

## L'Utilisation de l'Héliothermique pour la Synthèse de l'Hydrogène à partir du Gaz Naturel

S. Hanini, M.N Bouaziz, Y. Bal et K.E Bal

Laboratoire de Thermique et de Mécanique des Fluides, Université de Médéa, Algérie

**Résumé** - Le pétrole et le gaz naturel sont des matières de premiers choix pour la synthèse de la plupart des produits chimiques de grandes consommations. Le gaz naturel avec ces différents composés (méthane, éthane, propane, ...) constitue actuellement une matière première de grande importance pour la pétrochimie. Pour sa conversion chimique, l'industrie utilise actuellement trois procédés : vaporeformage, vapocraquage et le reformage catalytique. Etant donné que l'ensemble de ces procédés nécessitent des apports énergétiques considérables (procédés se déroulant à températures élevées), une alternative prometteuse est en train de voir le jour depuis juste quelques années pour l'usage de l'énergie thermique d'origine solaire dans le but de transformer encore plus économiquement ces sources fossiles en constant épuisement. Constituant un immense réservoir solaire, l'Algérie, ainsi que tous les pays arabes détenteurs d'énormes gisements de gaz peuvent, dans l'avenir, juguler les deux pour rationaliser leur exploitation et protéger du même coup l'environnement. La fixation de l'énergie solaire sous forme de carburants, ou de combustibles chimiques comme l'hydrogène, est probablement l'une des meilleures solutions. Comme il a été remarqué par T.N. Veziroglu (Président de l'Association Internationale pour l'Energie d'Hydrogène), l'hydrogène devrait commencer à remplacer les combustibles fossiles à partir des années 2010 - 2020, peut-être avant si l'on considère le danger croissant de la pollution par effet de serre dû au gaz carbonique. Les possibilités d'utilisation de l'hydrogène sont immenses : intermédiaire chimique, réducteur de substitution en métallurgie, utilisation dans les transports. On retiendra surtout que l'hydrogène est un combustible très énergétique (150 kJ/kg contre 40 kJ/kg pour le pétrole), très peu polluant (sa combustion ne libère que de l'eau) et finalement peu dangereux [1].

Notre travail consiste à proposer des solutions de remplacement des schémas de transformation cités plus haut, basées sur l'usage de l'énergie solaire pour la production de l'hydrogène en se basant sur des travaux très récents dans ce domaine dont les résultats ont abouti à des réalisations à l'échelle pilote - "Laboratoire" des réacteurs / récepteurs - par concentration de l'énergie solaire fournissant des températures nécessaires (800 - 1100 °C) et montrant la possibilité de synthèse de l'hydrogène à partir de méthane avec des rendements de 30 à 60 % : selon le procédé utilisé. Cette perspective d'usage d'énergie solaire constitue une solution d'avenir, susceptible de prendre le relais des voies actuelles [1-24].

**Mots clés:** Vaporeformage - Vapocraquage - Reformage catalytique - Gaz naturel - Energie solaire - Concentrateur solaire - Réacteur / concentrateur solaire.

### 1. INTRODUCTION

La source naturelle la plus évidente pour préparer l'hydrogène est l'eau : le cycle  $H_2O \rightarrow H_2 \rightarrow H_2O$  semble ainsi idéal, d'autant plus qu'il n'a pas l'inconvénient de sacrifier sous forme de gaz carbonique tout le carbone contenu dans les combustibles fossiles. Mais la dissociation de l'eau en ses éléments nécessite un apport suffisant sous forme électrique ou thermique. Par rapport aux procédés actuels, l'électrolyse est le candidat le plus sérieux. Mais la réaction peut également être mise en œuvre par voie thermique : c'est sous cette forme que peut intervenir l'énergie solaire.

Pour éviter de recourir aux hautes températures, on peut effectuer la décomposition dans un four solaire en plusieurs étapes intermédiaires dont la somme se ramène à la dissociation de l'eau, chaque réaction se faisant à température moins élevée. Par exemple parmi ces cycles : aux USA un cycle à base d'iode et d'acide sulfurique initialement imaginé par le Général Atomic a été retenu pour le département of energy dans le cadre de son "Solar Fuels and Chemicals Program" [24].

