



HAL
open science

Optimisation de l'hydrogénation du CO₂ en Di-Méthyl-Ether par la conduite optimale de température du réacteur

Laura Duran Martinez, Isabelle Pitault, Isabelle Polaert

► **To cite this version:**

Laura Duran Martinez, Isabelle Pitault, Isabelle Polaert. Optimisation de l'hydrogénation du CO₂ en Di-Méthyl-Ether par la conduite optimale de température du réacteur. Congrès de la Société Française de Génie des Procédés 2024, Oct 2024, Deauville, France. hal-04799142

HAL Id: hal-04799142

<https://hal.science/hal-04799142v1>

Submitted on 2 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Optimisation de l'hydrogénation du CO₂ en Di-Méthyl-Ether par la conduite optimale de température du réacteur

Laura DURAN MARTINEZ¹, Isabelle PITAULT² et Isabelle POLAERT^{1*}

¹ INSA Rouen Normandie, Univ Rouen Normandie, Normandie Univ, LSPC UR 4704, F-76000 Rouen, France.

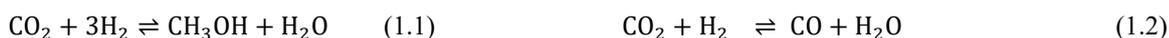
² Université Claude Bernard de Lyon, CNRS, LAGEPP UMR5007, F-69100 Villeurbanne, France

*isabelle.polaert@insa-rouen.fr

RESUME

L'exploitation des énergies renouvelables pour produire de l'hydrogène vert capable de convertir le CO₂ en carburants et en produits chimiques, avec la possibilité de remplacer les matières premières fossiles dans l'industrie chimique, est une alternative remarquable pour atténuer les émissions de gaz à effet de serre et réduire la dépendance à l'égard des combustibles fossiles. L'hydrogénation catalytique du CO₂ désigne le processus de conversion du dioxyde de carbone en molécules à valeur ajoutée à l'aide d'hydrogène (H₂). L'hydrogénation par catalyse thermique reste la meilleure option en raison de son efficacité et de sa facilité d'industrialisation, malgré sa consommation d'énergie élevée et la nécessité de régénérer le catalyseur. Parmi les produits pouvant être obtenus figurent le méthanol et l'éther di-méthylque (DME), deux produits ayant un large éventail d'applications dans les domaines de la chimie et de l'énergie.

L'hydrogénation du CO₂ en méthanol (CTM) est un processus combiné de trois réactions, Eqs. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.-Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, et lors de l'hydrogénation directe du CO₂ en DME, le méthanol est formé comme intermédiaire et est successivement déshydraté dans un seul réacteur contenant des catalyseurs bifonctionnels (Eq. (1.4)). L'occurrence relative de ces réactions parallèles ou consécutives est difficile à quantifier dans les conditions d'exploitation. Elle est généralement fonction des conditions thermodynamiques du procédé et de la nature chimique du catalyseur.



Toutes les réactions sont, *a priori*, équilibrées et les limitations thermodynamiques conduisent à de faibles conversions et sélectivités dans des conditions de vitesses acceptables. Dans un réacteur de type lit fixe, lorsque des réactions exothermiques réversibles se produisent, la loi d'Arrhenius suggère de commencer à une température élevée pour obtenir des vitesses et une conversion élevées (limitation cinétique), mais en raison des limitations thermodynamiques, il est nécessaire de diminuer la température pour maximiser la conversion. Il existe donc un profil de température optimal à identifier pour atteindre une conversion maximale avec un volume minimal en modifiant la température en fonction de la conversion d'un réactif donné (X_j). L'objet de cette étude a donc été de travailler sur la conduite d'un réacteur catalytique afin d'améliorer la conversion par passe d'un réacteur à lit fixe, en examinant sa possible conduite en température.

