

Dans le cadre du développement industriel devant accompagner la transition énergétique, vous êtes chargés de produire un état des lieux sur les procédés actuels de production d'hydrogène gazeux. Votre analyse doit refléter les enjeux socio-économiques et pouvoir guider la prise de décisions en matière d'investissement dans l'optique d'assurer l'approvisionnement en hydrogène d'un parc de véhicules non polluants.

I. Contexte

H₂, une des solutions d'avenir pour une mobilité propre

En Wallonie, le secteur des transports est actuellement la cause de 23% des émissions totales de gaz à effet de serre. Un intense effort est en cours pour développer des alternatives au moteur à combustible classique. Parmi celles-ci, les véhicules électriques alimentés par une pile à hydrogène combinent plusieurs avantages : ils n'émettent aucun polluant, leur autonomie est bien plus large que celle des véhicules sur batterie, et une réalimentation du réservoir se fait en quelques minutes. Leur consommation actuelle est d'1 kg d'H₂ par 100 km pour une voiture et 10kg d'H₂ par 100 km pour un bus, avec une autonomie de 500km dans chaque cas. La consommation estimée pour des camions se situe entre 10 et 15 kg d'H₂ par 100 km. Tout récemment, une locomotive alimentée par pile à hydrogène a été testée en Allemagne, pouvant remplacer les locomotives diesel sur les lignes non électrifiées ; l'autonomie de ce train est de 1000km.

Dans les prochaines décennies, le nombre de ces véhicules à hydrogène devrait rapidement augmenter dans notre société, à côté des autres types de véhicules propres. Il faut donc prévoir un accroissement de la demande en hydrogène gazeux et de nouvelles unités de production devront être implantées.

La production d'H₂ à l'heure actuelle

Pour la production de dihydrogène (H₂) en grande quantité, le procédé le plus couramment utilisé est le vaporeformage de méthane (représente près de la moitié de la production mondiale d'H₂). Dans ce cas, les matières premières sont le gaz naturel et la vapeur d'eau. Ce procédé nécessite plusieurs étapes de conversion chimique et de séparation des produits, ainsi qu'un apport non négligeable en énergie.

Totalement différent du vaporeformage, le procédé d'électrolyse produit du dihydrogène à partir d'eau et d'électricité, en une seule étape. Ce procédé alternatif, qui tend à prendre de l'importance, ne consomme aucune matière première fossile et ne produit aucun rejet de CO₂ (tout au moins pas directement ; il faut cependant tenir compte des impacts potentiels de la production de l'électricité consommée, selon son origine).

Evaluer les avantages/inconvénients et comparer des procédés nécessite une connaissance assez détaillée de leurs multiples aspects techniques et scientifiques. Les ingénieurs chimistes sont formés pour y répondre.

Le rôle des ingénieurs dans l'industrie chimique

Dans l'industrie chimique, les performances en matière de rendement, de qualité et pureté, de consommation énergétique, sont depuis longtemps des enjeux majeurs, de même que la limitation des risques pour l'environnement et les personnes : la fonction des ingénieurs y est donc très variée. Les ingénieurs sont bien entendu au premier plan pour la conception, l'optimisation et la maintenance des unités de production. Ceci leur demande une connaissance approfondie du procédé et, en particulier, de la chimie et des phénomènes de transport de masse et énergie.

En cours d'opération, des ajustements sont régulièrement nécessaires pour tenir compte de contraintes ou de variables de production (par ex. quantité à produire, qualité des matières premières...) Les interventions pour réparation et entretien sont également à prévoir et sont parfois complexes à réaliser à cause des répercussions sur les unités en amont et en aval, ou également dans les cas où l'ouverture d'une unité est nécessaire... Le rôle des ingénieurs est aussi d'assurer la sécurité des installations et des opérations, donc par exemple de prédire et calculer les conséquences d'un dysfonctionnement, de prévoir les éléments de sécurité adéquats, de simuler les opérations particulières comportant un risque accru...

II. Aperçu des étapes du projet

1. S'initier aux procédés en continu

Un laboratoire en S1 vous familiarise avec les notions de procédé en continu, de débits, de régime stationnaire, de bilan de matière... Ces notions, fondamentales en génie chimique, seront utilisées tout au long du projet.

NB : lors de ce labo, vous observez également la phase transitoire liée à la mise en route de votre procédé continu. D'un point de vue industriel, on observe des phases transitoires par exemple lors de l'interruption momentanée de la production pour la maintenance d'un équipement (arrêt et relance). La modélisation des phases transitoire nécessite de prendre en compte l'évolution dans le temps de divers paramètres. Dans ce projet, nous nous limiterons à simuler le régime stationnaire des procédés.

Production attendue : un rapport d'expérience, basé sur le modèle fourni, est à rendre pour le 25/09.

2. S'initier au calcul de bilans de matière et d'énergie

Outil de base en génie des procédés, le bilan de matière et d'énergie permet de contrôler ou calculer les flux qui traversent les diverses unités d'un procédé. Ils permettent aussi de calculer les changements de température suite aux réactions/transformations chimiques. En

S2, vous vous entraînez à effectuer des bilans sur une unité en tenant compte des conversions chimiques et des transferts de chaleur.

3. Analyser la production d'H₂ par vaporeformage de méthane

La production d'H₂ par vaporeformage s'effectue en plusieurs étapes, appelées opérations unitaires, qui sont de natures diverses : conversion chimique, changement d'état physique, séparation... Vous analysez le flow-sheet pour en avoir une vue d'ensemble et identifier les flux de matière et d'énergie transitant entre les unités. Vous comparez les deux technologies utilisées pour l'apport en énergie à l'étape de reformage.