Malgré l'étude de plusieurs cycles, l'avenir de tels cycles dans un contexte solaire semble incertain si l'on songe aux inconvénients apportés par la complexité de ces systèmes. On ne peut jamais prétendre recycler complètement les composés intermédiaires et les réactions ne peuvent que rarement être poussées à leur aboutissement total : il en résulte des pertes progressives de matière et de rendement [24]. Un autre procédé de synthèse d' $H_2$  et de CO par voie solaire thermique à partir de la biomasse : il s'agit de la pyrolyse qui correspond à la décomposition thermique du bois en l'absence de gaz oxydant. Menée dans des conditions de chauffage douces (pyrolyse lente) la réaction produit à parts approximativement égales : gaz pauvre, jus pyroligneux et charbon de bois. Des essais de pyrolyse sous haut flux de chaleur (pyrolyse éclair) ont été effectuées. Dans des conditions de chauffage très rapide, les rendements en produits gazeux sont considérablement améliorés (parfois > 80 %). Le gaz obtenu possède deux qualités principales : sur le plan énergétique, son pouvoir calorifique peut atteindre  $20 \cdot 10^3$  kJ/m<sup>3</sup> (à comparer aux 5 à  $10 \cdot 10^3$  kJ/m<sup>3</sup> d'un gaz de gazogène); sur le plan chimique les

proportions volumiques de CO et H<sub>2</sub> peuvent dépasser 70 %, alors que les proportions massiques d'hydrocarbures légers insaturés peuvent atteindre 10 %.

## 2. TECHNIQUE DE SYNTHÈSE CLASSIQUE DE L'HYDROGÈNE

Les deux procédés industriels de base destinés à la fabrication de l'hydrogène sont : l'oxydation partielle, le reformage à la vapeur et le vapocraquage.

### 2.1 L'oxydation partielle

Ce procédé permet en théorie de traiter n'importe quelle charge gazeuse, liquide ou solide. En pratique, cependant, on le réserve à la conversion des matières premières les moins élaborées, telles que les hydrocarbures lourds et éventuellement les résidus pétroliers, le charbon et la biomasse [23].

### 2.2 Vaporeformage

Ce type de procédé, qui opère en présence de catalyseurs, permet de traiter des charges allant du méthane jusqu'à des coupes de point final 200 °C [2, 23].

### 2.3 Vapocraquage

Le vapocraquage consiste en la pyrolyse d'hydrocarbures saturés (gaz naturel ou pétrole) en présence de vapeur d'eau [23].

## 3. USAGE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE COMME PERSPECTIVE POUR LA SYNTHÈSE DE L'HYDROGÈNE

Tous les procédés cités plus haut sont des procédés préparatifs utilisant la voie thermique, leur avenir apparaît pour le moins incertain, donc il reste la voie de synthèse à partir du gaz naturel. Bien que de nombreux travaux [1-24] ont montré la possibilité d'atteindre des rendements de l'ordre de 30 % dans la conversion du méthane comme le montre le tableau 1 à comparer avec les voies classique qui permettent d'avoir des rendements de 50 %, donc la voie solaire reste promoteur dans ce domaine.

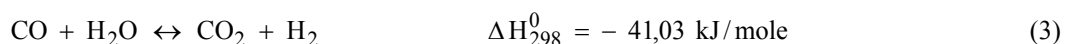
**Tableau 1:** Efficacité totale en fonction du rapport CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>, [1, 2]

Rapport CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	Efficacité totale (%)
1.43	28.64
2.05	29.09
2.64	23.41
3.09	14.77

Dans [2], l'auteur souligne que les principales réactions rencontrées dans la reformage solaire de CO<sub>2</sub> avec les variations d'enthalpie sont alors les suivantes :



L'équation (1) et (2) peuvent être combinées avec la réaction suivante :



L'efficacité thermochimique de conversion énergétique solaire dans l'énergie libre standard des produits de réaction peut être estimée à partir de l'expression suivante [19] :

$$h_G \approx \left[ 1 - \frac{T_0}{T} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{\chi \cdot T}{T_s} \right] \quad (4)$$

où T<sub>0</sub>, T<sub>s</sub> et T sont respectivement la température ambiante (T<sub>0</sub> ≈ 300 K), la température de surface du soleil (T<sub>s</sub> ≈ 5800 K) et la température du receveur – réacteur, χ un coefficient adimensionnel qui dépend de la forme du

receveur - réacteur. Pour le processus du reformage du gaz naturel la température  $900 < T < 1100$  K et par la suite  $50 \% < h_G < 60 \%$ .

