant à 150°C et 30 bars pourrait atteindre un rendement maximum de 80%. Actuellement, les rendements des électrolyseurs Alcalins sont d'environ **65 à 70%** (rendement système).

II.3.4. Electrolyse PEM (Proton Exchange Membrane)

Les électrolyseurs PEM intègrent une membrane perméable aux protons. Cette membrane est habituellement composée de polymères en acide sulfonique perfluoroalkyle. Les électrodes utilisent des catalyseurs à base de métaux nobles poreux. La décomposition de l'eau en oxygène, électrons et protons est réalisée à l'anode.

Les protons migrent à travers la membrane vers la cathode où ils sont réduits en molécules d'hydrogène, alors que les électrons migrent à travers le circuit externe vers la cathode pour se combiner avec les protons. Afin de maintenir une bonne conductivité protonique des électrolyseurs PEM, de la vapeur saturée est nécessaire, ce qui limite la température de fonctionnement à 80°C. Les avantages d'utiliser une membrane polymère comme électrolyte sont :

- ✓ bonne stabilité chimique.
- ✓ bonne résistance mécanique.
- ✓ bonne conductivité protonique.
- ✓ bonne séparation des gaz.
- ✓ Compacité.
- ✓ Simplicité du fonctionnement.
- ✓ Plus sûre et peu de problèmes de corrosion.

Puisque la conductivité protonique est élevée, ces électrolyseurs peuvent fonctionner à des courants plus élevés que les électrolyseurs alcalins. La perte ohmique à travers l'électrolyte est faible dans la mesure où la membrane utilisée est fine (3 à 30 mm d'épaisseur). Le rendement global de l'électrolyseur **est donc plus élevé puisque les pertes sont plus faibles.**

Cependant, les coûts de l'électrolyte et des électro-catalyseurs à base de métaux nobles sont très élevés (environ 100 €/m² pour la membrane). Ainsi, les applications commerciales actuelles des électrolyseurs PEM sont très limitées.

Pour baisser le coût de ces électrolyseurs, des travaux de recherche sont menés pour réduire la teneur en métaux précieux des électrodes et pour développer de nouveaux

matériaux d'électrolytes (organiques ou non) tels que le poly-phosphazène et le polystyrène sulfoné.

II.4. Décomposition de l'eau par cycle thermochimique

II.4.1. Principe de base :

Pour dissocier de l'eau à basse température, on peut procéder avec des cycles thermochimiques. Un tel cycle est une série de plusieurs réactions chimiques assistées thermiquement sans que les espèces chimiques entrant en jeu dans le cycle n'apparaissent dans le bilan de ces réactions et dont le bilan est équivalent à la réaction de dissociation de l'eau. Les réactifs initiaux autres que l'eau sont reconstitués au cours des réactions et sont alors recyclés.

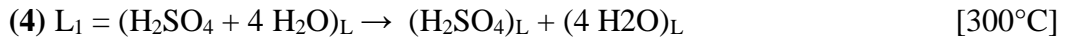
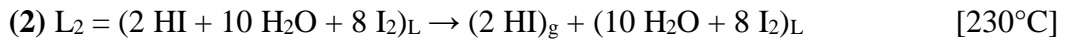
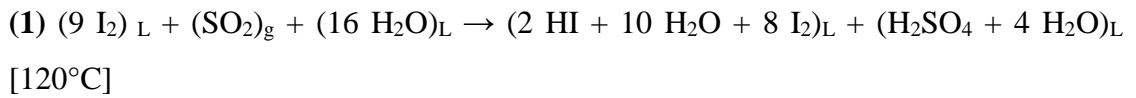
Lorsque ces cycles nécessitent une étape d'électrolyse, ils sont qualifiés d'hybrides, des centaines de cycles proposés et expérimentés, seuls quatre semblent se dégager, sur la base de critères techniques et économiques, pour un développement industriel : le cycle iode-soufre, le cycle hybride soufre (ou cycle Westinghouse), le cycle hybride brome-soufre (développé à Ispra en Italie) et le cycle UT-3 (étudié à l'Université de Tokyo).

La réaction de base produisant de l'hydrogène et de l'oxygène est endothermique, elle est complétée par une réaction exothermique au cours de laquelle les substances chimiques sont restituées à leur état initial (pression et température) et, de plus, sont produits l'hydrogène et l'oxygène qui ne l'ont pas encore été au cours de la réaction de base. Les cycles thermochimiques comportent des difficultés techniques :

- la nécessité de faire circuler de grandes quantités de matières plus lourdes que l'eau avec en outre des réactions chimiques à pression élevée. Cela conduit à des dispositifs complexes pour récupérer une partie de l'énergie mécanique avec en conséquence des investissements importants.
- la conservation des substances chimiques introduites, ce qui impose un haut degré de pureté et le contrôle précis des processus de séparation des phases et des constituants le caractère corrosif des réactifs renforcé par la haute température pose un problème de tenue de matériaux qui peut être compliqué par la présence simultanée de plusieurs de ces substances.

II.4.2. Détails de la technologie :

Cycle thermochimique iode/soufre Le cycle iode-soufre (cycle I-S) est aujourd'hui considéré comme le cycle thermochimique potentiellement le plus intéressant. Il consiste à enchaîner les réactions suivantes :



La réaction (1), dénommée réaction de Bunsen, est exothermique en phase liquide et produit deux phases acides aqueuses non miscibles : une phase L₁ d'acide sulfurique dilué et une phase L₂ constituée d'un mélange d'acide iodhydrique, d'iode et d'eau.

Dans la réaction (2), HI est séparé par distillation de L₂. C'est l'étape la plus critique de l'ensemble du cycle.

La réaction (3) consiste en la décomposition de HI et produit de l'hydrogène et de l'iode. Il est envisagé de réaliser les réactions (2) et (3) dans la même colonne de distillation réactive.

Les réactions (5) à (7), réalisées en phase gazeuse, produisent H₂O, SO₂ et de l'oxygène. La réaction (7), bien qu'à plus haute température, nécessite un apport de chaleur moindre que la réaction (5).

Le bilan global est donc bien une dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène catalysée par l'iode et le soufre. Les réactifs « intermédiaires » SO₂ et I₂ sont régénérés à l'issue du cycle de réactions complet. Le cycle I-S peut être représenté schématiquement comme indiqué sur la Figure II.7.

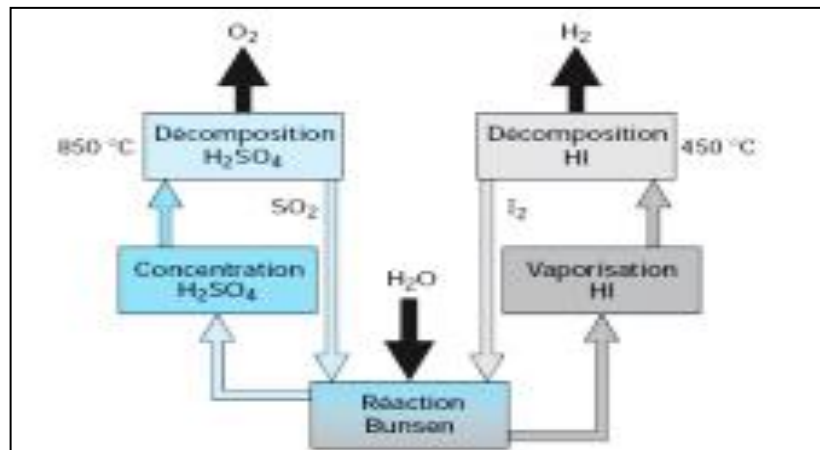


Figure II.7 : Représentation schématique du cycle I-S.

Une modélisation complexe est nécessaire pour déterminer le rendement du cycle. On définit par convention le rendement du cycle comme étant l'énergie « stockée » par

l'hydrogène (inhérente) rapportée à l'énergie fournie par le système nucléaire sous forme calorifique ou électrique (rendement de conversion d'énergie du réacteur nucléaire utilisé $\eta_{el} \approx 0,5$ pour un RTHT). L'utilisation d'énergie solaire concentrée est également envisagée pour fournir la chaleur à ce type de procédé.

Une estimation réaliste de ce rendement avec les connaissances et les technologies actuelles conduit à 35% environ. Après optimisation du procédé, on compte atteindre des valeurs de rendement supérieures à 50%. Le Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) estime que le rendement théorique du cycle I/S serait compris entre 47% et 50% sans cogénération et proche de 60% avec cogénération (production d'électricité) pour un coût de production de l'hydrogène 60% moins élevé que dans le cas de l'électrolyse de l'eau.

Ce procédé peut évidemment être couplé à la filière HTR (cycles hybrides), combinant ainsi les cycles thermochimiques à l'électrolyse haute température et présentant l'intérêt d'éliminer en partie certaines contraintes inhérentes à ces procédés en réduisant le nombre de substances chimiques pour l'une et la tension électrique pour l'autre.

Ce procédé a fait l'objet de nombreuses études d'équipes car il a l'avantage de ne faire intervenir que des liquides et des gaz.

Parmi les verrous technologiques de ce procédé, figurent d'une part la difficulté à séparer avec un bon rendement le HI de l'eau et de l'iode en excès en sortie de la réaction de Bunsen et, d'autre part, la décomposition des acides à haute température. Actuellement, l'échangeur SO₃/hélium est le plus gros poste d'investissement du procédé dans les évaluations économiques en cours.

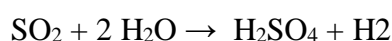
Une petite boucle de laboratoire a fonctionné au Japon pendant 48h, en produisant 45L d'hydrogène. Une seconde de 50L/h de capacité est en cours de tests. Ce procédé fait actuellement l'objet d'études poussées dans ce pays. Des accords de collaboration ont été signés entre le CEA et le DOE dans le cadre du programme GEN IV, pour évaluer de façon détaillée les potentialités de ce cycle.

Par ailleurs, le programme européen Hythec, qui vient de démarrer, permettra d'étudier quelques points particuliers comme la distillation par membrane, les équilibres liquide/vapeur des mélanges H₂O – HI – I₂ et la décomposition de l'acide sulfurique.

II.4.3. Perspectives d'avenir et améliorations techniques

➤ Cycle de Westinghouse

Ce procédé est une variante du procédé iode-soufre dans laquelle la réaction principale est l'électrolyse du dioxyde soufre :



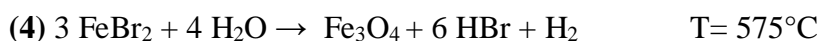
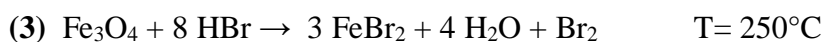
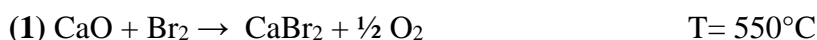
$$T = 20-110 \text{ }^\circ\text{C}; P = 2-10 \text{ bar, Irreversible} = 0.17V$$

Il présente l'avantage de ne faire appel qu'à un seul élément intermédiaire, le soufre qui est de plus un composé très abondant. Les éventuels problèmes liés à la dérive de la composition chimique des flux de matières sont donc limités, à l'inverse des cycles faisant appel à plusieurs éléments.

Les flux de matières sont donc, de plus, nettement moins importants. En revanche, il fait appel en partie à de l'énergie électrique, ce qui limite son rendement. L'électrolyse a lieu en milieu acide d'où des problèmes de corrosion. De plus, elle nécessiterait plusieurs compartiments pour limiter la production parasite de soufre et d' H_2S à la cathode. Un pilote de cette technologie a déjà été réalisé dans les années 80. Cette technologie est actuellement étudiée par divers organismes.

➤ Cycle UT-3

Ce cycle est un cycle basé sur un couple de deux réactions chimiques :



Dans sa conception japonaise d'origine, le cycle UT-3 fonctionne de manière discontinue. Les réactions (1) et (2) d'une part et (3) et (4), d'autre part, sont réalisées en séquences dans deux réacteurs différents par réaction entre des gaz et des réactifs solides emprisonnés dans des matrices inertes solides. La principale difficulté de cette technologie est que ce concept est difficilement extrapolable à une taille industrielle, notamment car les réactions en jeu sont hétérogènes et il est donc nécessaire d'agiter très fortement les milieux réactionnels pour activer la diffusion des réactifs et produits gazeux.

Cette remarque et le fait que les flux de matières nécessaires à une production massive d'hydrogène sont très importants conduit à des procédés utilisant des lits fluidisés, au sein desquels les systèmes sont naturellement agités. Des études sont également en cours sur la possibilité de simplifier le cycle en concevant des réacteurs capables de mener deux réactions jumelles en régénérant des réactifs. De nombreuses études sont en cours pour essayer de lever les verrous technologiques de ce cycle et pour rendre cette production continue.