Vous élaborez un outil pour le calcul des flux permettant de définir les besoins les besoins en matière première et en énergie pour chaque variante du procédé, pour une qualité définie de votre produit. Votre outil doit permettre d'analyser, dans chaque cas, l'influence de certaines conditions d'opération.

Vous étudiez les possibilités de récupération de chaleur pour diminuer la consommation globale en énergie.

4. Capter le CO₂ produit lors du reformage

Le procédé de reformage du méthane produit une grande quantité de CO₂. Celui-ci peut être extrait du flux gazeux par absorption dans un liquide. Cette opération de séparation s'effectue dans une colonne d'absorption. Le CO₂ passé en phase liquide pourra ensuite être re-séparé dans une unité de désorption : on obtient alors un flux de CO₂ pur, qui peut être traité et valorisé.

Pour cette partie du projet, vous vous intéressez à la conception d'un équipement de génie chimique : en partant du principe de fonctionnement, vous dimensionnez une unité d'absorption en fonction du débit de CO₂ à extraire. Vous utiliserez pour cela une technique industrielle de conception.

Production attendue : un rapport synthétique sur le dimensionnement de votre unité d'absorption de CO₂ est à rendre en S14.

5. Produire H₂ et O₂ par électrolyse de l'eau

En lien avec votre cours de chimie (et d'un laboratoire en S11), vous abordez ici le procédé d'électrolyse, qui produit de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux directement à partir d'eau, en une seule étape. Vous calculez les besoins en électricité en tenant compte du rendement énergétique de la réaction.

6. Obtenir de l'eau pure par désalinisation

L'eau est la matière première du procédé électrolytique ; elle intervient également, sous forme de vapeur, dans le reformage du méthane : ces deux procédés nécessitent donc une grande quantité d'eau. Dans certaines régions, l'approvisionnement en eau douce pourrait devenir problématique (ou l'est déjà). Vous envisagez la possibilité d'utiliser de l'eau de mer

et prévoyez donc une unité de désalinisation. Vous comparez les performances de deux procédés de désalinisation, l'évaporation-condensation et l'osmose inverse.

7. Comparer les procédés de production d'H₂

Cette partie sera la synthèse de toutes les précédentes. Vous réalisez un flow-sheet complet pour chaque combinaison de procédés. Vous analysez et comparez entre eux les besoins en matière première et en énergie, ainsi que la nature et la quantité des rejets potentiels de chaque procédé entier. Vous faites une estimation du coût de production par chaque filière. Vous dressez la liste des principaux points d'attention en matière de sécurité. Vous discutez les avantages et désavantages de chaque procédé en fonction de paramètres économiques et environnementaux.

Productions attendues : un rapport synthétique sur l'état des lieux de votre étude en fin de S6 ; un rapport synthétique sur les conclusions de votre étude en S14 ; la présentation d'une partie des résultats devant le jury de projet en S14.

III. Activités et Timing

Le projet représente environ 4h de travail par semaine et par étudiant. En plus du travail individuel ou en groupe autonome, les activités prévues sont:

- 10 séances tutorées de travail en groupe (voir horaire de Q3);
- une conférence concernant la sécurité industrielle en S6 ;
- des activités de terrain en S7: un choix entre divers ateliers et visites d'usine;
- à votre demande, cours d'introduction ou de restructuration sur une ou des thématique(s);
- la présentation des résultats devant un jury en S14.

La présence à ces activités est obligatoire.

Les deadlines des rapports et présentations sont les suivantes :

S2: Rapport d'expérience sur étape 1

S5: Interrogation sur les notions apprises dans les étapes 2 et 3

S6 : Rapport intermédiaire sur étape 7

S9: Présentations sur les ateliers

S14: Rapports finaux sur étapes 4 et 7

S14 : Présentation finale devant jury de projet

IV. Ressources

Outre ce carnet, des ressources utiles pour mener à bien votre travail sont mises en ligne sur **Moodle « LFSAB1503-Projet P3 »**:

- extraits de livres et articles de référence

- slides des conférences, séance d'introduction et cours
- guides et données théoriques pour la réalisation de certaines étapes

Pour les notions de base en chimie et thermodynamique, consultez les supports de vos cours de Q2 et Q3.

V. Gestion et encadrement

Sur base de l'expérience acquise lors des projets P1 et P2, vous êtes prêts à gérer P3 avec une certaine autonomie : nous attendons que chaque groupe gère intelligemment et équitablement la répartition des tâches, évalue régulièrement l'avancement de ses travaux et veille à ce que chacun des membres effectue les apprentissages liés au projet.

Des tuteurs seront présents lors des séances tutorées; leur rôle est de soutenir le travail des groupes et de les aider à la gestion de projet, de veiller au respect des consignes et de fournir une évaluation formative.

Une liste reprenant leurs coordonnées se trouve sur Moodle.

VI. Conférence et activités de terrain

Conférence : Un expert, manager HSE chez Total, vous donnera une conférence sur la **sécurité industrielle**. Il abordera les risques liés à certains procédés et à l'exploitation de produits dangereux pour l'homme ou pour l'environnement. Il vous parlera aussi des solutions développées par les industriels pour faire face à ces défis. Cette conférence s'adresse à chacun de vous ; elle aura lieu le lundi 22 octobre à 14h, dans l'auditoire STUDIO 11 (centre-ville).

Activités de terrain : les mardi 30 et mercredi 31 octobre après-midi seront consacrés à des visites et ateliers. Votre groupe s'organise pour être représenté à toutes les activités et chaque membre s'inscrit à l'une d'elles.