#### 4. DESCRIPTION DU L'UNITE DE PRODUCTION

Pour illustrer la synthèse de l'hydrogène à partir du méthane, on a choisi une unité qui a été développée récemment par [2]. La figure 2 schématise ce procédé. Alors les figures 3 et 4 représentent respectivement une unité pilote de vapocraquage (et / ou vaporeformage) et une unité pilote de reformage catalytique que nous avons proposées.

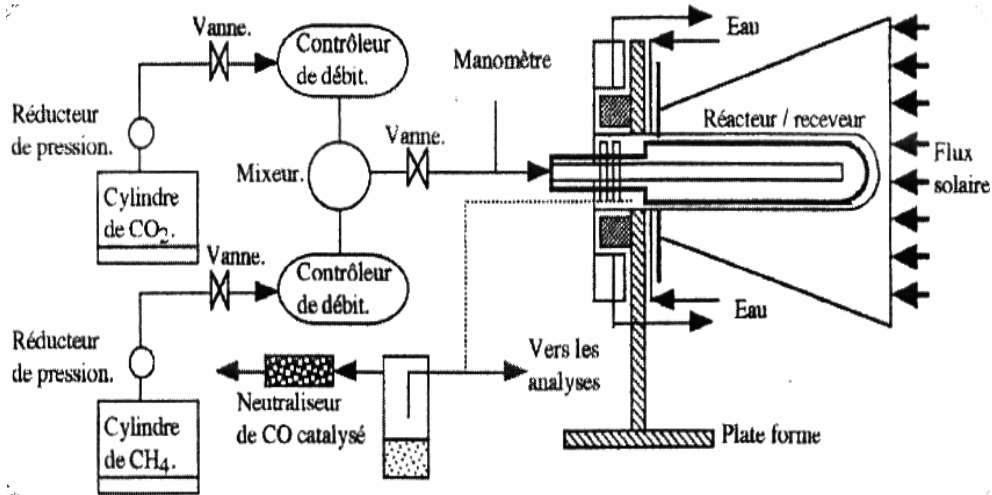


Fig. 1: Unité pilote thermochimique (réacteur / receveur) [2]

