

Modélisation de Production d'Hydrogène par Reformage Catalytique du Méthane avec Captation de Dioxyde de Carbone

PROJ0001: Introduction aux Méthodes d'Analyse Numérique

Léon Carmona, Ulysse Clotuche, Cyril Frébel*

Année académique 2023-2024

Le 4 Avril 2024



*Projet réalisé dans le cadre du cours d'introduction aux méthodes d'analyse numérique proposé aux étudiants en première année de bachelier en ingénieur civil à l'ULiege

Table des Matières

1	Remarques Générales	2
1.1	odefunction	2
1.2	Aspect chimique	2
2	Recherche des Racines d'une Fonction	2
2.1	Méthode de la bisection	2
2.2	Méthode de la sécante	2
3	Méthodes de Résolution des Equations Differentielles	2
3.1	Méthode d'Euler	2
3.2	Résolution par SolveIVP	3
3.3	Choix du Solveur	3
4	Variations des Facteurs du Réacteur	3
4.1	Capture du Dioxyde de Carbone	3
4.1.1	Variations du méthane	4
4.1.2	Variations de l'hydrogène	4
4.1.3	Variations du monoxyde et du dioxyde de carbone	4
4.1.4	Variations de la température	5
4.2	Variation de la Vitesse d'Entrée des Solides	5
4.3	Variation de la Vitesse d'Entrée des Gaz	6
4.4	Variation de la Composition des Gaz en Entrée	7
5	Optimisation de la Vitesse des Gaz	8
5.1	Choix de la méthode de recherche de racine	8
5.1.1	Bisection	8
5.2	Intervalle de recherche des racines	8
5.3	Optimisation pour un rendement de 7.5%	9
5.4	Recherche valeur optimale de us avec température variable	9
6	Conclusion	9

1 Remarques Générales

1.1 odefunction

La création de la fonction "odefunction" permettant de calculer l'évolution directe (la dérivée) des variables d'état du réacteur a posé plusieurs problèmes, l'un d'eux étant la gestion des valeurs "trop petites" pour être manipulées avec sûreté par une machine actuelle car se rapprochant trop de l'épsilon machine, une solution apportée à ce problème fût de remplacer ces valeurs par une valeur très petite et négligeable par rapport aux autres valeurs tout en restant plus élevée que le epsilon machine, c'est à dire qui reste négligeable par rapport aux autres variables du système. La solution a d'abord été appliquée à la concentration initiale où la concentration en H_2 au départ cause des problèmes si fixée à 0 (pourtant bien nulle au départ). Dans les questions 3 et 4 des erreurs similaire se reproduisaient avec le même message (nos formules étant pourtant correctement encodées), ce après quoi il nous a été conseillé de remettre les valeurs très petites à des valeurs très petites mais un peu moins (e.g. P_{H_2} qui devient négative ou *divider* pour l'empêcher d'atteindre le epsilon machine). Pour le fonctionnement général de la fonction en question, une liste de données de concentrations et d'état du réacteur/de la réaction est fournie en entrée et la dérivée de ces mêmes valeurs est ainsi fournie en sortie.

1.2 Aspect chimique

Nous ne détaillerons pas l'aspect chimique en profondeur dans ce rapport, car il n'est pas notre principal axe d'intérêt, on le suppose déjà connu et nous cherchons simplement à appliquer les méthodes numériques à celui-ci pour avoir une simulation la plus proche possible du fonctionnement réel du réacteur. Les formules étant fournies par une source externe. Les seules formules que nous appliquons et qui sortent de notre propre réflexion sont généralement quelques principes simples de chimie, pour un citer une:

$$PV = nRT$$

Où P est la pression du système (en bar), V le volume de ce même système, n le nombre de moles d'une des substances i , R la constante des gaz parfaits (en $\frac{\text{joules}}{\text{moles} \cdot \text{kelvin}}$), T la température du système (en kelvins). La valeur correspondante de R est 8.314 au vu des autres dimensions utilisées.

2 Recherche des Racines d'une Fonction

2.1 Méthode de la bisection

Comme mentionné au cours théorique, la méthode ne converge pas si les deux points a et b de l'intervalle $[a : b]$ donnés pour trouver les racines de la fonction sont de même signe (nous verrons que cette hypothèse est vérifiée pour notre utilisation dans la section dédiée à la recherche d'un u_s optimal à la production de H_2 avec CO_2 limité). Le fonctionnement robuste et pourtant simple de cette méthode consiste à prendre deux bornes a et b et considérer l'abscisse entre les deux bornes puis à remplacer la borne de même signe par l'abscisse centrale et ainsi de suite pour converger vers la solution. Le nombre maximum d'itérations a été calculé comme suit:

$$N = \frac{\log(\frac{|x_1 - x_0|}{2 * tol})}{\log(2)}$$

2.2 Méthode de la sécante

Nous avons repris le nombre maximum d'itérations proposé par la bisection en sachant que la méthode de la bisection converge moins vite donc le plus petit intervalle de la bisection restera supérieur à celui requis à la sécante pour converger. La formule établie pour trouver les éléments successifs de la convergence de la sécante en se basant sur les bornes $[a; b]$.