II.5. Conclusion

Au vu de ces diverses considérations, il apparaît, en ne tenant pas compte des impacts environnementaux, que seule la production d'hydrogène n'est vraiment efficace et rentable qu'à partir des énergies fossiles. Néanmoins dans une perspective de développement durable, il est clair aussi que cette voie de synthèse n'est à terme absolument pas la solution. À moyen terme, ce mode pourrait être couplé à la production d'hydrogène par électrolyse réalisée notamment grâce aux énergies renouvelables.

L'hydrogène servirait alors comme stockage des énergies renouvelables pour les applications portables ou pour une utilisation lors des pics de demande d'énergie. À plus long terme, au plus les nouvelles technologies se développent, au plus le rendement augmente et les coûts diminuent, et donc au plus ce panel de production d'énergie pourrait s'orienter vers la production d'hydrogène à partir d'énergies renouvelables.

Mais afin d'assurer la durabilité de ces éventuels futurs systèmes, il sera impératif d'évaluer les impacts environnementaux de ceux-ci .

L'hydrogène est donc non seulement le moyen de stocker les énergies renouvelables mais aussi d'en rendre l'utilisation aussi souple et aisée que possible, en d'autres termes d'en éviter les principaux inconvénients. De plus, au grand dam des énergies fossiles, les énergies renouvelables sont inépuisables et ce mode de production s'avère donc être le seul durable mais se doit aussi d'être encore intensément développé. Ce scénario est bien évidemment dépendant des choix politiques au sein des pays et des communautés internationales.

Chapitre 03 :

**Analyse Thermodynamique
des Réactions Chimiques de
Production d'Hydrogène**

Chapitre 03 :

Analyse Thermodynamique des réactions chimiques de production d'hydrogène

III.1. ANALYSE SELON LE PREMIER PRINCIPE

Quand une réaction chimique aura lieu, les liaisons des molécules qui entrent en réaction entre eux-mêmes seront brisées, par la suite les atomes et électrons seront réarrangés pour former d'autres molécules. Durant les réactions chimiques, la masse sera conservée, ainsi la masse des produits est égale à la masse des réactants. Cependant le nombre de moles des produits de la réaction peut être différent du nombre de moles des réactants.

Le principe de la conservation de l'énergie est applicable dans les cas où la réaction chimique aura lieu ou non, cependant les méthodes utilisées pour l'évaluation des propriétés diffèrent quelque peu des systèmes qui entrent en réaction et des systèmes qui restent inertes. Dans les tables thermodynamiques des propriétés des systèmes qui restent inertes chimiquement, les valeurs de l'énergie interne spécifique u , l'enthalpie h et l'entropie s correspondent à un état relatif et arbitraire où l'enthalpie (ou alternativement l'énergie interne) et l'entropie sont posées égales à zéro.

Cette approche est très satisfaisante pour l'évaluation impliquant la différence des valeurs des propriétés thermodynamiques entre les états de la même composition afin de supprimer l'état chronologique arbitraire. Cependant, quand une réaction chimique aura lieu, les réactifs changent et les produits se forment.

Pour un système réactif chimiquement, il est nécessaire d'évaluer les quantités telles que l'énergie interne massique, l'enthalpie massique et l'entropie massique, car il n'y a pas de changement dans leurs propriétés. On peut établir arbitrairement la valeur zéro à l'enthalpie pour l'élément stable chimiquement à l'état de référence standard définie par $T_0 = 298.15 \text{ K}$ et $P_0 = 1 \text{ atm}$.

L'enthalpie de l'élément à l'état standard est égale à son enthalpie de formation symbolisée par h_f° . L'enthalpie de formation est l'énergie dégagée ou absorbée quand le composé chimique est formé à partir de ces éléments. L'enthalpie spécifique du composé chimique à l'état autre que l'état standard est calculée par l'addition de la variation de l'enthalpie spécifique entre l'état standard et l'état voulu en plus de la valeur de l'enthalpie de formation.

Plusieurs considérations entrent en jeu quand l'équilibre d'énergie est établi pour un système réactif chimiquement. Il est nécessaire dans ce cas de déterminer le travail et le transfert de chaleur. Il est important de savoir les états et les conditions des réactifs avant que les réactions chimiques aient lieu. L'état des produits aussi doit être évalué. Selon le principe de la conservation de la masse pour un système sous un régime permanent la masse en termes de débit reste constante à l'entrée et à la sortie.

$$\Sigma_{entré} \dot{m} = \Sigma_{sortie} \dot{m} \quad \text{III.1}$$

Pour un système ouvert en régime permanent la variation de l'énergie totale pour ce système est nulle ;

$$\dot{E}_{ent} - \dot{E}_{sor} = \frac{dE_{sys}}{dt} = 0 \quad \text{III.2}$$

D'après le premier principe, l'énergie se conserve, donc l'énergie qui entre est égale à celle qui sort,

$$\dot{E}_{ent} = \dot{E}_{sor} \quad \text{III.3}$$

Pour un système ouvert et d'une manière générale, le premier principe de la thermodynamique, s'écrit comme suite ;

$$\dot{Q}_{ent} + \dot{W}_{ent} + \Sigma_{ent} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) = \dot{Q}_{sor} + \dot{W}_{sor} + \Sigma_{sor} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad \text{III.4}$$

Pour le cas présent, le premier principe peut être écrit ainsi

$$\dot{Q} - \dot{W} = \Sigma_{ent} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) - \Sigma_{sor} \dot{m} \left(h + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad \text{III.5}$$

Et puisque nous examinons un système réactif chimiquement, l'enthalpie spécifique doit être exprimée relativement aux conditions standards

$$\bar{h} = \bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \quad \text{III.6}$$

Où \bar{h}_f° est l'enthalpie spécifique de formation aux conditions standards en kJ.kmoles⁻¹, \bar{h} est l'enthalpie spécifique sensible à l'état spécifique et \bar{h}° l'enthalpie spécifique sensible aux conditions standards.

On remplace III.6 dans III.5 nous aurons ;

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v^2}{2} + gz \right) \quad \text{III.7}$$

Puisque le nombre de moles diffère entre les réactants et les produits de la réaction donc il devra intervenir

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{ent} \dot{m} \cdot N_r \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) - \sum_{sor} \dot{m} \cdot N_p \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) + \frac{v_i^2}{2} + gz \right) \quad \text{III.8}$$

Le débit massique est supposé égale à l'unité, donc finalement l'équation 6.20 se réduit à :

$$\dot{Q} = \sum_{ent} N_r \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \right)_r - \sum_{sor} N_p \left(\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ) \right)_p \quad \text{III.9}$$

III.2. ANALYSE SELON LE SECOND PRINCIPE

Le principe de l'accroissement de l'entropie pour les systèmes réactifs chimiquement et non réactifs est comme suite :

$$dS_{sys} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{III.10}$$

Le système et son milieu extérieur forment un système isolé par conséquent l'équation précédente peut être réécrite comme

$$dS_{sys} \geq 0 \quad \text{III.11}$$

De ce fait une réaction chimique dans un réacteur adiabatique est réalisée suivant l'accroissement de l'entropie.

Soit un système chimiquement réactif, combinons le premier et le second principe de la thermodynamique.

$$\delta Q - PdV = dU \quad \text{III.12}$$

$$dS_{sys} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{III.13}$$

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad \text{III.14}$$

L'équation de la fonction de GIBBS à température et pression constante s'écrit : $G = H - TS$, la différentielle de cette équation est :

$$(dG)_{T,P} = dH - TdS - SdT \quad \text{III.15}$$

$$(dG)_{T,P} = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \text{III.16}$$

$$VdP = SdT = 0 \quad \text{III.17}$$

$$(dG)_{T,P} = dU + PdV - TdS \quad \text{III.18}$$

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad \text{III.19}$$

Ainsi les systèmes chimiquement réactifs à une température et une pression données, procèdent dans le sens du décroissement de la fonction de GIBBS. La réaction chimique s'arrête et l'équilibre chimique est établi lorsque la fonction de GIBBS atteint son minimum. Ainsi le critère de l'équilibre chimique s'exprime par :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad \text{III.20}$$

Une autre constante très importante et très impliquée dans les réactions chimiques des mélanges des gaz parfaits est la constante d'équilibre K_P .

$$K_P = e^{-\Delta G/R_u T} \quad \text{III.21}$$

La constante d'équilibre pour les mélanges des gaz parfaits à une température donnée peut être déterminé à partir de la connaissance de la variation de la fonction de GIBBS dans les conditions standard à la même température. Une fois que la constante d'équilibre K_P est connue, elle peut être utilisée la composition chimique équilibrée du mélange des gaz parfaits qui entre en réaction.

III.3. Fonctionnement du réacteur de Gibbs

Le réacteur Gibbs est extrêmement unique en ce sens qu'il ne nécessite pas la fixation d'un ensemble de réaction pour fonctionner. Le réacteur de Gibbs produira simplement une sortie dans laquelle l'énergie libre de Gibbs du mélange est minimisée. Bien sûr, un ensemble de réaction peut être attaché à ce réacteur, mais il est important de noter que tous les paramètres spécifiés dans l'ensemble ne seront pas inclus dans la simulation car la minimisation de l'énergie libre sera la méthode de simulation dominante.

Une exception à cette règle est la stœchiométrie de l'ensemble réactionnel. Cependant, avec un ensemble de réactions jointes avec des paramètres stœchiométriques, la simulation en tiendra compte et les conditions de sortie peuvent changer. Cependant, si un ensemble est attaché, seuls les composants spécifiés dans l'ensemble atteindront un point d'équilibre ; les autres composants seront négligés

L'onglet "Réactions" sur le réacteur Gibbs est l'endroit où l'utilisateur prend la décision décrite ci-dessus. "Gibbs Reactions Only" minimise l'énergie libre du flux d'entrée

pour produire les flux de sortie. "Spécifier les réactions d'équilibre" permet à l'utilisateur de joindre un ensemble de réactions dans lequel l'énergie libre est minimisée en fonction de la cinétique d'équilibre et de la stœchiométrie de l'ensemble. Enfin, le réacteur peut servir de séparateur flash en sélectionnant "NO Reactions".

Le réacteur de Gibbs peut être très utile si l'utilisateur ne possède aucune donnée pertinente sur la réaction ou ne souhaite qu'une simulation de l'état d'équilibre. Le réacteur Gibbs peut fournir des estimations de simulation comme point de départ pour une simulation plus rigoureuse via un autre type de réacteur.

Chapitre 04 :
Simulation en utilisant de
logiciel «Aspen Hysys»

Chapitre 04 :

Simulation en utilisant de logiciel « Aspen Hysys »

IV.1. Introduction :

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé.

Il existe un très grand nombre de logiciels de simulation des procédés chimiques. On présente une liste des logiciels les plus utilisés au niveau mondial tel que : Aspen, Chemcad, Design II, Hysys, Ideas, Indiss, Prosim, Pro II, Sim42, Dwsim.

Au départ nous avons travaillé avec le logiciel Dwsim V 7.5.5 car il est open source, nous avons simulé la première partie de la station de production d'hydrogène mais dès que nous introduisons une seconde réaction chimique il se bloque. C'est pour cette raison qu'on a abandonné le Dwsim et nous avons opté pour l'Aspen Hysys. Le logiciel Aspen V10, nous a été prêté par notre Co-encadreur Dr. Merdjani Abdelhakim travaillant à l'université de Wroclaw en Pologne, suivant une connexion à distance (via la connexion Virtuel Private Networks (VPN)).

IV.2. But de simulation :

Le simulateur Aspen Hysys est l'un des plus performants logiciels de simulation. Le simulateur Aspen Hysys peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industrie afin d'établir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel et dimensionner les équipements de ce procédé ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation ou des conditions de fonctionnement de certains équipements et de déterminer les performances des équipements.

IV.3. Les modèles thermodynamique de HYSYS :

IV.3.1 Les équations d'état :

1. Définition :

Une équation d'état est une relation algébrique entre la pression la température et le volume molaire. En général, une équation d'état est développée initialement pour les substances pures et elle s'écrit sous la forme : $f(P, V, X, T) = 0$. Où X représente la vecteur composition (fraction molaire), et $X = 1$ pour un corps pur.