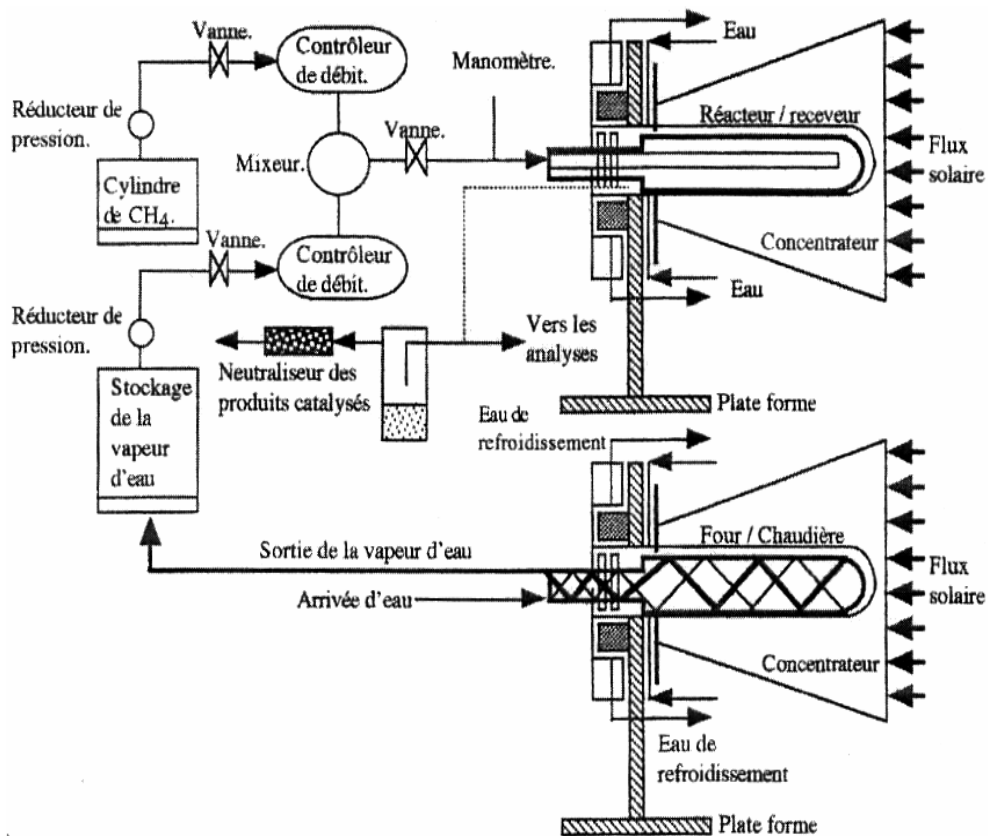


Fig. 2: Unité pilote de vapocraquage et / ou vaporeformage [1]

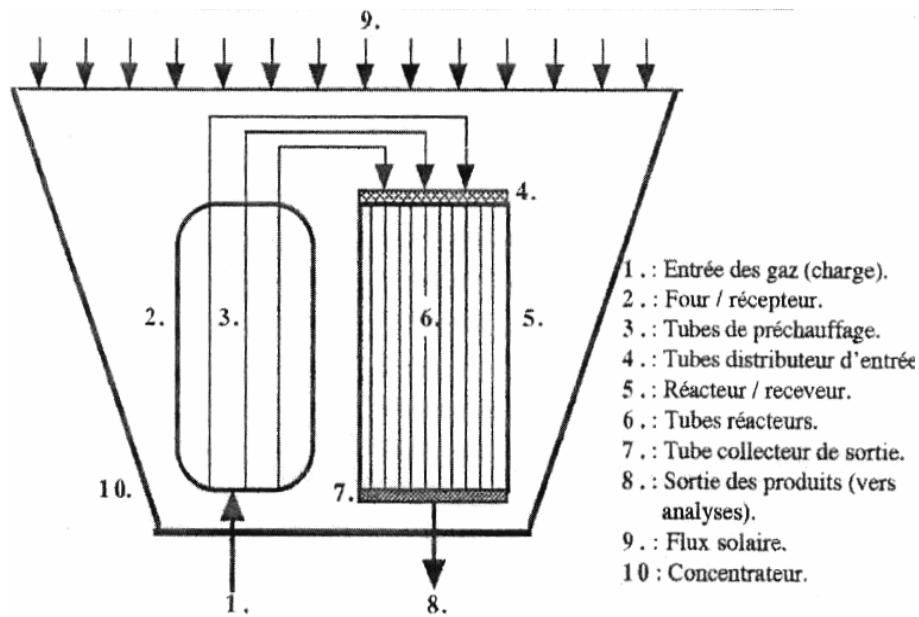


Fig. 3: Unité pilote de reformage catalytique [1]

### Concentrateur solaire

Pour augmenter le rendement, il faut élever la température de la source chaude et, par conséquent, concentrer le rayonnement solaire (capteur concentrique : concentrateur) en acceptant de perdre le bénéfice du rayonnement diffus non concentrable parce que n'ayant pas de direction privilégiée.