Un formulaire d'inscription nominative est mis sur le site du projet ; il doit être rempli et posté pour le vendredi 5.10.2018 à 14h au plus tard, dans la boîte à devoirs «Inscription activités de terrain » sur le site du projet (rubrique Activités de terrain). Ces activités sont autant d'occasions de collecter des informations utiles pour l'avancement du projet : le groupe confiera donc une mission spécifique à chacun de ses membres, et organisera le partage des informations.

Visite 1 : site de production de la société Yara à Tertre

La visite de Yara, pilotée par un ingénieur responsable de la production, vous permettra de découvrir un plant sur lequel on applique un procédé proche de celui que vous étudiez. Vous aurez l'occasion de voir comment une telle installation est gérée et vous pourrez faire le lien entre les équipements en grandeur nature et le plan de l'installation (PFD) que vous avez reçu. Vous pourrez également mettre le doigt sur les simplifications qui ont dû être

faites pour votre étude, appréhender quelles sont les contraintes qui imposent d'ajouter des unités opératoires entre les réacteurs, et comment toutes ces unités sont connectées.

Attention : en raison d'opérations de maintenance prévues sur le site, cette visite doit être postposée au **mercredi 5/12 après-midi**.

Visite 2 : site de production de Total-Petrochemicals à Feluy

La visite de ce plant sera axée sur les mesures de prévention en matière de sécurité sur un site classé à haut risque (catégorie Seveso) : pilotage et surveillance de l'installation, équipements spécifiques permettant d'éviter ou limiter les conséquences en cas de dysfonctionnement, analyse des risques liés aux opérations. Vous y serez accueillis par les ingénieurs du service HSE (Health, Safety & Environment) particulièrement impliqués en matière de responsabilité sociétale de l'entreprise.

Atelier 1 : conduite de brainstorming

Le pilotage d'une équipe de projet fait partie du travail quotidien d'une majorité d'ingénieurs. Bien le faire demande pourtant de nombreuses compétences... La créativité étant au cœur des projets d'ingénierie, un grand nombre de techniques ont été mises au point pour bien conduire une réflexion créative en groupe (brainstorming). Encadrés par des coachs professionnels, vous vous initierez dans cet atelier à des méthodes pragmatiques conçues pour et utilisées par les ingénieurs. L'objectif est d'apprendre à valoriser la diversité du groupe (motivations et compétences) et de comprendre les différentes étapes de la production d'idées.

Atelier 2 : techniques de séparation

La plupart des procédés comprennent une ou plusieurs unités de séparation, afin d'isoler un produit ou de le purifier. Cet atelier vous permet d'expérimenter cette pratique au moyen de deux techniques : l'extraction de CO₂ à partir d'un flux gazeux par absorption dans un liquide et la désalinisation d'eau par osmose inverse. Vous analysez le fonctionnement des deux équipements et approfondissez certains aspects de ces technologies.

Atelier 3 : design de réacteur

Une des tâches des ingénieurs en procédés est la conception des unités opérationnelles et leur dimensionnement. Cet atelier vous permet de découvrir de quoi est constitué un réacteur (unité de conversion) et comment il est conçu pour optimiser les flux de matière et d'énergie. Observation détaillée du fonctionnement des unités de reformage et de water-gas shift.

Atelier 4 : échange de chaleur

L'économie d'énergie dans un procédé passe par la récupération de chaleur aux endroits où elle doit être évacuée, pour la transférer aux endroits où un apport est nécessaire. Dans cet atelier, vous vous initiez au principe de l'échange de chaleur, vous testez deux dispositifs et en évaluez les performances. Vous analysez un flow-sheet pour identifier les points entre lesquels un transfert de chaleur peut être envisagé.

Atelier 5 : analyse de sécurité sur un équipement

Vous vous initiez à l'analyse de sécurité sur le flow-sheet d'un équipement, et identifiez les moyens techniques mis en place pour faire barrière aux risques. Vous découvrez ces éléments de sécurité en visitant une installation pilote de reformage.

VII. Objectifs d'apprentissage et modalités d'évaluation (aperçu) :

A. Principales notions scientifiques et techniques travaillées au cours du projet

Etape 1 : Introduction aux procédés en continu (laboratoire CSTR)

- procédé continu, démarrage et phase transitoire, régime stationnaire
- mesure de débits
- bilan de matière en termes de débits massiques ou molaires

Etapes 2, 3, 5 et 7: Analyse de procédés

- flow-sheet d'un procédé en continu et opérations unitaires
- bilans de matière et de chaleur sur les différentes opérations unitaires et sur le procédé entier
- stœchiométrie et enthalpie de réaction
- contraintes thermodynamiques des réactions
- équilibres chimiques simultanés (réactions couplées)
- influence de paramètres opératoires sur les flux du procédé
- consommation énergétique et récupération de chaleur
- émissions de CO₂

Etape 4 : Séparation du CO₂ par absorption

- Equilibre entre phases (gaz et liquide).
- Transfert de masse d'une phase gazeuse à une phase liquide
- Bilans de matière sur une colonne d'absorption de gaz à différentes échelles.
- Dimensionnement d'une colonne d'absorption.

B. Aperçu des acquis visés et des modes d'évaluation

Compétences générales

- Communication écrite :
 - Rapport scientifique synthétique et structuré
 - Présentation graphique et discussion de résultats

Ces compétences seront évaluées de façon formative (rapport de laboratoire et rapport intermédiaire sur étape 7) et de façon certificative (rapports finaux sur étapes 4 et 7)

- Communication orale et visuelle :
 - Présentation orale avec support visuel (type PowerPoint)
 - Réponse aux questions

La communication sera évaluée de façon formative par les pairs (présentations sur les ateliers) et certificative par le jury de projet;

Compétences spécifiques

Les compétences scientifiques et techniques sont définies sur base des notions travaillées en cours de projet (voir point VII.A.).

