



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Echahid HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED



Faculté de sciences et technologie
Département Génie de procédé et pétrochimie

Mémoire De Fin D'étude

En Vue De L'obtention Du Diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Industrie pétrochimique

Spécialité: Génie raffinage

Présenté par :

- ❖ **Ben abdallah Mohammed Nadjib**
- ❖ **Zerig Tahar**
- ❖ **Cherif Mohamed Abdennour**

Modélisation d'une unité de vaporeformage par procédé intensifié

Soutenu le 23 /09 /2018

Devant le Jury:

Mr : BILAL KHALED

Président

Université d'ElOued.

Mr : SOUROTI ABD ELGHANI

Examineur

Université d'ElOued.

Mr : M.F.FERHAT

Rapporteur

Université d'ElOued.

2017/2018

Résumé

La performance générale du procédé de vaporeformage du gaz naturel est affectée par la limitation au transfert thermique au sein du lit catalytique et la production d'un excès de vapeur d'eau non valorisable. Une des clés possibles pour le rentabiliser davantage consiste à optimiser les transferts thermiques en faisant développer le design du réacteur. Un échangeur-réacteur micro-structuré a ainsi été retenu dans ce travail. Cet appareil de par la taille submillimétrique de ses canaux permet d'intensifier les transferts de chaleur et de matière. Cependant, la modification de l'architecture traditionnelle oblige à développer de nouveaux catalyseurs (MgAl_2O_4) déposables dans les micro-canaux et permettant d'atteindre conversion élevées à faibles temps de passage. Un modèle mathématique de réacteur piston hétérogène a été proposé pour estimer la cinétique de la réaction de reformage. La faisabilité du concept et la performance des catalyseurs seront validées ultérieurement sur un canal dans les conditions industrielles du procédé.

Remerciement

*En premier lieu, nous tenons à remercier notre DIEU, notre Créateur pour m'avoir
donné la force pour accomplir ce travail.*

*Nous exprimons notre sincère remerciement à toutes les personnes qui nous aident de
prés ou de loin Pour réaliser ce travail.*

Ce remerciement est adressé chaleureusement à nos encadreurs

Dr. FERHAT MOHAMMED FOUAD

*Nous tenons remercier aussi l'ensemble des enseignants du département génie des
procédés et pétrochimie pour leurs aides et leurs conseils.*

Grand Merci à tous.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail de fin
d'étude

A mes parents,

A toute ma famille,

A tous mes amis à l'université.

Et à tous mes enseignants.

« Cherif Mohamed Abdennour , Ben abdallah Mohammed Nadjib , Zerig Tahar »

Liste des tableaux

Tableau1 : Technologies classées par voie d'intensification d'après Guo (2013)
Tableau 2: Comparaison des caractéristiques thermiques de différents types de réacteurs (Di Miceli, 2008; Fustier, 2012)
Tableau3 : Différents types de réacteurs échangeurs (Anxionnaz, 2009).....
Tableau5 : Signification et dimensions des différents périmètres du porte-échantillon.
Tableau6 : Les variables du modèle et leurs significations

Liste des figures

Figure 1 : Principales catégories de l'intensification selon Stankiewicz et Moulijn (2000)
Figure 2: Objectifs de l'intensification des procédés selon Ponce-Ortega et al. (2012)
Figure 3: Mélangeur statique constitué de trois éléments Sulzer SMVTM inclinés
Figure 4: Réacteur Nitech.....
Figure 5: Fonctionnement d'un réacteur Nitech.....
Figure 6: Production d'hydrogène par vaporeformage.
Figure 7: Schéma global du procédé de vaporeformage (Sircar et Golden, 2010).
Figure 8: Arrangement des brûleurs selon le type de fours de vaporeformage (F. Giroudière, 2012).
Figure 9: Exemples de Four de reformage à la vapeur.
Figure 10:Exemple d'échangeur-réacteur de chaleur microstructuré
Figure 11: Exemple d'échangeur-réacteur de reformage du méthane fabriqué par Chart
Figure 12: Reformeur au méthanol développé par Park et al. (2004) pour produire de l'hydrogène.
Figure13 : : Photographie du micropilote.
Figure14 : Schéma simplifié du micropilote
Figure 15: Vue du réacteur en position dans le four du pilote de cinétique.....
Figure 16: Vue longitudinale et coupe radiale de la zone catalytique.
Figure 17:.. Coupe radiale de la zone catalytique et définitions des périmètres de contact entre ces zones.

Figure 18: présentation simplifiée du canal de la zone catalytique.....

Figure 19: Coupe radiale du micropilote.....

Figure 20: Représentation de la surface de la barrette enduite de wash-coat.....

Figure 21: Coupe radiale de la zone catalytique et définitions des périmètres de contact

Sommaire

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : les technologies intensifiées</u>	2
<u>Introduction</u>	3
<u>I.1 L'intensification des procédés</u>	3
<u>I.2 Quelques réacteurs intensifiés</u>	8
<u>I.2.1 Les mélangeurs statiques</u>	9
<u>I.2.2 Le réacteur Nitech</u>	10
<u>I.2.3 Les milli-réacteurs échangeurs</u>	11
<u>I.2.3.1 Performances thermiques</u>	12
<u>I.2.3.2 Performances hydrodynamiques</u>	14
<u>CHAPITRE II : Production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane</u>	18
<u>Introduction</u>	19
<u>II .1 Historique du procédé de reformage</u>	19
<u>II. 2 Procédé conventionnel de reformage à la vapeur</u>	21
<u>II.2.1 Désulfuration</u>	21
<u>II.2.2 Pré-reformage</u>	22
<u>II.2.3 Reformage</u>	23
<u>II.2.4 Purification du gaz de synthèse</u>	24
<u>II. 3 Design d'un reformeur</u>	24
<u>II.3.1 Tubes de reformage</u>	26
<u>II.4 Principales réactions de reformage</u>	28
<u>II.5 Limites du procédé conventionnel de reformage</u>	28
<u>CHAPITRE III: Intensification du procédé SMR par utilisation d'échangeur réacteurs de chaleur microstructurés</u>	32
<u>Introduction</u>	33
<u>III.1 Principe de l'échangeur-réacteur</u>	33
<u>III. 2 Reformeurs échangeur-réacteurs de chaleur</u>	35
<u>III. 3 Choix entre un réacteur structuré et un réacteur conventionnel</u>	38
<u>III.4 Verrous technico-économiques au développement des réacteurs microstructurés</u>	39
<u>CHAPITRE IV : Modélisation d'un échangeur- réacteur microstructuré</u>	40
<u>Introduction</u>	41
<u>IV. 1 Description et caractérisation du micropilote</u>	41

IV. 2 Réactions et espèces prises en compte	45
IV. 2.1 Introduction des avancements	48
IV. 2.2 Variables intermédiaires	51
IV. 3 Présentation du modèle de la zone catalytique sans activité des parois	51
IV.3.1 Hypothèses du modèle	52
IV.3.2 Bilans de matière dans la phase gazeuse	53
IV.3.3 Bilans de matière dans la couche catalytique	55
IV.3.4 Bilan enthalpique dans la phase gazeuse	55
IV.3.5 Bilan enthalpique dans la couche catalytique	56
IV.3.6 Bilan de quantité de mouvement dans la phase gazeuse	57
IV.3.7 Bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur	57
IV.3.8 Bilan de chaleur dans le thermocouple	58
IV. 4 Méthode de résolution	59
IV.5 Perspectives	59
IV. 5.1 Vérification de la cohérence du modèle	60
CONCLUSION	•
Références bibliographiques	•

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation du gaz naturel dans l'industrie, les usages domestiques et pour la production d'électricité, s'est développée rapidement à partir de 1970 et était sur le point de devancer le charbon. Cependant, l'accroissement des besoins énergétiques des pays émergents (Chine, Inde..) et les progrès réalisés dans le traitement du charbon font que ce dernier tend à retrouver un certain essor. Plus de 110000 m³ de gaz naturel sont consommés chaque seconde dans le monde, soit 3.469 milliards de m³ de gaz par an. La production mondiale de gaz naturel en 2015 s'est élevée à 3.539 milliards de mètres cubes. Cette progression est due en grande partie à l'exploitation récente des gaz non conventionnels comme le gaz de schiste.

Le reformage à la vapeur du gaz naturel est le procédé le plus économique pour la production de gaz de synthèse. L'intensification de ce procédé par le développement d'échangeur-réacteurs micro-structurés est une solution pour remédier aux problèmes de déperditions thermiques rencontrés dans le réacteur classique à lit fixe et améliorer le transfert thermique.

Ce manuscrit comprend quatre chapitres. Dans le premier nous présenterons les technologies intensifiées, quelques réacteurs intensifiés et les technologies de réacteurs-échangeurs. Le second chapitre, sera consacré à l'analyse bibliographique détaillée des différentes étapes du procédé de reformage du méthane ainsi que la composition et le fonctionnement du four de reformage. Le troisième chapitre traitera l'intensification du cœur du procédé à savoir le réacteur constitué des tubes en utilisant un échangeur-réacteur. Les raisons motivant l'intensification du procédé classique et les intérêts de l'utilisation d'échangeur-réacteur y aura été aussi présentés.

Après la description complète du procédé SMR qui a servi à comprendre de manière détaillée le procédé, ses avantages, ses inconvénients et les gains économiques environnementaux de son intensification en utilisant un échangeur-réacteur, nous présenterons dans le dernier chapitre la modélisation d'un échangeur-réacteur micro-structuré pour la zone catalytique sans activité des parois en traitant le modèle cinétique pour étudier la faisabilité du concept et évaluer les performances ultérieurement.

CHAPITRE I : les technologies intensifiées

Introduction

Ce chapitre est consacré d'un côté aux différents concepts qui gravitent autour des réacteurs micro-structurés et d'autre côté propose en évidence le potentiel de l'intensification des procédés par voie de miniaturisation qui de nos jours est la technologie d'intensification qui connaît le plus fort développement.

Dans la continuité, et concernant le champ d'étude de ce mémoire, à savoir le développement des micro-procédés des réacteurs et du microréacteur notamment, nous avons présenté les exemples de conceptions les plus récentes.

I.1 L'intensification des procédés

Historiquement, le terme d'intensification des procédés a été introduit par Ramshaw (1999) comme étant une « stratégie pour réduire de façon drastique la taille d'une usine tout en conservant la production d'origine ». Le concept a été élargi par Stankiewicz et Moulijn (2000) à « tout développement en génie chimique menant à des technologies plus compactes, plus propres et plus efficaces ».

Bien sûr, le phénomène d'intensification des procédés est avant tout motivé par des questions économiques (réduction de la consommation de matières premières, meilleurs rendements, productivité accrue, consommation énergétique optimisée, réduction de l'encombrement des installations) mais les avantages ne se limitent pas qu'aux bénéfices financiers. En effet, en réduisant la quantité de matières premières nécessaire, on diminue la quantité de matière stockée et on limite ainsi les risques en cas d'accident. Nombreux sont les exemples d'accidents industriels pour lesquels la quantité de matières dangereuses stockée est responsable de l'ampleur de la catastrophe (Flixborough en 1974, Bhopal en 1984 ou encore plus récemment l'usine AZF de Toulouse en 2001). De plus, les progrès en matière

d'évacuation de la chaleur induits par la miniaturisation des appareils permettent un meilleur contrôle des réactions hautement exothermiques et donc une meilleure gestion des risques liés à d'éventuels emballements (Benaïssa et al., 2008).

Dès lors, l'intérêt des industriels pour les avantages liés à l'intensification des procédés s'est traduit par un nombre toujours croissant de projets et d'études. En intensification des procédés, Stankiewicz et Moulijn (2000) ont fait la distinction entre les équipements (les nouvelles technologies) et les méthodes (nouveaux modes d'activation énergétique, nouveaux milieux réactionnels, recherche de synergie par la multifonctionnalité ou l'hybridation). Ces auteurs ont proposé la classification suivante (Figure 1).

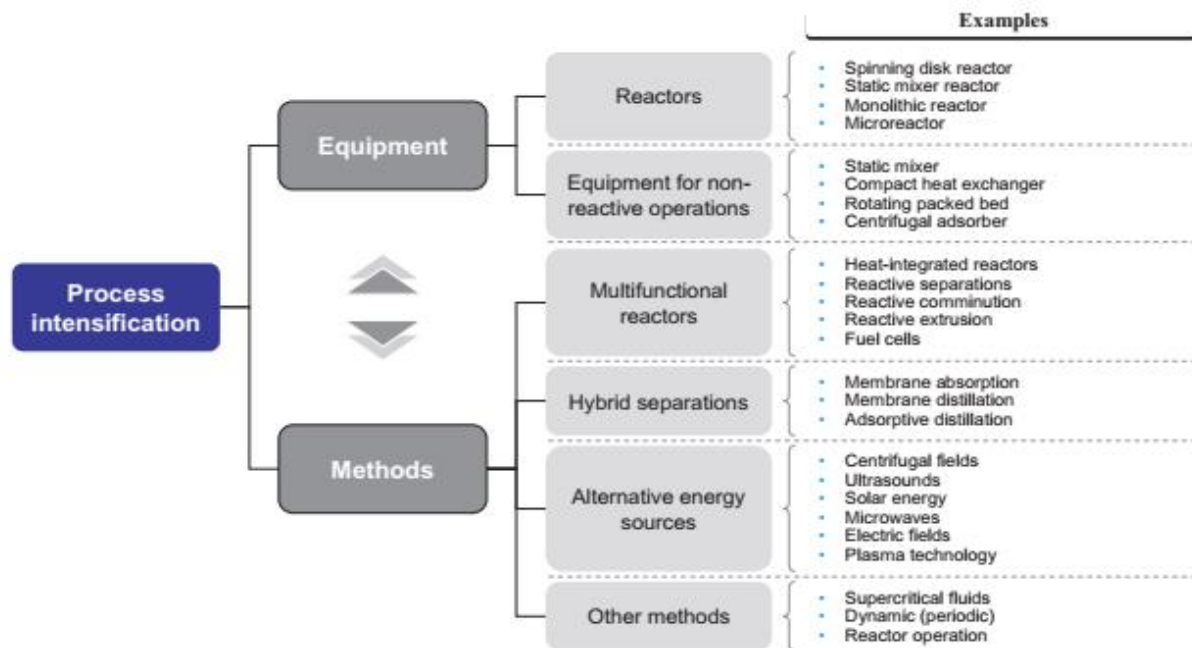


Figure 1 : Principales catégories de l'intensification selon Stankiewicz et Moulijn (2000)

Par la suite, en s'inspirant des travaux de Stankiewicz et Moulijn (2000), Guo (2013) a proposé une classification des différentes technologies suivant six «voies d'intensification» (voir Tableau 1), la miniaturisation des équipements demeurant le concept originel de l'intensification des procédés.

Tableau1 : Technologies classées par voie d'intensification d'après Guo (2013)

La miniaturisation des équipements	L'augmentation d'interface
<ul style="list-style-type: none"> - Echangeurs à plaques compacts - Micro/milli échangeurs de chaleur - Microréacteurs - Mélangeurs statiques micrométriques 	<ul style="list-style-type: none"> - Séparateur à membranes - Membranes absorbantes - Média poreux - Canaux ondulés
L'intégration multifonctionnelle	Utilisation d'énergies alternatives
<ul style="list-style-type: none"> - Les réacteurs échangeurs de chaleur - Les mélangeurs statiques - réacteurs - Les extractions réactives 	<ul style="list-style-type: none"> - Champ électrique - Champ magnétique - Plasma - Micro-ondes - Ultrasons - Photo catalyse
L'utilisation de forces mécaniques	Solutions particulières
<ul style="list-style-type: none"> - Evaporateur centrifuge - Séparateur centrifuge - COBR (Réacteur continu pulsé) - Mélangeur rotatif - Echangeurs à jet impactant 	<ul style="list-style-type: none"> - Liquides ioniques - Ecoulements « bouchons » - Fluides supercritiques - Ecoulements multiphasiques

En effet, hormis les avantages évidents liés à l'encombrement, la réduction de taille des équipements permet d'accroître les cinétiques de transferts en augmentant les gradients des extensités (quantité de mouvement, concentration, énergie interne) et les surfaces d'échange (Squires and Quake, 2005 ; Fustier, 2012). En outre, l'apport d'énergies alternatives permet d'explorer différentes voies d'activation pour stimuler une réaction (activation photocatalytique par exemple) de même que l'utilisation des forces mécaniques comme la force centrifuge permet d'accélérer certains phénomènes comme la séparation.

L'intégration multifonctionnelle a pour but de regrouper une ou plusieurs fonctions (réaction et séparation ou réaction et échange) dans une seule technologie. Par exemple, les réacteurs-échangeurs combinent les fonctions de réaction et d'échange de chaleur et présentent ainsi les avantages liés à la miniaturisation des canaux (encombrement, cinétiques de transfert) et ceux liés à l'augmentation d'aire d'échange entre le fluide procédé et le fluide caloporteur.

Il existe également des solutions particulières qui sont difficiles à classer dans une des catégories précédentes du fait de la particularité des phénomènes provoqués ou recherchés, comme l'utilisation de fluides supercritiques par exemple, fluides qui possèdent des comportements totalement différents des fluides classiques (solubilités ou diffusivités notamment) et offrent aussi des conditions de fenêtres opératoires très particulières (pression-température).

La démarche d'intensification des procédés s'est consacrée pendant de très nombreuses années à identifier dans un procédé donné les étapes limitantes et à proposer une amélioration en faisant appel à l'une ou l'autre des voies mentionnées précédemment. On parle alors d'intensification locale. Par exemple, Lakerveld et al. (2014) se sont intéressés à l'activation micro-ondes, Aillet et al. (2013) aux procédés photochimiques, Olivon et Sarrazin (2013) aux procédés catalytiques en microréacteurs et Patru" et al. (2014) à la distillation réactive.