Les surfaces optiques utilisées sont constituées des surfaces (catadioptriques) collectrices comportant un grand nombre de prismes de verre à réflexion totale de faible épaisseur, dont le facteur de réflexion est 95 % et le facteur d'absorption 5 %. Cela nécessite la réalisation d'une superficie avec une précision satisfaisante de réflecteurs à courbure continue qui peut être obtenue par collage d'une surface réfléchissante sur un support en résine époxyde, en utilisant de films polymères aluminés, par fragmentation du réflecteur. Les concentrateurs solaires peuvent travailler soit avec un foyer fixe, et un miroir qui tourne au cours de la journée, soit avec des miroirs fixes et un foyer mobile, soit encore avec des miroirs et foyer mobiles solidaires. Le mouvement s'effectue autour de deux axes perpendiculaires avec des mécanismes manoeuvrant avec une commande par piston hydraulique, selon deux types de montage [1]:

- La monture altazimutale dont l'orientation s'effectue en azimut autour d'un axe horizontale porté par une monture qui elle-même tourne autour d'un axe vertical. La commande directe des mécanismes d'orientation de ce type de montage peut se faire par un ordinateur qui calcule les coordonnées solaires en temps réel.

- La monture équatoriale dont l'orientation se fait par une rotation uniforme autour de l'axe du monde et une rotation uniforme autour d'un axe perpendiculaire Est - Ouest au midi solaire servant à ajuster la déclinaison.

Donc, pour concentrer et transformer l'énergie rayonnée par le soleil, on a souvent affaire à un capteur concentrique qui a la forme parabolique (Fig. 4) qui réfléchit le rayonnement solaire vers un point central sur lequel il se trouve concentré. Ce genre de capteur permet d'atteindre des températures élevées qui peuvent atteindre les 3000 °C.

Comme on peut le voir ce type de capteur comprend généralement les éléments suivants :

**Pied** : C'est la tige porteuse de l'assiette parabolique et relié à cette dernière par une articulation pivotante pour une meilleure orientation. Elle est souvent construite en métal pour qu'elle puisse supporter le poids de l'assiette [1].

**Bac du parabole** : C'est la carcasse de l'assiette porteur soigneusement construit pour donner la forme parabolique, en métal [1].

**Concentrateur** : C'est l'élément le plus important et en même temps le plus délicat de la captation, qui permet, par réflexion ou réfraction du rayonnement incident, de soumettre le réacteur / convertisseur à des flux surfaciques intenses. Il est souvent formé d'une surface et possédant des propriétés optiques proches d'un corps ( $\tau = 1$ ). La plaque métallique servant comme collecteur concentrateur est souvent sa surface traitée mécaniquement et chimiquement par un dépôt métallique, appliqué en couche mince et devant être suffisamment résistante pour supporter sans dommage des températures très élevées [1].

**Réacteur** : La réalisation des réactions thermochimiques entraîne l'utilisation de réacteurs solaires particuliers qui doivent supporter les contraintes spécifiques du rayonnement solaire : géométrie adaptée à une absorption maximale du rayonnement, tenue des matériaux sous chocs thermiques et corrosion à haute température, fonctionnement en régime variable et intermittent. La conception du réacteur dépendra également du type de matériaux et de réactions envisagées.

La conception de tels réacteurs et de leurs périphériques posera aux futurs ingénieurs de Génie des Procédés Solaires des problèmes certes difficiles, mais pas plus insurmontables que ceux qui ont été résolus par l'industrie spatiale et nucléaire. L'énergie reçue dans le plan focal du miroir parabolique est absorbée par le réacteur, la température de ce dernier augmente et il restitue de l'énergie par rayonnement et conduction. Ce réacteur est conçu comme un appareil de laboratoire plutôt que comme un produit industriel [1].

**Chaudière** : La chaudière est en réalité un échangeur en ligne, disposé en général verticalement à la sortie du concentrateur. Il est important que la ligne de transfert entre le four et la chaudière soit la plus courte possible pour éviter un séjour supplémentaire des effluents à températures élevée [1].