Une grille de critères sera fournie avant chaque évaluation des travaux de groupe.

La liste des compétences individuelles évaluées lors de l'examen écrit sera fournie avant la fin du quadrimestre.

Pondération

La note finale sera pondérée comme suit :

- 70% pour la note de groupe, dont
 - 40% pour la présentation orale devant jury
 - 30% pour les rapports de synthèse des étapes 7 et 4
- 30% pour la note d'examen écrit individuel

Remarques :

- 1) *L'étudiant qui n'aurait pas suffisamment contribué au travail du groupe sera pénalisé et ne bénéficiera pas de la note de groupe. Cette décision sera prise par les enseignants sur base de l'avis des tuteurs et de tous les membres du groupe concerné.*
- 2) *En cas d'échec à l'examen, une pondération modifiée sur base d'un double cliquet sera appliquée :*
 - *avec une note d'examen inférieure à 8/20, l'étudiant ne bénéficiera pas de la note de groupe (pondération 0-100);*
 - *pour une note d'examen à partir de 8/20 ($8 \leq \text{note} < 10$), la pondération variera de façon linéaire entre 0-100 et 70-30.*

GUIDE POUR LA REALISATION DU PROJET

I. Quelques notions indispensables du génie des procédés

I.A Procédé continu et « flow-sheet »

A l'échelle commerciale, la production chimique se fait le plus souvent via des procédés en continu. Plutôt que d'utiliser des réacteurs de type batch dans lesquels les réactifs sont transformés en fonction du temps, des réacteurs à flux continu sont utilisés. Dans les réacteurs de type « pipe » (càd en forme de tuyau), le flux de matière progresse de façon uniforme et la conversion chimique évolue alors en fonction de la position dans le réacteur. L'évolution d'une réaction par rapport au temps peut alors être suivie comme une évolution dans l'espace, le long de l'axe du réacteur.

Ce type de réacteur chimique ne peut pas fonctionner sans l'apport continu de réactifs par le biais de pompes (liquides) ou de compresseurs/surpresseurs (gaz). Souvent, les réactifs doivent être prétraités en amont afin d'en assurer la pureté/qualité ou encore une température correcte d'entrée dans le réacteur (préchauffage par exemple). La sécurité et l'efficacité du fonctionnement du réacteur requièrent souvent une gestion thermique appropriée. Après le passage du flux dans un réacteur, les produits de réaction et les réactifs résiduels sont post-traités. Ce post-traitement est typiquement composé d'échange thermique afin de refroidir le flux (et en récupérer la chaleur), de séparation/purification des composés (souvent en différentes étapes) et parfois d'autres transformations. Les fluides s'écoulent ainsi à travers différentes étapes du procédé (pompe/compresseur, purification, échangeur de chaleur, réacteur, échangeur de chaleur, séparation/purification,...) qui sont appelées « opérations unitaires ».

Un flow-sheet est un schéma fonctionnel de la ligne de production montrant les différentes connexions/flux entre les « opérations unitaires ». Ces schémas peuvent être plus ou moins détaillés : par exemple le « Process Flow Diagram » (PFD) qui n'indique que les opérations et flux principaux, ou le « Process & Instrumentation Diagram » (P&ID) qui indique en plus tout l'équipement servant au contrôle des paramètres, ainsi que les flux annexes (pour l'échange de chaleur notamment).

I.B Bilan de masse et bilan d'énergie

Les bilans de masse et d'énergie sont basés sur les principes de conservation de la masse et de l'énergie. Ils sont vérifiés au sein d'un volume appelé volume de contrôle. Ce volume de contrôle peut avoir différentes échelles : le procédé en entier, une opération unitaire (réacteur, échangeur de chaleur,...), un ensemble d'opérations unitaires ou encore une zone au sein d'une opération unitaire. Pour un volume choisi, on établit des équations de bilan en équilibrant les flux de matière et d'énergie entrant et sortant en tenant compte des transformations chimiques¹. Les équations de bilan peuvent être utilisées pour calculer un ou plusieurs des termes en fonction de ceux qui sont connus. Lorsqu'une réaction équilibrée a lieu dans le volume de contrôle, la constante d'équilibre intervient dans le bilan. Lorsque deux (ou plus) réactions équilibrées ont lieu dans le

¹ Lorsque le système n'est pas dans son état stationnaire, il faut aussi prendre en compte l'accumulation éventuelle.

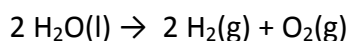
volume de contrôle, on parle d'équilibres simultanés et c'est un système d'équations de bilan couplées entre elles qui doit être résolu.

La vérification des bilans de masse et d'énergie est une pratique courante en génie chimique. Dans d'autres secteurs industriels, d'autres bilans sont aussi vérifiés (par exemple en finance). Cette vérification n'est pas seulement prédictive, mais elle permet aussi de détecter des erreurs dans les valeurs publiées et les méthodes de mesure ou de calcul.

II. Une séance pour s'initier au calcul de bilans de matière et d'énergie (ét. 2)

II.A Bilan global de matière pour la réaction d'électrolyse

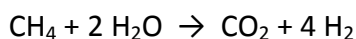
Commençons par analyser la réaction d'électrolyse. Sous sa forme globale, elle s'écrit :



Pour produire par électrolyse 1 tonne par jour d'hydrogène gazeux, combien consomme-t-on d'eau ?