$$c = b - f(b) * \frac{b - a}{f(b) - f(a)}$$

3 Méthodes de Résolution des Equations Differentielles

3.1 Méthode d'Euler

La méthode d'euler fonctionne en établissant des "petits pas", c'est à dire en établissant la valeur de la prochaine concentration à l'aide de la dérivée de sa valeur actuelle. La précision du modèle est inversement proportionnelle

à la taille du pas, plus le pas est petit plus le modèle a une grande précision et vice-versa. Au vu du temps requis pour la convergence du modèle notre choix s'est vite détourné de celui-ci ainsi que pour d'autres raisons qui seront évoquées plus tard dans notre compte rendu. Cependant une implémentation de la méthode reste disponible avec 500000 pas réalisés sur une distance d'évaluation de 0.29 m (longueur du réacteur), ainsi la taille du pas est de $\frac{0.29}{500000} = 5.8 * 10^{-7}$, le choix d'un tel pas ne s'appuie aucunement sur une formule mathématique mais nous a permis d'avoir un compromis correct entre temps d'exécution et précision des résultats.

La fonction de détermination d'euler fonctionne de manière assez simple:

$$\Leftrightarrow \frac{dC}{dz} = \frac{C(z+h) - C(z)}{h} \quad \Leftrightarrow \quad h * \frac{dC}{dz} + C(z) = C(z+h)$$

En utilisant la définition de la dérivée. Où h est le pas et z la distance axiale dans le réacteur et $\frac{dC}{dz} = \text{odefunction}$

3.2 Résolution par SolveIVP

De multiples choix ont été effectués pour procéder à une utilisation correcte du solveur SolveIVP (Solve Initial Value Problem) proposé par Scipy, à commencer par le nombre de points à calculer, celui-ci ayant été fixé à 1500 (pour permettre un zoom sur le graphique sans demander trop de ressource tout en donnant une précision suffisante). La tolérance a été fixée à 10^{-6} , cette valeur offrant une vitesse de convergence correcte tout en offrant une précision acceptable, cette valeur a donc été choisie comme trade-off le plus équilibré. Deux choix d'évaluation de l'erreur nous étaient proposés, atol et rtol, les deux nous semblaient similaires mais rtol fonctionnait mieux que atol pour des raisons inconnues nous ayant ainsi conduit à utiliser rtol, qui selon la documentation de SciPy propose une évaluation de l'erreur adaptée à l'ordre de grandeur ce qui est nous supposons la source du problème. Un autre choix à effectuer était celui du solveur, nous avons sélectionné le mode par défaut RK45 (Runge-Kutta 45), raison pour laquelle il arrive que cela ne soit pas donné en argument dans le code faisant appel à solve_ivp.

3.3 Choix du Solveur

Dans la suite de notre rapport, la seule méthode utilisée pour déterminer les valeurs cherchées sera celle offerte par SolveIVP, ce choix a été effectué selon les points suivants concernant la convergence vers une solution:

- ◇ Vitesse: la vitesse de convergence est nettement plus rapide lors de l'utilisation de la solution offerte par [Scipy](#), notre supposition est que la méthode d'Euler ayant été développée uniquement en Python est plus lente que les fonction SolveIVP développée en C (langage compilé et pas interprété, ce qui représente un gain de temps considérable dépendamment de la tâche à effectuer, dans notre cas c'est représentatif)
- ◇ Exactitude: les deux méthodes convergent vers des solutions "identiques", le choix d'une méthode ou de l'autre ne porte donc pas sur ce critère

4 Variations des Facteurs du Réacteur

4.1 Capture du Dioxyde de Carbone

Afin d'activer ou non la capture du dioxyde de carbone, un paramètre supplémentaire a été rajouté à la fonction, celui-ci disposant d'une valeur booléenne par défaut paramétrée à *True* de sorte à ce que la récupération du carbone soit activée par défaut. La captation ou non du dioxyde de carbone est activable ou non en activant ou non la circulation des pellets catalytiques dans le réacteur en faisant varier la valeur du paramètre r_{cbn} . Il est important de noter que la captation du carbone est activée pour toutes les autres mesures hormis celle destinée à voir l'impact de ce paramètre, il ne sera donc à l'avenir plus précisé si oui ou non le CO_2 en excès sera capté ou non, partant du principe que celui-ci sera capté.