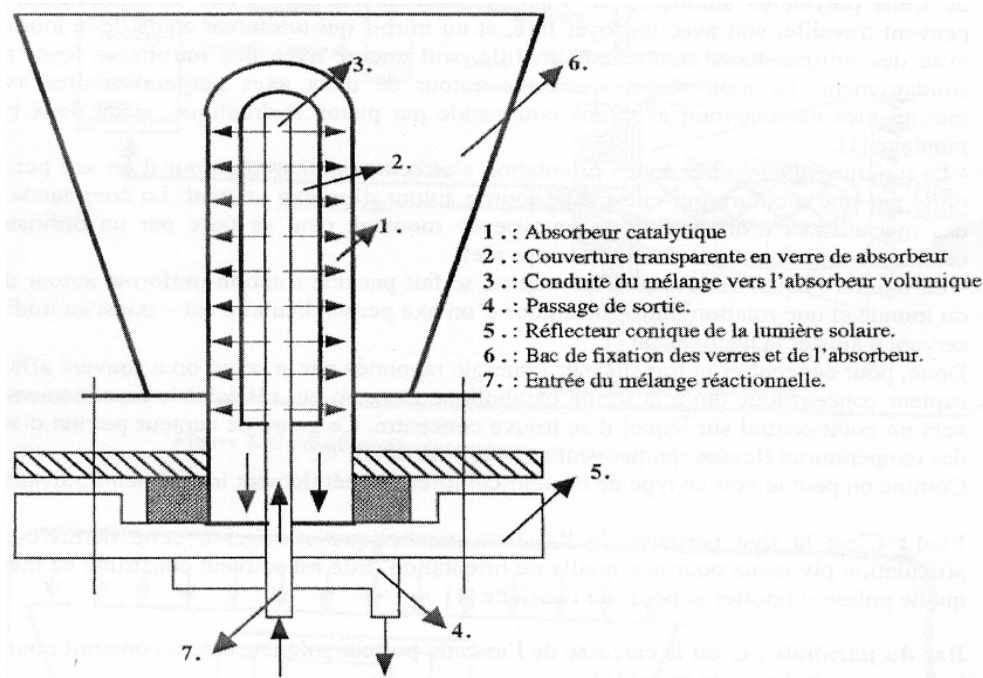


Fig. 4: Schéma réacteur / receveur thermochimique [1]

## 5. CONCLUSION

Les pays en voie de développement de la zone méditerranéenne, et plus généralement dans ceux qui disposent d'un gisement solaire abondant, existent à la fois des espoirs et une demande pour la mise au point de procédés solaires. De nombreuses possibilités ont été explorées pour la synthèse de l'hydrogène à partir du gaz naturel, parfois jusqu'au stade pilote. La faisabilité de plusieurs procédés solaires est maintenant au cours d'établissement, il reste à reconnaître et à chiffrer les obstacles techniques. Mais dans les conditions économiques actuelles, leur avenir apparaît pour le moins prometteur.