Plusieurs formes ont été suggérées et toutes doivent (satisfaire le critère de stabilité au point critique). [17]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{IV.1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{IV.2}$$

La première équation d'état a fourni une description quantitative des deux phases, vapeur et liquide et une prédiction de la transition entre phases est celle de Van der Waals en 1873 qui a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où son équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad \text{IV.3}$$

$$\text{Ou bien } P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad \text{IV.3}$$

$\left(\frac{a}{V^2}\right)$ Est un terme correctif de pression dû à l'attractive mutuelle des molécules appelé pression interne. Le terme **b** représente le volume réellement occupé par la matière, appelé covolume.

Dans le même sens des nombreuses équations d'état de formulation voisine ont été développées, en particulier l'équation de Redlich-Kwong qui a donné à son tour lieu à de nombreuses équations dérivées dont celles de Soave- Redlich-Kwong et de Peng-Robinson.

En fait, les équations d'état de Van der Waals (VW), de Redlich-Kwong (R-K), de Soave-Redlich-Kwong (S-R-K) et de Peng-Robinson (P-R) ont une source commune qui peut

être formulée sous la forme d'une équation d'état globale cubique par rapport au volume de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{(V+K1b)(V+K2b)} \quad \text{IV.4}$$

Les équations précédentes correspondent l'une et l'autre à des cas particuliers de l'équation d'état généralisée EQ (IV.3), comme le montre le tableau (IV.1).

Tableau (IV.1) : Paramètres des équations d'état.

Equation d'état	a (T)	K1	K2
Van der Waals	A	0	0
Redlich-Kwong	$a/T^{1/2}$	0	1
Soave-Redlich-Kwong	a (T)	0	1
Peng-Robinson	a (T)	$1 + \sqrt{2}$	$1 + \sqrt{2}$

1.1. Cas particuliers des équations d'état :

1- Equation d'état de Van der WAALS (VW)

En 1873 Van der WAALS a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire. D'où l'équation d'état suivant :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad \text{IV.5}$$

L'application du critère de stabilité au point critique EQ (IV.1), EQ (IV.2) donne les constantes (IV.5) spécifiques de l'EQ (IV.4) :

$$a = \frac{0.42748 (RT_c)^2}{P_c} \quad \text{IV.6}$$

$$b = \frac{0.08664 RT_c}{P_c} \quad \text{IV.7}$$

On remplace P_c , V_c , T_c , dans l'équation d'état des gaz parfait appelée aussi équation de Clapeyron :

$$PV = ZRT \quad \text{IV.8}$$

Les paramètres d'état P_c , V_c et T_c représentent la pression, le volume et la température au point critique. La figure ci-dessous montre les paramètres d'état au point critique dans le cas de l'eau.

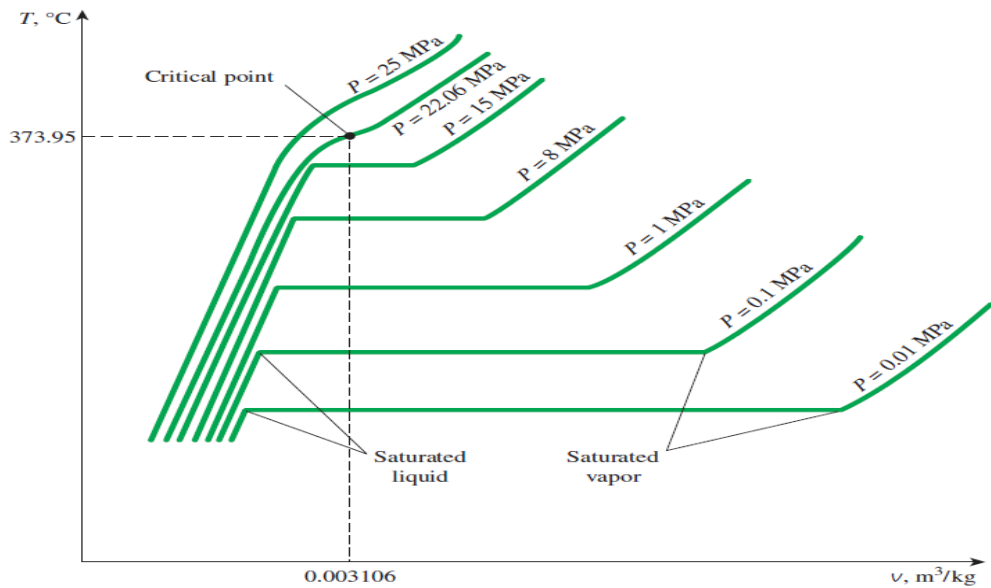


Figure IV. 1 : Diagramme T-v des processus de changement de phase à différentes pressions (cas de l'eau).

Le facteur de compressibilité Z dans l'EQ (IV 8) est un paramètre qui indique la nature du gaz. Si $Z=1$ cela implique le gaz traité est un gaz parfait, dans le cas contraire le gaz traité se comporte comme un gaz réel. La relation de VW s'applique avec une assez bonne précision à certains fluides réels. [18]

2- Equation d'état de Redlich-Kwong (RK) :

Après l'apparition de l'équation d'état de Van der waals, plusieurs ont proposés des variations semi empiriques. Parmi les modifications les plus réussite, celle de Redlich-Kwong.

Redlich-Kwong ont formulé en 1949 une équation d'état, qui été généralement considérée la meilleure équation à deux paramètres. [19]

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \tag{IV.9}$$

Si L'EQ (IV-9) est utilisée avec les EQ (IV.1), (1-2) on trouve :

$$a = acTc^{\frac{1}{2}} = \frac{\Omega_a R^2 Tc^{2.5}}{Pc} \tag{IV.10}$$

$$ac = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{IV.11} \quad \text{avec } \Omega_a = \frac{1}{\left[9\left(2^{\frac{1}{3}}-1\right)\right]} = 0.4278$$

$$b = \frac{\Omega_a R T_c}{P_c} \quad \text{IV.12} \quad \text{avec } \Omega_b = \frac{\left(2^{\frac{1}{3}}-1\right)}{3} = 0.08664$$

Pour tous les fluides le facteur de compressibilité au point critique d'après Redlich-Kwong est de $\frac{1}{3}$. [20]

3- EQUATION D'RTAT DE SOAVE REDLICH -KWONG (S-R-K):

Des nombreuses modifications de l'équation d'état de Redlich-Kwong en étaient proposées :

- Certains d'eux ont introduit des fonctions de déviation, pour lier les données de pression, volume, et température d'une substance pure.
- Des autres ont amélioré la capabilité des équations à la prédiction de l'équation liquide-vapeur.

L'une des modifications la plus récente est celle proposée par Soave en 1972, qui a modifié l'équation d'état originale de Redlich-Kwong on introduisant une fonction $a(T)$ différente l'équation de Redlich-kwong-Soave s'écrit donne : [20]

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad \text{IV.13}$$

Avec :

$$a(T) = a_c \left[1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\right]^2 \quad \text{IV.14}$$

$$\left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad \text{IV.15}$$

Le paramètre m est calculé en connaissant le facteur acentrique ω :

Qui traduit la non sphéricité, et mesure la complexité de la molécule en respectant à la fois la géométrie et la polarité.

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad \text{IV.16}$$

La valeur de a_c et b sont celles données par R-K voir EQ (IV-11), EQ (IV-12), ainsi que Z_e .

L'équation d'état de S-R-K a eu une acceptation rapide dans l'industrie de la procession d'hydrocarbures. A cause de la simplification relative de l'équation en lui-même, et aussi de ça capabilité d'engendrer raisonnablement les rapports exacts du calcul des équilibres liquide vapeur.

L'équation d'état cubique la plus employée actuellement et sans doute l'équation de Soave-Redlich-kwong elle sert également de référence à de nombreux auteurs et est asses aisée d'emploi. [20]

4- Equation d'état de Peng-Robinson (P-R) :

L'équation originale de Redlich-Kwong et leur modification par Soave ont le même inconvénient, ils prédisent que le facteur de compressibilité critique (1/3) pour tous les fluides. Pour éviter cet inconvénient, Peng et Robinson ont proposé en 1976 une modification de L'EQ (1.9) comme suit : [21]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{[v(v+b)+b(v-b)]} \quad \text{IV.17}$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{[v+(1+\sqrt{2})b][v+(1-\sqrt{2})b]} \quad \text{IV.18}$$

Avec :

$$a(T) = ac \delta\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad \text{IV.19}$$

$$ac = 0.457235(RT_c)^2/P_c \quad \text{IV.20}$$

L'expression de δ pour l'équation d'état de Peng-Robinson est obtenue par la même procédure pour celle de Soave :

$$\left[\delta\left(\frac{T}{T_c}\right)\right]^{\frac{1}{2}} = 1 + m\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \quad \text{IV.21}$$

On calcule m à partir de la connaissance du facteur acentrique :

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \text{IV.22}$$

$$b = 0.077796 RT_c/P_c \quad \text{IV.23}$$

L'équation d'état de Peng-Robinson indique un facteur de compressibilité au point critique $Z_c = 0,307$ mieux que la valeur indique par les équations de R-K et de S-R-K.

L'équation d'état de P-R a eu une acceptation rapide dans l'industrie du processing d'hydrocarbures. A cause de la simplification relative de l'équation, et aussi de sa capacité d'engendrer raisonnablement les rapports exacts du calcul des équilibres liquide vapeur. L'équation d'état cubique la plus employée actuellement et sans doute l'équation de Peng-Robinson, elle sert également de référence à de nombreux auteurs. [21]

IV.4. Concepts et caractéristiques du simulateur Aspen HYSYS :

IV.4.1 Concepts de base du simulateur HYSYS :

On définit les principaux concepts de base et vocabulaires associés, qui sont utilisés pendant les étapes de construction d'un modèle dans le simulateur HYSYS :

- « Flowsheet » : c'est un ensemble d'objets « Flowsheet Eléments » (courants de matière, d'énergie, d'opérations unitaires, de variables opératoires) qui constituent tout ou une partie du procédé simulé et qui utilisent la même base de données thermodynamique.
- « Fluide Package » : il permet de définir les composants chimiques présents dans le procédé simulé et leurs affecte, les propriétés chimiques et physiques contenues dans la base de données des corps purs. Il permet aussi de définir les modèles thermodynamiques qui seront utilisés pour le calcul des propriétés des mélanges et de définir les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu dans le procédé.
- « Process Flow Diagram » : ce diagramme permet de visualiser les courants et les opérations unitaires, représentées par des symboles dans le « Flowsheet », ainsi que la connectivité entre les courants, les opérations unitaires et les tableaux des propriétés des courants.
- « Workbook » : il permet d'avoir accès à l'information sur les courants et les opérations unitaires sous forme de tableau de données.
- « Desktop » : c'est l'espace principal de HYSYS pour visualiser les fenêtres lors de la conception.
- « Property view » : il contient l'information décrivant un objet (opération ou courant)
- « Simulation Case » (fichier de simulation) :c'est l'ensemble des «Fluide Packages», «Flow Sheets» et «Flow Sheets Eléments» qui constituent le modèle.

IV.4.2. Environnement de simulation :

Il existe 5 environnements de développement pour manipuler et mettre en forme l'information dans le simulateur :

- **Environnement « Basis Manager »** : cet environnement permet de créer et modifier le « Fluide Package ».
- **Environnement « Oil Characterization »** : il est utilisé pour caractériser les fluides de type pétrolier.
- **Environnement « Main Flowsheet »** : il permet de définir la topologie du Flowsheet principal de la simulation. Il est utilisé pour placer et définir les différents courants, opérations unitaires et « Sub-Flowsheets » qui constituent le procédé simulé.
- **Environnement « Sub-Flowsheet »** : il permet de définir la topologie d'un sous ensemble particulier du schéma principal (un courant ou une opération particulière et des autres (Sub-Flowsheets).
- **Environnement « Column »** : c'est un objet particulier permettant de définir la topologie de l'opération unitaire colonne à distiller. Il possède de ses propres « Flowsheet », « Fluid Package », « PFD » et « Work book ».

IV.5. Caractéristiques principales de HYSYS :

Cette partie décrit brièvement les caractéristiques importantes qui font de HYSYS une plateforme de simulation et de développement très puissant.

- (The Integrated Engineering Environment) : Toutes les applications nécessaires sont utilisées dans un environnement de simulation commun.
- Il intègre la possibilité d'une modélisation dans un état stable ou stationnaire et en régime dynamique.
- Programmation de HYSYS : HYSYS contient un Internal Macro Engine qui supporte la même syntaxe que Microsoft Visual Basic. On peut automatiser différentes tâches dans HYSYS sans avoir besoin d'un autre programme.