4.1.1 Variations du méthane

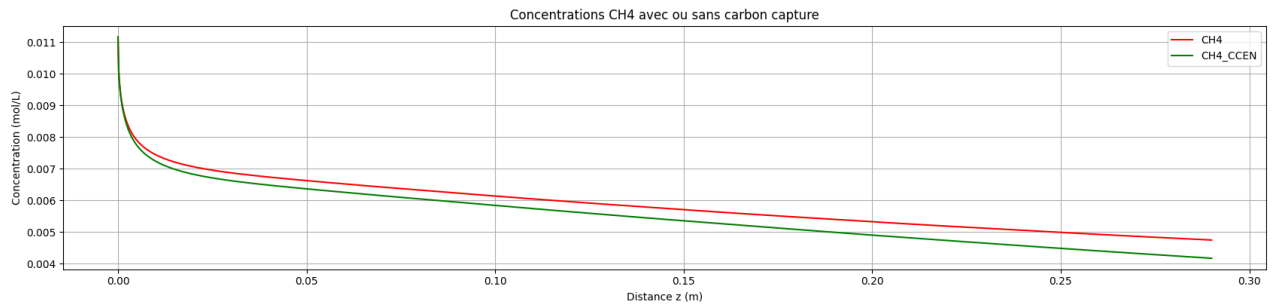
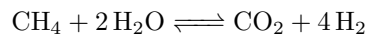


Figure 1: Evolution de la concentration en CH₄ avec l'avancement dans le réacteur

Dans le graphique ci-dessous, on trouve l'avancement de la concentration en méthane avec le temps, justifier le fait que la performance soit meilleure avec la captation du carbone (*CCEN* pour Carbon Capture ENabled) paraît décent, au vu de la formule suivante:



Où le fait de retirer du CO_2 tend à faire basculer l'équilibre vers une production de cette même substance pour retourner à l'équilibre, d'où une concentration en CH_4 inférieure avec captation de dioxyde de carbone.

4.1.2 Variations de l'hydrogène

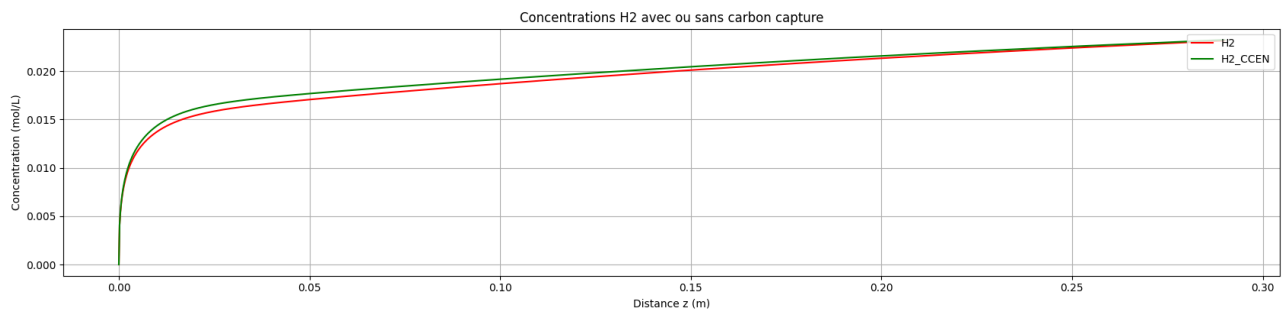


Figure 2: Evolution de la concentration en H₂ avec l'avancement dans le réacteur

4.1.3 Variations du monoxyde et du dioxyde de carbone

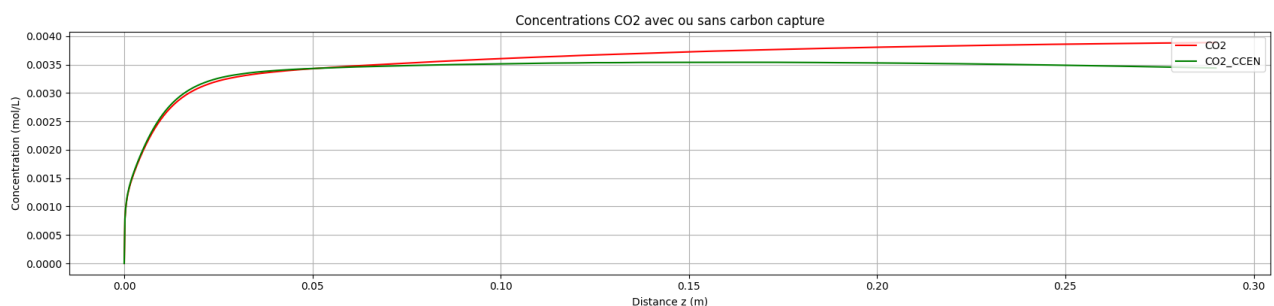


Figure 3: Evolution de la concentration en CO₂ avec l'avancement dans le réacteur