## REFERENCES

- [1] S. Hanini et al., '*Perspective d'Utilisation de l'Héliothermique pour les Traitements de Conversion du Gaz Naturel*', 2<sup>ème</sup> Symposium de l'A.I.G., Alger 1-2 Décembre 1999.
- [2] V.I. Anikeev et al., '*Catalytic Thermochemical Reactor / Receiver for Solar Reforming of Natural Gaz : Design and Performance*', S.E., Vol. 63, N°2, pp. 97-104, 1998.
- [3] V.I. Anikeev, '*New Thermochemical Solar Catalytic Reactor / Receiver*', P.I.S.E.C., Washington, DC, 27-30 April, Solar Engineering, New-York, pp. 269-275, 1997.
- [4] V.I. Anikeev et al., '*Theoretical Analysis of Schemes for Complex Coal Processing*', F.P.T., 53, pp. 115- 1315, 1997.
- [5] M. Abele et al., '*Test Results of a Receiver Reactor for Solar Methane Reforming and Aspects of Further Applications of this Technology*', P. of 8<sup>th</sup> I.S. on S.T.C.T., Germany, 6-11 October, Vol. 3, pp. 1185-1204, 1997.
- [6] M. Epstein et al., '*Solar Experiments with a Tubular Reformer*', Proceedings of 8<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technology, Germany, 6-11 October, Vol. 3, pp. 1209-1229, 1997.
- [7] A. Neumann et al., '*Experimenting with Concentrated Sunlight using the DLR Solar Furnace*', S.E., 58, pp.181-90, 1996.
- [8] K.H. Fubken, '*Highly Concentrating Solar Facilities for the Chemical Technology*', Proceedings of 9<sup>th</sup> International Symposium on Large Chemical Plants, Antwerp, Belgium, 4-6 October, pp. 337-350, 1995.
- [9] M. Epstein et al., '*Review of the Technology for Solar Gasification of Carbonaceous Materials*', ASME/JSME/JSES I.S.E.C. on Solar Engineering, San Francisco, CA, 27-30 March, pp. 79-91, 1994.
- [10] V.I. Anikeev et al., '*New Conception of Catalytic Volumetric Reactor / Receiver*', P. of 6<sup>th</sup> I.S. on S.T.C.T., Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. I, pp. 387-394, 1993.
- [11] M. B Hmer et al., '*Solar Steam Reforming of Methane*', Proceedings of 6<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. II, pp. 987-994, 1993.
- [12] R. Buck et al., '*Advanced Volumetric Reactor - Receiver for Solar Methane Reforming*', Proceedings of 6<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. 1, pp. 395-405, 1993.
- [13] K. Huder et al., '*Investigation of the Catalytic Absorber for Methane Reforming within a Direct Radiated Solar Chemical Reactor*', Proceedings of 6<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. 2, pp. 995-1001, 1993.
- [14] U. Langnickel et al., '*Evaluation of Solar Chemical Reactions Exemplified by Means of the Solar Steam Reforming of Methane*', Proceeding of 6<sup>th</sup> International Symposium on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. 2, pp. 968-985, 1993.
- [15] M. Lvey, '*Studies in Closed and Open Loop Solar Chemical Heat Pipes*', P. of 6<sup>th</sup> I. S. on Solar Thermal Concentration Technology, Spain (Madrid), 28 September - 2 October, Vol. 2, pp. 1003-1011, 1993.
- [16] J.F. Muir et al., '*Experimental and Modelling Investigations of Methane Reforming in a Catalytically Enhanced Solar Absorption Receiver on a Parabolic Dish*', The CAESAR Projet, SAND 92 - 2131, Sandia National Laboratories, Albuquerque M.N, 1993.
- [17] M. Schmitz - Goeb, '*Design und Bau der Anlage zur Solaren Dampfreformierung von Methan*', S.T.Z.A., pp. 434-352, 1993.
- [18] V. I. Anikeev et al., '*Theoretical and Experimental Studies of Solar Catalytic Power Plants based on Reversible Reactions with Participation of Methane and Synthesis Gaz*', I.J.H.E., 15, pp. 275-286, 1990.
- [19] R. Buck et al., '*Carbon Dioxide Reforming of Methane in a Solar Volumetric Receiver / Reactor*', The CAESAR Projet, Solar Energy and Materials, 24, pp. 449-463, 1991.
- [20] U. Langnickel et al., '*Solare Dampfreformierung von Methan - Darstellung von Testergebnissen*', Deutsch Gesellschaft für Sonnenenergie, V.8, Int. Sonnenforum, Berlin, Germany, 30 June - 3 July, Vol. 2, DGS- Sonnenenergie Verlags- GmbH, München, pp. 1352-1357, 1992.
- [21] J.F. Muir et al., '*Solar Reforming of Methane in a Direct Absorption Catalytic Reactor on a Parabolic Dish I : Test and Analysis*', ASME-JSME International Solar Energy Conference, 17-22 March, Reno, Nevada, 1991.
- [22] R.D. Skocypiec et al., '*Solar Reforming of Methane in a Direct Absorption Catalytic Reactor on a Parabolic Dish II : Modelling and Analysis*', ASME-JSME I. S.E.C., 17-22 March, Reno, Nevada, 1991.
- [23] A. Chauvel et al., '*Procédés de Pétrochimie*', Tome 1, Edition Technip, 2<sup>ème</sup> Edition, 1985.
- [24] J. Villermaux et al., '*Chimie et Energie Solaire*', La Recherche, N°149, Vol. 14, Novembre 1983.