Voici quelques caractéristiques de HYSYS sur la manière dont sont réalisés les calculs :

- Gestion des événements (*Event Driven*) : HYSYS combine le calcul interactif (les calculs sont exécutés automatiquement chaque fois que l'on fournit une nouvelle information) avec un accès instantané à l'information (à tout moment on peut avoir accès à l'information depuis n'importe quel environnement de simulation).

- Gestion intelligente de l'information (*Built-in Intelligence*): Les calculs des propriétés thermodynamiques s'effectuent instantanément et automatiquement dès qu'une nouvelle information est disponible.
- Opérations Modulaires : Chaque courant ou unité d'opération peut réaliser tous les calculs nécessaires, en utilisant l'information soit indiquée dans l'opération ou communiquée depuis un courant. L'information est transmise dans les deux directions à travers les Flowsheets.
- Algorithme de résolution non séquentielle : on peut construire des Flowsheets dans n'importe quel ordre.

IV.6. Les étapes d'utilisation du logiciel HYSYS :

Pour réaliser une simulation en HYSYS, les pas suivants sont nécessaires :

1. Choix des composés.
2. Sélection d'un modèle thermodynamique.
3. Construction du « *Process Flow Diagram* ».
4. Spécification des dimensions et des unités et des courants (écoulement de matière et d'énergie).
5. Exécution du programme de simulation.
6. Interprétation des résultats.
7. Optimisation des systèmes

IV.6.1. Les étapes de simulation du procédé

Pour réaliser la simulation du procédé par le simulateur HYSYS il est nécessaire de passer par les étapes suivantes :

IV.6.1.1. Introduction des compositions

Au début il faut designer à HYSYS la composition chimique des fluides qu'on veut utiliser dans le cycle. Dans notre cas il faut définir la composition des gaz traités.

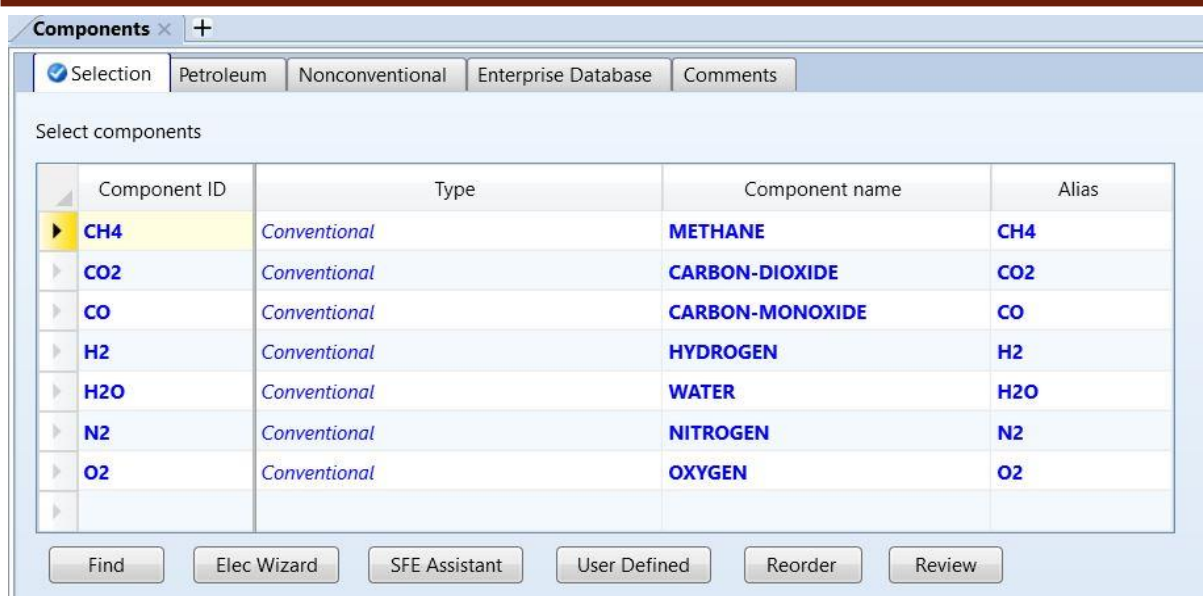


Figure IV.2 : Liste des composants chimiques.

IV.6.1.2. Choix du modèle d'équation d'état (fluide package) :

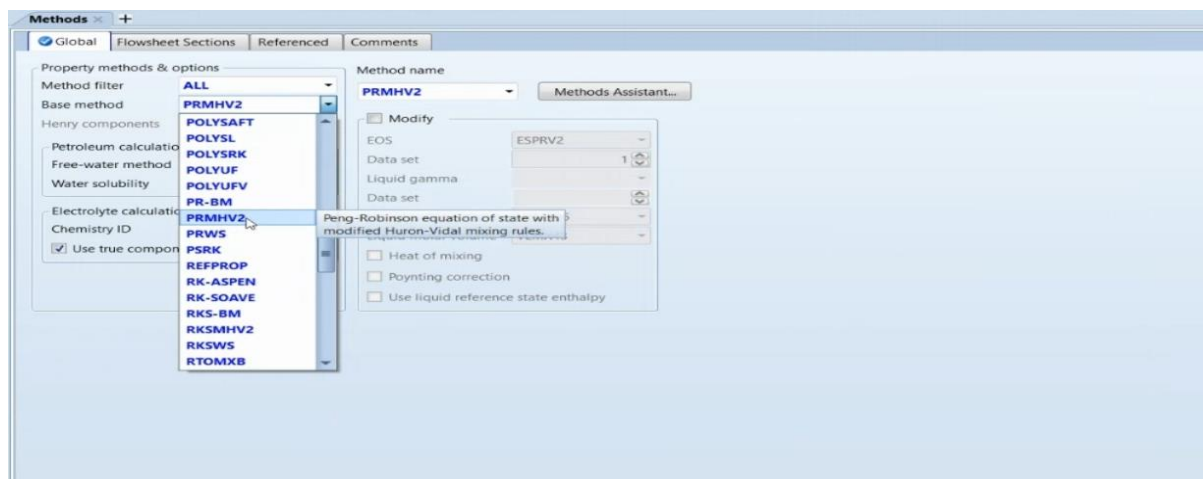


Figure IV.3 : Choix de l'équation d'état du le modèle

Pour l'étude des propriétés des gaz réel sous des mélanges les plus complexes, il existe des équations d'état qui relient les paramètres d'équilibre du système. De nombreuses équations d'état ont été proposées et continuent d'être mises au point.

Parmi ces équations on cite : l'équation **Peng Robinson**, l'équation de **Redlich Kwong**, **Equation de Soave-Redlich-Kwong** et celle de **Van Der Waals** ...etc.

Dans notre cas nous avons utilisé l'équation de **Peng Robinson** pour simuler le procédé : Ce choix est justifié du fait que le modèle **Peng Robinson** résout rigoureusement tous les systèmes composés d'une seule phase, biphasique ou un système à trois phases avec haut degré d'efficacité et de précision, et est applicable sur une grande gamme de conditions.

IV.6.1.3. Création des composants du cycle dans l'environnement de simulation :

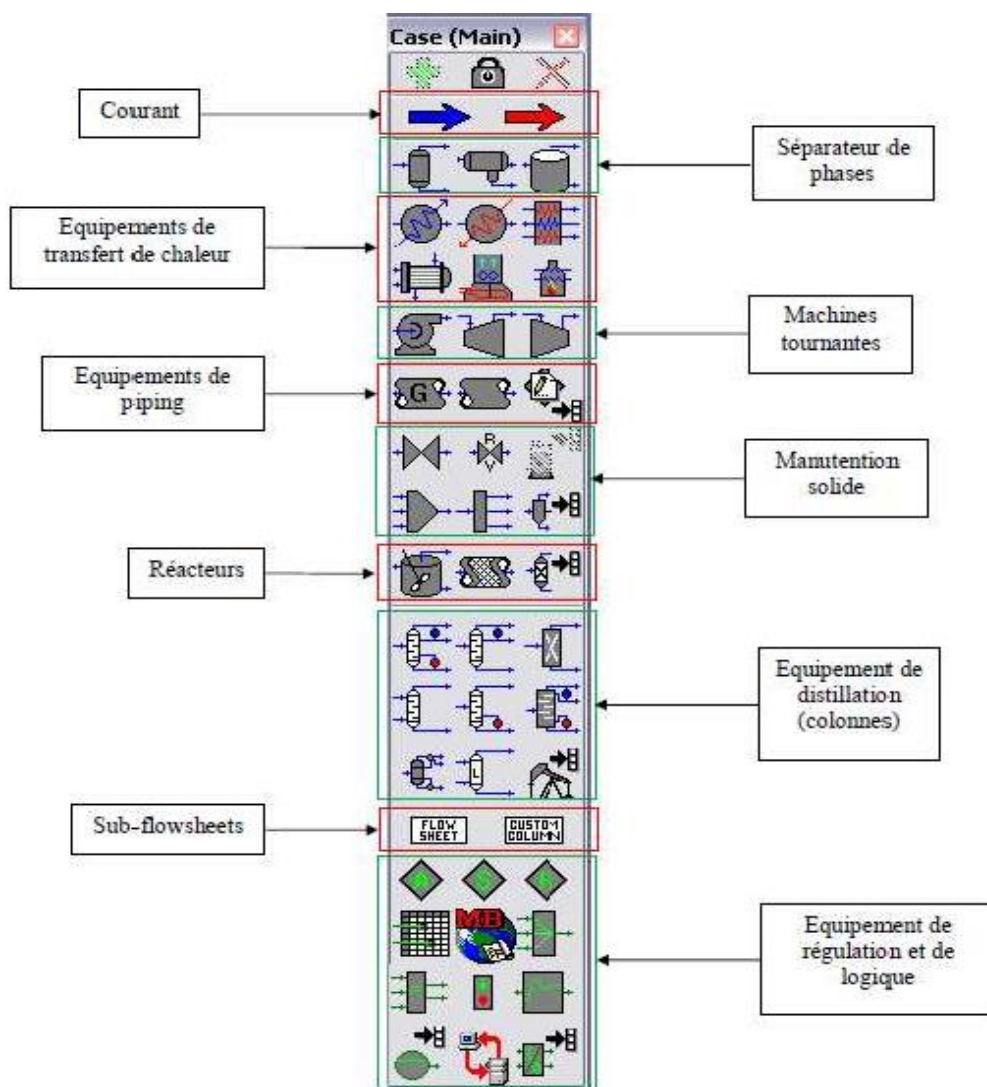


Figure IV.4 : Palette d'objets HYSYS V 1.0.

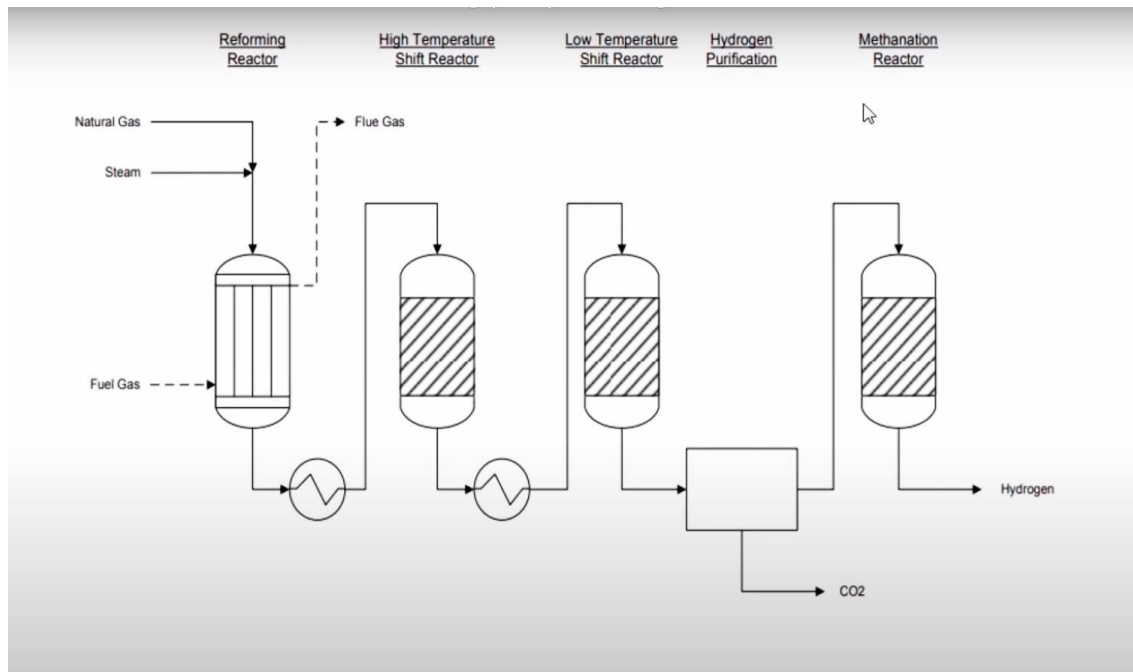


Figure IV.5 : Organigramme de processus à l'aide d'Aspen Hysys.