II.B Bilan global de matière sur la production d'H₂ par vaporeformage

La production d'H₂ par vaporeformage est plus complexe que par électrolyse, mais à l'échelle du procédé entier, on peut la synthétiser comme suit :



Cette équation est la somme de plusieurs réactions chimiques, dont certaines sont équilibrées ; elle reflète donc uniquement la conversion effectivement réalisée, de façon globale. Cette équation peut être utilisée pour une première approche du procédé, et va vous permettre de calculer les débits des matières qui seront effectivement consommées.

Pour une production d'H₂ de 100 tonnes par jour, calculez la valeur des débits massique et molaire des autres matières (réactifs consommés et produits) ².

II.C Bilan de matière et de chaleur sur le four du reformeur

Nous voyons maintenant comment coupler un bilan de matière avec un bilan de chaleur.

Nous nous intéressons pour cela uniquement à la première étape du procédé de vaporeformage, qui est fortement endothermique. Dans la version conventionnelle du procédé, les tubes qui composent le réacteur de reformage sont situés dans un four. Ce four est une enceinte dans laquelle on fait brûler du gaz et la chaleur ainsi dégagée est transmise au milieu réactionnel par conduction à travers les parois des tubes.

² En production, les débits massiques sont souvent exprimés en tonnes par jour (t/j) ; il vous faudra jongler avec les unités. Faites-vous un petit tableau de correspondance

Calculez le débit de gaz naturel qu'il faut brûler dans le four pour assurer le fonctionnement du réacteur de reformage selon les données ci-dessous.

Besoins en énergie pour le fonctionnement du réacteur en régime stationnaire :

chaleur consommée par la conversion chimique : $2.8 \cdot 10^7$ J/s

chaleur absorbée par les gaz réactionnels par élévation de température : $1.2 \cdot 10^7$ J/s

Calcul du flux dans le four :

- alimenté en gaz naturel (supposez une composition de 100% CH_4)
et en air (composition molaire : N_2 79%, O_2 21%)
avec un excès molaire en O_2 de 5% par rapport au CH_4 (pour assurer une combustion complète)
- température d'entrée des gaz : 300 K
- température de sortie des gaz : 1300 K
- chaleur massique moyenne des gaz dans le four : 1200 J/kg.K
- enthalpie de combustion du méthane : - 803 kJ/mol CH_4 (cette valeur correspond au pouvoir calorifique inférieur PCI du CH_4)

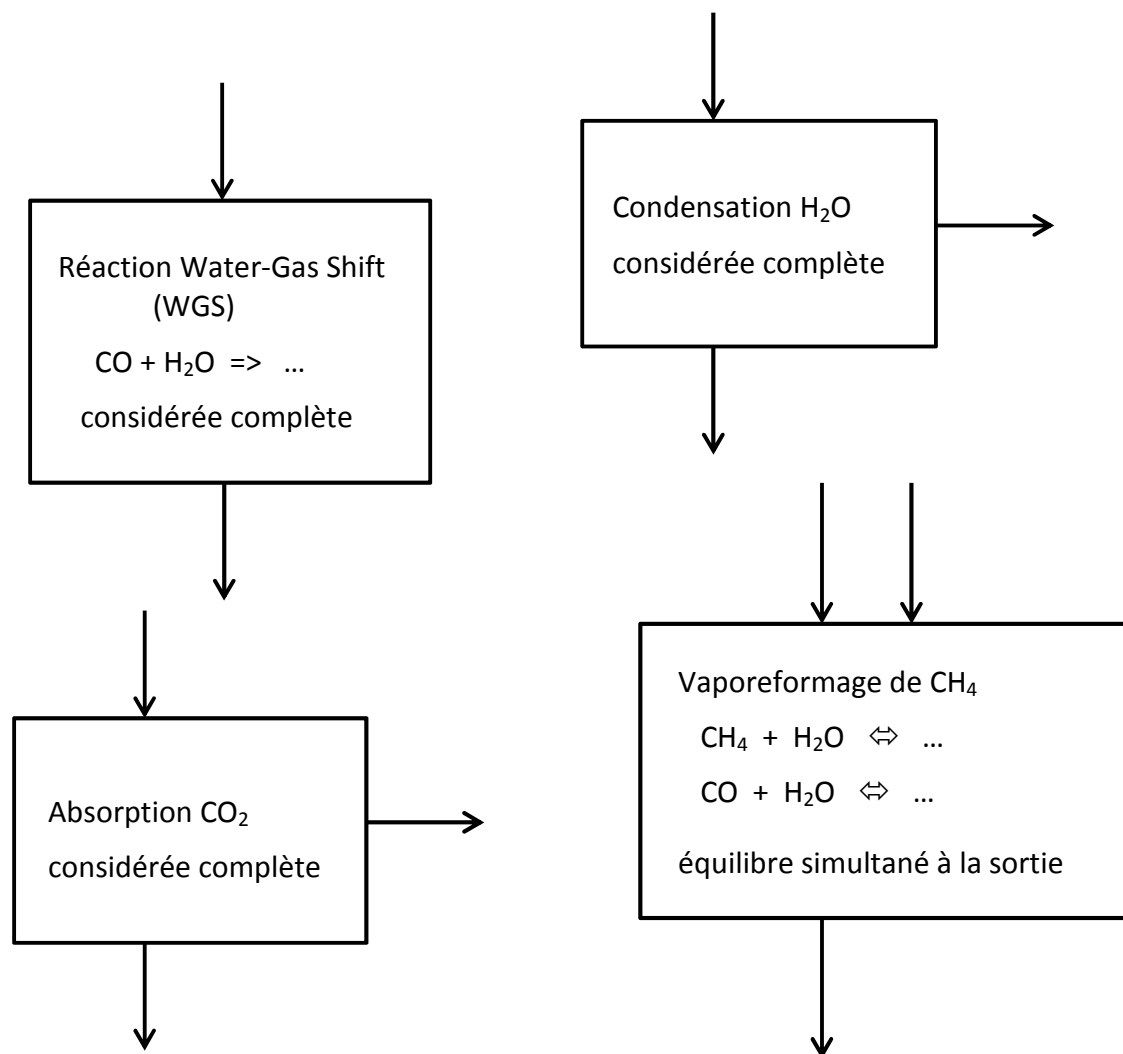
III. Production d' H_2 par vaporeformage de méthane (étape 3)

