

# Partie A : Production d'hydrogène gazeux : évaluation de technologies existantes

19 décembre 2018

## 1 Objectif

La production d'hydrogène ( $H_2$ ) s'avère de plus en plus nécessaire. En effet, une application notable envisagée pour remédier au réchauffement climatique est le développement soutenu des voitures à hydrogène (ex : Toyota Mirai). Une voiture à hydrogène consomme environ  $1\text{kg}/100\text{km}$ <sup>1</sup>. Cela représente 8 500 000 tonnes<sup>2</sup> consommées par an par le parc automobile belge (env. 6 millions de voiture)<sup>3</sup>. Notre étude porte sur la comparaison de trois différents procédés visant à produire ce carburant prometteur : le vaporeformage du méthane (SMR-Steam Methane Reforming), le reformage autothermique (ATR - Autothermal Reforming) et l'électrolyse de l'eau.

## 2 Vaporeformage du méthane

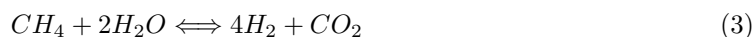
### 2.1 Explication des procédés de vaporeformage

Pour commencer, le vaporeformage du méthane contient deux étapes principales :

1) Dans un premier réacteur, 2 réactions : SMR et WGS (water gaz shift) ont lieu en équilibre.



Le bilan de la combinaison de ces deux réactions est donc :



2) Le second réacteur vise à convertir la totalité du  $CO$  en  $CO_2$ , toujours par WGS :



Toutes ces réactions sont communes au réformage SMR et ATR. Ces deux procédés diffèrent par la source d'alimentation énergétique du premier réacteur. Pour le SMR, l'énergie est apportée par combustion de  $CH_4$  au moyen d'un four extérieur au réacteur tandis que dans l'ATR, la combustion a lieu à l'intérieur de la chambre de vaporeformage.

A la sortie des réacteurs, différents gaz sont mélangés, dont de l' $H_2O$  qu'il est possible de récupérer par condensation afin de le réinjecter dans le réacteur après un réchauffage. L'eau issue de la réaction de combustion du four extérieur du SMR peut aussi être recyclée.

A la sortie du WGS (4), nous disposons d'un mélange de gaz contenant du  $H_2$ , du  $CO_2$ , du  $CH_4$  et du  $H_2O$ . Ce gaz est d'abord condensé afin d'en extraire l'eau (gaz restants :  $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $H_2$ ). Ensuite, ce dernier va circuler à travers une colonne d'absorption dans laquelle il rentre en contact avec du MDEA<sup>4</sup>. Cette substance déterminante ajoutée permet l'absorption du dioxyde de carbone.

1. <https://www.automobile-propre.com/voitures/toyota-mirai/>

2. <https://www.touring.be/fr/article-les-belges-roulent-842-milliards-de-km-par>

3. <https://statbel.fgov.be/fr/nouvelles/nouvelle-augmentation-du-parc-automobile-belge>

4. N-Méthyl-diéthanolamine,  $CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$

## 2.2 Flow-sheet

Cette section présente les données quantitatives de matières premières et d'énergie. La flow sheet met en évidence les flux de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  et  $H_2$  à différentes étapes du procédé. La partie de gauche de la figure 1 correspond au SMR, et la partie de droite à l'ATR. Les flux de matière transitant dans le SMR et l'ATR sont illustrés en vert, les flux énergétiques sont quant à eux en rouge. Les températures mentionnées en haut à gauche de chaque étape correspondent à la température d'entrée, celles en bas à droite représentent les températures en sortie. Les matières premières ainsi que les énergies échangées sont pour un débit de 1 mole de  $H_2$  par seconde.