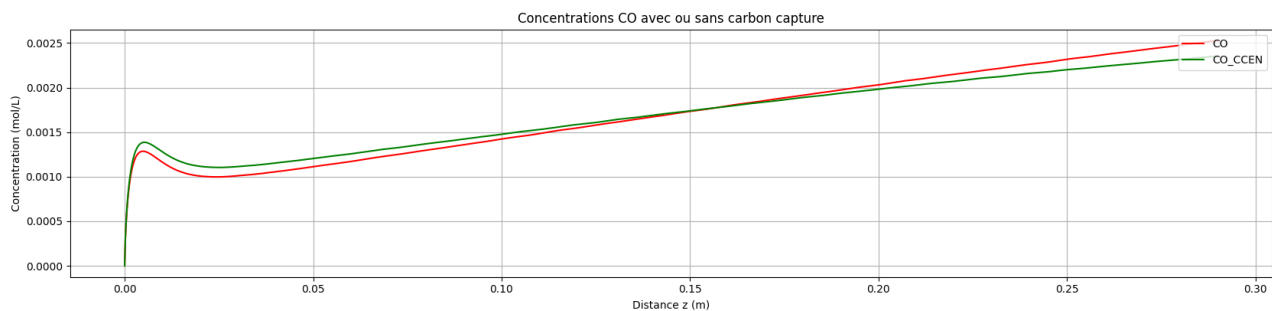


Figure 4: Evolution de la concentration en CO avec l'avancement dans le réacteur

De toute évidence les résultats parlent d'eux-mêmes, le dioxyde de carbone est capturé, ainsi la concentration avec capture est inférieure à celle sans capture, ce qui correspond aux résultats attendus puisque si le gaz est capturé, sa concentration va diminuer, ce qui est trivial.

4.1.4 Variations de la température

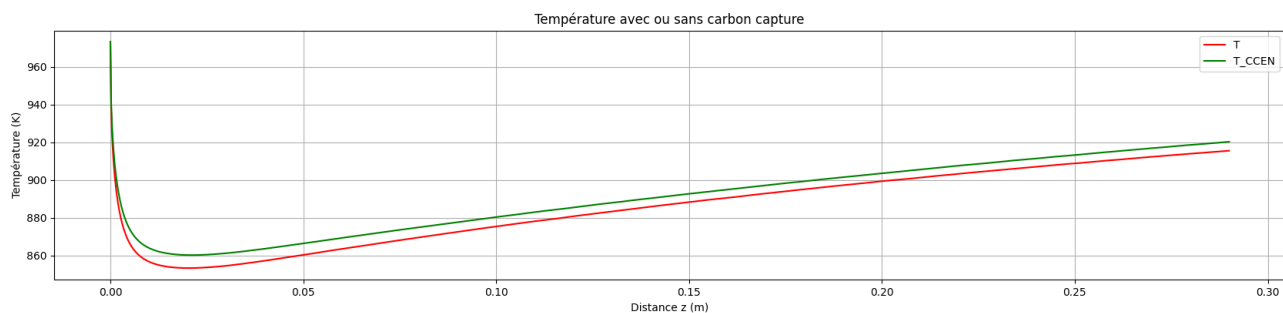


Figure 5: Evolution de la température avec l'avancement dans le réacteur

Du point de vue de la température c'est un peu plus compliqué à expliquer, comme le détaille la formule du calcul de la dérivée de la température, celle-ci dépend du changement de nombreuses variables qu'il serait trop compliqué de détailler ici, les résultats semblent plausibles car ils convergent tous les deux à la même vitesse vers le même voisinage, il ne nous est malheureusement pas possible de détailler plus loin notre raisonnement.

4.2 Variation de la Vitesse d'Entrée des Solides

Le premier choix critique qui a été décidé dans le but d'avoir des résultats plus intéressants a été de faire varier les résultats de manière "non-dichotomique" c'est à dire pas en établissant une comparaison entre deux valeurs de u_s mais bien de créer une liste de valeurs à évaluer, en prenant ensuite les valeurs de sortie des différentes concentrations gaz, il est possible de voir graphiquement une évolution de la constitution en sortie en fonction de la valeur prise par u_s .

Comme dit précédemment nous avons d'abord abordé le problème avec une approche dichotomique, c'est à dire en comparant les valeurs deux à deux. C'est en procédant avec une telle approche que nous nous sommes rendu compte qu'il était difficile de déterminer quelles valeurs choisir pour établir la comparaison globale. Un résultat notable est celui d'un cas frontière de tolérance du programme avec $u_s = 10^{-3}$ où le programme retourne après quelques itérations qu'il lui est impossible d'effectuer plus de calcul.

De plus, la complexité au développement a porté ses fruits pour la partie 4 de notre recherche qui a essentiellement constitué en l'optimisation de la valeur de u_s pour obtenir un taux de CO_2 donné.