Ainsi, une étude thermodynamique des équilibres des réactions puis une étude cinétique expérimentale en lit fixe isotherme a été réalisée afin de déterminer les cinétiques chimiques des quatre réactions, sur un mélange de deux catalyseurs commerciaux (Cu/Zn/Al₂O₃ mélangé à H-ZSM5), entre 10 et 36 bar de pression et 450 à 550K. L'étude cinétique a tout d'abord démontré la non-réversibilité de la réaction (1.4) ce qui permet de dépasser l'équilibre thermodynamique dans certaines conditions. Le modèle de type Langmuir-Hinshelwood décrit par Quezada [1] et les paramètres cinétiques ont ensuite été introduits dans un modèle de réacteur de type lit fixe piston afin de prédire les conversions de CO₂ et sélectivités des produits le long et en sortie du

réacteur. Un modèle optimisant la température le long du réacteur a été incorporé et des simulations réalisées pour différentes configurations, à l'échelle laboratoire mais aussi industrielle.

La figure 1 montre que l'optimisation des profils de température dans le réacteur permet une forte augmentation de la conversion du CO₂ en méthanol et en DME (de 10 à 40% sur la Fig. 1.c), tout en minimisant la production de CO. Alors que sans optimisation, c'est-à-dire dans des conditions isothermes, la conversion du CO₂ en sortie est égale à la conversion à l'équilibre thermodynamique à la température d'entrée, les conversions continuent d'augmenter lorsque l'on diminue la température le long du lit. Le choix des critères cibles a conduit à différents profils de température optimisés et l'optimisation de X1 (proportionnelle à la FMD) a conduit à une meilleure conversion du CO₂ et à une meilleure production de méthanol et de DME. Notre série d'optimisations a démontré que si des temps de séjour longs sont choisis (faibles débits ou/et masses élevées de catalyseurs), travailler à basse température donne les meilleurs résultats, mais pour une production plus importante en minimisant les quantités de catalyseurs, le mieux est de travailler avec des temps de séjour faibles, d'entrer dans le réacteur à haute température et de suivre le profil optimisé de décroissance de la température.

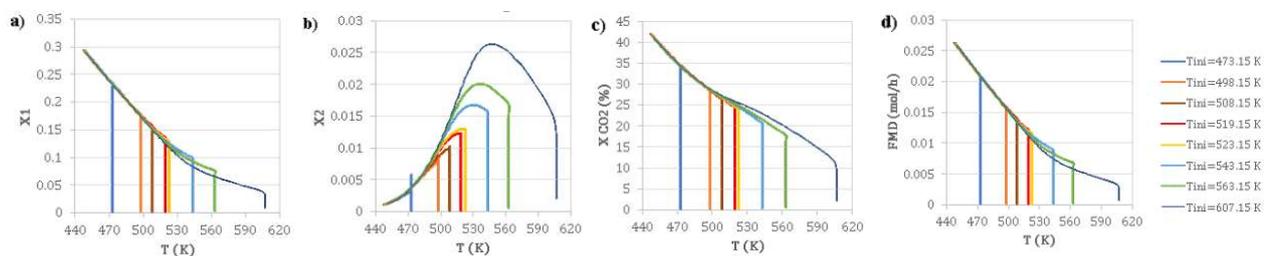


Figure 1. Effet de la température d'entrée sur les avancements de réaction X1 et X2, la conversion de CO₂ et la production de méthanol et DME en maximisant X1. P=31.1 bar, H₂/CO₂=2.8, N₂=10%. Residence time 6 s.

L'outil ainsi développé permet le dimensionnement d'un réacteur d'hydrogénation du CO₂ en DME et méthanol considérablement plus performant qu'un simple lit fixe isotherme. La conversion du CO₂ et/ou la production de méthanol et de DME peut être multipliée par 3 ou 4 en optimisant le temps de séjour et la progression de température à suivre. Cet outil est à améliorer par la prise en compte d'éventuelles limitations par le transfert interne dans les grains de catalyseur. Par ailleurs, nous avons supposé dans notre méthode que l'élimination parfaite de la chaleur produite par les réactions exothermiques peut être réalisée, ce qui pourrait être irréaliste. Par conséquent, la conception d'un réacteur échangeur de chaleur à partir de nos modèles cinétiques est notre prochain objectif.

MOTS-CLES DU THEME

Carburant liquide – optimisation énergétique – stockage, transport et valorisation du CO₂

MOTS-CLES LIBRES

Di-Méthyl-Ether - Progression Optimale de Température – Modèle cinétique

RÉFÉRENCES

[1] M. J. Quezada, PhD of Normandie Université (2020) HAL NNT : 2020NORMIR12. tel-03215410.