III.A Flow-sheet simplifié du procédé

Le procédé de reformage à vapeur nécessite plusieurs étapes de conversion et de séparation avant de produire un flux d' H_2 suffisamment pur. Construisez le flow-sheet simplifié de l'ensemble du procédé à l'aide des « boîtes » schématisées ci-après.

Chacune de ces « boîtes » représente une opération unitaire, c'est-à-dire une réaction ou un ensemble de réactions/opérations dont on ne donne pas le détail. Des flèches entrent et sortent de celles-ci. Elles représentent les flux de matière en entrée(s) et sortie(s). Ces flux peuvent être constitués d'un ou plusieurs composés chimiques.

Reconstruisez le flow-sheet dans l'ordre et complétez les réactions indiquées. Identifiez la composition de chaque flux de matière.



III.B Apport en énergie au réacteur de reformage : les deux technologies

La réaction de vaporeformage est fortement endothermique et nécessite un apport de chaleur. A l'étape 2 du projet, vous avez analysé la situation où ce réacteur était intégré dans un four ; c'est la technologie conventionnelle. Une autre technologie, appelée reformage autotherme, consiste à alimenter le réacteur avec un surplus de méthane en ajoutant un flux d'oxygène gazeux (pur) : ce surplus de méthane est ainsi brûlé dans la première partie du réacteur (zone de combustion). La chaleur dégagée par la combustion entraîne une élévation de température de l'ensemble des gaz dans le réacteur et apporte l'énergie nécessaire pour la réaction de reformage. Les produits de la combustion se retrouvent bien sûr mélangés au flux réactionnel.

Pour chacune des technologies, complétez votre flow-sheet de base avec la « boîte » et les flèches schématisant cette étape.

III.C Calcul des besoins en matière première et en énergie, ainsi que des rejets

A l'aide de vos flow-sheets, vous êtes maintenant prêts à aborder un calcul plus réaliste que le bilan global effectué au point II.B. Pour cela il est nécessaire de calculer les flux à chaque étape, en tenant compte des paramètres opérationnels de chaque unité. Comme le procédé fonctionne en continu, toutes les étapes sont couplées les unes aux autres. Vous construisez un outil de calcul vous permettant de prédire et évaluer les performances de l'installation dans son mode stationnaire.

Cet outil se base sur l'ensemble des équations algébriques qui décrivent les bilans de matière/chaleur à chaque étape du procédé. Il doit vous permettre de calculer les flux de matière (composition et débit) et les flux de chaleur entrant et sortant à chaque étape du procédé. Il vous sert pour calculer les besoins en matière première et en énergie (à comparer dans les deux cas de figure étudiés au point III.B) et pour déterminer la qualité et la quantité des flux de matière produits/rejetés par le procédé.

Dans votre calcul, certains paramètres opératoires sont fixés, d'autres seront des variables de votre code : votre outil vous permettra ainsi d'analyser l'influence de ces paramètres variables sur les flux entrant et sortant du procédé. Votre outil peut être un code Python, Matlab, autre, ou une feuille Excel ; vous veillerez à ce qu'il puisse être utilisé facilement par n'importe quel membre de votre groupe.

Les opérations qui ont lieu dans certaines unités sont abordées de façon simplifiée : dans l'unité water-gas shift (WGS), la réaction est considérée complète, de même que dans les deux unités de séparation. Pour ce qui concerne le reformeur, les conditions réelles d'opération ne permettent pas de faire la même approximation ; il faut donc calculer les pressions partielles des composés à l'équilibre, en tenant compte des paramètres opératoires. Deux réactions ont lieu simultanément dans le reformeur : c'est un équilibre global qu'il vous faudra résoudre. Un document de référence (« Equilibres chimiques et bilans de matière ») déposé sur moodle vous montre comment aborder ce type de calcul.

Vous disposez d'annexes dans lesquelles sont rassemblées des données sur les propriétés physico-chimiques utiles pour votre calcul. En particulier, des valeurs de capacité calorifique vous sont proposées pour les mélanges de gaz dans le flux « procédé » et dans le four (procédé conventionnel) : il s'agit de valeurs moyennes calculées sur la composition moyenne de ces flux et les températures atteintes par les gaz. Ces valeurs moyennes de c_p vous sont données pour simplifier vos calculs. Si vous désirez utiliser des valeurs plus exactes, vous pouvez introduire dans votre code une routine pour calculer les c_p dans chaque condition de flux (composition et intervalle de température).