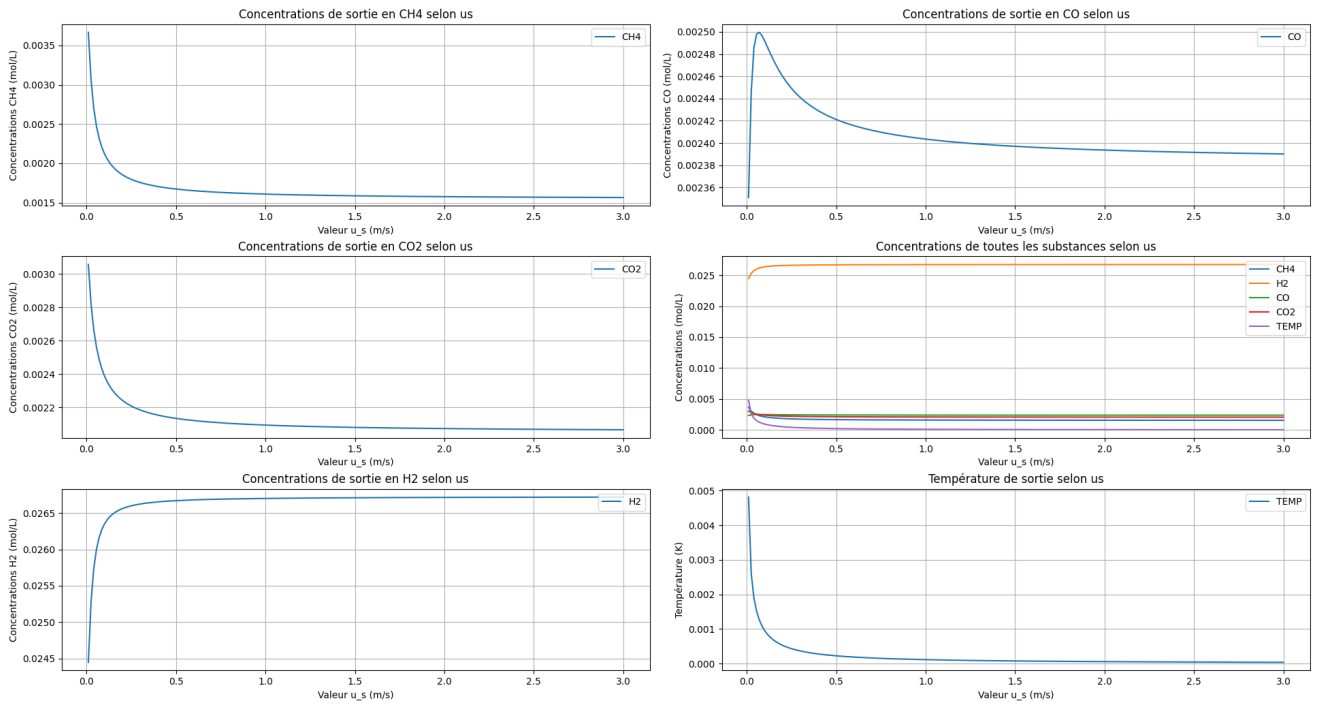


Figure 6: Evolution des concentrations du réacteur selon la vitesse de traversée du CaO

Au vu de la manière dont a été implémentée notre fonction, il était possible de choisir un intervalle initial et un final ainsi que le nombre de points à estimer, celui-ci ayant été fixé à 1000, la vitesse initiale a été fixée au minimum possible avant d'obtenir une erreur, 0.001 m/s a ainsi été utilisée, la valeur finale est 10 m/s car rien ne se passe après (ayant essayé de monter jusqu'à 100 m/s) et après 100 mètres par secondes les mesures ne sont plus réalistes (dans le sens pratique du terme, envoyer des particules solides à 100 m/s est peu recommandable). Pour revenir sur la borne minimale de la vitesse 0.001 m/s nous a semblé suffisant à savoir que cela représente 1 mm/s de précision, ce qui est plutôt précis en supposant que le modèle théorique est fort optimiste par rapport au modèle pratique qui lui n'aura certainement pas une telle précision.

4.3 Variation de la Vitesse d'Entrée des Gaz

Nous avons ainsi procédé de la même manière qu'au point précédent pour évaluer les variations en sortie impliquées par les variations de u_g en récupérant uniquement les concentrations en sortie. De même qu'au point précédent notre première approche était d'établir une approche dichotomique qui n'a finalement pas porté ses fruits pour ainsi laisser place à une approche d'essai de "nombreuses valeurs" et de ne porter notre attention que sur les valeurs en sortie, qui sont finalement celles attendues dans l'application industrielle réelle.

De nouveaux nous avons fait varier la valeur de la vitesse des gaz mais cette fois entre 0.01 m/s et 20 m/s avec un maximum de flexibilité de 200 points pour établir l'allure de la fonction.