Mais il est clair que l'intensification de procédé ne peut se restreindre à cette seule action « locale ». La levée d'une limitation quelconque à un niveau du procédé peut avoir des conséquences sur d'autres étapes de la chaîne du procédé, Il convient en fait de prendre en considération le procédé dans son ensemble et de s'intéresser à l'intensification globale et non plus seulement localement.

Ponce-Ortega et al. (2012) ont ainsi élargi la définition de l'intensification des procédés pour mieux prendre en compte l'amélioration du procédé global. Ces auteurs redéfinissent ainsi le concept d'intensification des procédés comme s'appliquant à toute action caractérisée par au moins un des objectifs suivants :

- la recherche d'un équipement plus compact pour une production donnée,
- une plus grosse production pour une taille d'équipement donnée,
- un équipement générant moins de rétention ou nécessitant l'utilisation de moins de réactifs,

- une utilisation moindre des fluides utilités et procédés pour une production et une taille d'équipement données,
- des performances plus élevées pour une taille d'unité donnée.

La Figure 2 représente les différents objectifs d'intensification pour une unité donnée ou pour le procédé global (Ponce-Ortega et al., 2012).

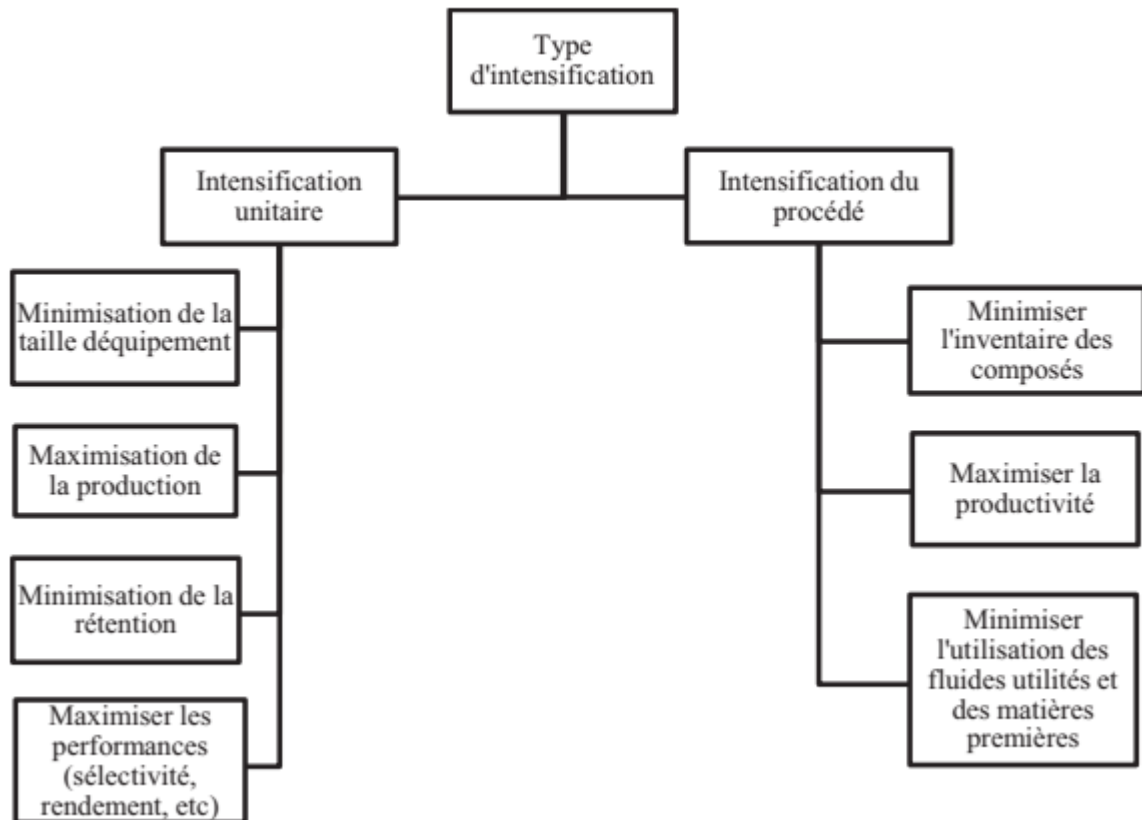


Figure 2: Objectifs de l'intensification des procédés selon Ponce-Ortega et al. (2012)

Portha et al. (2014) ont complété ce point de vue en proposant également une vision élargie du concept d'intensification. Les auteurs proposent notamment de mesurer l'impact d'une amélioration locale d'un équipement sur le procédé global de production en utilisant des critères aussi bien techniques (performances des équipements) que économiques et environnementaux, incluant également l'aspect sécurité des procédés. Ils proposent de comparer l'efficacité locale de l'équipement intensifié en fonction de l'efficacité globale du

procédé, de réduire le nombre d'étapes, de recycler les produits et les solvants ou encore d'inclure la consommation énergétique globale.

Lutze et al. (2010) ont également développé une méthodologie systémique pour l'intensification des procédés. Ainsi, en s'appuyant sur les nombreuses options proposées par le concept (la miniaturisation, les verrous chimiques, les verrous technologiques, les objectifs) les auteurs proposent une méthodologie générale pour intensifier un procédé existant.

Carvalho et al. (2013) ont développé un logiciel permettant d'optimiser les schémas de procédés existants. L'optimisation des flux sur la base de critères environnementaux et économiques permet de proposer de nouveaux schémas prenant en compte les différentes étapes du procédé.

I.2 Quelques réacteurs intensifiés

Intensifier un procédé, c'est chercher à améliorer ses performances pour une application donnée. Ainsi, lorsque la cinétique d'une réaction nécessite un contrôle de la température, on pourra chercher à améliorer le coefficient de transfert de chaleur en augmentant la surface d'échange avec le fluide caloporteur. Dans le cas d'une réaction limitée par le transfert de matière, on essaiera d'augmenter l'aire d'échange dans le système en diminuant la taille des inclusions par exemple. La stratégie d'intensification consiste souvent à éliminer une par une les barrières liées aux caractéristiques des réacteurs et des écoulements pour se rapprocher le plus possible des caractéristiques chimiques propres à la réaction. Souvent, il est pratiquement impossible de s'affranchir de certaines limitations. On cherche alors à trouver un compromis entre les performances du réacteur pour chacun des critères à optimiser.

C'est le cas des technologies présentées ci-après qui ont été créées afin d'éliminer une ou plusieurs limitations liées à la mise en œuvre d'une réaction chimique. Elles présentent donc chacune des avantages et des inconvénients suivant le système considéré. On s'efforcera par

la suite de présenter leur principe et les données disponibles pour calculer leurs performances. De manière cohérente avec les choix effectués pour les critères de performance appliqués dans le logiciel, nous insisterons sur la perte de charge générée, sur la caractérisation des performances thermiques, de transfert de masse ainsi que sur les caractéristiques globales de l'écoulement.

I.2.1 Les mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques sont constitués d'un ensemble de motifs structurés insérés dans un tube généralement cylindrique (Figure 3). L'enchaînement de ces motifs génère un écoulement tridimensionnel le long du tube. Ces appareils sont très couramment utilisés dans l'industrie pour effectuer des opérations de mélange de fluides miscibles ou de milieux diphasiques notamment pour créer de l'aire interfaciale (liquide-liquide, gaz-liquide). Ils sont connus pour générer des écoulements proches du piston, quel que soit le régime d'écoulement.



Figure 3: Mélangeur statique constitué de trois éléments Sulzer SMVTM inclinés

Les mélangeurs statiques permettent le passage en continu de la plupart des opérations de mélange tout en limitant l'utilisation d'éléments mobiles, et avec un encombrement réduit. L'énergie nécessaire au mélange est fournie par l'énergie cinétique de l'écoulement, donc par des pompes. Cette technologie pouvant générer des pertes de charge importantes dans les

canalisations, il est important d'en tenir compte au moment du choix des organes de mise en mouvement du fluide.

Dans le cas de dispersion Liquide-Liquide ou Gaz-Liquide, ces mélangeurs permettent d'obtenir des répartitions granulométriques monomodales contrôlées. Capables de générer de petites gouttes ou bulles, ils sont généralement performants pour les échanges de matière (Thakur et al., 2003).

Au niveau thermique, l'utilisation des mélangeurs statiques augmente le transfert thermique par rapport au tube vide, mais leur performances restent limitées, notamment par rapport à des technologies telles que les milli-réacteurs échangeurs (Anxionnaz et al., 2008).

L'industrie pétrochimique a largement contribué à l'effort de recherche sur les mélangeurs statiques dans les années 1970 (Thakur et al., 2003). Il existe maintenant plus de trente modèles commerciaux disponibles avec chacun leurs motifs de mélange respectifs.

I.2.2 Le réacteur Nitech

Le réacteur pulsé Nitech est un réacteur faisant partie de la famille des COBR (Continuous Oscillatory Baffled Reactors). Il se présente sous la forme d'une colonne garnie d'inserts en formes d'anneaux et espacés de façon régulière (Figure 4).

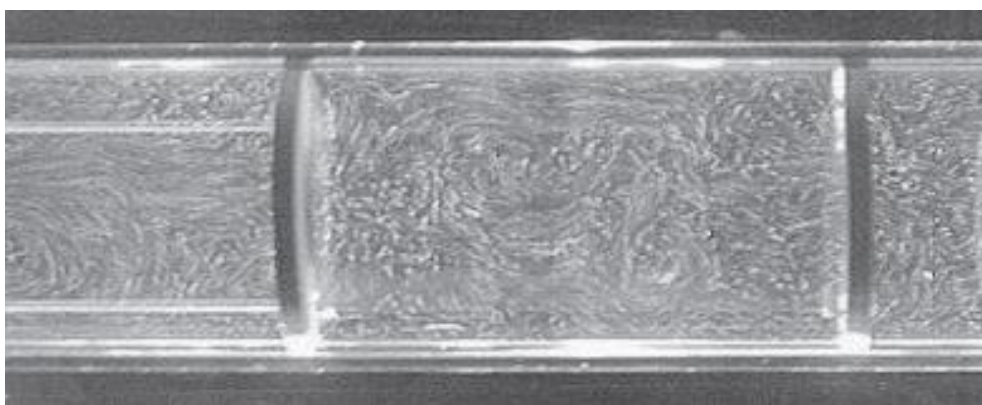


Figure 4: Réacteur Nitech

Un flux oscillatoire est imposé dans le réacteur à l'aide d'un pulseur mécanique.

L'oscillation du flux entraîne la génération de vortex, favorables au mélange, de part et d'autre des inserts (voir Figure 5).

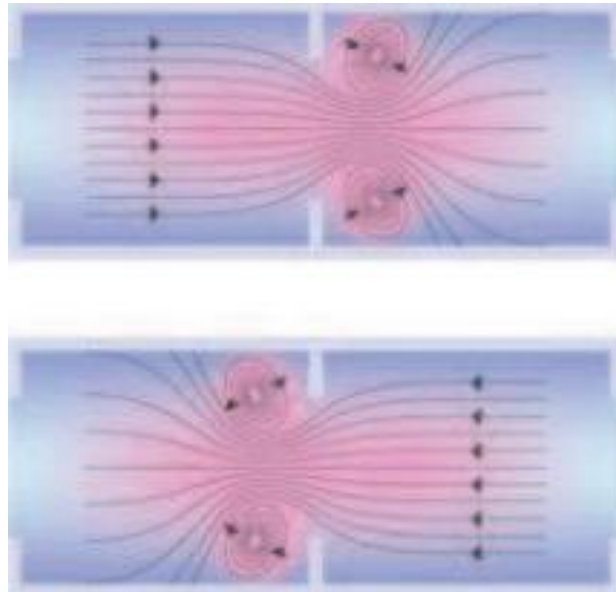


Figure 5: Fonctionnement d'un réacteur Nitech

Les COBR sont généralement employés pour des problématiques de mélange et/ou de temps de séjour. En effet, cette technologie permet le découplage entre la vitesse du fluide et la qualité du mélange généré. Le mélange peut être contrôlé en jouant par exemple sur la fréquence et l'amplitude des oscillations. On peut donc travailler à faibles débits tout en conservant une bonne qualité de mélange, ce qui permet de longs temps de séjour dans la colonne.

I.2.3 Les milli-réacteurs échangeurs

Les milli-réacteurs échangeurs ont été conçus principalement dans l'objectif d'intensifier les transferts thermiques entre le milieu réactif et le fluide réfrigérant ou chauffant. Les échangeurs de chaleur ne permettent pas d'envisager la mise en œuvre d'une réaction chimique car ils offrent généralement des temps de séjour très courts (de l'ordre de quelques secondes). La miniaturisation et la structuration de ces appareils permet d'augmenter le rapport entre surface d'échange et volume réactionnel, tout en maintenant de bons coefficients

d'échange locaux malgré des écoulements souvent peu turbulents voire laminaires (faibles vitesses pour des temps de séjour de quelques minutes) grâce à des géométries complexes ou l'ajout d'inserts.

I.2.3.1 Performances thermiques

Les réactions chimiques sont souvent thermo-dépendantes. Ainsi, que ce soit dans un souci de performance ou de sécurité, il est primordial dans le cas de la mise en œuvre industrielle d'une réaction de pouvoir exercer un contrôle précis de la température du système (Benaissa et al., 2008). Dans le cas d'une réaction exothermique, il faut être capable d'évacuer la chaleur générée et inversement, il faut parfois être capable de fournir de la chaleur à une réaction pour qu'elle se déroule dans les meilleures conditions. Beaucoup de cuves agitées sont ainsi équipées de systèmes de régulation de température comme des doubles enveloppes, des échangeurs externes ou internes, etc. Tous ces systèmes font appel à un fluide d'échange (fluide utilité) qui selon l'application absorbe l'énergie générée par la réaction ou au contraire apporte de la chaleur au milieu réactionnel.

L'équation générale qui décrit l'échange de chaleur s'écrit :

$$\Phi = U A \Delta T_{ml} \quad (1)$$

Le terme de flux de chaleur échangé Φ est donc proportionnel à la moyenne logarithmique des différences de température entre le milieu réactionnel et le fluide utilité ΔT_{ml} , au coefficient global d'échange de chaleur U et à l'aire d'échange A (Incropera et al., 2007).

Lorsque l'on désire augmenter le flux de chaleur échangé, on peut donc jouer sur plusieurs paramètres : A , U ou ΔT . Le degré de manœuvre sur la valeur de ΔT qui décrit la différence de température entre le fluide caloporteur et le système est limité et ne dépend pas du type de réacteur choisi. La température du milieu réactionnel est imposée par la chimie. La température du fluide utilité est généralement fixée par le système de production de ce fluide

(capacité des tours aéroréfrigérées pour refroidir les eaux utilités, pression maximale de la chaudière pour de la vapeur, etc.). Le terme U est une grandeur permettant de simplifier l'expression de l'échange de chaleur entre un milieu extérieur et le système considéré. Ce coefficient dépend de nombreux facteurs comme la nature des fluides participant à l'échange, la géométrie et le matériau du réacteur (Incropera et al., 2007). L'aire d'échange quant à elle définit simplement l'aire de contact où le transfert de chaleur a lieu.

Depuis l'avènement de l'intensification des procédés, beaucoup de nouvelles technologies ont permis de jouer sur ces paramètres pour améliorer les performances de transfert thermique. En particulier, la miniaturisation des procédés a permis d'augmenter considérablement les surfaces d'échanges ainsi que les coefficients d'échanges des réacteurs tout en réduisant leur volume V . Le facteur d'intensification $U.A/V$ est ainsi classiquement utilisé comme critère pour montrer la capacité des réacteurs à évacuer la chaleur produite par le volume réactionnel. Le tableau suivant rassemble les caractéristiques thermiques de différents types d'échangeur de chaleur (Di Miceli, 2008; Fustier, 2012).

Tableau 2: Comparaison des caractéristiques thermiques de différents types de réacteurs (Di Miceli, 2008; Fustier, 2012)

Technologie	Micro réacteur échangeur	Réacteur Boostec SiC	Réacteur Chart Shimtec™	Corning advanced flow™ reactor	Réacteur tubulaire	Cuve agitée double-enveloppe
Aire spécifique (A/V) m^2m^{-3}	10 000	2 000	2 000	2 750	400	2,5
Coefficient d'échange (U) $W.m^{-2}.K^{-1}$	25 000	5 000	1 250	600	500	400
Coefficient d'échange par unité de volume ($U.A/V$) $kW.m^{-3}.K^{-1}$	250 000	10 000	2 500	1 650	200	1

Nous constatons donc qu'un des avantages majeurs des réacteurs échangeurs compacts réside dans leurs très bonnes performances thermiques. Celles-ci sont dues principalement aux matériaux employés ainsi qu'à leur grande aire d'échange.

Suivant le type de réaction d'autres paramètres peuvent entrer en jeu pour la sélection d'un appareil, et notamment les performances hydrodynamiques.

I.2.3.2 Performances hydrodynamiques

L'hydrodynamique est également un des paramètres clefs de l'intensification des procédés. En effet, selon le type de réaction, des défauts d'écoulement (volumes morts, mauvais mélange, courts-circuits, etc.) peuvent conduire à des problèmes de sélectivité, de rendement (Nagy et al., 2012) et dans le pire des cas à des problèmes de sécurité (formation de points chauds). Tous les procédés miniaturisés tels que les réacteurs-échangeurs imposent de travailler à faible nombre de Reynolds du fait des faibles dimensions des diamètres hydrauliques et font également appel à de faibles volumes réactionnels (Squires and Quake, 2005), ce qui entraîne les problématiques suivantes :

(i) *Temps de séjour*. La miniaturisation des technologies a entraîné une diminution considérable des volumes réactionnels. Les avantages qui en découlent sont liés à la sécurité de natures environnementales puisque les quantités de réactifs, de produits et de solvants en contacts sont également diminuées. En revanche, la réduction d'échelle implique souvent une réduction du temps de séjour dans l'appareil. Or, ce dernier est un paramètre important lorsque que le procédé est limité par la cinétique de réaction. Ainsi, lorsque la constante cinétique apparente d'une réaction est très faible et qu'il est impossible de l'améliorer, le temps de séjour dans l'appareil devient un facteur limitant. Toutefois, comme mentionné précédemment, l'intensification des transferts thermiques permet d'envisager des cinétiques plus rapides (température plus élevée, milieu plus concentré). Afin d'assurer un temps de séjour suffisant pour la réaction considérée, il faut souvent travailler à des vitesses faibles, ce qui peut entraîner des problèmes de mélange notamment.