Tableau IV.2 : Différents réacteurs du système et leurs réactions chimiques correspondantes.

Reactor Name	Reaction
Reformer	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
Water Gas Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Methanator	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$
Combustion	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

L'objectif du présent travail est de Comparer la production d'hydrogène avec la méthode de vapo-formage en utilisant les types de gaz (gaz français biogaz et le gaz algérien).

IV.7. Première simulation de production de H₂ en utilisation le gaz français

Composition chimique du gaz français (biogaz) ainsi que les paramètres de fonction de la station de production d'hydrogène. [22]

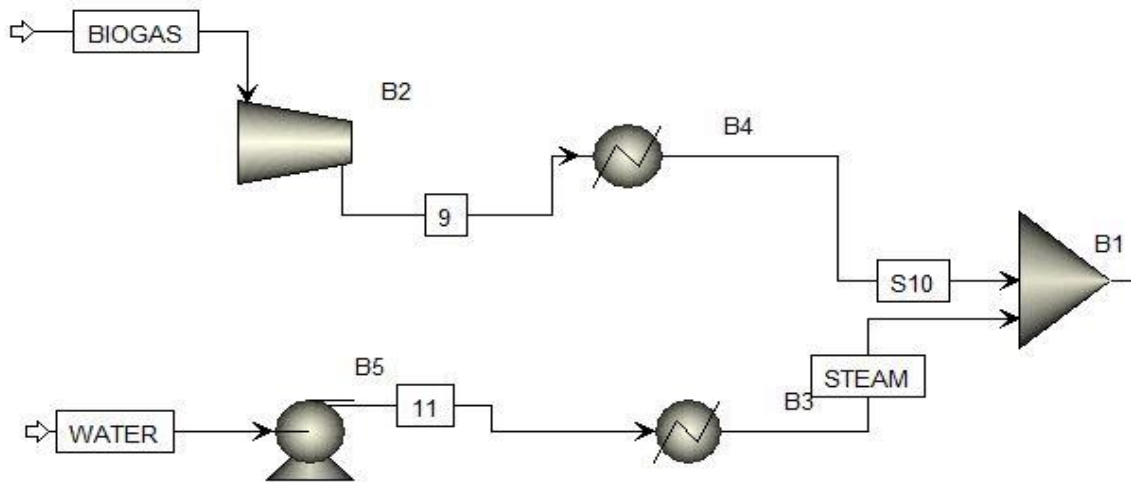
- Méthode de propriété (progiciel) : PRMVH2
- Composition du biogaz (Vol) : 59,7 1% CH₄, 40,06% CO₂, 0,2% N₂, 0,04% O₂



Component	Value
CH4	0.597
CO2	0.4006
CO	
H2	
H2O	
N2	0.002
O2	0.0004

Figure IV.6 : La composition chimique du biogaz.

- Débit massique de biogaz : 38,51 kg/h
- Température reformeur : 909 °C
- Pression reformeur : 16 bars
- Rapport vapeur/carbone : 3 → Débit massique de vapeur d'eau : 45,55 kg/h
- Conversion de CH₄ : 80%
- Température d'entrée du réacteur de conversion eau-gaz à haute température : 350 °C.
- Pression dans le réacteur de conversion eau-gaz à haute température : 16 bar.
- Conversion de CO dans le réacteur de conversion eau-gaz à haute température : 75 %.
- Température d'entrée de l'eau à basse température- réacteur de conversion de gaz : 210 °C.
- Pression dans le réacteur de conversion eau-gaz à basse température : 15,7 bar.
- Conversion de CO dans le réacteur de conversion eau-gaz à basse température : 75 %
- Température du condenseur : 38 °C.
- Pression du condenseur : 15,7 bars.
- Température dans l'adsorbeur à oscillation de pression : 38 °C.
- Pression dans l'adsorbeur à oscillation de pression : 15,65 bar.
- Efficacité de séparation H₂ dans l'adsorbeur à oscillation de pression : 79 %.
- Composition de l'air : 21 % vol O₂, 79 % vol N₂
- Température d'entrée de la chambre de combustion : 250 °C.
- Pression dans la chambre de combustion : 1 bar.

IV. 7.1 : 1^{er} étape : mixage de la vapeur avec le biogazFigure IV.8 : Description de 1^{er} étape.

Le Biogaz entre avec un débit massique de 38,51 kg/h et une température de 25 °C et une pression de 1 bar, le Biogaz entrée dans un compresseur isentropique B2 avec un rendement de 75% puis il sort avec une pression de 16 bars et 385°C. L'eau entre avec un débit massique de 45,55 kg/het une température de 25 °C et une pression de 1 bar, à la sortie de la pompe B5 la pression de l'eau atteint 16 bars.

L'eau sort de l'échangeur B3 comme une vapeur surchauffée, il entre ensuite dans le mixeur B1 pour se mélanger avec le biogaz dans le mixeur qui venant de l'échangeur B4.

Le biogaz et la vapeur d'eau sortent de l'échangeur avec une température 909 °C et pression 16 bar.

Specifications

Flash Type: Temperature Pressure

State variables

Temperature: 25 C

Pressure: 1 bar

Vapor fraction:

Total flow basis: Mass

Total flow rate: 38.51 kg/hr

Solvent:

Reference Temperature:

Volume flow reference temperature:

Composition

Mole-Frac

Component	Value
CH4	0.597
CO2	0.4006
CO	
H2	
H2O	
N2	0.002
O2	0.0004

Figure IV.9 : Composition chimique du biogaz + paramètres d'entrée.

Model and type

Model Compressor Turbine

Type **Isentropic**

Outlet specification

Discharge pressure **bar**

Pressure increase bar

Pressure ratio

Power required kW

Use performance curves to determine discharge conditions

Efficiencies

Isentropic Polytopic Mechanical

Figure IV.10 : Paramètres de sortie du biogaz du compresseur.

Specifications

Flash Type **Temperature** **Pressure**

State variables

Temperature **C**

Pressure **bar**

Vapor fraction

Total flow basis **Mass**

Total flow rate **kg/hr**

Solvent

Reference Temperature

Volume flow reference temperature

Composition

Mass-Flow **kg/hr**

Component	Value
CH4	
CO2	
CO	
H2	
H2O	45.55
N2	
O2	

Figure IV.11 : Paramètres d'entrée de l'eau.

Model

Pump Turbine


Pump outlet specification

Discharge pressure **bar**

Pressure increase bar

Pressure ratio

Power required kW

Use performance curve to determine discharge conditions 

Efficiencies

Pump Driver

Figure IV.12 : Paramètres de sortie de l'eau de la pompe.

Flash specifications

Flash Type	Temperature	
	Pressure	
Temperature	909	C
Temperature change		C
Degrees of superheating		C
Degrees of subcooling		C
Pressure	16	bar
Duty		Gcal/hr
Vapor fraction		
Pressure drop correlation parameter		

Figure IV.13 : Paramètres de sortie de l'eau et du biogaz de l'échangeur.

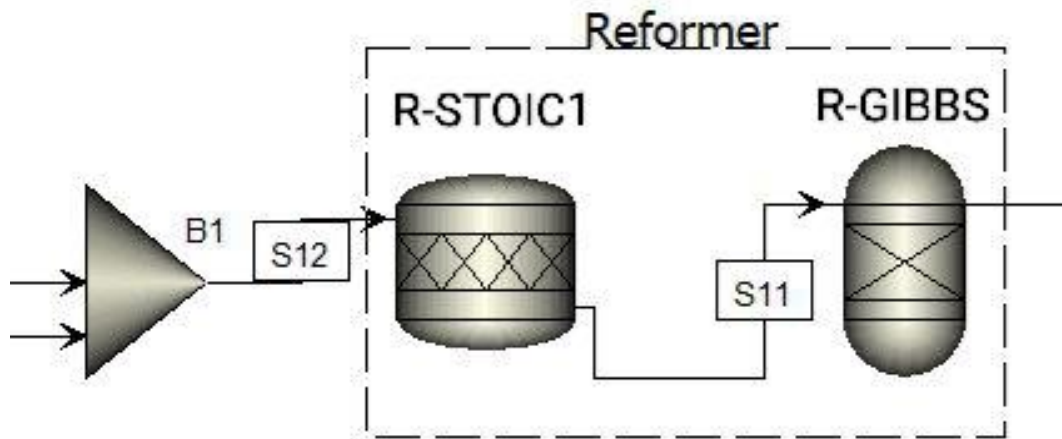
IV.7. 2. 2^{ème} étape (du mixeur au reformeur)

Figure IV.14 : Description de la 2^{ème} étape.

Dans cette étape, le biogaz avec une conversion de 80% ainsi que la vapeur surchauffée sortent du mixeur et entrent dans le reformeur et précisément dans le réacteur stœchiométrique en suite passe au réacteur de Gibbs. Dans le réacteur stœchiométrique la réaction chimique se comporte d'une manière parfaite et idéale c'est-à-dire qu'elle est totalement complète.

Le réacteur de GIBBS travaille suivant la fonction de GIBBS expliqué dans le chapitre 3, dans ce réacteur on essaie de minimiser la fonction de GIBBS par conséquent on minimise la valeur de l'entropie de la réaction ce qui va améliorer le rendement de cette réaction chimique (augmenter la productivité de l'hydrogène).

Operating conditions

Flash Type: Temperature, Pressure

Temperature: 909 C

Pressure: 16 bar

Duty: Gcal/hr

Vapor fraction:

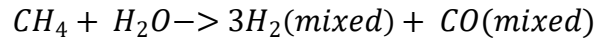
Valid phases: Vapor-Liquid

Reactions

Run No.	Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	Frac. conversion		kmol/hr	0.8	CH4	CH4 + H2O --> 3 H2(MIXED) + CO(MIXED)

New Edit Delete Copy Paste

Figure IV.15 : Paramètres de réacteur stœchiométrique avec la réaction chimique.



Cette réaction représente la première des quatre réactions utilisées dans ce système voir tableau VI.1.

La conversion du CH_4 est estimée à 80%.

La réaction chimique dans ce cas est stœchiométrique, elle est totalement idéale.

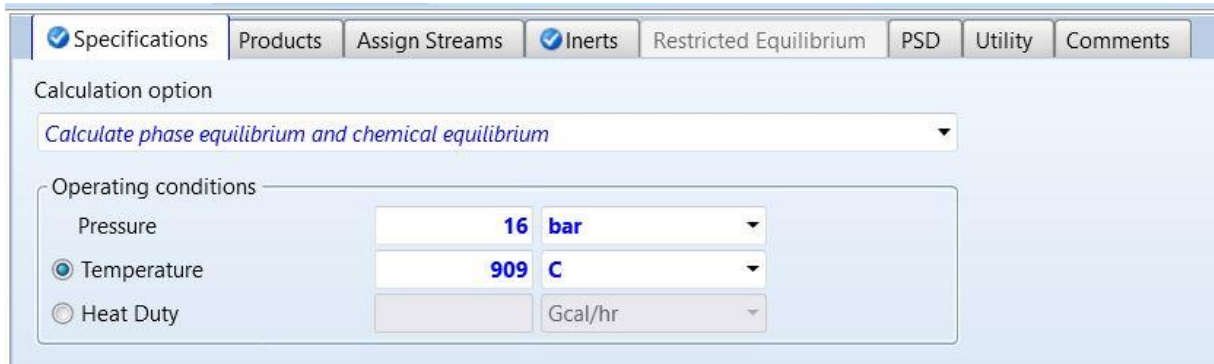


Figure IV.16 : Paramètres du réacteur de Gibbs.