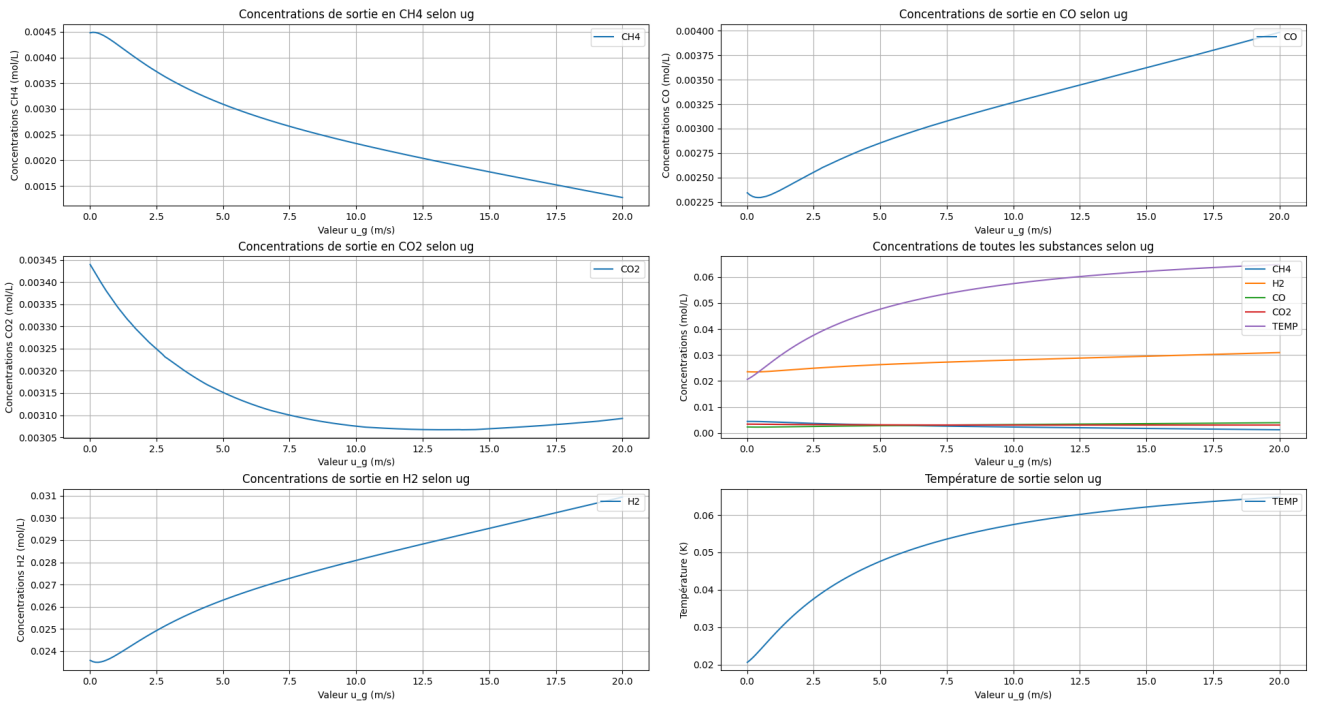


Figure 7: Evolution des concentrations du réacteur selon la vitesse de traversée des gaz

4.4 Variation de la Composition des Gaz en Entrée

Avant d'entrer en détail dans la manière dont nous avons procédé pour faire varier la composition des gaz à l'entrée du réacteur, il est nécessaire de préciser que la somme des pressions partielles des gaz injectés est restée constante au fur et à mesure des variations du ratio, soit $P_{CH_4} + P_{H_2O} = \frac{1}{22.4}$, ce choix ayant été effectué suite au fait que la concentration initiale respecte le ratio 3/4 1/4, la somme de ces deux coefficients donnant bien 1, nous avons décidé de faire alors varier x et y , les coefficients de CH_4 et H_2O , où $y = 1 - x$ de sorte à ce que la somme de x et y donne toujours 1 de sorte à garder une pression constante.