- (ii) **Mélange/DTS.** La géométrie des réacteurs a un rôle important dans la façon dont les réactifs et produits se répartissent au sein de l'écoulement. Lorsque les réactifs sont mal mélangés, il est compliqué de prévoir l'évolution d'une réaction, que ce soit en termes de sécurité ou de performances. Ainsi, en augmentant la qualité de mélange d'un écoulement, on peut améliorer les rendements et les sélectivités des réactions (Elgue et al., 2013; Nagy et al., 2012). La Distribution des Temps de Séjour (DTS) fournit beaucoup d'informations sur le comportement hydrodynamique d'un réacteur et particulièrement sur la dispersion axiale générée. Cette dernière est responsable de la dispersion des réactifs et produits le long de l'appareil, ce qui peut conduire à des problèmes de sélectivité et de conversion. Ce paramètre hydrodynamique est nécessaire à la bonne modélisation d'un réacteur puisque celui-ci permet de connaître la concentration d'un composé à tout niveau au sein de l'appareil (Nagy et al., 2012). Malgré des écoulements à faible nombre de Reynolds, comment garantir alors un mélange suffisant au sein des appareils intensifiés.
- (iii) **Pertes de charge.** Afin de pallier les faibles performances de transferts dues aux faibles nombres de Reynolds des écoulements, les milli-réacteurs échangeurs sont souvent dotés de géométries internes complexes qui permettent un bon mélange des réactifs et/ou produits sur une section droite du réacteur. En contrepartie l'emploi de ces géométries structurées génère des pertes de charge, ce qui provoque une augmentation de l'énergie à consacrer à la circulation des fluides dans le cas d'une mise en œuvre industrielle. La caractérisation en termes de pertes de charge d'un réacteur donne donc une information sur le dimensionnement des pompes qui lui seront associées et permet aussi de connaître son comportement hydrodynamique.

Tableau3 : Différents types de réacteurs échangeurs (Anxionnaz, 2009)

Technologie	Avantages	Inconvénients	Application
<i>Spining Disk Reactors</i>	Coefficient d'échange élevé	Temps de séjour faible	Réactions organiques rapides
	Très bon mélange	Eléments rotatifs	Précipitations
			Polymérisations
			Production de nanoparticules
<i>Microtubes</i>	Très bon transfert de chaleur	Mauvais mélange	Réactions dangereuses
	Très bonne tenue des matériaux	Productivité faible	Acquisition de données cinétiques
	Très bonne tenue à la pression	Problèmes liés à l'extrapolation	Réactions polyphasiques
<i>Mélangeurs statiques</i>	Excellent mélange même à faible vitesse de fluide	Pertes de charge élevées	Polymérisations
		Temps de séjour faibles	Réactions exothermiques
<i>COBR</i>	Découplage temps de séjour / qualité de mélange	Extrapolation compliquée	Polymérisations
	Contrôle de la qualité de mélange et de la dispersion	Rétention liquide importante	Cristallisations
	Temps de séjour longs		
<i>Réacteurs échangeurs compacts</i>	Bonne tenue en pression en température et chimique des matériaux	Manque de caractérisations	Réactions hautement exothermiques
	Excellentes performances de transferts	Manque de données d'extrapolation	
	Faible volume réactionnel	Temps de séjour parfois trop faibles	

***CHAPITRE II : Production de gaz de synthèse
par vaporeformage du méthane***

Introduction

Le méthane est le principal constituant du gaz naturel, sa teneur dépend de la localisation du gisement. La présence d'hydrocarbures comme l'éthane et le propane ainsi que celle du soufre montre qu'il est nécessaire de réaliser une désulfuration et un prétraitement pour convertir les hydrocarbures en « syngas » avant leur entrée dans le reformeur (C. Song et X. Ma, 2010).

Le terme gaz de synthèse, souvent dénommé « syngas » est utilisé pour désigner des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés organiques ou celle de l'ammoniac. On trouve dans les gaz de synthèse, deux ou plusieurs, combinés ou non, des quatre éléments les plus répandus dans la nature : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. L'oxygène est toujours combiné au carbone sous forme de monoxyde ou de dioxyde de carbone.

L'hydrogène est le principal composant du gaz de synthèse. Il est utilisé dans beaucoup d'industries telles que l'industrie aérospatiale, la métallurgie pour la fabrication d'alliages métalliques, le raffinage du pétrole pour la production de carburants sans soufre qui répondent aux normes environnementales, l'industrie chimique de base (synthèse de NH_3 ou de CH_3OH), l'électronique, etc. Ces dernières années, on s'intéresse également à l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. Il est alors utilisé dans des moteurs thermiques en combustion directe ou encore dans des piles à combustibles afin de générer de l'électricité.

II .1 Historique du procédé de reformage

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début du $\text{XX}^{\text{ème}}$ siècle à l'occasion des études et recherches conduites par le Dr F. Bergius, puis il est développé en Allemagne à l'IG Farben pour la fabrication de carburants de synthèse. En 1930, la Standard Oil Company of New Jersey réalisa les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures. D'autres réalisations suivirent rapidement, en Angleterre et en

Allemagne principalement. En France, les premiers fours de reformage furent installés à l'ONIA à Toulouse (Office National Industriel de l'Azote 1946-1949) après la guerre.

Avant 1950, seuls les hydrocarbures légers étaient traités et ce, à basse pression. Le reformage de gaz sous pression est apparu par la suite. Les installations de reformage des hydrocarbures supérieurs, notamment les hydrocarbures liquides se développèrent au cours de la décennie 1960. Cette époque correspondait au développement des unités de production d'ammoniac (1000 t/j) utilisant les naphthas ou les essences légères comme matières premières (J. R. Rostrup-Nielsen, (2004)).

A partir de 1970, le gaz naturel, de plus en plus abondant et moins onéreux, remplaça progressivement le naphtha comme source d'alimentation. Les unités d'ammoniac et d'hydrogène utilisant le reformage et construites dans le monde depuis cette date sont alimentées en gaz naturel. La principale raison de cette évolution est le coût de la matière première, la simplification du reformage et les meilleures performances énergétiques.

En 1990, la plus grosse unité d'ammoniac atteignait 1800 tonnes par jour ; puis, dans les années 2000, la taille standard des unités d'ammoniac atteignait 2000 tonnes par jour. Des unités de 3000 tonnes par jour ont été construites avec le procédé Krupp Uhde (Dual Pressure Concept) de synthèse d'ammoniac, et sont aujourd'hui les plus grandes unités d'ammoniac en opération (F. Giroudière, 2012). Une augmentation similaire de la capacité unitaire des unités de production d'hydrogène et de méthanol a vu le jour. Actuellement, les unités d'hydrogène atteignent couramment 100000 Nm³/h, les unités les plus importantes pouvant atteindre 200000 Nm³/h. La taille de la section de vaporeformage est l'élément limitant l'augmentation des capacités unitaires, ce qui a amené la mise en œuvre de réacteurs de pré-reformage ou d'échangeurs-réacteurs.

II. 2 Procédé conventionnel de reformage à la vapeur

La production d'hydrogène à grande échelle par le reformage à la vapeur du gaz naturel nécessite différentes étapes catalytiques que sont : la désulfuration, le pré-reformage, le reformage primaire et le reformage secondaire, la réaction de Water Gas Shift (WGS) (à haute et basse température) et la purification de l'hydrogène. La réaction WGS contribue pour 15 % environ à la production totale d'hydrogène. La Figure 6 présente les principales étapes du procédé. La production de gaz de synthèse nécessite seulement les étapes de désulfuration, de pré-reformage et de reformage.

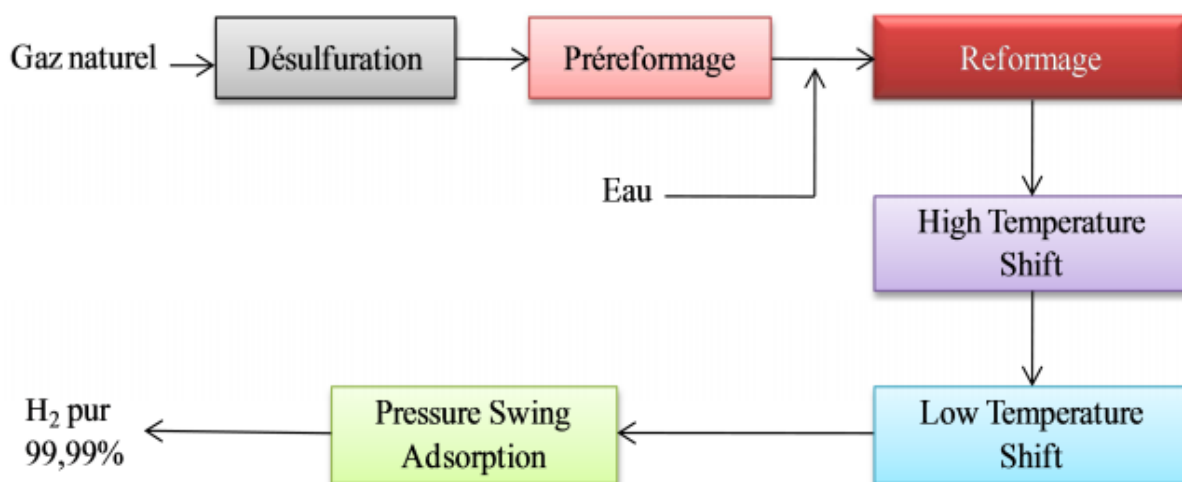
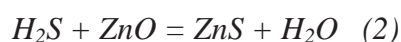


Figure 1: Production d'hydrogène par vaporeformage.

II.2.1 Désulfuration

Les charges utilisées pour la production de « syngas » doivent être exemptes d'impuretés pouvant désactiver le catalyseur comme le soufre. Ce dernier est totalement éliminé dans le prétraitement incorporé à l'unité de vaporeformage. La teneur maximale admissible en soufre est de 0,1 ppm en volume. Les composés soufrés présents dans le gaz naturel sont généralement le sulfure d'hydrogène H₂S, les mercaptans légers R-SH, les sulfures de carbone COS. L'élimination complète du soufre se fait par combinaison irréversible du sulfure de dihydrogène avec de l'oxyde de zinc selon la réaction:



L'oxyde de zinc a la faculté de pouvoir fixer une charge en soufre représentant entre 18 % et 35 % de sa masse. La première étape de la désulfuration est donc la transformation de tous les composés soufrés en H₂S par hydrogénation catalytique.

II.2.2 Pré-reformage

Le pré-reformage est basé sur le même principe que celui des anciennes unités de production de gaz de ville à partir de naphta, appliqué maintenant au gaz naturel. Il s'agit de faire réagir un mélange d'hydrocarbures lourds ou de gaz naturel et de vapeur d'eau sur une masse catalytique juste en amont de l'entrée des tubes catalytiques du four de reformage. Il permet de casser les hydrocarbures lourds en les transformant en H₂, CO, CO₂ avant d'atteindre la zone réactionnelle du four de reformage, qui peut donc être réduite. La chaleur nécessaire au chauffage du mélange réactionnel est fournie par les fumées du four de reformage. Le pré-reformage est réalisé à basse température entre 400 et 550°C dans un réacteur lit fixe adiabatique, en amont du reformeur principal. L'évolution de la réaction dépend de la charge traitée : elle peut être thermiquement équilibrée pour des charges intermédiaires, voire exothermique pour les charges les plus lourdes. Les principales réactions qui se déroulent dans le pré-reformeur sont les réactions de reformage endothermiques qui cassent les hydrocarbures lourds et les aromatiques en CH₄, H₂ et CO et la réaction exothermique de méthanation (3).



Le catalyseur à base de nickel utilisé dans le procédé de pré-reformage peut servir de piège aux sulfures et éliminer les traces de sulfures présents dans l'alimentation. Ce qui peut améliorer la durée de vie du catalyseur du reformeur principal et celui utilisé pour la réaction de WGS (J. R. Rostrup-Nielsen, (2004)).

En raison de tous les avantages précités, le pré-reformage permet de réduire les investissements.

II.2.3 Reformage

Après les étapes de désulfuration et de pré-reformage, le gaz naturel entre dans le reformeur où il réagit avec la vapeur d'eau pour former de l' H_2 , du CO et du CO_2 . Le schéma global du procédé de reformage à la vapeur est présenté sur la Figure 7.

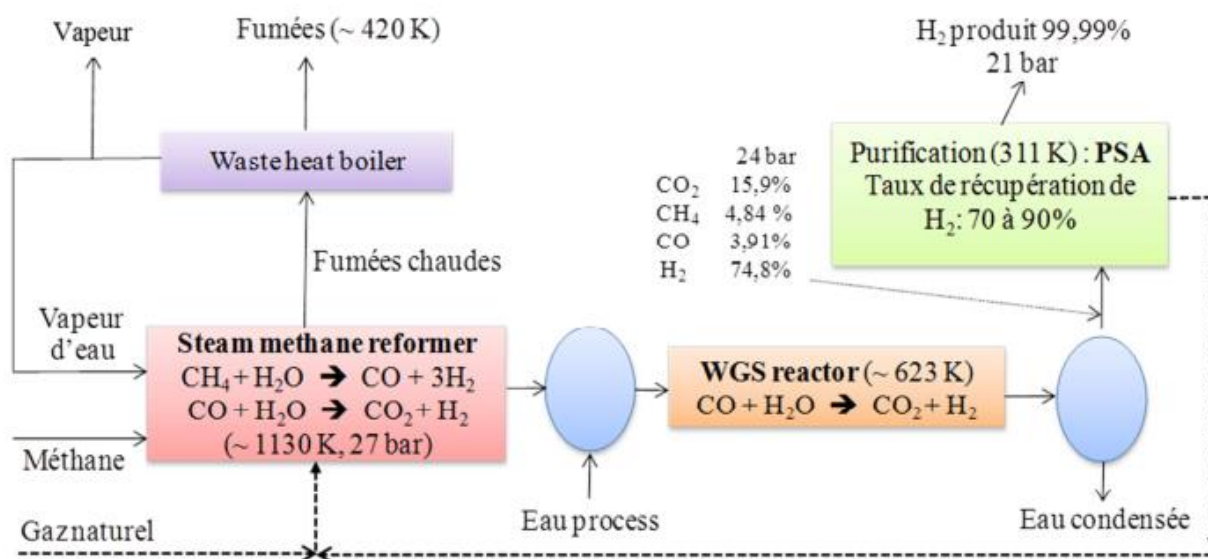


Figure 2: Schéma global du procédé de vaporeformage (Sircar et Golden, 2010).

Le reformeur est constitué de plusieurs réacteurs à lit fixe constitués de tubes remplis de catalyseur à base de nickel. Ces tubes sont placés dans un four équipé de brûleurs alimentés au gaz naturel. La chaleur nécessaire à la réaction endothermique est essentiellement transférée par rayonnement entre les tubes et la flamme des brûleurs ou les parois réfractaires du four.

La température dans le réacteur évolue considérablement en passant de $450^\circ C$ à l'entrée à 900 ou $950^\circ C$ à la sortie du réacteur. La température maximale dans le four de reformage est fixée par la métallurgie des tubes. La pression est fixée entre 20 et 30 bar car la purification de l'hydrogène nécessite une pression élevée. Une compression supplémentaire des produits serait

nécessaire si la réaction était effectuée à basse pression, puisque la réaction entraîne une augmentation du nombre de moles. La stœchiométrie de la réaction indique qu'une mole de CH_4 réagit avec une mole de H_2O . Dans la pratique, la réaction est effectuée en utilisant un ratio vapeur sur carbone élevé S/C (2,5-3) pour réduire le risque de former du carbone à la surface du catalyseur. Le gaz sortant du reformeur est refroidi jusqu'à 350°C et soumis à la réaction de WGS.

II.2.4 Purification du gaz de synthèse

À la sortie du réacteur de shift, le gaz de synthèses produit contient 1 à 4 % de CO, et entre 16 à 20 % de CO_2 . Il est nécessaire de rajouter une étape de purification pour obtenir de l'hydrogène pur. Les deux principales technologies de purification du gaz de synthèse sont le procédé PSA (pressure swing adsorption) et la méthanisation.

II. 3 Design d'un reformeur

Le design d'un reformeur est régi par le flux de chaleur maximal imposable à la surface des tubes. Ce dernier détermine la surface globale d'échange de chaleur nécessaire et par conséquent le volume de catalyseur associé qui impose la géométrie du tube. Pour un flux de chaleur imposé, le volume de catalyseur varie linéairement avec le diamètre du tube qui est choisi selon des critères mécaniques (Rostrup-Nielsen, 1984). Le design d'un reformeur doit aussi tenir compte des risques de corrosion par « metal dusting ». Ce phénomène se produit en général lorsque le gaz provenant du reformeur secondaire est refroidi en dessous de la température d'équilibre de la réaction de Boudouard ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) (J.R. Rostrup-Nielsen, 1993a). Les principales exigences pour un reformeur sont : une conversion totale, c'est-à-dire proche de celle obtenue à l'équilibre thermodynamique à la sortie du reformeur, une faible température des tubes pour augmenter leur durée de vie, une perte de charge constante afin

d'avoir le même débit dans tous les tubes, une bonne conception du reformeur et un catalyseur de très bonne qualité.