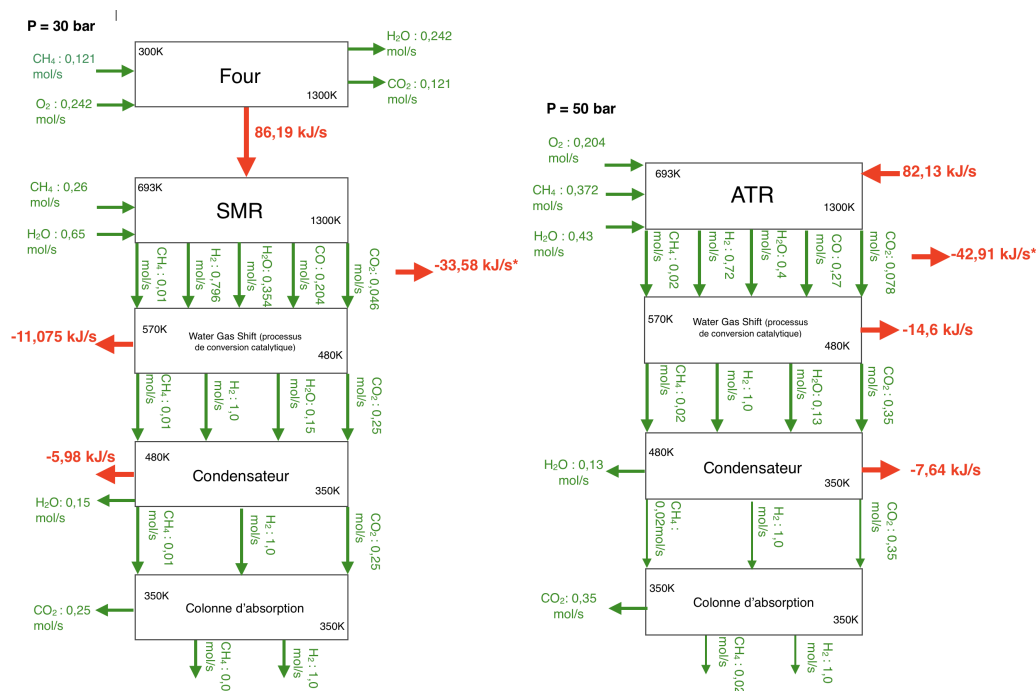
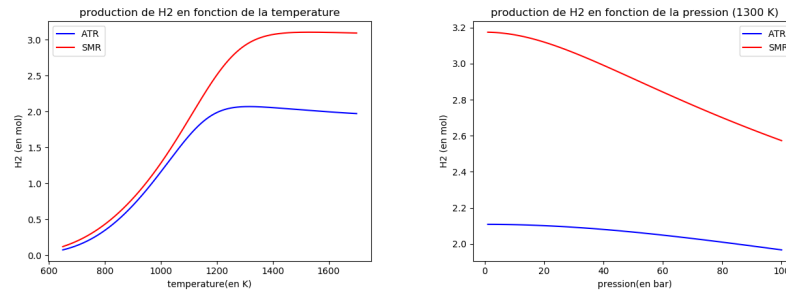


FIGURE 1 – Flow-sheet SMR et ATR

## 2.3 Optimisation du procédé

L'analyse et la modélisation de notre procédé nous permettent de prescrire des recommandations quant aux paramètres clés tels que la pression (qui influe sur l'activité) et la température du premier réacteur (où il y a deux réactions en équilibre). Cependant, nous devons respecter des contraintes de conception. En effet, le réacteur SMR est constitué de tubes qui ne résistent pas à des hautes pressions. En vertu de la loi des gaz parfaits, la température dans ce réacteur ne doit pas être trop haute. Les deux graphiques en figure 2 présentent la dépendance par rapport à ces paramètres de la production de  $H_2$  à la sortie de la dernière étape. Comme mis en évidence en Figure 2, le procédé atteint une production optimale de  $H_2$  à partir de 1300K pour le SMR, Il n'est pas nécessaire d'augmenter la température au-delà. Pour l'ATR, la production optimale est à une température de 1250K. On remarque que la production a une légère tendance à décroître à partir de 1300K. Il est donc judicieux de ne pas augmenter la température au-delà de ce point. En ce qui concerne la pression, elle ne joue pas un grand rôle dans l'ATR : environ 5% de différence de production de  $H_2$  pour une différence de pression de 100 bar. La production y reste la plus grande à basse pression. Pour le réacteur SMR, il vaut mieux minimiser la pression : d'une part pour produire davantage de  $H_2$ , et d'autre part car à haute pression les tubes constituant le réacteur SMR risquent de céder. A la sortie de notre procédé (tant ATR que SMR), nous avons un flux de  $CH_4$ . Une solution pour valoriser ce flux est d'insérer entre le reformeur et le WGS, une unité d'oxydation de méthane ( $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO + 4H_2$ ). Cette réaction produit du CO additionnel, qui est par après converti