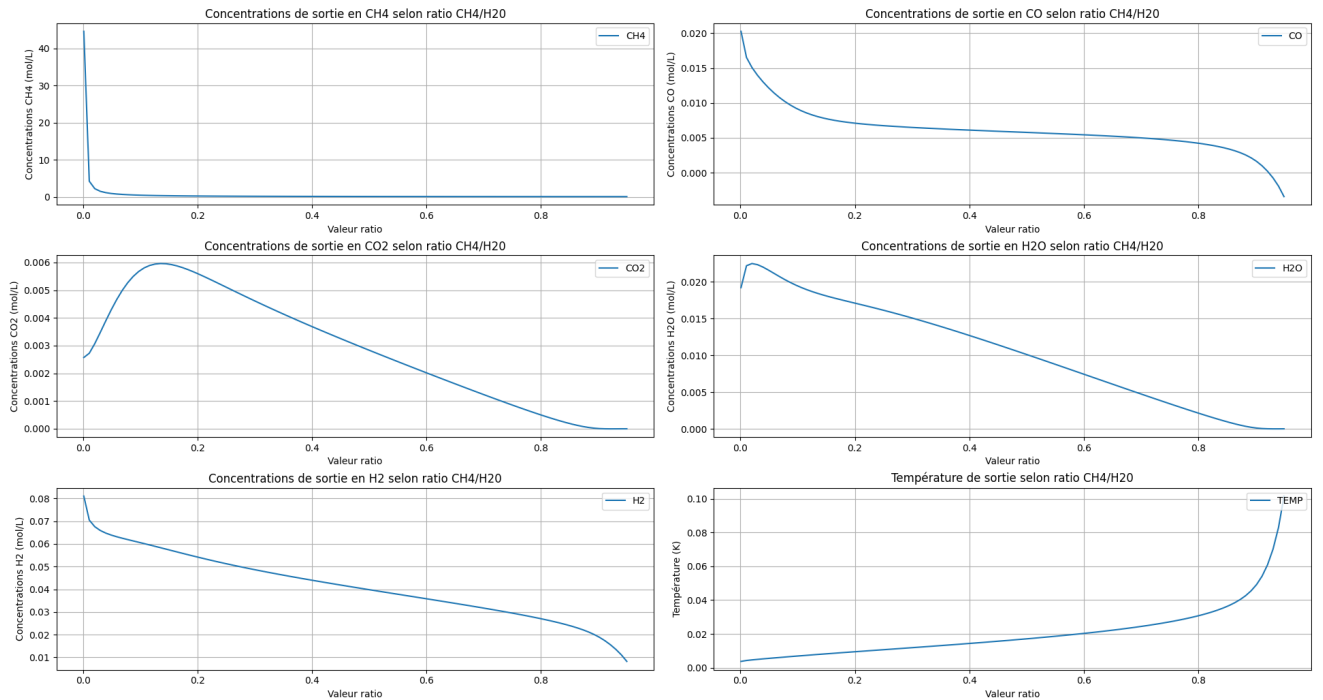


Figure 8: Evolution des concentrations du réacteur selon le ratio CH_4/H_2O

Suite au fait d'avoir rencontré plusieurs erreurs en utilisant comme bornes $[0 : 1]$ car les concentrations de CH_4 et de H_2O passeraient par 0 toutes les deux à un moment ou à un autre, il a fallu trouver des bornes auxquelles il

était possible d'effectuer les calculs sans avoir d'erreur de division par 0, celle-ci n'étant pas la même pour a que pour b dans $[a : b]$, les bornes utilisées sont $[tol, 1 - 50 * tol]$ avec une tol de 10^{-3} soit $[0.001, 1 - 0.05] = [0.001, 0.95]$.

5 Optimisation de la Vitesse des Gaz

5.1 Choix de la méthode de recherche de racine

Plusieurs hypothèses ont été posées, la première étant celle de la continuité de la fonction (qui est une hypothèse formulée par les deux méthodes que nous avons envisagées), la seconde étant que les 2 bornes choisies soient de signe différent. L'hypothèse de continuité a été longuement revue car les calculs effectués par odefunction retournant souvent des valeurs "corrompues" telles que des Nan, l'hypothèse suppose donc que le modèle qui admet des "corruptions" représente une fonction qui elle est bien continue et est supposée fonctionner dans une application telle que la notre. Une troisième hypothèse se rajoute demandant d'avoir deux signes opposés pour les deux bornes t.q. $sign(a) \neq sign(b)$, ce qui est vérifié car la fonction est décroissante supposée strictement (par approche graphique).

5.1.1 Bissection

L'utilisation de la méthode de la sécante semblait être un choix plus rapide pour sa vitesse de convergence plus élevée dans des conditions identiques, cependant elle ne s'est pas prêtée correctement à la recherche des racines de la fonction et ne nous a pas permis de trouver une racine valable même après plusieurs révisions de la fonction en elle même. Pour vérifier que nous n'étions pas dans une impasse à essayer d'optimiser une fonction qui ne possède pas de racine, le plot suivant a été effectué:

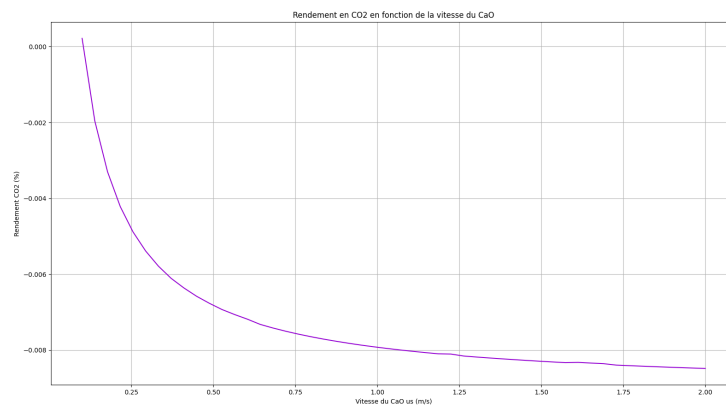


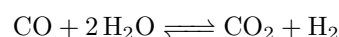
Figure 9: Rendement en CO2 selon vitesse du CaO

Celui-ci représente l'évolution de la fonction du rendement selon la vitesse de us induite par rapport au 7.5% souhaités (dans le cas présent). La fonction à optimiser peut être modélisée comme suit:

$$R(u_s) = \frac{C_{CO2}}{C_{TOT}} - Y$$

Où C_{CO2} représente la concentration en dioxyde de carbone et C_{TOT} la concentration des gaz hormis celle de l'eau (gaz secs) ainsi que Y représente le rendement attendu.