- **une conversion proche de l'équilibre**

Elle est atteinte pour la plupart des catalyseurs à partir de 800 °C. La teneur en méthane résiduel est généralement plus élevée que celle obtenue à l'équilibre thermodynamique. L'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique dépend de l'activité catalytique et de l'efficacité des transferts thermique et de matière.

- **température des tubes**

L'augmentation de la température des tubes du reformeur permet de minimiser la perte en méthane non converti. Pour une unité de production d'hydrogène, cette valeur est de l'ordre de 900 °C. Cependant, travailler à haute température impose une métallurgie spécifique. Un manque d'activité catalytique peut aussi entraîner une surchauffe des tubes et par conséquent diminuer leur durée de vie.

- **une perte de charge constante**

La perte de charge dans les tubes du reformeur doit être maintenue autour de 10 % de la pression opératoire pour assurer une distribution en gaz uniforme dans les tubes. Une maldistribution du gaz réactif peut causer une surchauffe locale des tubes. La dégradation du catalyseur ou la formation de carbone peut également entraîner un blocage partiel ou total de certains tubes et entraîner une augmentation de la perte de charge et la formation de points chauds.

- **les propriétés des catalyseurs et la conception du reformeur**

Le flux de chauffe moyen et le design du four sont les principaux facteurs déterminant la distribution des flux et la température de surface externe des tubes. Le flux de chaleur local détermine le gradient de température radial dans le lit de catalyseur et le risque de former du

carbone. Cela suggère que le catalyseur doit avoir une activité suffisante, résistant à la formation de carbone et une bonne résistance mécanique.

II.3.1 Tubes de reformage

Les tubes utilisés sont généralement en acier fortement allié à base de nickel de longueurs comprises entre 10 et 15 m. Leurs diamètres intérieurs varient entre 80 et 130 mm et leurs épaisseurs de 10 à 25 mm. Les matériaux des tubes doivent présenter une très bonne résistance au fluage à haute température. Les tubes de reformage sont conçus pour une durée de vie moyenne de 100000 heures (Rostrup-Nielsen, 1993a). Ils sont soumis à de très grandes contraintes puisqu'ils opèrent à hautes températures avec un fort gradient (450 - 900°C). Leur résistance mécanique dépend fortement de la température maximale de paroi (c'est-à-dire du flux de chaleur imposé). Une légère augmentation de la température maximale de paroi du tube peut entraîner une réduction importante de sa durée de vie.

Les tubes doivent d'abord résister aux pressions et aux températures élevées, mais ils servent également de milieu de transfert de chaleur. Ils contiennent un mélange de vapeurs (CH_4 , CO , CO_2 et H_2) et à l'extérieur, ils sont exposés aux produits de combustion oxydants. L'augmentation de l'épaisseur des tubes risque de diminuer le transfert de chaleur et d'augmenter les contraintes thermiques. Les matériaux des tubes sont des alliages caractérisés par une forte résistance à haute température du fait de leurs teneurs en Ni et Cr élevées. La résistance mécanique des tubes est un élément capital de la conception du four. Sous l'action des variations de température, les tubes se dilatent ou se contractent de plusieurs centimètres. Des liaisons semi-flexibles en haut et/ou en bas, avec des contrepoids ou des ressorts de suspension sont utilisées pour compenser les dilatations. La Figure 8 présente des exemples d'arrangement des brûleurs selon le type de four de reformage. Le transfert de chaleur aux tubes se fait essentiellement par rayonnement (radiation des flammes et des parois réfractaires du four). Il existe deux types de brûleurs :

- les brûleurs radiants à flamme plate, disposés en nombre important sur les parois du four et dont les flammes chauffent le réfractaire qui irradie les tubes (brûleurs latéraux),
- les brûleurs à flamme longue, disposés en voûte ou sur la sole en nombre plus faible (10 fois moins), et dont la flamme irradie directement les tubes (brûleurs en terrasse, en voûte ou en sole).

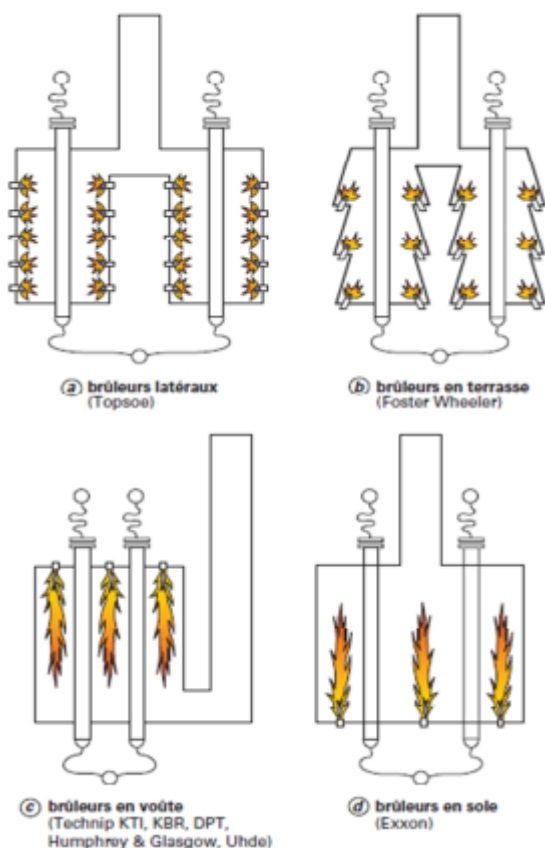


Figure 3: Arrangement des brûleurs selon le type de fours de vaporeformage (F. Giroudière, 2012).

Les brûleurs sont généralement alimentés en air de combustion préchauffé pour économiser l'énergie. Cependant, pour limiter les émissions de polluants comme les NOx qui se forment à haute température, il est nécessaire de limiter le préchauffage de l'air de combustion à 250-300°C et installer des brûleurs spéciaux à faible émission de NOx.

A la sortie de la zone de radiation, la température des fumées est généralement supérieure à 900°C et de l'énergie peut encore être récupérée dans la zone aval dite de convection. Cette zone du four contient des faisceaux permettant de récupérer la chaleur sensible des fumées qui

sont extraites par des ventilateurs et rejetées à l'atmosphère à une température comprise entre 150 et 200°C.

II.4 Principales réactions de reformage

Le gaz naturel et les hydrocarbures légers après désulfuration sont transformés en gaz de synthèse par vaporeformage. Pour le méthane, principal constituant du gaz naturel, la réaction principale de reformage à la vapeur SMR (Steam Methane Reforming) correspond à l'oxydation catalytique suivante:



La principale réaction secondaire est la conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau WGS (Water Gas Shift):



Il est généralement admis que le CO₂ n'est pas seulement produit par la réaction de WGS. Il peut aussi être produit directement à partir du méthane selon la réaction :



Cette réaction (6) est la somme des réactions (4) et (5).

II.5 Limites du procédé conventionnel de reformage

La production de gaz de synthèse par vaporeformage nécessite une installation de taille considérable (Longueur : 30 m, largeur : 30 m et hauteur : 30 m) et un temps de contact supérieur à la seconde (Jens R. Rostrup-Nielsen et al., 2002). Un four de reformage actuel se compose d'une enceinte (ou casing) de taille variable selon la capacité de production. A titre d'exemple, un four de reformage d'une unité SMR pouvant produire jusqu'à 130000 Nm³/h d'hydrogène mesure environ 17 m de haut, 20 m de long et 10 m de large. Dans l'enceinte du four, on trouve plusieurs rangées de tubes métalliques d'une hauteur d'environ 15 m et d'un

diamètre externe d'environ 15 cm. Ces tubes sont remplis de catalyseur dans toute leur longueur et c'est à l'intérieur de ces derniers qu'on fait circuler le mélange réactif vapeur d'eau / gaz naturel. Pour que la réaction de vaporeformage du méthane puisse se faire, on chauffe l'ensemble par l'intermédiaire de brûleurs disposés régulièrement sur les murs internes de l'enceinte ou, selon la technologie choisie pour le four. La Figure 9 présente deux photographies de four de reformage à la vapeur.

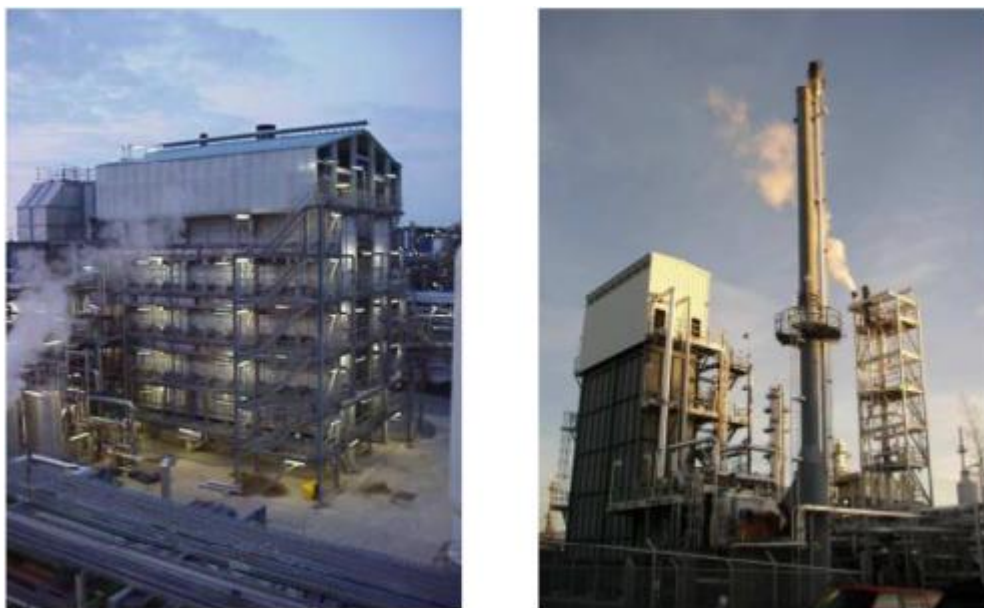


Figure 4: Exemples de Four de reformage à la vapeur.

Le procédé de reformage catalytique à la vapeur du gaz naturel en utilisant un réacteur à lit fixe est aujourd'hui bien connu et bien maîtrisé pour la production d'hydrogène à grande échelle. Cependant, son efficacité globale est considérablement affectée par les pertes thermiques. A cela s'ajoutent les risques de corrosion par « metal dusting » qui diminue la durée de vie de l'installation et les limitations par les transferts de chaleur et/ou matière qui empêchent d'utiliser totalement tout le potentiel des catalyseurs (facteur d'efficacité du catalyseur généralement égale à 0,1) (Rostrup-Nielsen, 2004). Il n'est pas non plus adapté à la production d'hydrogène à petite échelle ou à des applications portables où la compacité, un démarrage facile et un bon contrôle de la température sont cruciaux.

L'intensification de ce procédé par le développement d'échangeur-réacteurs microstructurés permet de remédier à ces problèmes de déperditions thermiques, de supprimer les limitations par les transferts de chaleur et de matière rencontrés dans le réacteur à lit fixe. Elle permet également de réduire considérablement le volume du réacteur (< 10 %), la consommation énergétique de l'installation et par conséquent de faire des économies sur le coût de l'investissement (-25 %) tout en diminuant l'impact environnemental du procédé (Tonkovich et al., 2004 ; Zafir et Gavriilidis, 2003 ; Lerou et al.; 2010). Dans la section suivante, nous abordons une synthèse bibliographique de l'intensification du procédé SMR par utilisation d'échangeur-réacteurs microstructurés.

***CHAPITRE III: Intensification du procédé SMR
par utilisation d'échangeur réacteurs de chaleur
microstructurés***

Introduction

Le reformage à la vapeur du gaz naturel est le procédé le plus économique pour la production de gaz de synthèse. Son efficacité globale est affectée par les pertes thermiques et la faible efficacité du transfert de chaleur au sein du lit catalytique qui empêche d'utiliser tout le potentiel du catalyseur (Stefanidis et al., 2009). L'intensification de ce procédé par le développement d'échangeur-réacteurs micro-structurés est une solution pour remédier aux problèmes de déperditions thermiques rencontrés dans le réacteur classique à lit fixe et améliorer le transfert thermique. La faible épaisseur du wash-coat déposé sur les parois du réacteur limite le gradient de température dans la couche catalytique conduisant ainsi à une amélioration des performances catalytiques du réacteur (Zanfir et Gavriilidis, 2003).

III.1 Principe de l'échangeur-réacteur

Les échangeur-réacteurs microstructurés sont des appareils contenant des passages de fluide de dimensions submillimétrique. En général, ils sont composés de plaques sur lesquelles sont gravés plusieurs canaux parallèles, revêtus de catalyseurs, où se déroulent les réactions. Un exemple d'échangeur-réacteur microstructuré multi-plaques à courants croisés est présenté sur la Figure 10. Les canaux de la face A peuvent être utilisés pour faire la réaction tandis que ceux de la face B, selon la thermicité de la réaction, sont utilisés pour fournir ou récupérer la chaleur de réaction. Généralement, une réaction endothermique et une réaction exothermique sont alternées de part et d'autres des canaux pour la gestion du transfert thermique dans un tel appareil.

Ces réacteurs à paroi catalytique améliorent significativement le transfert de chaleur entre les réactions exothermiques et endothermiques qui se produisent sur les deux côtés opposés et séparés par une mince paroi, car la résistance au transfert de chaleur dans les couches limites thermiques est éliminée, ce qui les rend compact et efficace (Venkataraman et al., 2002).

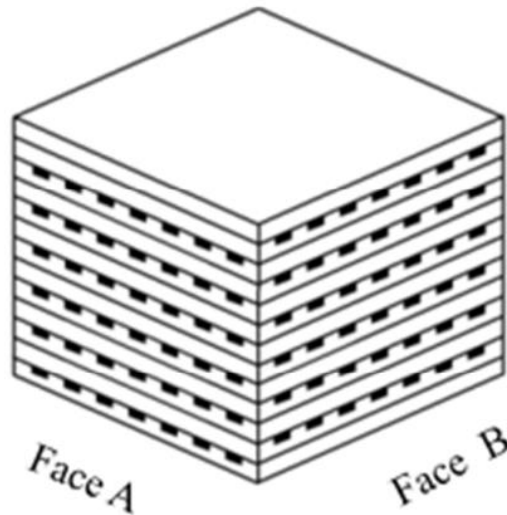


Figure 1: Exemple d'échangeur-réacteur de chaleur microstructuré

Le principal objectif du développement des réacteurs microstructurés est d'éliminer ou de réduire considérablement les limitations au transfert thermique et au transfert de matière fréquemment rencontrées dans les réacteurs conventionnels. Ces réacteurs sont caractérisés par leur rapport surface-sur-volume élevé ($10000 - 50000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) comparé à celui des réacteurs classiques. La surface spécifique des réacteurs conventionnels est souvent de $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et dépasse rarement $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Généralement, l'écoulement dans les réacteurs microstructurés est laminaire. Dans ces conditions hydrodynamiques, le coefficient de transfert de chaleur ainsi que celui de transfert de matière sont inversement proportionnels au diamètre du canal (Commenge et al. 2009). La miniaturisation permet donc de les intensifier considérablement.

En phase gaz, le coefficient de transfert de chaleur par convection dans les microréacteurs ($400-2000 \text{ W}/\text{m}^2/\text{K}$) peut être jusqu'à 10 fois plus important que celui des échangeurs de chaleur classiques ($50-300 \text{ W}/\text{m}^2/\text{K}$). Cette amélioration des performances de transfert de chaleur et de matière permet d'utiliser totalement le potentiel du catalyseur durant les réactions fortement exo ou endothermique et d'éviter la formation de points chauds ou froids (Kolb et al., 2004). Elle augmente aussi considérablement la productivité.

Les réacteurs microstructurés offrent aussi la possibilité de réaliser certaines réactions à haute température, ce qui permet de réduire les volumes de réaction, la quantité de catalyseur nécessaire et entraîne une amélioration de l'efficacité énergétique et la réduction des coûts opératoires (Renken et al., 2005). Ils sont aussi adaptés aux systèmes réactionnels nécessitant un chauffage ou un refroidissement rapide du mélange. Le faible diamètre du canal réactionnel assure un temps court de diffusion radial et par conséquent une distribution des temps de séjour très étroite. Cette dernière est un avantage pour les réactions successives puisqu'elle permet d'atteindre une sélectivité importante vers le composé intermédiaire désiré.

Les faibles dimensions du réacteur permettent de rapprocher les outils de production du lieu de consommation facilitant ainsi la distribution des produits. Ceci permet d'éviter ou de minimiser le coût du transport et le stockage de produits chimiques dangereux. Un autre avantage des réacteurs microstructurés est l'extrapolation « facile » pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle en multipliant le nombre de canaux sans changer leur géométrie (Aubin et Xuereb, 2008). En résumé, les réacteurs microstructurés :

- sont adaptés pour les réactions chimiques rapides, fortement exo- ou endothermique,
- permettent l'intensification de procédés et l'opération dans des régimes de fonctionnement habituellement inaccessibles,
- facilitent la distribution de la production et le développement rapide de procédés.

III. 2 Reformeurs échangeur-réacteurs de chaleur

Dans un contexte très concurrentiel, l'intensification par utilisation d'échangeur-réacteurs de chaleur résistant à la corrosion permet grâce à une amélioration de l'efficacité énergétique du procédé et la réduction du coût de production d'accroître la compétitivité. La réduction des coûts d'entretien est liée à la réduction de la taille, celle du coût de transport peut être éliminée en délocalisant la production chez le client. Le coût de production est également

considérablement réduit grâce à la compacité des installations et à une amélioration des performances des équipements de production. Il existe dans la littérature plusieurs études de simulations abordant l'intensification du procédé de reformage du méthane par utilisation de réacteur échangeur (Zanfir et Gavriilidis, 2003, Stefanidis et al., 2009, Zhai et al., 2010, Hwang et al., 2011). Ces études, parfois couplées à des expériences à l'échelle laboratoire, mettent en évidence l'apport économique et environnemental considérable de l'utilisation des réacteurs microstructurés. La Figure 11 présente un exemple d'échangeur-réacteur de reformage fabriqué par la société Chart Energy and Chemicals.