Voici les valeurs de paramètres d'une installation-type en production réelle ³:

Reformeur du procédé conventionnel (SMR)

- **P** : 30 bar, **T_{in}** : 693K, **T_{out}** : variable entre 700K et 1400K (cas de base : 1100K)
- rapport molaire **H₂O/CH₄** dans l'alimentation du réacteur : variable entre 1 et 4 (cas de base : 2.5)
- dans votre outil, le débit d'entrée de CH₄ peut être normalisé à 1 mol/s
- les valeurs correspondant au cas de base vous serviront pour la comparaison finale des procédés (étape 7 du projet)

Reformeur autotherme (ATR)

- **P** : 50 bar, **T_{in}** : 693K, **T_{out}** : 1300K
- rapports molaires **H₂O/CH₄**: 1.15 et **O₂/CH₄**: 0.6 dans l'alimentation du réacteur
- dans votre outil, le débit d'entrée de CH₄ peut être normalisé à 1 mol/s

Unité de water-gas shift (WGS)

P : 30 bar, **T_{in}** : 570K, **T_{out}** : 480K – la réaction peut être considérée complète⁴

Unités de séparation (condensation H₂O et absorption CO₂)

P : 28 bar, **T** : 350K – les opérations peuvent être considérées complètes

Dans le cas du SMR, vous montrez et discutez l'influence des paramètres variables sur le taux de conversion du CH₄ dans le reformeur.

Les procédés modernes intègrent autant que possible la récupération de la chaleur produite par certaines unités opératoires afin de préchauffer les flux d'entrée là où c'est nécessaire⁵. L'analyse des PFD de l'installation de Yara vous en montre un exemple.

En analysant la composition du flux final, vous déterminez la qualité du flux d'H₂ produit, en rapport avec les exigences de l'application visée. Si nécessaire, vous modifiez le flow-sheet (et votre outil de calcul) pour obtenir la pureté désirée.

³ L'atelier « design de réacteurs » vous permettra de comprendre pourquoi les paramètres opérationnels des deux types de reformeurs sont différents.

⁴ Une unité WGS peut être conçue de façon à déplacer l'équilibre réactionnel vers la consommation quasi-totale de CO – plus d'info dans l'atelier « design de réacteurs »

⁵ L'atelier « échange de chaleur » vous donne la base pour la compréhension pratique de cette technologie importante en génie des procédés.

IV. Capter le CO₂ produit lors du reformage

Dans le procédé de reformage, le flux gazeux qui sort de l'unité WGS est un mélange d'H₂, de vapeur d'eau et de CO₂, avec éventuellement une (faible) proportion d'autres composants. H₂O et CO₂ vont être extraits de ce flux par des techniques de séparation. En génie chimique, les opérations de séparation sont aussi importantes que les conversions ; elles sont parfois aussi complexes à réaliser.

La vapeur d'eau sera séparée par condensation (changement d'état physique) et le CO₂ sera extrait par absorption dans un liquide (transfert d'une phase gazeuse vers une phase liquide). Cette thématique du projet s'intéresse de près au principe de base de ce transfert et à la conception d'un équipement appelé colonne d'absorption.

IV.A Analyse du flow-sheet et du PFD

Dans un premier temps, il est indispensable de situer, dans l'ensemble du procédé, les opérations de séparation de H₂O et CO₂. Sur votre flow-sheet et sur le PFD des installations de Yara, identifiez les ces opérations et les équipements qui y sont liés. Sur base du PFD, vous pourrez établir un schéma de fonctionnement de la colonne d'absorption, en indiquant les flux (état gazeux/liquide et composés).

Chez Yara, le liquide absorbant est une solution aqueuse de méthyl-diéthanolamine (MDEA) ; jusqu'à 99.99% du CO₂ sont extraits du flux gazeux passant dans la colonne. Une fois chargée de CO₂, la solution absorbante est régénérée dans un équipement de désorption (constitué d'une paire de colonnes et d'un séparateur) de façon à en extraire un flux de CO₂ purifié. Le flux de solution de MDEA régénérée est renvoyé dans la colonne d'absorption.

Les participants à l'atelier « Techniques de séparation » aideront l'ensemble du groupe à bien visualiser le fonctionnement d'une telle colonne.

IV.B Calcul du débit de liquide absorbant nécessaire

Vous voulez extraire le dioxyde de carbone d'un flux gazeux dont la composition molaire est H₂ 75% - CO₂ 25%, et le débit massique total de 800 t/j.

La solution aqueuse de MDEA s'enrichit durant son parcours dans la colonne. A l'entrée, la solution (régénérée) contient une fraction molaire résiduelle en CO₂ de 0.050 ; à la sortie de la colonne, cette fraction molaire est de **0.067**. La masse molaire de la solution de MDEA est de 22.83 g/mol.

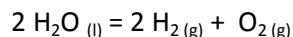
Calculez le débit massique minimum de liquide pour que la fraction molaire de CO₂ dans le flux gazeux ne soit plus que de 0.005 à la sortie de la colonne.

IV.C Dimensionnement de la colonne

Vous vous intéressez à la technologie des colonnes d'absorption à plateaux et vous utilisez une méthode graphique pour la dimensionner (déterminer le nombre de plateaux). Une annexe explicative complète ce carnet pour détailler les principes et la marche à suivre.

V. Produire H₂ et O₂ par électrolyse de l'eau

Le dihydrogène est un des produits de la décomposition de l'eau, réaction dont l'équation globale est



Vous calculez l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de formation des réactifs et produits : c'est l'énergie à dépenser d'un point de vue thermodynamique pour la décomposition de l'eau.

Comme vous l'avez vu dans votre cours de Chimie physique et Thermodynamique, la décomposition de l'eau peut être provoquée dans une cellule d'électrolyse, l'énergie nécessaire à la réaction étant fournie par l'alimentation électrique de la cellule.