IV.7. 3. 3^{ème} étape du reformeur au Water Gas Shift (WGS)

IV.7. 3.1. Du reformeur au WGS haute température

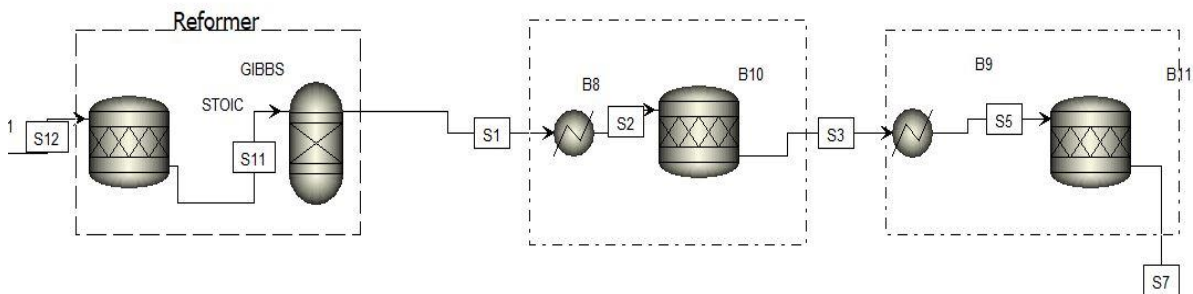
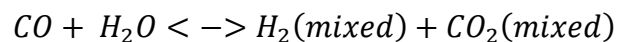


Figure IV.17 : Schéma de 4^{ème} étape ; du reformeur au WGS.

Dans le Catalyseur du changement de l'eau-gaz (water-gas-shift WGS), il y aura une conversion du monoxyde de carbone et la vapeur d'eau en hydrogène et en dioxyde de carbone.



Cette étape est réalisée par deux réacteurs un de haute température utilisant un catalyseur comme les oxydes de fer et de chrome à 350 C et 16 bars avec une conversion de CO de l'ordre de 75%.

Flash specifications

Flash Type: **Temperature**

Pressure: **Pressure**

Temperature: **350 C**

Temperature change: C

Degrees of superheating: C

Degrees of subcooling: C

Pressure: **16 bar**

Duty: Gcal/hr

Vapor fraction:

Pressure drop correlation parameter:

Figure IV.18 : Paramètres échangeur B8.

Operating conditions

Flash Type: **Pressure** **Duty**

Temperature: C

Pressure: **16 bar**

Duty: **0 kW**

Vapor fraction:

Reactions

Run No.	Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	Frac. conversion		kmol/hr	0.75	CO	CO + H2O --> H2(MIXED) + CO2(MIXED)

New Edit Delete Copy Paste

Figure IV.19 : Paramètre du réacteur stœchiométrique 2 (B10) + réaction de l'étape.

IV.7.3.2 du WGS basse température au méthanateur

Dans le réacteur B11 de basse température figure IV.14, en utilise un catalyseur d'oxyde de cuivre à afin de baisser la température de 350 °C à 210 °C et avec une transformation isobare $P = 16$ bar.

La Conversion du CO dans le réacteur basse température est de 75%.

Flash specifications

Flash Type: **Temperature** (dropdown), **Pressure** (dropdown)

Temperature: **210** (input), **C** (dropdown)

Temperature change: (input), C (dropdown)

Degrees of superheating: (input), C (dropdown)

Degrees of subcooling: (input), C (dropdown)

Pressure: **16** (input), **bar** (dropdown)

Duty: (input), Gcal/hr (dropdown)

Vapor fraction: (input)

Pressure drop correlation parameter: (input)

Figure IV.20 : Paramètre échangeur B9.

Operating conditions

Flash Type: **Pressure** (dropdown), **Duty** (dropdown)

Temperature: (input), C (dropdown)

Pressure: **15.7** (input), **bar** (dropdown)

Duty: **0** (input), **kW** (dropdown)

Vapor fraction: (input)

Reactions

Rxn No.	Specification type	Molar extent	Units	Fractional conversion	Fractional Conversion of Component	Stoichiometry
1	Frac. conversion		kmol/hr	0.75	CO	CO + H2O --> H2(MIXED) + CO2(MIXED)

New Edit Delete Copy Paste

Figure IV.21 : Paramètre de réacteur stœchiométrique 3 B11 + réaction de l'étape.

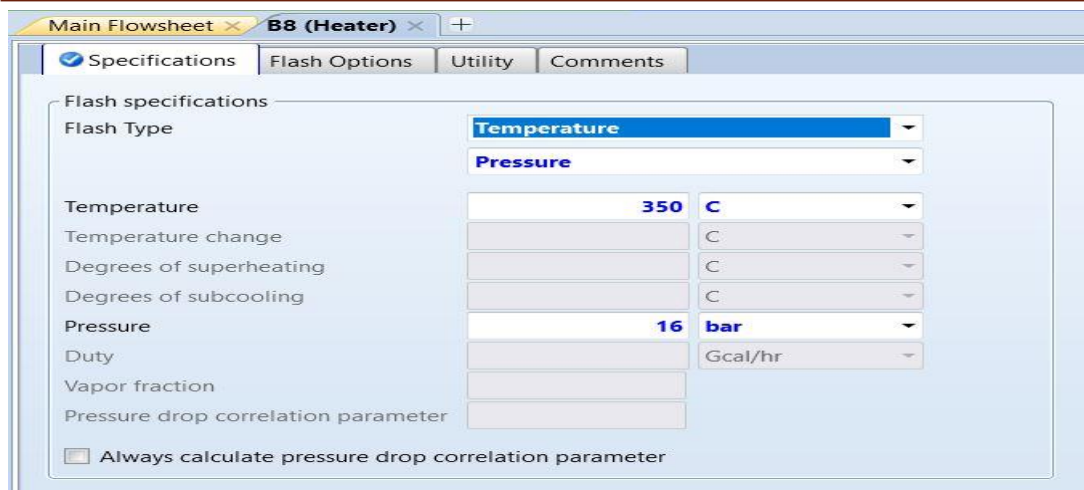


Figure IV.22 : Paramètre de l'échangeur B8.

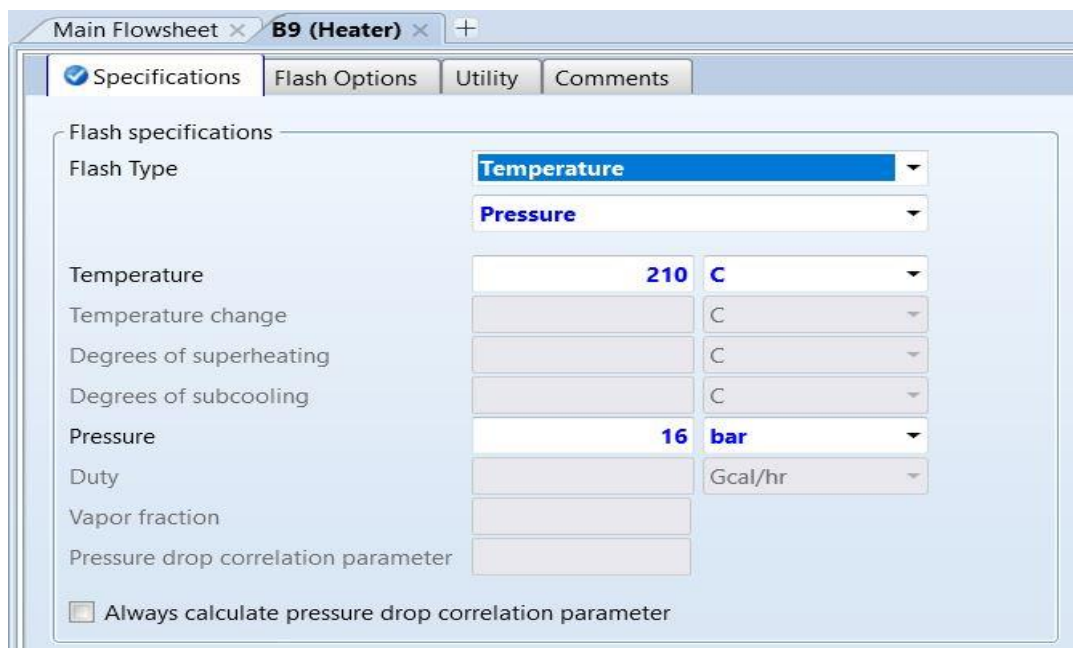


Figure IV.23 : Paramètre de l'échangeur B9.

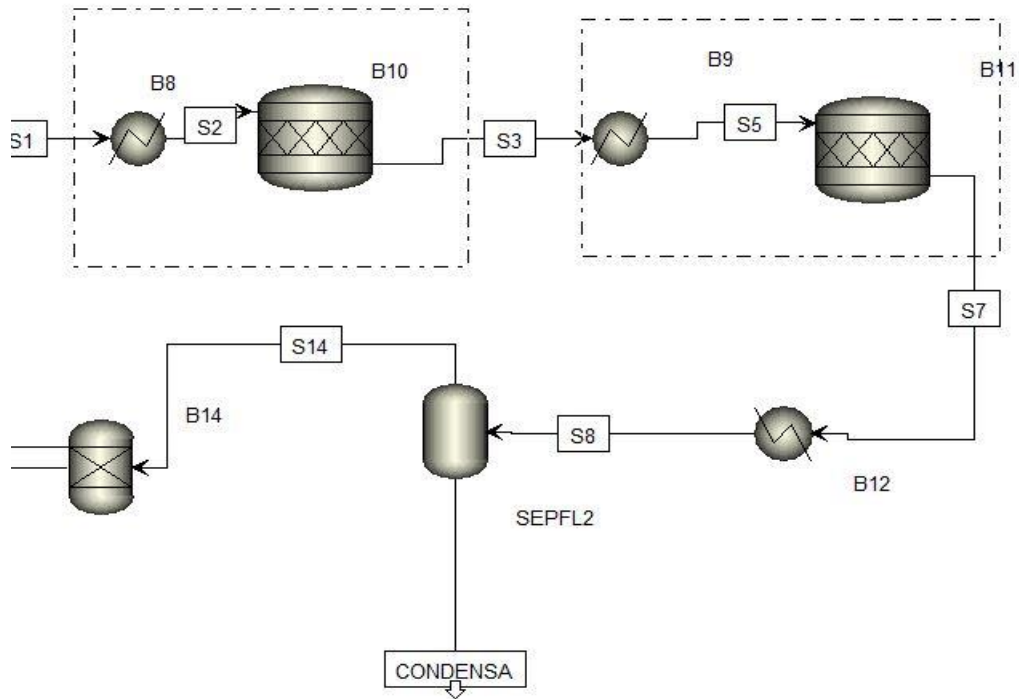
VI.7. 4 : 4^{ème} étape : condensation du CH₄

Figure IV.24 : Schéma de la production de condensat.

Le gaz sortant du réacteur B11 dont la température est 210°C et 16 bars entre dans l'échangeur B12.

Afin de baisser sa température jusqu'à 38°C et en gardant sa pression presque constante, ce refroidissement va changer la phase gazeuse du CH₄ à la phase liquide appelée condensat.

Flash specifications	
Flash Type	Temperature
	Pressure
Temperature	38 C
Temperature change	C
Degrees of superheating	C
Degrees of subcooling	C
Pressure	15.7 bar
Duty	Gcal/hr
Vapor fraction	
Pressure drop correlation parameter	

Figure IV.25 : Paramètres de l'échangeur B12.

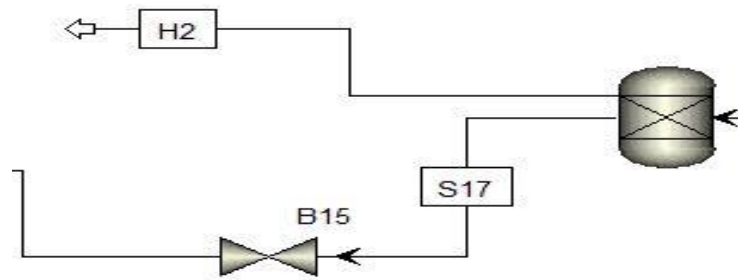
IV.7.5 5^{ème} étape : séparateur

Figure IV.26 : Schéma du séparateur.

Le mélange gazeux méthane et hydrogène entre dans le séparateur B14 voir figure 23, avec 38°C et 15.7 bars. L'opération de séparation se réalise pour produire l'hydrogène qui va être transporté pour le stockage ou l'utilisation avec une pureté de 79%.

Le méthane qui reste (petite quantité) sera dirigé vers le détendeur B15 afin de baisser sa pression ensuite il sera injecté dans une chambre de combustion où il sera brûlé.

Outlet stream conditions

Outlet stream **H2**

Substream **MIXED**

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CH4	Split fraction			
CO2	Split fraction			
CO	Split fraction			
H2	Split fraction		0.79	
H2O	Split fraction			
N2	Split fraction			
O2	Split fraction			

Figure IV.27 : Capture indiquant la pureté de l'hydrogène.