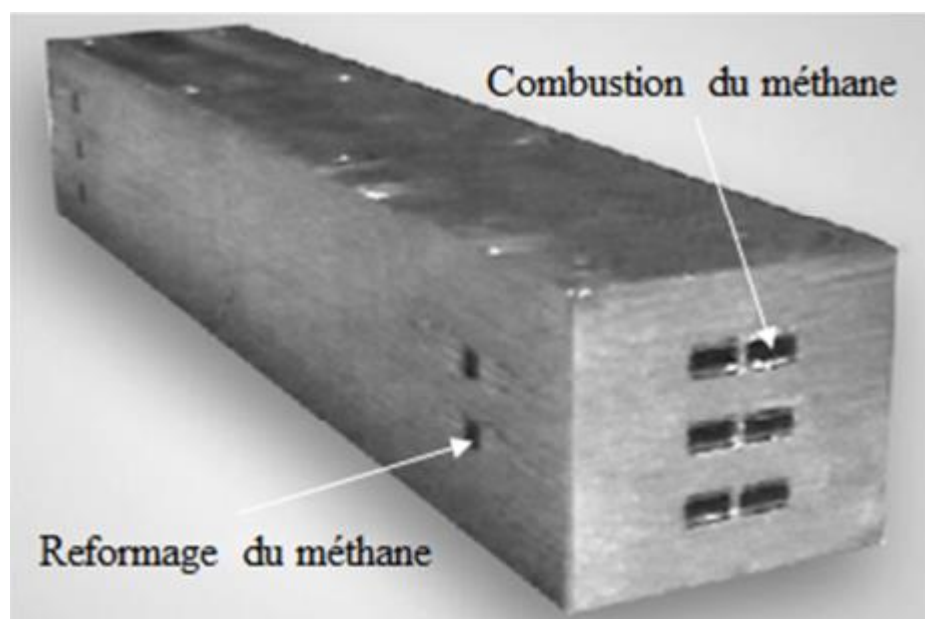


Figure 2: Exemple d'échangeur-réacteur de reformage du méthane fabriqué par Chart

Actuellement, il n'existe pas d'exemples connus à l'échelle industrielle de procédé de production de gaz de synthèse utilisant un échangeur-réacteur. Ceci est dû en grande partie au coût élevé des matériaux à mettre en œuvre et aux contraintes techniques de fabrication de ces appareils mais aussi aux risques d'encrassement et de bouchage des canaux contenant le catalyseur (Bergougnoux, 2012).

Les échangeur-réacteurs microstructurés de par leur bonne performance en termes de transfert de chaleur et de matière mais aussi leur faible poids et leur compacité sont intéressants pour

des applications offshore ou pour la production à petite échelle d'hydrogène ou de carburant de synthèse. Des sociétés comme Velocys® ou Compact GTL commercialisent un procédé de production d'hydrocarbure liquide à partir du gaz naturel en couplant deux réacteurs-échangeurs de chaleur microstructurés pour transformer successivement le gaz naturel en gaz de synthèse puis en pétrole brut de synthèse à travers le procédé Fischer-Tropsch. Cette technologie est utilisée au Brésil sur un FPSO (*Floating production storage and offloading*) de la société Petrobras pour produire 3 m³ par jour d'hydrocarbures de synthèse (A. Holwell et J. McDaniel, 2011).

En s'affranchissant des verrous technologiques de fabrication et du risque de bouchage des canaux, l'utilisation de ces appareils dans le domaine offshore permettra d'une part de limiter les émissions de gaz à effets de serre et d'autre part de réaliser des bénéfices conséquents tirés de la vente du pétrole de synthèse mais aussi des économies réalisées en supprimant le coût de transport ou la mise en place d'une infrastructure de transport.

Venkataraman et al., (2003) ont expérimenté le reformage du méthane dans un microréacteur à plaques parallèles en utilisant un catalyseur à base de rhodium. Pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction de reformage, la combustion du méthane sur un catalyseur à base de platine est effectuée sur les canaux alternatifs. Ils ont obtenu un taux de conversion du méthane de 95 % pour un temps de passage de 70 ms et un rapport steam sur carbone de 1. Ils ont également montré que la cinétique de la réaction de reformage sur les catalyseurs à base de rhodium est très rapide. Le temps de séjours nécessaire au gaz réactifs dans le réacteur est contrôlé par la vitesse du transfert de matière. Dans une étude plus récente, Tonkovich et al., (2007) ont démontré qu'il est possible de diminuer le temps de contact à 1 ms. Pour cela, ils ont diminué considérablement la taille des canaux pour accélérer le transfert de matière externe.

III. 3 Choix entre un réacteur structuré et un réacteur conventionnel

Lorsqu'on envisage d'intégrer un réacteur microstructuré dans un procédé industriel, tel que le reformage du méthane, ses avantages et inconvénients doivent être pris en considération. Cette démarche est nécessaire car il n'est pas toujours bénéfique de construire un procédé miniaturisé avec un microréacteur intégré s'il n'y a aucun avantage technique ou économique par rapport à l'utilisation d'un système conventionnel. Dans le cas particulier où le réacteur microstructuré est utilisé pour le reformage du méthane, du méthanol ou de l'éthanol pour produire de l'hydrogène en vue d'alimenter une pile à combustible, le choix d'un microréacteur est raisonnable, puisqu'il satisfait les contraintes de compacité et de légèreté nécessaires et présente plusieurs autres avantages (Delsman et al., 2005). Un reformeur au méthanol développé par Park et al. (2004) est présenté sur la Figure 12. Il est conçu pour alimenter en hydrogène une petite pile à combustible PEMFC.

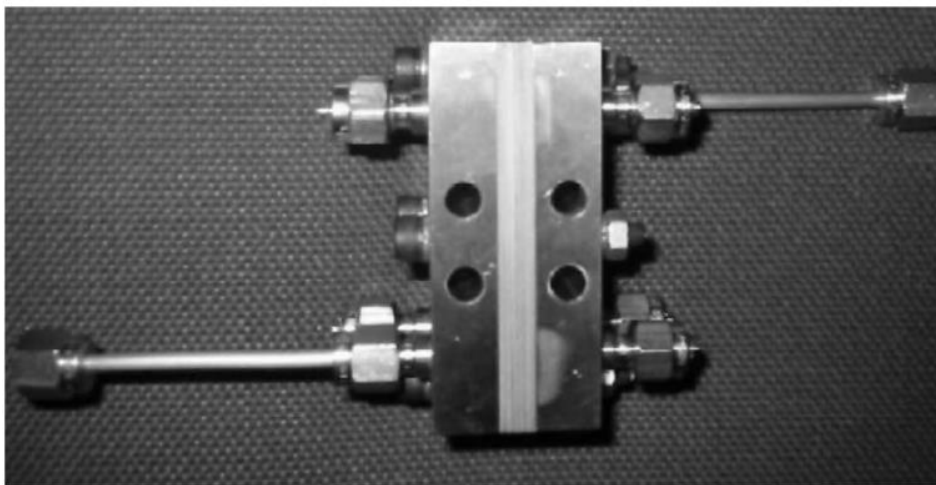


Figure 3: Reformeur au méthanol développé par Park et al. (2004) pour produire de l'hydrogène.

III.4 Verrous technico-économiques au développement des réacteurs microstructurés

Malgré leur potentiel économique très attractif, les microréacteurs ne sont toujours pas développés au-delà du stade du laboratoire. Cela est dû en grande partie aux challenges redoutables qui doivent être surmontés dans le développement de concepts techniques qui vont au-delà des exigences des procédés classiques. Dans l'industrie, les outils microstructurés sont encore souvent perçus comme des gadgets et non pas comme des solutions industrielles viables car les preuves de faisabilité à l'échelle industrielle sont rares. L'intégration des outils microstructurés fait face à des verrous d'ordre techniques et économiques. A titre d'exemple, pour la réalisation de réactions catalytiques de reformage, la résistance des équipements aux conditions extrêmes de température et de pression du procédé, ainsi que les coûts d'investissements élevés constituent les principaux défis.

Les microréacteurs ont quelques inconvénients significatifs parmi lesquels on peut citer le plus gênant qui est le bouchage des canaux, leur encrassement durant la réaction et la perte de charge. Ces deux phénomènes rendent généralement les microréacteurs inappropriés pour des réactions au cours desquelles la précipitation d'un produit est possible. La robustesse est aussi un autre problème courant des microréacteurs.

Divers matériaux comme l'acier inoxydable, l'Hastelloy, le verre, le silicium, les polymères et les céramiques peuvent être utilisés pour fabriquer les réacteurs microstructurés. La compatibilité chimique entre les réactifs et le matériau du réacteur peut donc être surmontée. Le second challenge consiste à uniformiser la distribution à la fois dans les canaux réactifs et dans ceux de transfert thermique notamment lorsqu'il s'agit de traiter un débit important. Enfin, il est aussi important de souligner la nécessité de développer des techniques permettant d'enduire uniformément le catalyseur avec une bonne adhérence sur les parois du réacteur.

**CHAPITRE IV : *Modélisation d'un échangeur-
réacteur microstructuré***

Introduction

Dans ce chapitre, Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre le micropilote conçu et mis en œuvre par Air Liquide pour tester et mesurer l'activité catalytique des catalyseurs. Dans la seconde partie, nous présentons les modèles cinétiques développés pour analyser et interpréter les résultats des tests catalytiques effectués sur un micropilote. Il s'agit de modèles monodimensionnels de réacteurs pistons hétérogènes qui tiennent compte des phénomènes de transfert de chaleur et de matière dans le réacteur.

IV. 1 Description et caractérisation du micropilote

La Figure 13 montre une vue générale du pilote réalisé en forte interaction entre le LRGP, le Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD) d'Air Liquide,

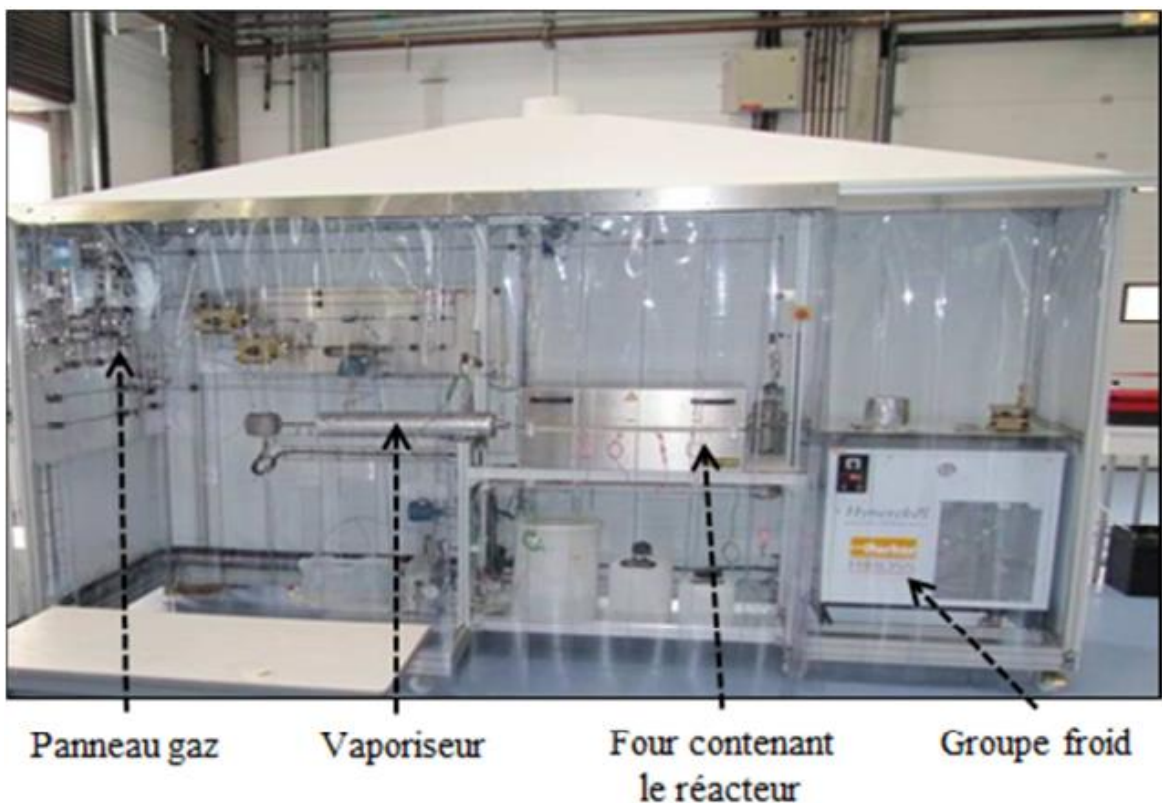


Figure 1: Photographie du micropilote.

Les Figures 14 et 15 présentent respectivement, un schéma simplifié du micropilote et une vue du réacteur en position dans le four du micropilote de cinétique.

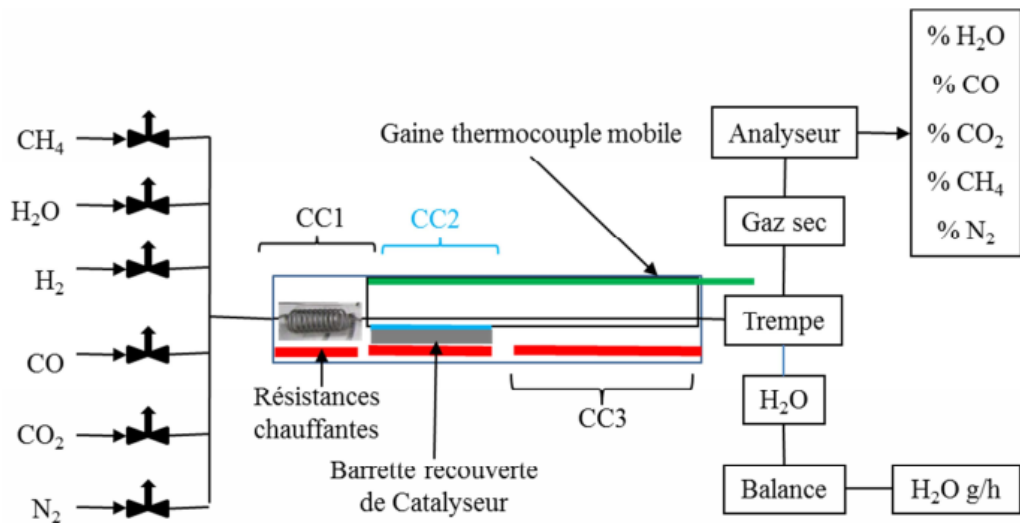


Figure 2: Schéma simplifié du micropilote

Un seul canal est testé, dans les conditions de fonctionnement industrielle du procédé (20 bar 800, 850 ou 900 °C). Il est installé dans un four constitué de trois zones de chauffe indépendantes : un premier four CC1 dans lequel se trouve un serpentin servant à mélanger et à préchauffer les réactifs, un second four CC2, contenant une barrette enduite de catalyseur, qui fournit majoritairement la chaleur nécessaire à la réaction et un troisième four CC3 qui se trouve après la partie catalytique. Son rôle est de compenser les pertes thermiques et d'avoir un meilleur contrôle de la température dans la zone catalytique. Pour obtenir le profil de température dans la zone catalytique, quatre thermocouples sont placés à la paroi du réacteur. Deux thermocouples (TTF1 et TTF2) placés à l'entrée et à la sortie de la zone catalytique mesurent les températures d'entrée et de sortie du gaz réactif. Le thermocouple mobile fournit également un profil de température complet le long du réacteur.

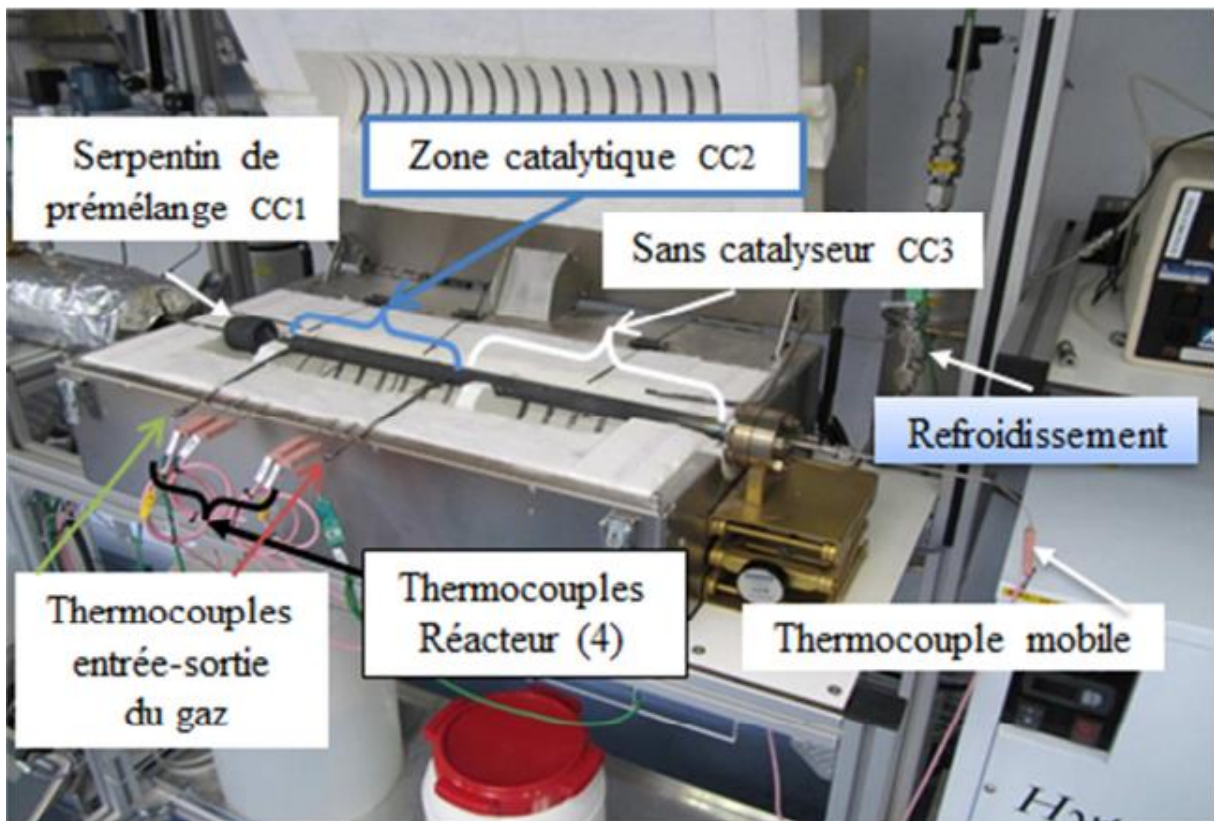


Figure 3 : Vue du réacteur en position dans le four du pilote de cinétique.