FIGURE 2 – Production de  $H_2$  en fonction de la température et de la pression du premier réacteur

dans le WGS.

De plus, il est possible de récupérer la perte significative de chaleur entre le reformeur (SMR et ATR) et le WGS (voir \* dans le flowsheet). Au moyen d'un échangeur de chaleur, le flux en sortie du reformeur pourrait réchauffer son flux d'entrée (ce même procédé pourrait d'ailleurs être appliqué aux autres pertes, pour autant que la gain de l'échangeur est intéressant vis-à-vis des changements nécessaires afin de le mettre en place).

### 3 Électrolyse de l'eau

#### 3.1 Explication du procédé

La réaction de ce procédé est :



L'électrolyse de l'eau est un procédé écologique permettant de produire du dihydrogène et du dioxygène à partir d'eau et d'électricité. Un courant électrique est appliqué dans de l'eau ( $H_2O$ ) et ses molécules sont alors dissociées en ions  $OH^-$  et en ions  $H^+$ . Les ions hydrogènes vont alors accepter les électrons à la cathode dans une réaction d'oxydoréduction pour former du dihydrogène. Tandis que l'oxydation des ions  $OH^-$  se fera à l'anode pour former du dioxygène.

#### 3.2 Besoins énergétiques et matières premières

Pour effectuer l'électrolyse, la matière première est l'eau. L'eau de mer, disponible en abondance, peut convenir pour ce procédé, mais il faut cependant passer par une étape de désalinisation afin de la purifier dans un premier temps.

Par ailleurs, le potentiel d'équilibre standard permettant de faire l'électrolyse est de 1.47V. Cependant, même si ce potentiel suffit à faire la réaction, cela se fait lentement. C'est pourquoi un potentiel de 2V est préférable pour accélérer le processus. Et de là, le besoin énergétique nécessaire à la formation d'une mole de dihydrogène vaut alors 385.94 kJ.

### 4 Comparaison

Pour analyser les trois procédés entre eux, comparons les débits de matières premières à l'entrée, à la sortie, l'énergie consommée totale, la puissance moyenne et le coût pour une production de 100 tonnes d'  $H_2$  par jour. Le coût du gaz naturel est de 6€/MBTU (avec 1 MBTU = 293,297 kWh) et celui de l'électricité est de 0.12€/kWh.

Voici les conditions sur lesquelles les réactions sont opérées :

- Pour l'ATR : une température de 1300K et une pression de 50 bar.
- Pour le SMR : une température de 1300K et une pression de 30 bar.
- Pour l'électrolyse : un potentiel d'équilibre de 2V.