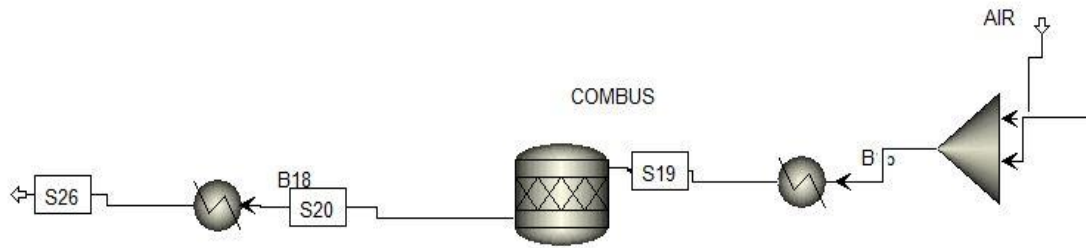
IV. 7.6 6^{ème} étape : Combustion

Figure IV.28 : Schéma de la combustion du méthane.

Avant la combustion, le CH_4 entre dans un mixeur ou il sera mélangé avec de l'air. Le mélange passe dans un échangeur où la température du mélange CH_4 + air (composition de l'air en volume est 21% O_2 et 79% N_2) sera chauffé jusqu'à 250 °C avec une pression de 1 bar et sera dirigé vers la chambre de combustion pour être brûler. Les gaz d'échappement passeront par l'échangeur B18 pour un refroidissement avant être dégagés dans l'atmosphère.

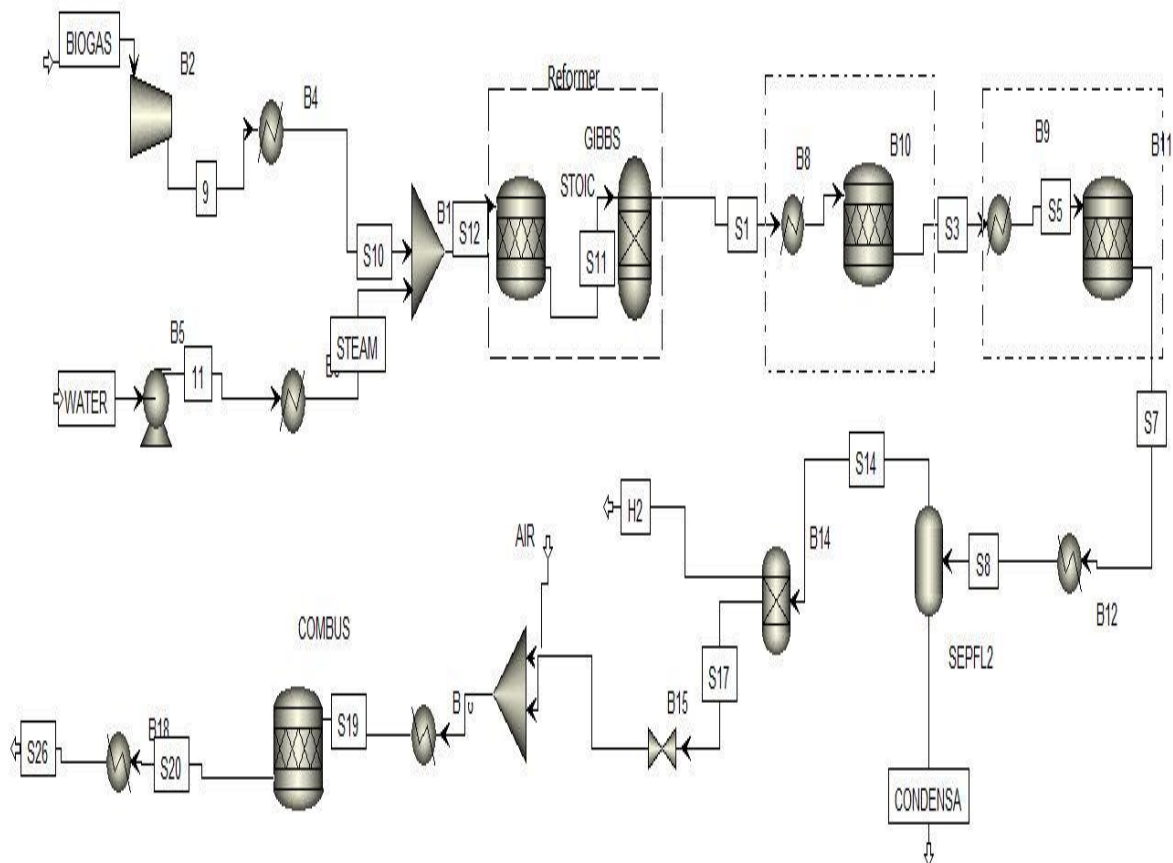


Figure IV.29 : Schéma global de la station de production d'hydrogène simulé par Aspen.

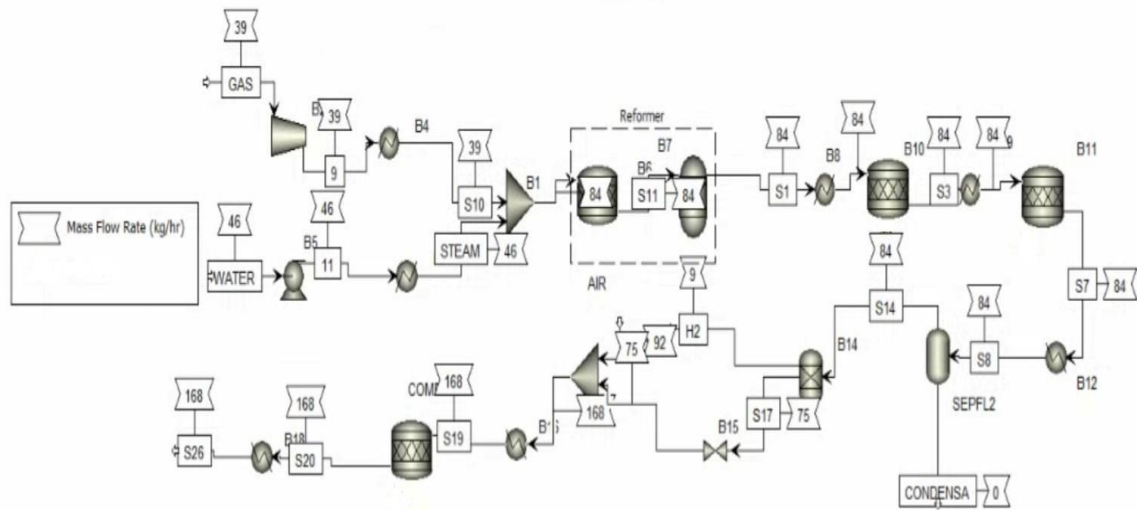


Figure IV.32 : Station de production de H₂ simulé par Aspen (le cas de débit massique).

IV.8. Deuxième simulation pour production de H₂ en utilisation le gaz algérien

Nous répétons le même processus avec les mêmes étapes et les mêmes paramètres de fonctionnement des différents organes de la station, nous changeons que la composition chimique du gaz.

Composition du gaz algérien en volume : 95,7% de CH₄, 0,4% de CO, 0,25% de H₂, 0,04% de C₃H₈, 3,6% de C₂H₆ et 0.01% de C₄H₁₀.

Composition	
Component	Value
CH ₄	0.957
CO ₂	
CO	0.004
H ₂	0.0025
H ₂ O	
N ₂	
O ₂	
C ₂ H ₆	0.036
C ₃ H ₈	0.0004
C ₄ H ₁₀	0.0001
Total	1

Figure IV.33 : La composition chimique du gaz naturel Algérien.

IV.9. Discussion des Résultats :

Les graphes

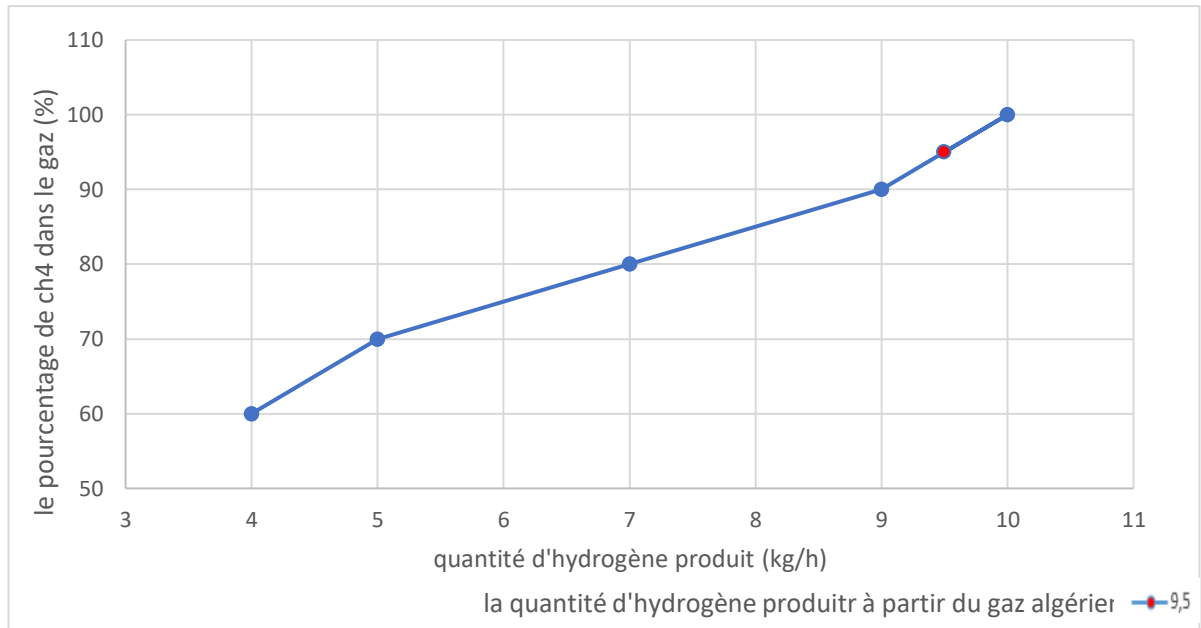


Figure IV.34 : Quantité de H₂ produit par le gaz Algérien.

Dans la figure IV.31, on constate que la quantité de l'hydrogène produite avec la technique de vapo-formage du gaz naturel, dépend étroitement de la proportion du méthane dans le gaz. Pour le cas du gaz naturel Algérien, la proportion du méthane est de 95% cela se répercute directement sur la production d'hydrogène estimée dans ce cas à 9.5 kg/h soit 83.2 tonnes par an.

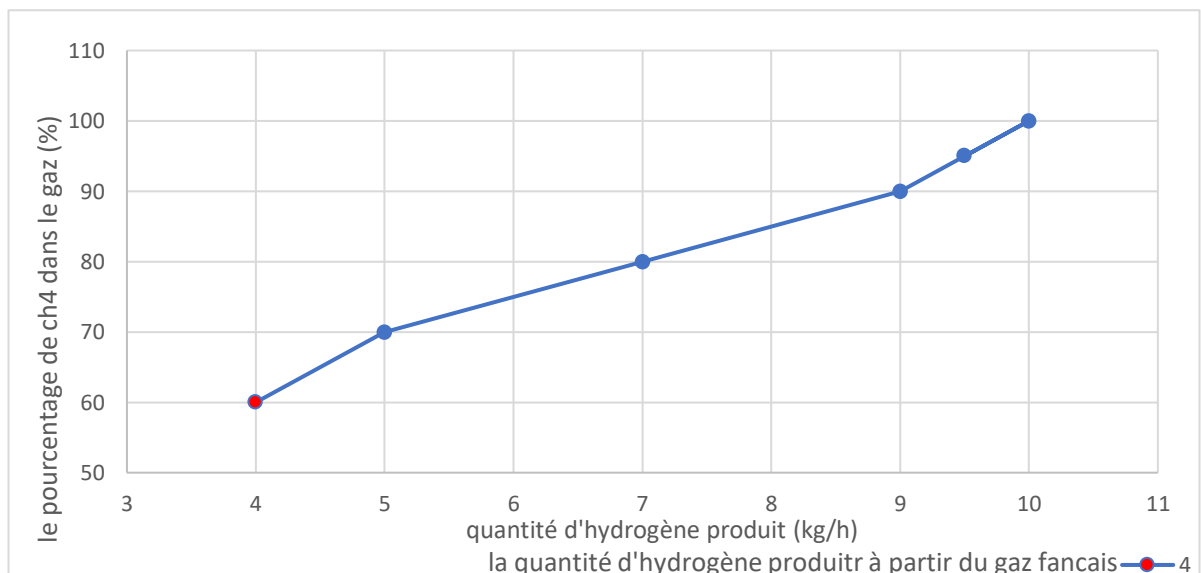


Figure IV.35 : La quantité de H₂ produit par le gaz de France (biogaz).