A la sortie du réacteur, un refroidissement brusque du gaz de synthèse est effectué pour éviter le phénomène de « metal dusting ». Cette étape permet de condenser et de récupérer sous forme liquide l'eau qui n'a pas réagi. Cette dernière est pesée à l'aide d'une balance pour déterminer son débit. Le gaz de synthèse sec (mélange de CH_4 , H_2 , CO , CO_2) est ensuite récupéré à la sortie gaz où la fraction molaire de chacune des espèces est déterminée à l'aide d'un analyseur infrarouge.

La Figure 16 présente une vue longitudinale ainsi qu'une coupe de la zone catalytique du microréacteur. Quatre zones peuvent être distinguées : le thermocouple mobile, le gaz réactif, la barrette catalytique et les parois solides du réacteur.

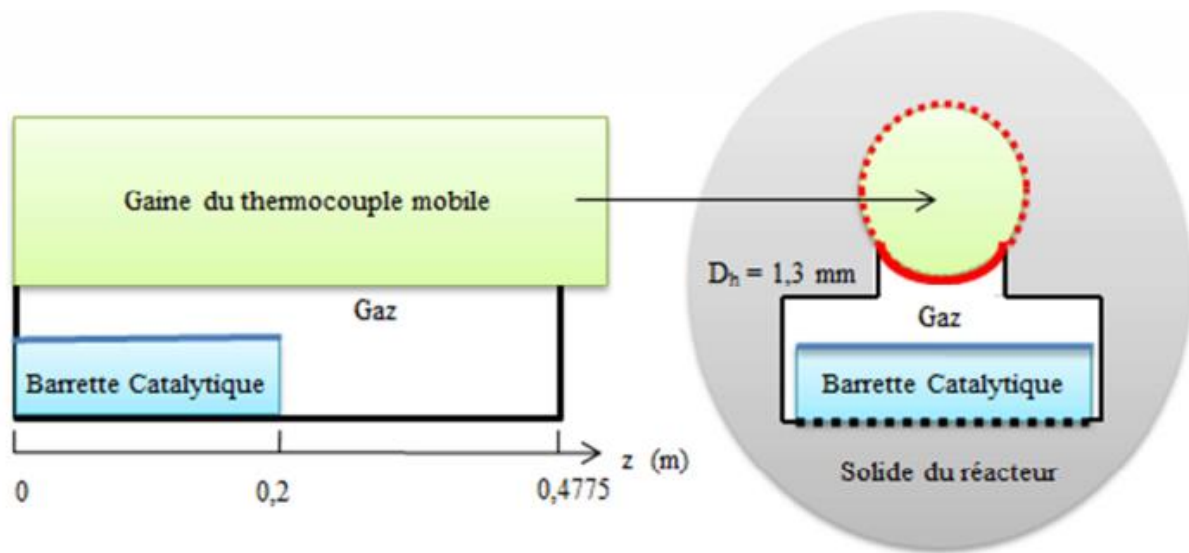


Figure 4: Vue longitudinale et coupe radiale de la zone catalytique.

Dans un premier temps, le micropilote est utilisé pour obtenir de l'information sur les transferts de chaleur et de matière. Un modèle sera calé sur ces paramètres afin de réduire leurs incertitudes dans la partie cinétique. Après cette étape de caractérisation des transferts, le micropilote servira à extraire l'information cinétique à partir des mesures en conditions réactionnelles. La description du pilote est faite à l'aide d'un modèle numérique permettant de remonter aux paramètres cinétiques de la réaction.

La Figure 17 montre une vue en coupe du porte-échantillon, ainsi que les différents périmètres d'échange de chaleur et/ou de matière. Le gaz réactif circulant dans le réacteur échange de la chaleur par convection avec le thermocouple mobile, le catalyseur et la paroi du réacteur. Il échange aussi de la matière avec la couche catalytique où a lieu la réaction chimique. Les périmètres de contact entre la barrette catalytique et le réacteur, et entre le thermocouple mobile et le réacteur, constituent des zones de discontinuité du transfert thermique par conduction. Pour caractériser le transfert thermique, nous avons défini un coefficient de transfert de chaleur par convection entre le gaz et l'ensemble des parois avec lesquelles il est en contact et deux résistances de transfert de chaleur entre la barrette catalytique et le

réacteur, et entre le thermocouple mobile et le réacteur. Ces coefficients de transfert thermique seront déterminés par des mesures expérimentales.

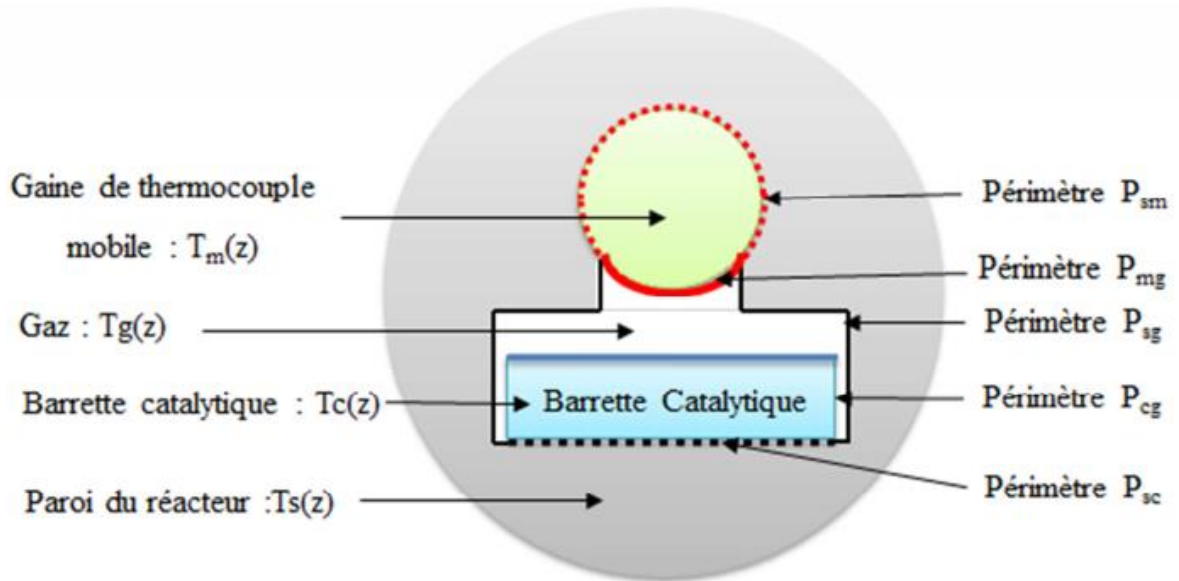


Figure 5: Coupe radiale de la zone catalytique et définitions des périmètres de contact entre ces zones.

Le Tableau 5 présente la signification et les dimensions des différents périmètres.

Tableau 1 : Signification et dimensions des différents périmètres du porte-échantillon.

P_{sm}	Périmètre de contact entre le solide du réacteur et le thermocouple mobile						
P_{mg}	Périmètre de contact entre le thermocouple mobile et le gaz						
P_{cg}	Périmètre de contact entre le catalyseur et le gaz						
P_{sc}	Périmètre de contact entre le catalyseur et le solide du réacteur						
P_{sg}	Périmètre de contact entre le solide du réacteur et le gaz						
	Section droite [m^2]		Périmètres des interfaces [mm]			Total [mm]	
	S_g	P_{sm}	P_{mg}	P_{sg}	P_{cg}	P_{sc}	P_{tot}
	$7,26 \cdot 10^{-6}$	4,71	4,71	11,2	8,2	5	24,11

IV. 2 Réactions et espèces prises en compte

Les modèles cinétiques développés considèrent les réactions de reformage du méthane SMR (8) et de Water Gas Shift WGS (9) qui sont celles généralement retenues pour modéliser les réacteurs de reformage catalytique à la vapeur.





La cinétique de la réaction de reformage du méthane a été étudiée par plusieurs équipes de recherche au cours des deux dernières décennies. Il y a un accord général sur le fait que la cinétique de la réaction est du premier ordre par rapport au méthane. Cependant, l'énergie d'activation de la réaction varie très fortement 20-160 kJ/mol selon les études. La dispersion des valeurs de l'énergie d'activation peut s'expliquer pour la plupart des cas par les limitations par le transfert de chaleur et/ou de matière. Actuellement, il n'existe pas de consensus sur le mécanisme exact de la réaction SMR (Steam Methane Reforming).

Pour analyser le reformage du méthane dans un réacteur à microcanaux, Tonkovich et al., (2007) ont proposé les relations suivantes pour représenter les vitesses des réactions SMR et de WGS en exploitant les résultats des tests catalytiques de Wang et al. (2004).

$$R_{SMR} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \quad A_1 = 1,273 \cdot 10^8 \text{ [mol/m}^3 \text{ catalyseur/s]}$$

$$R_{WGS} = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \quad A_2 = 1,466 \cdot 10^3 \text{ [mol/m}^3 \text{ catalyseur/s]}$$

R_{SMR} : vitesse de la réaction SMR [mol/m³ catalyseur/s]

R_{WGS} : vitesse de la réaction WGS [mol/m³ catalyseur/s]

E_{a1} : énergie d'activation de la réaction SMR [J/mol]

E_{a2} : énergie d'activation de la réaction de WGS [J/mol]

K_1 : constante d'équilibre de la réaction SMR [bar²]

K_2 : constante d'équilibre de la réaction de WGS [-]

P_i : pression partielle du composé i [Pa]

Les énergies d'activation des réactions SMR (E_{a1}) et WGS (E_{a2}) sont, respectivement, égales à 169500 J/mol et 67130 J/mol. K_1 et K_2 sont les constantes d'équilibre thermodynamique des deux réactions :

$$K_1 = \exp\left(-\frac{26830}{T} + 30,114\right) [\text{bar}^2] \quad K_2 = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4,036\right) [-]$$

Pour le design de l'échangeur-réacteur microstructuré, la vitesse de la réaction principale doit être mesurée avec précision dans des conditions opératoires identiques à celles du fonctionnement du futur réacteur. Ainsi, il convient de souligner que l'estimation de la cinétique globale est plus appropriée que l'étude de la microcinétique de la réaction SMR, qui viserait alors à identifier le mécanisme détaillé de la réaction et l'étape déterminant la vitesse. Par conséquent, un formalisme de cinétique globale, similaire à celui proposé par Tonkovich et al. (2007) a été retenu. La cinétique des réactions est alors exprimée en fonction des titres molaires des espèces dans le catalyseur comme suit :

$$R_{\text{SMR}} = k_{\text{preexp1}} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_c}\right) \left(y_{c,\text{CH}_4} y_{c,\text{H}_2\text{O}} - P^2 \frac{y_{c,\text{H}_2}^3 y_{c,\text{CO}}}{K_1} \right) K_\mu$$

$$R_{\text{WGS}} = k_{\text{preexp2}} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_c}\right) \left(y_{c,\text{CO}} y_{c,\text{H}_2\text{O}} - \frac{y_{c,\text{H}_2} y_{c,\text{CO}_2}}{K_2} \right) K_\mu$$

R_{SMR} : vitesse de la réaction SMR	$[\text{mol}/\text{m}^2_{\text{catalyseur}}/\text{s}]$
R_{WGS} : vitesse de la réaction WGS	$[\text{mol}/\text{m}^2_{\text{catalyseur}}/\text{s}]$
K_{preexp1} : facteur pré-exponentiel de la réaction SMR	$[\text{mol}/\text{m}^2_{\text{surface active}}/\text{s}]$
K_{preexp2} : facteur pré-exponentiel de la réaction WGS	$[\text{mol}/\text{m}^2_{\text{surface active}}/\text{s}]$
K_μ : constante de microstructure	$[\text{m}^2_{\text{surface active}}/\text{m}^2_{\text{catalyseur}}]$
$y_{c,i}$: fraction molaire de l'espèce i dans le catalyseur	$[-]$

Contrairement à Tonkovich et al. (2007) qui ont exprimés la vitesse des réactions SMR et de WGS en $[\text{mol}/\text{m}^3_{\text{catalyseur}}/\text{s}]$, nous les avons exprimées en $[\text{mol}/\text{m}^2_{\text{catalyseur}}/\text{s}]$. Irani et al. (2011)

ont modélisé par CFD les réactions de reformage du méthane dans un réacteur monolithe et comparé les deux approches de modélisation aux résultats expérimentaux. Ils ont conclu que l'approche surfacique, plus facile à mettre en œuvre, est beaucoup plus précise que celle volumique. Elle permet de retrouver les résultats expérimentaux avec moins de 3 % d'écart en conversion pendant que celle volumique sous-estime la conversion de plus de 10 %.

Dans l'expression de la cinétique de la réaction, une constante (K_μ) fonction de la microstructure du catalyseur a été ajoutée. Ce terme (K_μ) doit permettre de lier l'activité catalytique aux caractéristiques microstructurales des catalyseurs. Pour le définir, il est nécessaire de connaître les principales caractéristiques des dépôts catalytiques. Après la détermination de la cinétique de la réaction, la simulation du modèle permettra de déterminer le flux et la composition du gaz de synthèse produit en fonction des conditions opératoires (température, pression, temps de passage, chaleur fournie, etc)

IV. 2.1 Introduction des avancements

La Figure 18 présente un schéma simplifié de la zone catalytique du micropilote. L'alimentation du réacteur peut contenir chacune des espèces possibles que sont : CH_4 , H_2O , CO , H_2 , CO_2 et éventuellement des inerts F_{inerte} (N_2). On définit F_0 le débit total des gaz réactifs :

F_p : flux molaire des produits [mol/s]

F_f : flux molaire des fumées [mol/s]

F_e : débit molaire de gaz à l'entrée du microréacteur [mol/s]

f_j : débit molaire du constituant j [mol/s]

$$F_0 = F_{CH_4,0} + F_{H_2O,0} + F_{CO,0} + F_{H_2,0} + F_{CO_2,0}$$

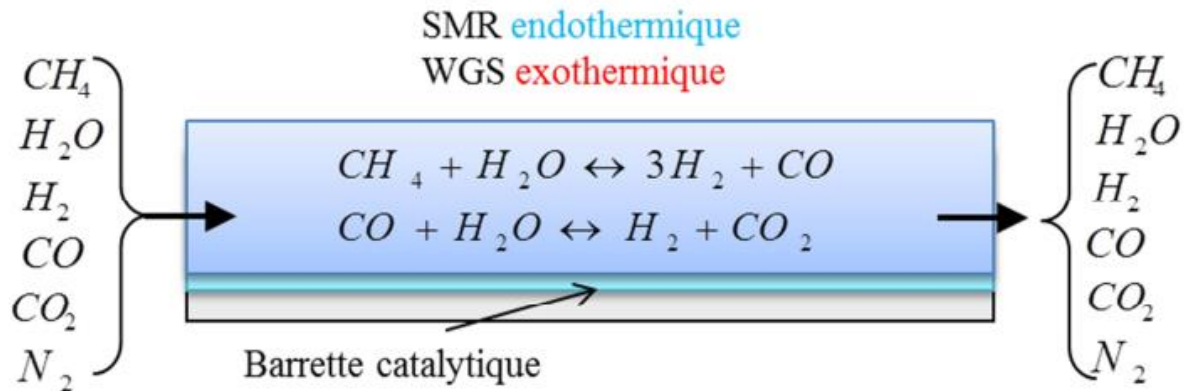


Figure 6 : présentation simplifiée du canal de la zone catalytique

La Figure 19 présente une coupe radiale du micropilote. Les différents périmètres de transfert de chaleur par conduction, par convection, de transfert de matière et de réactions y sont indiqués. Les paramètres h_{loc} , R_{sm} , R_{sc} , K_{dj} , utilisés pour représenter ces phénomènes ont été déterminés par mesure expérimentale $h_{loc} = 561$, $R_{sm} = 0.0068$, $R_{sc} = 0.0073$.

Ces coefficients de transfert thermique peuvent être déterminés par minimisation de l'écart entre les températures modélisées et celles mesurées sur le microréacteur en utilisant la fonction *fminsearch* de la toolbox optimisation de Matlab®. L'algorithme ci-dessous a été utilisé :

- Interpolation le long du réacteur de la température de peau $TTP_{exp}(z_i)$ en $TTP(z)$
- Initialisation de R_{sm} , R_{sc} et h_{loc} ,
- Résolution de l'équation différentielle pour trouver $T_g(z)$,
- Déduction du profil modélisé $T_m(z)$,
- Calcul de l'écart entre le modèle et l'expérience, F ,

$$F = (TTF2_{(modèle)} - TTF2_{(expérience)})^2 + \sum_{zi \text{ du profil } T_m}^n (T_{m_{expérience}} - T_{m_{modèle}})^2$$

TTF1 : température d'entrée du gaz zone catalytique [K]

TTF2 : température de sortie du gaz zone catalytique [K]

T_m : température du thermocouple mobile [K]

- Identification de R_{sm} , R_{sc} et h_{loc} par minimisation de F .