L'énergie consommée par une cellule d'électrolyse durant son fonctionnement est le produit

$$\text{tension (V)} \times \text{courant (A)} \times \text{temps (s)} \times \left(\frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \times 10^{-3} \right) = \text{énergie (kWh)}$$

- le courant de cellule est directement proportionnel au débit molaire d'eau décomposée par la réaction (loi de Faraday)
- la tension appliquée aux bornes de la cellule doit au minimum être égale au potentiel d'équilibre de la réaction globale de décomposition (potentiel de Nernst).
- le dernier facteur permet de convertir les unités.

A 25°C et 1bar, la valeur du potentiel d'équilibre est égale à 1.23 V. Dans la pratique cependant, c'est une tension nettement plus élevée qui doit être appliquée dans la cellule pour que la décomposition se produise effectivement. En production industrielle, la tension appliquée est de 1.8 à 2.6 V, selon le type d'électrodes et les performances de la cellule. Cette surtension nécessaire entraîne une consommation énergétique accrue (voir l'article de référence sur le site moodle du projet).

V.A H₂, le principal produit visé

Après avoir dessiné le flow-sheet du procédé d'électrolyse, vous calculez les besoins en matière première et la consommation énergétique pour une production de 100 t/j d'H₂, en vous basant sur un potentiel de cellule de 2.0 V.

V.B Que faire du flux d'O₂ ?

La décomposition de l'eau produit également du dioxygène. L'oxygène gazeux rejeté pourrait être valorisé dans d'autres applications (chimie, métallurgie, hôpitaux...), mais vous envisagez une valorisation directement intégrée dans un procédé hybride combinant électrolyse de l'eau et vaporeformage de méthane.

Vous dessinez le flow-sheet du/des procédé(s) hybride(s) et vous analysez sa/leur consommation globale en matières premières et en énergie, pour une production de 100 t/j d'H₂.

VI. Obtenir de l'eau pure par désalinisation

Vous avez calculé les débits d'eau (liquide ou vapeur) nécessaires pour produire du dihydrogène par électrolyse ou par vaporeformage. La qualité du produit final et le bon

fonctionnement des installations nécessitent que cette matière première soit suffisamment pure. L'approvisionnement en eau douce en grande quantité représente déjà un défi dans certaines régions, et cette tendance va certainement s'accroître. Dans les régions côtières, l'eau de mer désalinisée peut être une alternative. Vous vous intéressez donc aux procédés permettant de séparer le sel de l'eau, et vous comparez les performances de deux d'entre eux: l'évaporation et l'osmose inverse.

Les deux procédés sont alimentés par un flux d'eau de mer (concentration en sel de 42 g/l, et température de 15°C). Ils fonctionnent en continu : dessinez leurs flow-sheets, en tenant compte du fait que tous deux rejettent un flux d'eau saumâtre (concentration en sel élevée).

Vous calculez dans chaque cas les besoins en eau de mer et en énergie pour produire 500 t/jour d'eau purifiée.

L'évaporateur produit un flux d'eau très pure ; cette eau est à l'état de vapeur, que l'on va ou non recondenser selon les applications. Le taux de sel dans le flux rejeté est deux fois supérieur à celui du flux d'alimentation.

Le procédé d'osmose inverse sépare l'eau du sel en forçant le passage des molécules H_2O au travers d'une membrane qui est très peu perméable aux ions de sel. Une forte pression hydrostatique doit être appliquée au flux entrant (eau de mer). Dans votre procédé, la membrane rejette le sel à 99.5%. Le débit du flux concentré (rejeté) est égal à la moitié du débit entrant. Après avoir calculé les besoins totaux en matière première et énergie, vous calculez le nombre de dispositifs nécessaires pour la production demandée, sachant que la membrane d'un dispositif a une aire de $2.6m^2$. Les participants à l'atelier « Technique de séparation » pourront aider le groupe à comprendre le principe de l'osmose inverse et à bien visualiser le fonctionnement d'un tel équipement. Une annexe technique vous donne également quelques précisions.

VII. Comparer les procédés de production d' H_2

Vous rassemblez les résultats obtenus aux étapes précédentes et vous dressez un tableau de synthèse reprenant pour chaque procédé les besoins en matières premières et en énergie, ainsi que la nature et la quantité des produits et des rejets éventuels. Vous n'oubliez pas de tenir compte du prétraitement parfois nécessaire pour amener le(s) flux d'entrée dans les conditions requises pour la première opération.

Vous analysez la possibilité de valoriser les rejets (en matière comme en énergie) au sein du procédé ou dans une combinaison de procédés.

Vous estimez, en première approximation, un coût de production du H_2 pour ces différentes filières. Comme ce coût sera largement dominé par l'approvisionnement en méthane et/ou en électricité, vous ne prenez en compte que les prix du gaz naturel et du kWh.

Les prix du gaz naturel et de l'électricité sont soumis aux lois du marché, variables selon les régions du monde et fluctuant dans le temps. Pour votre étude, vous pouvez vous baser sur les coûts suivants :

Gaz naturel : 6 €/MBTU (*1MBTU = 10⁶ British Thermal Units, le BTU est une des principales unités utilisées sur les marchés mondiaux pour le cours du gaz naturel*)

Electricité : 0.12 €/kWh (*valeur moyenne d'achat appliquée aux entreprises*)

Vous analysez également les principaux risques présentés par les différents procédés.

Vous discutez les avantages et inconvénients des différents procédés en fonction de tous ces éléments. En guise de conclusion de votre étude, vous formulez des recommandations argumentées pour le développement de la production de dihydrogène destiné à alimenter un parc de véhicules électriques équipés de cellules à combustible.