Pour le cas du gaz de France (biogaz), la proportion du méthane est presque 60%, cela se répercute directement sur la production d'hydrogène estimée dans ce cas à 4 kg/h soit 35.04 tonnes par an.

D'après les résultats présentés précédemment on observe que l'utilisation du gaz algérien pour la production de l'hydrogène suivant la technique de vapo formage est meilleure par rapport aux résultats obtenus en utilisant le gaz de France (83.22 tonnes par an pour le gaz algérien et 35.04 tonnes par an pour le gaz de France).

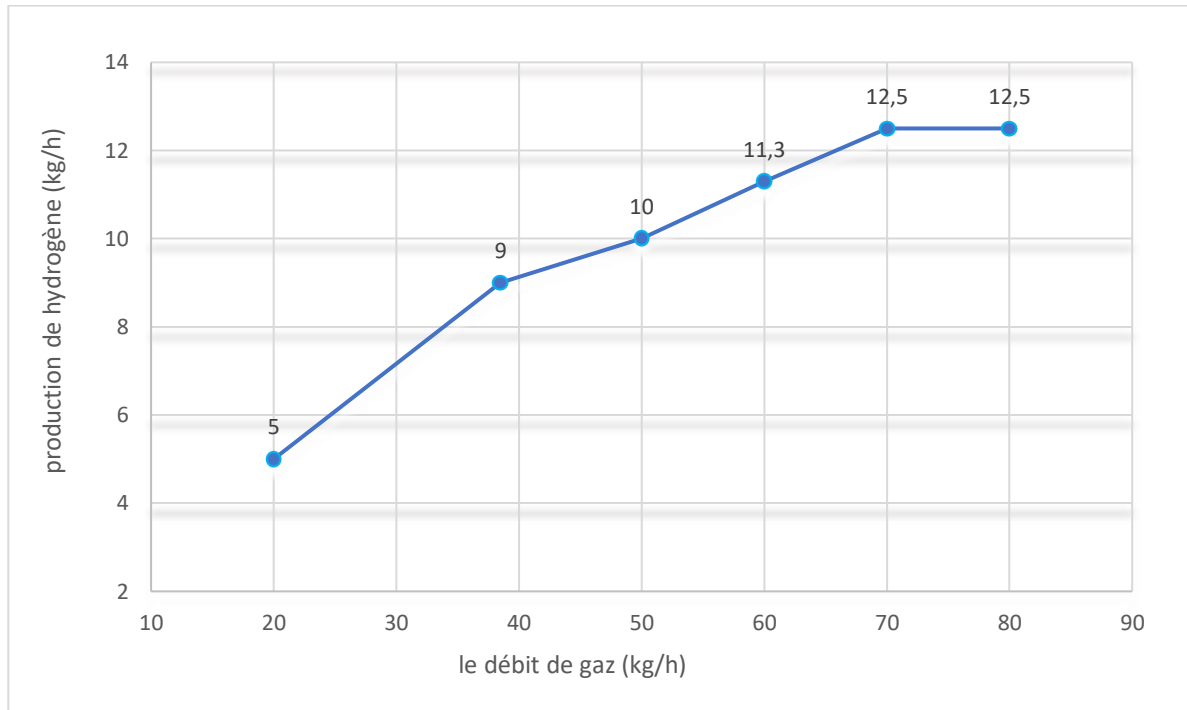


Figure IV.36 : Quantité de H₂ produit par rapport au débit massique du gaz naturel Algérien.

Parmi les paramètres introduit dans le logiciel de simulation et qui ont un impact très important est le débit massique du gaz naturel mise en jeux dans ce procédé. Dans notre cas le débit massique introduit était 38.51 kg/h, la production correspondante d'hydrogène est de 9 kg/h. si on élève le débit massique du gaz naturel jusqu'à 70 kg/h, on produit plutôt 12.5 kg/h d'hydrogène soit 109.5 tonnes par an.

On constate qu'à partir de la valeur 70 kg/h, la production du H₂ se stabilise.

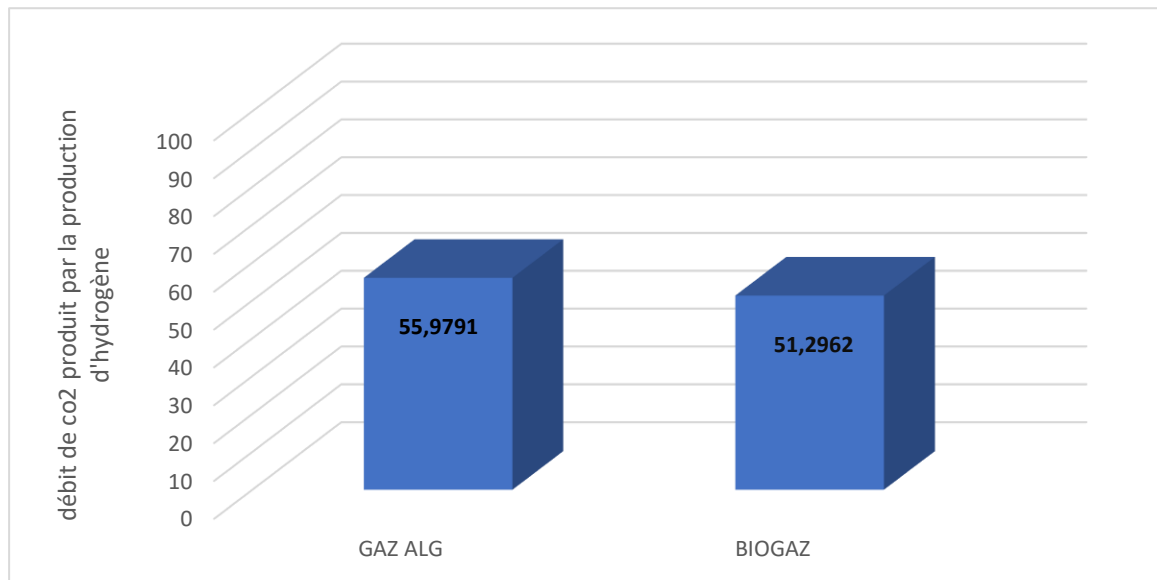


Figure IV.37 : Quantité de CO₂ émise par le biogaz et gaz algérien.

Lors du procédé de production d'hydrogène des quantités de CO₂ seront émises dans l'atmosphère. Dans le graphe de la figure IV.34, on constate que le gaz Algérien produit un peu plus de CO₂ (55.97 kg/h soit 490.3 Tonnes par an) par rapport au gaz de France (51.29 kg/h soit 449.3 Tonnes par an). Cette différence de production de CO₂ entre les deux types de gaz est due essentiellement à la proportion du CH₄ dans les deux types de gaz.

On a testé l'impact de la variation de la température initiale du gaz naturel sur la production de l'hydrogène cela semble qu'il n'a aucun effet sur cette dernière. Aussi les rendements isentropiques de la pompe et du compresseur ne présentent aucun effet significatif sur la production de l'hydrogène.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Le but de notre étude était de modéliser et de simuler la production d'hydrogène par la technique de vapo-formation du gaz naturel à l'aide du logiciel Aspen Hysys. Une fois que le design du processus est complètement achevé dans le logiciel, une étude comparative entre deux types de gaz naturels est exécutée. Les gaz naturels utilisés dans ce travail sont le gaz naturel Algérien et le gaz de France (Biogaz).

Suite à la simulation de la station de production d'hydrogène, on a obtenu des résultats très importants montrant que le gaz Algérien pourra être utilisé vu les qualités qu'il possède, telle que la concentration élevée du méthane, la quasi inexistence de l'oxyde et le dioxyde de soufre, présence de pas mal de combustibles que tel le propane, éthane, le butane...etc, cela élève le pouvoir calorifique de ce gaz. Les qualités mentionnées précédemment vont contribuer à l'augmentation de la production de l'hydrogène.

Les résultats en chiffre obtenus à partir de ce travail montre que l'hydrogène produit en utilisant le gaz Algérien est très significatif par rapport au gaz de France (83.22 tonnes par an pour le gaz algérien et 35.04 tonnes par an pour le gaz de France). Aussi le gaz Algérien produit un peu plus de CO₂ (490.3 Tonnes par an) par rapport au gaz de France (449.3 Tonnes par an). Cette différence de production de CO₂ entre les deux types de gaz est due essentiellement à la proportion du CH₄ dans les deux types de gaz.

L'avantage de cette station en plus de la production de l'hydrogène, elle produit aussi le condensat, qui est le méthane sous sa forme liquide, avec un cout de vente très élevé, utilisé surtout comme combustible dans le secteur de l'aéronautique. Le troisième gaz produit par station est le dioxyde de carbone CO₂. Ce gaz n'est pas considéré comme un gaz nocif ni pour la santé des êtres-vivants ni pour l'environnement, mais il est le responsable numéro un des réchauffements climatiques. Afin d'éviter les émissions du CO₂ dans l'atmosphère les stations les plus récentes commencent à stocker le CO₂ produit afin de l'utiliser dans plusieurs applications tel que son utilisation comme un combustible additif avec le combustible principal, la production de l'ammoniac NH₃, les stations de raffinageetc.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] <https://www.encyclopedie-energie.org/lhydrogene/> Consulté le 06/2023,14 :38.
- [2] Mathieu viseur. Mémoire Master en Sciences et Gestion de l'Environnement, Etude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie viseur, 2008.
- [3] Mostafa Tazi, Thèse, Modification du banc d'essai utilisé pour évaluer les Performances d'un réservoir d'hydrogène à base d'hydrure métallique, 2009.
- [4] <https://www.encyclopedie-energie.org/lhydrogene/> Consulté le : 06/2023, 18:10.
- [5] AFH2, Production d'hydrogène par dissociation de l'eau à partir d'un réacteur nucléaire, Mémento de l'Hydrogène FICHE 3.2.2, Source : CEA- F. Werkoff, 2007.
- [6] Primitive phase diagram for hydrogen by: W. Leung, N. March, H. Motz, Phys. Lett.
- [7] A. Khadraoui, Étude ab initio du stockage d'hydrogène dans l'intermétallique TiFe, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 6/2018.
- [8] https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-structure-dun-reservoir-dhydrogene-liquide-9_fig4_313550468 consulté le : 05/2023,10:48.
- [9] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Stockage de l'hydrogène dans les solides, AF-HYPAC 11 (2014) 1.
- [10] <https://www.energy.gov.dz/?article=la-4me-edition-de-la-journee-algro-allemande-de-l-energie&fbclid=IwAR0QqCq73HRL0QshVBFAdKbUXzYEJamfdPVDc8VWoY9vbuigE1tUYQZ8qmc> consulté le : 06/2023, 13:09.
- [11] ONS, "Rapport synthétique 1960-1990, 1990.

- [12] A. Mefti et M. Bouroubi, "Estimation et cartographie du Rayonnement solaire", Rapport technique CDER, Bouzareah, Alger. (1992)
- [13] L. Hamane and A. Khellaf, "Wind energy resource in Algeria", Proceedings of the World Energy Congress VI, 1-7 juillet 2000 (United Kingdom), p 2352, 2000.
- [14] L. Hamane et A. Khellaf, " Cartographie des ressource éoliennes de l'Algérie", Bulletin des Sciences Géographiques 11, (2003).
- [15] EDIL, "Carte nationale d'identité (eau) de l'Algérie", 1993.
- [16] Direction générale de l'environnement, "Elaboration de la stratégie et du plan d'action national des changements climatiques", 2001.
- [17] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T. K. Sherwood, «The Properties of gases and Liquids », Mc. Grow. Hill, edition, U.S.A, (1977).
- [18] J.P. Corriou, Thermodynamique chimique « Technique de l'ingénieur », J1027 Pp.1-18, J1028 pp.3-8 (Chapitre I).
- [19] «Applied hydrocarbon thermodynamics », chap.5, pp.47-61, chap. 9.pp.185-191.
- [20] D.Y Peng et D.B. Robinson, «A New Tow Constants» Ind Eng. Chem. Fundam volume 15, N°1, (1976).
- [21] Tarek Ahmed, Ph.D., P.E «< Equations of State and PVT Analysis», HOUSTON, TX: Gulf Publishing Company 2 Greenway Plaza, Suite 1020 Houston, TX 77046, 1st edition 2007.
- [22] T.S Phan, D.P Minh, F. Espitalier, A. Nzihou, D. Grouset, Hydrogen production from biogas: Process optimization using ASPEN Plus®, International Journal of Hydrogen Energy, 2022.