Critères	SMR	ATR	électrolyse
Matière première d'entrée <sup>1</sup>			
$H_2O$	6.77 [kg/s]	4.48 [kg/s]	10.41 [kg/s]
$CH_4$	3.52 [kg/s]	3.46 [kg/s]	-
$O_2$	4.47 [kg/s] <sup>3</sup>	3.79 [kg/s]	-
Matière libérée			
$CO_2$	9.44 [kg/s] <sup>6</sup>	8.97 [kg/s]	5.58 [kg/s] <sup>4</sup>
$H_2O$	3.87 [kg/s]	1.40 [kg/s]	-
$CH_4$	0.09 [kg/s]	0.20 [kg/s]	-
$O_2$	-	-	9.26 [kg/s]
$H_2$	1.15 [kg/s]	1.15 [kg/s]	1.15 [kg/s]
Rapport $CO_2/H_2$ [ $kg_{CO_2}/kg_{H_2}$ ]	8.2	7.8	4.85 <sup>4</sup>
Absorption $CO_2$			
Frac. molaire $CO_2$ (après WGS)	27%	25%	-
$CO_2$ (après absorption (0.5%))	0.13 [kg/s]	0.13 [kg/s]	-
MDEA dilué <sup>5</sup>	11 119 [mol/s]	10 451 [mol/s]	-
Energie			
Energie à fournir	1 197 000 [kWh]	1 141 000 [kWh]	5 360 000 [kWh]
Rapport Energie/ $H_2$ [kWh/ $kg_{H_2}$ ]	12	11.4	54
Puissance moyenne	49 878 [kW]	47 533 [kW]	223 344 [kW]
Coût	101 000 [€/jour]	99 850 [€/jour]	643 233 [€/jour]
Nombre de sources de risques	8	9	7

<sup>1</sup> On ne dissocie pas le  $CH_4$  nécessaire pour la combustion et pour le réformage

<sup>3</sup> L'oxygène ici est directement issu de l'air injecté dans le four

<sup>4</sup> En France, en moyenne, 0.09 kg de  $CO_2$  sont rejetés par kWh d'électricité produits. (www.greenit.fr) En multipliant ce nombre par notre énergie nécessaire, nous obtenons cette valeur.

<sup>5</sup> Le MDEA est le liquide utilisé dans la colonne d'absorption (masse molaire 207 [gr/mol]) mais celui ci est dilué avec de l'eau.

<sup>6</sup> Dont four : 3.08 kg/sec et reformage : 6.36 kg/s.

Le SMR a besoin de plus de  $CH_4$  que l'ATR. Il est donc plus énergivore et produit plus de  $CO_2$ , ce qui demande davantage de MDEA dans la colonne d'absorption. Le point positif du SMR est son meilleur taux de conversion du  $CH_4$ .

Par rapport au réformage, l'électrolyse présente deux désavantages : son coût très élevé ainsi que sa grande demande en eau purifiée. Toutefois, elle ne produit pas directement de  $CO_2$ , et produit même de l'oxygène pur. Ne nous méprenons pas cependant, l'électrolyse demande énormément d'énergie électrique qui rejette indirectement du dioxyde de carbone. Ce rejet équivaut à environ la moitié de celui des deux autres procédés.

La figure 3 met en évidence le rapport entre les ressources nécessaires à la production de  $H_2$ . Le but premier de la production de  $H_2$  dans notre cadre est d'alimenter le parc automobile afin de rejeter moins de  $CO_2$ . Le SMR en rejette plus que les deux autres procédés, nous ne le recommanderons donc pas. L'électrolyse à l'avantage de rejeter deux fois moins de  $CO_2$  que le réformage SMR, toutefois, son coût financier est largement supérieur. Nous recommandons donc une production de dihydrogène par réformage ATR.

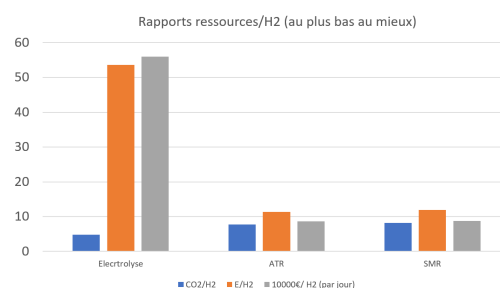


FIGURE 3 – Ressources nécessaires par mol de  $H_2$