Si on introduit x_1 et x_2 les avancements respectifs des réactions SMR et de WGS, les débits molaires de CH_4 , H_2O , CO , H_2 et CO_2 à une position quelconque se calculent à l'aide des formules suivantes :

$$F_{\text{CH}_4} = F_{\text{CH}_4,0} - x_1 F_0$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{H}_2\text{O},0} - (x_1 + x_2) F_0$$

$$F_{\text{CO}} = F_{\text{CO},0} + (x_1 - x_2) F_0$$

$$F_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2,0} + (3x_1 - x_2) F_0$$

$$F_{\text{CO}_2} = F_{\text{CO}_2,0} + x_2 F_0$$

Le débit total est donné par la relation suivante : $F_{\text{tot}} = F_0 + F_{\text{inerte}} + 2x_1 F_0 = F_{\text{inerte}} + (1 + 2x_1) F_0$

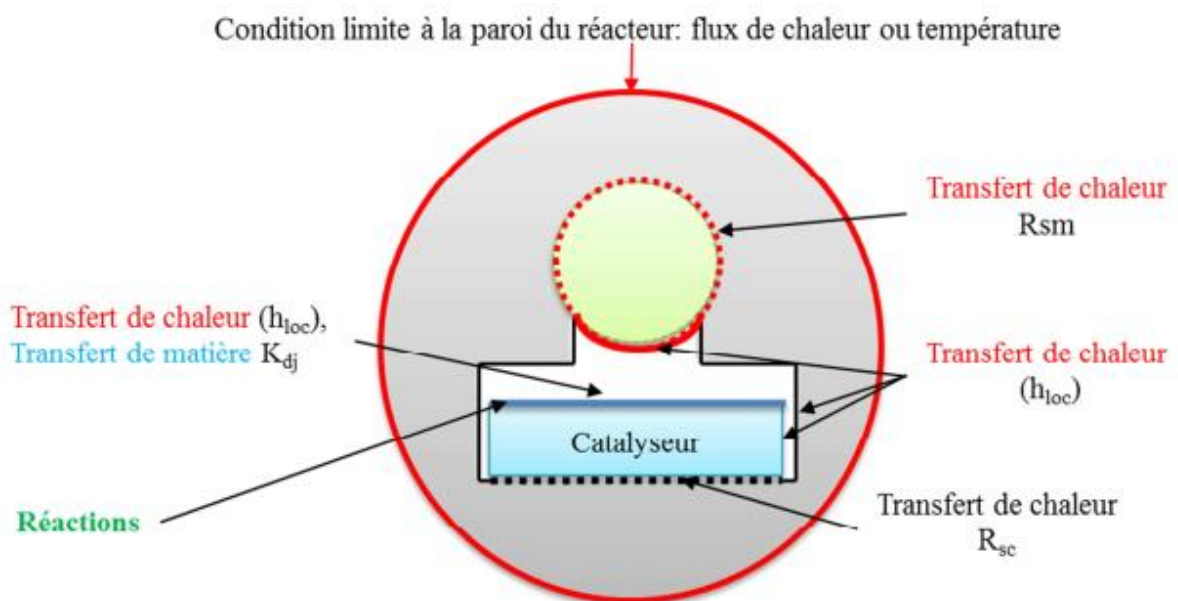


Figure7 : Coupe radiale du micropilote.

X_{CH_4} : conversion du méthane [-]

x_1 : avancement de la réaction SMR [-]

x_2 : avancement de la réaction de WGS [-]

IV. 2.2 Variables intermédiaires

On peut exprimer chacune des fractions molaires en fonction des deux avancements :

$$y_j = \frac{F_j}{F_{tot}} \quad \text{par exemple :} \quad y_{g,CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - x_1 F_0}{F_{inerte} + (1 + 2x_1)F_0}$$

$y_{c,i}$: fraction molaire de l'espèce i dans le catalyseur [-]

Les avancements x_1 et x_2 peuvent se calculer à partir des flux de méthane et de CO_2 tels que :

$$x_1 = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_0}, \quad x_2 = \frac{F_{CO_2} - F_{CO_2,0}}{F_0}$$

On a également les relations classiques :

$$y_{g,j} = \frac{C_{g,j}}{C_{T,g}} = \frac{P_j}{P} \quad \text{et} \quad C_T = \frac{P}{RT_g}$$

C_T : concentration totale de la phase gaz [mol/m^3]

P_i : pression partielle du composé i [Pa]

Le débit volumique et la vitesse moyenne du fluide peuvent aussi se calculer :

$$Q_T = \frac{F_{tot}}{C_T} = \frac{RT}{P} (F_{inerte} + (1 + 2x_1)F_0), \quad u_c = \frac{Q_T}{\Omega_c} = \frac{RT}{P\Omega_c} (F_{inerte} + (1 + 2x_1)F_0)$$

Ω_c : section de passage du canal [m^2]

Il est également possible de calculer la conversion de CH_4 (X_{CH_4}) et la sélectivité en CO (S_{CO}) par les formules suivantes :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CH_4}}{F_{CH_4,0}} = x_1 \frac{F_0}{F_{CH_4,0}} \quad \text{et} \quad S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{CO_2}}$$

IV. 3 Présentation du modèle de la zone catalytique sans activité des parois

Le modèle du film schématisé sur la Figure 20 est utilisé pour représenter les transferts de chaleur et de matière. Il considère séparément la phase gazeuse et la phase catalytique, au sein desquelles les fractions molaires des composés sont considérées uniformes. Les deux phases sont séparées par un film à travers lequel le transfert de matière est représenté par un

coefficient de transfert ($k_{d,j}$). La Figure 20 représente également le flux thermique apporté à la phase catalytique par le four.

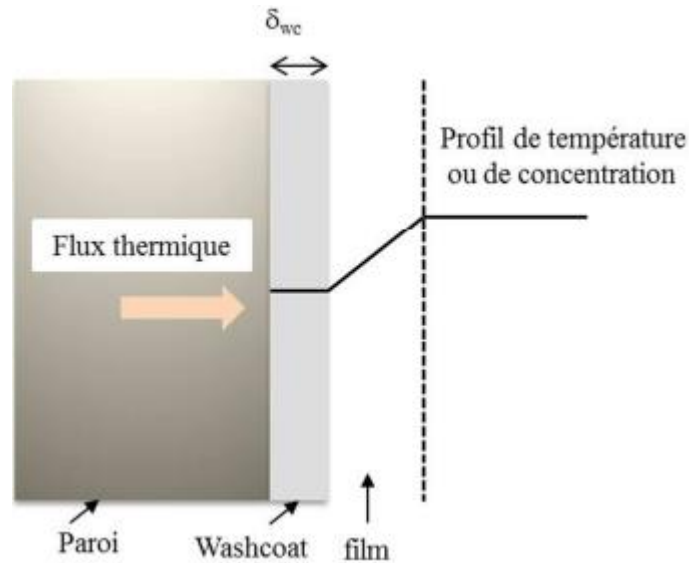


Figure 8: Représentation de la surface de la barrette enduite de wash-coat

δ_{wc} : épaisseur du dépôt catalytique [μm]

$k_{d,j}$: coefficient locale de transfert de matière externe [m/s]

En intégrant le modèle cinétique, la modélisation du microréacteur (zone catalytique CC2) est effectuée en écrivant successivement les équations de conservation de la masse, de l'énergie et de quantité de mouvement dans le microréacteur en régime permanent. Les équations du modèle sont présentées ci-après.

IV.3.1 Hypothèses du modèle

Le modèle cinétique développé est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'écoulement du gaz réactif est supposé de type piston,
- le gaz est représenté par une loi des gaz parfaits (facteur de compressibilité ≈ 1),
- il n'existe pas de réaction en phase homogène,
- les réactions ont lieu à la surface du wash-coat déposé sur le porte-échantillon et il n'y a pas de limitation par le transfert interne dans le wash-coat,

- le transfert thermique par rayonnement est négligé,
- l'activité catalytique des parois du réacteur est négligée.

Nous présentons, dans cette partie, les équations régissant les bilans de matière, de chaleur et de quantité de mouvement pour l'étude de la cinétique des catalyseurs déposés sur la barrette catalytique du microréacteur.

IV.3.2 Bilans de matière dans la phase gazeuse

La Figure 21 présente une coupe radiale et la définition des différents périmètres de transfert de chaleur et de matière utilisé dans le modèle. Le catalyseur est déposé à la surface de la barrette sur une distance égale à P_{sc} , les bords de la barrette sont inertes.

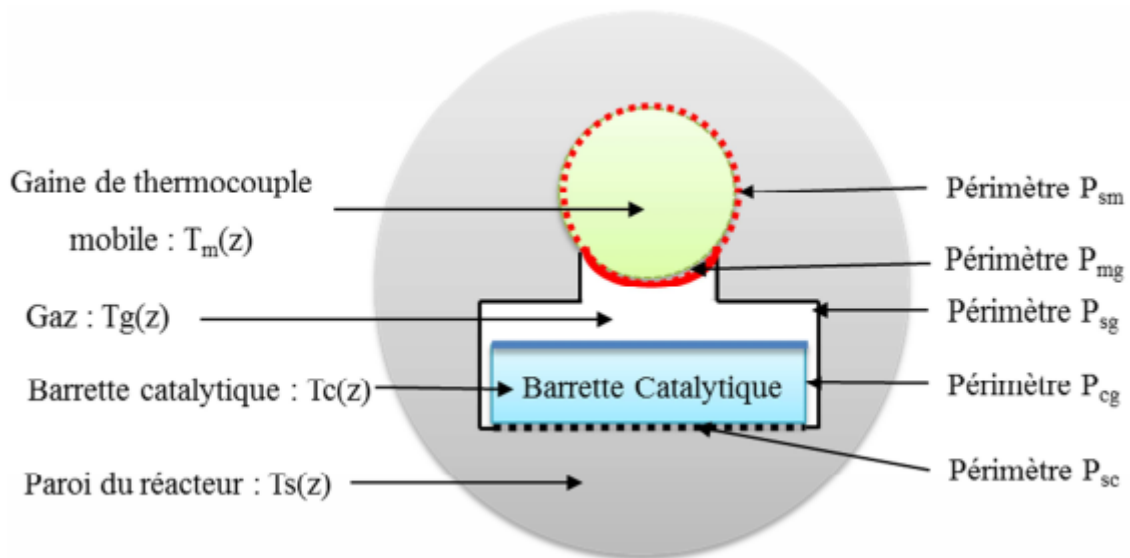


Figure 9: Coupe radiale de la zone catalytique et définitions des périmètres de contact

Voir Tableau 5 qui présente la signification et les dimensions des différents périmètres.

D'après le modèle du film, le flux molaire diffusionnel entre le gaz et la couche catalytique s'écrit comme suit :

$$J_{diffj} = k_{d,j} C_{T,g} (y_{g,j} - y_{c,j})$$

Le flux total spécifique transféré est:

$$J_j = J_{diffj} + y_{g,j} J$$

avec J le flux total moyen (dû à la variation du nombre de moles via la stoechiométrie):

$$J = \sum J_j$$

On définit f_j le débit molaire du constituant j dans le micropilote:

$$f_j = \Omega_c u_c C_{T,g} y_{g,j}$$

où Ω_c désigne la section de passage du gaz dans le microréacteur et u_c la vitesse moyenne d'écoulement du gaz réactif dans le micropilote. Le bilan de matière dans la phase gazeuse s'écrit donc comme l'égalité de la variation du débit molaire en écoulement et du débit transféré à la paroi (pas d'accumulation) :

$$f_{j,z} = f_{j,z+dz} + J_j P_{sc} dz$$

où P_{sc} est le périmètre de contact entre le gaz réactif et la barrette catalytique.

$$\text{Soit } \frac{d(f_{j,z})}{dz} + J_j P_{sc} = 0$$

Après réarrangement, pour chacune des espèces en phase gazeuse, l'écriture du bilan de matière mène à l'équation différentielle ci-dessous décrivant l'évolution de la fraction molaire de l'espèce en fonction des variables du problème :

$$\frac{d(y_{g,j})}{dz} = k_{d,j} P_{sc} \left[\frac{P/RT_g}{F_{inerte} + (1 + 2x_1)F_0} \right] (y_{c,j} - y_{g,j}) \quad (10)$$

avec $j = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}$ et CO_2

Le coefficient de transfert de matière ($k_{d,j}$) est calculé à partir du nombre de Sherwood en utilisant la corrélation suivante :

$$\text{Sh}(z) = \frac{k_d D_h}{D_m} = 3,98 + 0,018 \text{GZ}_m(z)^{1,03} \quad (11)$$

$$\text{GZ}_m(z) = \frac{\text{ReSc}D_h}{Z} \quad (12)$$

Cette corrélation sera utilisée dans le programme cinétique du micropilote pour représenter le transfert de matière dans la zone catalytique en utilisant la relation (13).

$$k_d = \frac{\text{Sh}D_m}{D_h} \quad (13)$$

IV.3.3 Bilans de matière dans la couche catalytique

On considère que la limitation au transfert de matière est uniquement externe du fait de la faible épaisseur du wash-coat ($< 10\mu\text{m}$). Le transfert de matière interne est négligé. Le bilan de matière dans la couche catalytique s'écrit donc comme l'égalité du flux molaire de transfert de matière et du flux consommé par les réactions chimiques (pas d'accumulation) :

$$k_{d,j}C_{T,g}(y_{g,j} - y_{c,j}) + (\gamma_{1j} - 2\gamma_{g,j})R_{SMR} + \gamma_{2j}R_{WGS} = 0 \quad (14)$$

γ_{1j} et γ_{2j} représentent respectivement les coefficients stœchiométriques des espèces pour la réaction SMR et pour la réaction de WGS.

IV.3.4 Bilan enthalpique dans la phase gazeuse

Soit φ le flux de chaleur spécifique par unité de longueur de canal échangé par convection sur une distance dz entre le gaz et les parois (voir Figure 24). On a :

$$\varphi = h_{loc}[P_{cg}(T_g - T_c) + P_{sg}(T_g - T_s) + P_{mg}(T_g - T_m)] \quad (15)$$

h_{loc} : coefficient d'échange local moyen dans le microréacteur [$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$]

P_{cg} : périmètre de contact entre le catalyseur et le gaz [m]

T_g : température des réactifs [K]

T_c : température de la barrette catalytique [K]

P_{sg} : périmètre de contact entre le solide du réacteur et le gaz [m]

T_s : température du solide du microréacteur ou de paroi du canal réactifs [K]

P_{mg} : périmètre de contact entre le thermocouple mobile et le gaz [m]

T_m : température du thermocouple mobile [K]

L'écriture du bilan enthalpique sur la phase gazeuse permet de décrire l'évolution de la température du gaz par l'équation différentielle suivante :

$$u_c \Omega_c C_{T,g} C_{p,g} \frac{dT_g}{dz} + \varphi = 0 \quad (16)$$

Ω_c : section de passage du canal [m²]

u_c : vitesse moyenne d'écoulement du gaz réactif [m/s]

Le coefficient local de transfert de chaleur par convection h_{loc} est calculé à partir du nombre de Nusselt en utilisant la corrélation :

$$Nu(z) = \frac{h_{loc}(z)D_h}{\lambda(z)} = 4,4325 + 0,0105Gz_{th}(z)^{1,0466} \quad (17)$$

$$Gz_{th}(z) = \frac{RePrD_h}{Z} \quad (18)$$

Nu : nombre de Nusselt [-]

Gz : nombre de graetz [-]

h_{loc} : coefficient d'échange local moyen dans le microréacteur [W/m²/K]

λ : Conductivité thermique [W/m/K]

Re : nombre de Reynolds

IV.3.5 Bilan enthalpique dans la couche catalytique

Au sein de la couche catalytique, l'écriture du bilan enthalpique consiste à égaliser les flux de chaleur provenant du four, de la phase gazeuse et les termes liés à la consommation par la réaction de reformage du méthane et ceux liés à la production par la réaction de Water Gas Shift.

$$\frac{P_{sc}}{R_{sc}}(T_c - T_s) + h_{loc}P_{cg}(T_c - T_g) + R_{SMR}\Delta rH_1P_{sc} + R_{WGS}\Delta rH_2P_{sc} = 0 \quad (19)$$

P_{sc} : périmètre de contact entre le catalyseur et le solide du réacteur [m]

P_{cg} : périmètre de contact entre le catalyseur et le gaz [m]

T_c : température de la barrette catalytique [K]

T_s : température du solide du microréacteur ou de paroi du canal réactifs [K]

T_g : température des réactifs [K]

h_{loc} : coefficient d'échange local moyen dans le microréacteur [W/m²/K]

R_{SMR} : vitesse de la réaction SMR [mol/m²paroi/s]

R_{WGS} : vitesse de la réaction WGS [mol/m²paroi/s]

$\Delta rH_{1,2}$: enthalpie des réactions [J/mol]

IV.3.6 Bilan de quantité de mouvement dans la phase gazeuse

La corrélation suivante proposée par Shah et London (1978), valable dans le cas d'un canal droit de section rectangulaire, est utilisée pour estimer la perte de charge dans le réacteur.