L'équation du reformage à optimiser étant donnée par:



5.2 Intervalle de recherche des racines

La vitesse du CaO devant nécessairement être positive, l'intervalle de recherche est constitué dans les environs de $[0^+; b]$ où b est inconnue, pour trouver l'intervalle exact le rendu graphique a été utilisé (voir Figure 9) et un sens logique a été appliqué, c'est pourquoi une vitesse de 1000 m/s semble irrationnelle, un approche itérative a donc été appliquée en essayant procéduralement avec 10 m/s, 5 m/s, ... et ainsi de suite, l'approche graphique nous a permis d'approcher immédiatement la solution (voir Figure 9)

5.3 Optimisation pour un rendement de 7.5%

En donnant à la fonction d'optimisation une valeur de u_g de 1 m/s et un rendement en CO_2 souhaité Y équivalant à 7.5%, la fonction nous retourne une valeur de u_s égale à 0.1031315625 m/s.

5.4 Recherche valeur optimale de u_s avec température variable

L'optimisation concernait la fonction $R(u_s)$ énoncée plus haut, le paramètre u_s étant la seule variable de cette fonction, il suffisait de la passer à la fonction bisection de recherche de racines pour trouver sa valeur optimale. L'implémentation pour une seule variable de u_s se base sur des concentrations initiales données, la variation de la température nécessitait donc simplement de créer une boucle dans laquelle la concentration initiale (C_0) donnée à la fonction d'optimisation variait en température. Les solutions obtenues pouvant ne pas accepter de solution (ne pas converger) nous en avons déduit que les valeurs n'étant pas acceptées étaient les valeurs où aucune valeur de u_s ne permet d'atteindre l'optimisation souhaitée.

L'hypothèse émise et vérifiée immédiatement dans la figure ci-dessous était que les points n'acceptant pas de solutions devaient être groupés ou autrement ils constitueraient selon nous une erreur potentielle si étant un point unique. Cette hypothèse est difficile à justifier car ne s'appuyant pas sur des faits scientifiques, cependant celle-ci s'appuie sur un raisonnement logique disant que les phénomènes chimiques sont "linéaires", les états ne changent pas brusquement d'une seconde à l'autre et donc les états ne possédant pas de solution ainsi que ceux qui en possèdent une devraient être regroupés.

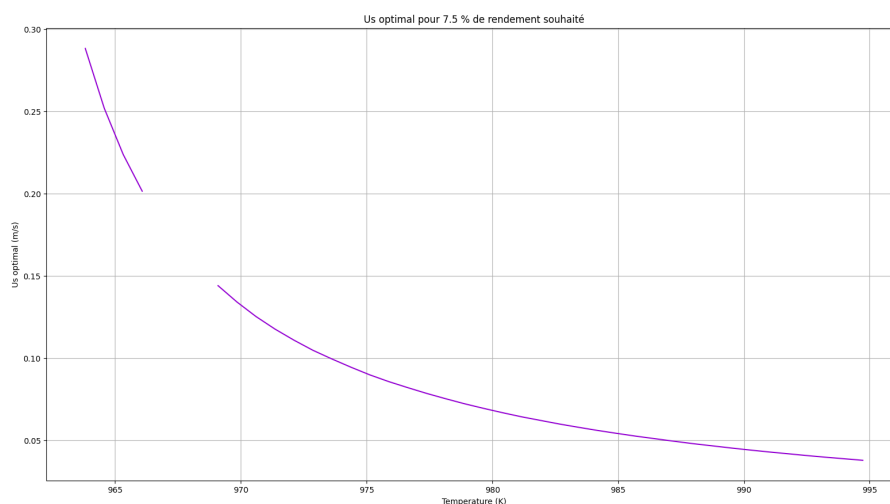


Figure 10: Vitesse de CaO optimale selon la température K

6 Conclusion

Le modèle numérique ainsi développé apporte une solution au modèle mathématique composé des équations différentielles décrivant le système du réacteur, cela en résolvant ces équations numériquement sans passer par une résolution dite "manuelle" et en conservant une précision relativement élevée par rapport à la réalité mathématique. Nombreuses sont les modifications pouvant être apportées au programme mais pour lesquelles les auteurs n'ont pas encore recueillis une expérience suffisante que pour en permettre l'implémentation correcte malgré leur désir de le faire. Les améliorations proposées par les auteurs sont les suivantes: la création d'un graphique 3D pour avoir simultanément les valeurs en sortie et le déroulement à l'intérieur du réacteur pour l'étude de plusieurs valeurs u_s consécutives, une généralisation des fonctions (e.g. easyplot était une tentative des auteurs de simplifier la tâche de création des graphiques mais d'autres bouts de codes similaires reviennent malheureusement trop souvent sans être remplacés par une fonction). L'objectif de la recherche a été atteint étant donné que la précision obtenue par le modèle est hautement satisfaisante selon les auteurs, témoignant ainsi de la qualité et de la rigueur de cette étude ainsi que de leur enthousiasme face aux possibilités futures que pourrais apporter une amélioration du modèle actuel.