α représente le ratio entre la profondeur et la largeur du canal.

$$\frac{dP}{dz} = fRe \frac{2\mu u_c}{D_h^2} \quad (20)$$

$$fRe = 24(1 - 1,3553\alpha + 1,9467\alpha^2 - 1,7012\alpha^3 + 0,9564\alpha^4 - 0,2537\alpha^5)$$

u_c : vitesse moyenne d'écoulement du gaz réactif [m/s]

D_h : diamètre du canal [m]

IV.3.7 Bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur

Le bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur s'écrit comme l'égalité des flux de chaleur échangés entre le réacteur et le gaz, le réacteur et le thermocouple mobile, le réacteur et la barrette catalytique au flux reçu du four.

$$\Phi P_s = h_{loc} P_{sg} (T_s - T_g) + \frac{P_{sm}}{R_{sm}} (T_s - T_m) + \frac{P_{sc}}{R_{sc}} (T_s - T_c) \quad (21)$$

R_{sm} : résistance entre le solide du microréacteur et la gaine du thermocouple [$m^2.K W$]

R_{sc} : résistance entre le solide du porte-échantillon et la barrette catalytique [$m^2.K W$]

T_c : température de la barrette catalytique [K]

T_s : température du solide du microréacteur ou de paroi du canal réactifs [K]

T_g : température des réactifs [K]

T_m : température du thermocouple mobile [K]

P_{sg} : périmètre de contact entre le solide du réacteur et le gaz [m]

P_{sm} : périmètre de contact entre le solide du réacteur et le thermocouple mobile [m]

P_{sc} : périmètre de contact entre le catalyseur et le solide du réacteur [m]

h_{loc} : coefficient d'échange local moyen dans le microréacteur [$W/m^2/K$]

Les résistances thermiques R_{sm} et R_{sc} font parties des paramètres du modèle. Elles ont déjà été déterminées par mesure expérimentale de températures. Elles valent respectivement 0,0038 et 0,0134 $m^2.K/W$.

Cette équation permet de calculer la température du réacteur (T_s). Pour cela, on a besoin de connaître précisément le flux de chaleur spécifique par unité de surface (Φ) qui a effectivement servi à convertir le méthane. La conversion du méthane et la température de sortie du gaz dans la zone réactive sont intimement liées au flux thermique réellement consommé par la réaction. Pour chaque expérience, ce dernier sera calculé en effectuant un bilan thermique qui fait intervenir les températures d'entrée et de sortie du gaz dans la zone catalytique et la conversion du méthane. Le profil de température expérimental du réacteur peut également être utilisé pour remplacer cette équation.

IV.3.8 Bilan de chaleur dans le thermocouple

En régime permanent le bilan de chaleur sur le thermocouple s'écrit comme suit :

$$\frac{P_{sm}}{R_{sm}}(T_s - T_m) - h_{loc}P_{mg}(T_m - T_g) = 0 \quad (22)$$

R_{sm} : résistance entre le solide du microréacteur et la gaine du thermocouple [$m^2.K W$]

T_s : température du solide du microréacteur ou de paroi du canal réactifs [K]

T_g : température des réactifs [K]

T_m : température du thermocouple mobile [K]

P_{sm} : périmètre de contact entre le solide du réacteur et le thermocouple mobile [m]

P_{mg} : périmètre de contact entre le thermocouple mobile et le gaz [m]

h_{loc} : coefficient d'échange local moyen dans le microréacteur [$W/m^2/K$]

Une dernière équation est incluse dans le modèle pour calculer le temps de séjours réel des gaz réactifs dans le réacteur (zone catalytique).

IV. 4 Méthode de résolution

Le modèle cinétique est un système composé de 18 équations algèbro-différentielles. Sa résolution permet de connaître l'évolution des fractions molaires de chacune des espèces dans chaque phase, le temps de séjour moyen, la perte de charge et les profils de température le long de l'axe z du micropilote. Pour résoudre ce système d'équations, nous avons défini 18 inconnues qui sont présentées dans le Tableau 6 ci-dessous.

Tableau2 : Les variables du modèle et leurs significations

Numéro de la variable	Variable	Signification
1	T_g	Température dans la phase gazeuse
2	$y_g\text{CH}_4$	Fraction molaire de CH_4 dans la phase gazeuse
3	$y_g\text{H}_2\text{O}$	Fraction molaire de H_2O dans la phase gazeuse
4	$y_g\text{H}_2$	Fraction molaire de H_2 dans la phase gazeuse
5	$y_g\text{CO}$	Fraction molaire de CO dans la phase gazeuse
6	$y_g\text{CO}_2$	Fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse
7	$y_g\text{N}_2$	Fraction molaire de N_2 dans la phase gazeuse
8	P	Pression totale des réactifs
9	t_s	Temps de séjour réel
10	$y_c\text{CH}_4$	Fraction molaire de CH_4 dans la couche catalytique
11	$y_c\text{H}_2\text{O}$	Fraction molaire de H_2O dans la couche catalytique
12	$y_c\text{H}_2$	Fraction molaire de H_2 dans la couche catalytique
13	$y_c\text{CO}$	Fraction molaire de CO dans la couche catalytique
14	$y_c\text{CO}_2$	Fraction molaire de CO_2 dans la couche catalytique
15	$y_c\text{N}_2$	Fraction molaire de N_2 dans la couche catalytique
16	T_c	Température de la barrette catalytique
17	T_s	Température de peau du microréacteur
18	T_m	Température du thermocouple mobile

IV.5 Perspectives

La fonction « ode15s » de Matlab ou Logiciel Comsol sera utilisée pour résoudre ce système. Ode15s utilise la méthode de Gear (méthode à pas liés de type prédicteur-correcteur à ordre et pas variables) adaptée aux systèmes raides d'ordre variable. L'initialisation du modèle est effectuée en imposant à l'entrée du réacteur ($z=0$) les valeurs à l'entrée de chacune des variables. Certaines d'entre elles comme la température du catalyseur, du thermocouple

mobile et du réacteur sont inconnues. Elles seront initialisées en se basant sur la température d'entrée du gaz. La résolution du modèle nécessite une bonne initialisation de la température du catalyseur.

IV. 5.1 Vérification de la cohérence du modèle

Plusieurs tests numériques seront réalisés pour vérifier la cohérence des résultats fournis par le modèle. Les tests à effectuer sont :

- **Somme des fractions molaires** : comme les équations ne contiennent aucune contrainte sur les fractions molaires, il est utile de vérifier que leur somme est effectivement égale à 1.
- **Vérification des bilans** : la conservation du bilan massique global et de l'énergie seront également vérifiées.

Le premier modèle cinétique que nous venons de présenter considère que les parois du réacteur sont inertes et que toute la conversion du méthane est due à l'activité du catalyseur. Des « blancs réacteur », c'est-à-dire des expériences où le réacteur est alimenté en gaz réactifs en absence de catalyseur, ont été réalisés avant et après les tests catalytiques dans le but de vérifier l'inertie du réacteur. Les résultats ont montré que l'activité intrinsèque au réacteur évolue au cours des tests en passant de 2 à 8 % en conversion du méthane avant les tests à 60 % de conversion après les tests catalytiques. Pour quantifier l'impact de cet effet des parois du réacteur, nous avons développé un modèle complet de réacteur qui tient compte de l'activité du catalyseur et des parois du réacteur dans la zone catalytique ainsi que de l'activité de la paroi dans la zone non-catalytique.

Résultats

1. Bilan enthalpique dans la couche catalytique:

```

L COMPUTER > Documents > MATLAB
Editor - C:\Users\DAR EL COMPUTER\Documents\MATLAB\nadjib.m*
nadjib.m* x nadjib1.m x nadjib2.m x nadjib3.m x +
1 - Psc=5;Rsc=73/10000;Tc=350;Ts=220;Tg=240;Hloc=561;pcg=82/10;Rsmr=38/10000;Rwgs=134/10000;Drh1=0;Drh2=0;
2 - Psc/Rsc*(Tc-Ts)+Hloc*pcg*(Tc-Tg)+Rsmr*Drh1*Psc+Rwgs*Drh2*Psc
3
Command Window
Unable to parse command history line: d>
fx >>

```

2. Bilan de quantité de mouvement dans la phase gazeuse:

```

Editor - C:\Users\DAR EL COMPUTER\Documents\MATLAB\nadjib3.m
nadjib.m x nadjib1.m x nadjib2.m x nadjib3.m x +
1 - a=2/10;Uc=9000000000;U=37/10;Dh=12/10;
2 - Re=3*(1-(13553/10000)*a+(19467/10000)*a*a-(17012/10000)*a*a*a-(2537/10000)*a*a*a*a*a);
3 - K=8*Re*(2*U*Uc/Dh*Dh)|
Command Window
>> nadjib3
K =
1.2677e+12
fx >>

```

3. Bilan de chaleur sur la masse solide du réacteur:

The screenshot shows the MATLAB Editor interface with the following code in the script:

```

1 - Hloc=561; Psg=112/10; Ps=2224; Ts=220; Tg=240; Psm=68/10000; Rsm=68/10000; Pac=5; Rac=73/10000; Tc=350; Tm=360;
2 - Qps=Hloc*Psg*(Ts-Tg)+(Psm/Rsm)*(Ts-Tm)+(Pac/Rac)*(Ts-Tc)

```

The Command Window shows the execution of the script:

```

>> nadjib1
Qps =
-2.1485e+05
fx >>

```

4. Bilan de chaleur dans le thermocouple:

The screenshot shows the MATLAB Editor interface with the following code in the script:

```

1 - Psm=471/100; Rsm=68/10000; Ts=220; Tm=360; Hloc=561; Pmg=471/100; Tg=240;
2 - (Psm/Rsm)*(Ts-Tm)+Hloc*Pmg*(Tm-Tg)
3

```

The Command Window shows the execution of the script:

```

>> nadjib2
ans =
-4.1405e+05
fx >>

```

CONCLUSION

Le reformage à la vapeur du gaz naturel est le procédé le plus économique pour la production de gaz de synthèse. Son efficacité globale est affectée par les pertes thermiques et la faible efficacité du transfert de chaleur au sein du lit catalytique qui empêche d'utiliser tout le potentiel du catalyseur (Stefanidis et al., 2009). L'intensification de ce procédé par le développement d'échangeur-réacteurs micro-structurés est une solution pour remédier aux problèmes de déperditions thermiques rencontrés dans le réacteur classique à lit fixe et améliorer le transfert thermique. La faible épaisseur du wash-coat déposé sur les parois du réacteur limite le gradient de température dans la couche catalytique conduisant ainsi à une amélioration des performances catalytiques du réacteur (Zanfir et Gavriilidis, 2003).

Toutefois, ce changement de technologie de production doit s'accompagner du développement de catalyseurs efficaces et adaptés à ces nouveaux outils. Ainsi, dans le cadre de la conception du futur échangeur-réacteur, un micropilote de mesure cinétique a été modélisé pour étudier l'activité et évaluer la performance des nouveaux catalyseurs formulés ultérieurement pour estimer à partir des tests catalytiques la cinétique globale de la réaction SMR. Cette dernière est nécessaire pour dimensionner et optimiser le fonctionnement de l'échangeur-réacteur. Cependant, sa détermination nécessite une bonne connaissance préalable des transferts de chaleur et de matière dans le microréacteur.

Références bibliographiques

1. Ramshaw, C., 1999. Process intensification and green chemistry. *Green Chem* 1, G15–G17.
2. Stankiewicz, A., Moulijn, J., 2000. Process Intensification: Transforming Chemical Engineering. *Chem.Eng.Proc.* 22–34.
3. Benaissa, W., Elgue, S., Gabas, N., Cabassud, M., Carson, D., Demissy, M., 2008. Dynamic behaviour of a continuous heat exchanger/reactor after flow failure. *Int. J. Chem. React. Eng.* 6. 3. Anxionnaz, Z., Etude de l'influence de la géométrie des canaux sur les performances d'un réacteur/échangeur. 2009, Institut National polytechnique de Toulouse.
4. Squires, T.M., Quake, S.R., 2005. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.* 77, 977. Li, H., C. Fasol, and L. Choplin, Hydrodynamics and heat transfer of rheologically complex fluids in a Sulzer SMX static mixer. *Chemical Engineering Science*, 1996. 51(10): p. 1947–1955.
5. Fustier, C., 2012. Développement d'un réacteur intensifié en Carbone de Silicium pour la transposition en continu de réactions d'hydrosilylation. Schembecker, G. and S. Tlatlik, Process synthesis for reactive separations. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2003. 42(3): p. 179–189.
6. Lakerveld, R., Sturm, G., Stankiewicz, A., Stefanidis, G., 2014. Integrated design of microwave and photocatalytic reactors. Where are we now *Curr. Opin. Chem. Eng.* 5, 37–41. doi: 10.1016/j.coche.2014.04.002
7. Aillet, T., Loubiere, K., Dechy-Cabaret, O., Prat, L., 2013. Photochemical synthesis of a cage compound in a microreactor: Rigorous comparison with a batch photoreactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 64, 38–47. doi:10.1016/j.cep.2012.10.017
8. Olivon, K., Sarrazin, F., 2013. Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow microfluidic device. *Chem. Eng. J.* 227, 97–102. doi:10.1016/j.cej.2012.08.098
9. Patrut, C., Bildea, C.S., Kiss, A.A., 2014. Catalytic cyclic distillation – A novel process intensification approach in reactive separations. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 81, 1–12. doi:10.1016/j.cep.2014.04.006
10. Ponce-Ortega, J.M., Al-Thubaiti, M.M., El-Halwagi, M.M., 2012. Process intensification: New understanding and systematic approach. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 53, 63–75. doi: 10.1016/j.cep.2011.12.010
11. Portha, J.-F., Falk, L., Commenge, J.-M., 2014. Local and global process intensification. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* doi:10.1016/j.cep.2014.05.002
12. Lutze, P., Gani, R., Woodley, J.M., 2010. Process intensification: A perspective on process synthesis. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49, 547–558. doi:10.1016/j.cep.2010.05.002
13. Carvalho, A., Matos, H.A., Gani, R., 2013. SustainPro—A tool for systematic process analysis, generation and evaluation of sustainable design alternatives. *Comput. Chem. Eng.* 50, 8–27. doi:10.1016/j.compchemeng.2012.11.007
14. Sircar S., Golden C.. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. ISBN: 978-0-471-71975-5, (2010) Chap 10
15. Tonkovich A.Y., Zilka J.L., LaMont M.J., Wang Y., Wegeng R.S. Microchannel reactors for fuel processing applications. I. Water gas shift reactor. *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 2947–2951
16. Zafir M., Gavriilidis A. Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor. *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 3947 – 3960
17. Lerou J. J., Tonkovich A. L., Silva L., Perry S., McDaniel J. Microchannel reactor architecture enables greener processes. *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 380–385.
18. Rostrup-Nielsen J. R. Steam reforming of hydrocarbons. A historical perspective. *Natural Gas Conversion VII*. Volume 147, (2004), 121–126
20. Rostrup-Nielsen J. R.. *Catalytic Steam Reforming*, 1984, Springer-Verlag, Heidelberg

21. Rostrup-Nielsen J. R.. Steam reforming catalysts. Danish Technical Press, Copenhagen, 1975.
22. Rostrup-Nielsen J.R. and Bak Hansen J.H. CO₂-reforming of methane over transition metals; *Journal of Catalysis* 144, (1993b), 38-49.
23. Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J. and Norskov J.K.. Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming; *Advances in Catalysis* 47, (2002), 65-139.
24. Rostrup-Nielsen J.R.. Production of synthesis gas. *Catalysis Today* 18 (1993a) 305-324
Saber M., "Conception et Caractérisation d'Echangeurs-Réacteurs à Structuration Multi- échelle," INPL, Nancy France, 2009.
25. Aubin J. et Xuereb C. Microréacteurs pour l'industrie. *Techniques de l'Ingénieur*. Référence T1142. 2008
26. Commenge, J.-M., Falk, L., « Reaction and process system analysis, miniaturization and intensification strategies », chapitre 2 dans « *Micro Process Engineering – A comprehensive Handbook – Volume 3: System, Process and Plant Engineering* », Ed. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, p. 23-42, 2009 (ISBN 978-3-527-31550-5)
27. Hwang K., Lee C. Lee S., Ryi S., Park J. Novel micro-channel methane reformer assisted combustion reaction for hydrogen production. *international journal of hydrogen energy* 36 (2011) 473-481
28. Kolb G., Hessel V., Micro-structured reactors for gas phase reactions, *Chemical Engineering Journal*, 98 (2004), 1–38
29. Stefanidis G. D., Vlachos D. G., Niket S. Kaisare. Matteo Maestri. Methane Steam Reforming at Microscales: Operation Strategies for Variable Power Output at Millisecond Contact Times. *American Institute of Chemical Engineers AIChE J*, 55: 180–191, 2009
30. Venkataraman K., Redenius J. M., Schmidt L. D. Millisecond catalytic wall reactors: dehydrogenation of ethane. *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2335 – 2343
31. Zhai X., Ding S., Cheng Y., Y. Jin, Cheng Y.. CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor. *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 5383-5392
32. Wang Y., Chin Y., Rozmiarek R. T., Johnson B. R., Gao Y., Watson J. M., Tonkovich Y., Vanderwiel D. P., Highly active and stable Rh/MgOAl₂O₃ catalysts for methane steam reforming, *Catalysis Today*, 98 (2004), 575–581.
33. Tonkovich A.Y., Yang B., Steven T. P., Fitzgerald S. P., Wang Y., From seconds to milliseconds through tailored microchannel reactor design of a steam methane reformer, *Catalysis Today*, 120 (2007), 21-29.
34. Irani M., Alizadehdakhel A., Nakhaei A., Hoseini N., Adinehnia M. CFD modeling of hydrogen production using steam reforming of methane in monolith reactors: Surface or volume-base reaction model *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 36, Issue 24, December 2011, Pages 15602–15610
35. Mamadou MBODJI., Thèse de doctorat : Conception et dimensionnement de réacteurs-échangeurs microstructurés pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane. these de doctorat de l'universite de lorraine octobre 2013 à l'ENSIC