

# Conception réalisation et évaluation d'un réacteur à plaques milli-structurées pour le couplage autotherme de la déshydrogénation du méthylcyclohexane et de la combustion du toluène

Isabelle Pitault, Philippe Kerleau, Frédéric Bornette, Valérie Meille

► **To cite this version:**

Isabelle Pitault, Philippe Kerleau, Frédéric Bornette, Valérie Meille. Conception réalisation et évaluation d'un réacteur à plaques milli-structurées pour le couplage autotherme de la déshydrogénation du méthylcyclohexane et de la combustion du toluène. XIIIème congrès de la SFGP : "Des procédés au service du produit au coeur de l'Europe", Nov 2011, Lille, France. hal-01935850

**HAL Id: hal-01935850**

**<https://hal-univ-lyon1.archives-ouvertes.fr/hal-01935850>**

Submitted on 10 Apr 2019

**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.

## **Conception, réalisation et évaluation d'un réacteur à plaques milli-structurées pour le couplage autotherme de la déshydrogénation du méthylcyclohexane et de la combustion du toluène.**

### **Design, construction and evaluation of millistructured plate reactor for autothermal coupling of methylcyclohexane dehydrogenation and toluene combustion.**

PITAUULT Isabelle, KERLEAU Philippe, BORNETTE Frédéric, MEILLE Valérie  
Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, CNRS-CPE, Université de Lyon  
43 bd du 11 novembre 1918, BP 82077 69616 VILLEURBANNE cedex, FRANCE

#### **Résumé**

La conception d'un réacteur-échangeur (HER) consiste à étudier séparément les deux réactions de thermicité opposée mises en jeu pour définir les volumes et caractéristiques de chaque réacteur et ensuite à faire concorder spatialement les puissances mises en jeu pour augmenter l'efficacité énergétique du HER. Pour produire  $5\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$  d'hydrogène à  $370^\circ\text{C}$ , un HER couplant la déshydrogénation du méthylcyclohexane et la combustion du toluène a été conçu, fabriqué et testé. La déshydrogénation du méthylcyclohexane étant lente, d'ordre 1 mais fortement endothermique, le réacteur obtenu est constitué de 2 lits granulaires contenant 9,22g de  $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de section  $4,5\text{mm}\cdot 3\text{mm}$  et de longueur 440mm. Pour la combustion du toluène rapide et limitée par le transfert externe, le réacteur est constitué de 6 plaques structurées par des canaux de  $2\text{mm}\cdot 3\text{mm}$ , enduites chacune d'environ 400mg de  $2\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et auto-distributrice. L'efficacité thermique est de l'ordre de 90% et les flux échangés sont de  $20\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

**Mots-clés :** Couplage récupératif, Réacteur-échangeur, Méthylcyclohexane déshydrogénation, Toluène combustion.

#### **Abstract**

Heat exchanger reactor (HER) conception consists on separately studying the two involved reactions with opposite thermicity to define volumes and characteristics of each reactor and doing spatially tally powers to improve HER energetic efficiency. To produce  $5\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$  hydrogen at about  $370^\circ\text{C}$ , a HER coupling methylcyclohexane dehydrogenation and toluene combustion was designed, built and evaluated. Methylcyclohexane dehydrogenation being slow, first order kinetic law but highly endothermic, the reactor consisted in 2 granular beds containing 9,22g of  $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst, with  $4,5\text{mm}\cdot 3\text{mm}$  of section and 440mm of length. Toluene combustion being rapid and limited by transfer at the wall, the reactor consisted in 6 plates structured with self-supplied  $2\text{mm}\cdot 3\text{mm}$  ducts, coated each with 400mg of  $2\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . The thermal efficiency was about 90% and exchanged heat flows were about  $20\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

**Key-words :** Recuperative coupling, heat-exchanger reactor, Methylcyclohexane dehydrogenation, Toluene combustion.

#### **1. Introduction**

La production et le stockage embarqués de l'hydrogène ainsi que la politique d'économie d'énergie dans l'industrie chimique ont conduit à l'étude récente de réacteurs catalytiques multifonctionnels : les réacteurs-échangeurs ou réacteurs autothermes (Kerleau et al., 2010; Tonkovich et al., 2004; Kolios et al., 2007; Khademi et al., 2011). Ces réacteurs-échangeurs pour les applications hydrogène s'inspirent fortement des échangeurs de chaleur à plaques et consistent à coupler deux réactions catalytiques, une

exothermique et l'autre endothermique de chaque côté de plaques milli-structurées. Les deux réactions sont localement indépendantes pour la chimie mais fortement liées par le transfert de chaleur à travers la paroi. Différentes configurations de HER ont été étudiées : les catalyseurs sont soit enduits de chaque côté d'une même paroi, soit constituent deux lits fixes granulaires séparés par une paroi. Les HER ont été principalement étudiés pour la production d'hydrogène par vaporeformage (Tonkovich et al., 2004; Kolios et al., 2000, 2007). Ces études montrent quelques règles et contraintes pour concevoir un HER entre autres la concordance des températures de réactions de chaque côté de la paroi. Ces températures doivent être relativement proches pour éviter les forts gradients pouvant fragiliser les matériaux. L'énergie nécessaire à la réaction endothermique doit être produite par la réaction exothermique, mais aussi pouvoir être transférée à travers la paroi. Dans cette étude, nous avons appliqué ce concept et ces règles pour coupler deux réactions : la déshydrogénation du méthylcyclohexane (MCH) et la combustion du toluène (TOL) pour concevoir un réacteur-échangeur original qui puisse être utilisé dans un procédé de stockage embarqué d'hydrogène. Depuis les années 80, plusieurs équipes de recherches ont étudié le stockage embarqué d'hydrogène en s'inspirant des procédés de raffinage pétrolier : l'hydrogène est stocké sous forme chimique dans les cycloalcanes et restitué à la demande dans le véhicule par déshydrogénation catalytique pour former des aromatiques qui pourront être recyclés en stations service. La capacité de stockage est de 6% $\rho_{\text{H}_2}$  et correspond au volume de l'hydrogène à 650 bars. Étudié dans les années 80-90 (Taube et al., 1983; Newson et al., 1998; Touzani et al., 1986), le procédé a été abandonné à cause de la faible efficacité des réacteurs de déshydrogénation. Nous avons voulu re-étudier ce procédé en se fixant les contraintes du transport automobile. Le méthylcyclohexane et le toluène ont été utilisés comme molécules modèles. D'autres paires ou mélanges de cycloalcane/aromatique pourraient aussi être envisagés (Hodoshima et al., 2005 ; Pez et al., 2004). La conception du HER ne pouvant pas être dissociée du procédé global fixant les contraintes opératoires liées à l'automobile, une première partie est consacrée à la présentation du procédé global intégrant une étude énergétique du système. Ensuite, l'étude des réactions séparées et la démarche de conception du HER, ainsi que son évaluation expérimentale seront présentées. La modélisation du HER et la sensibilité des paramètres de dimensions feront l'objet d'une future publication.

## **2. Procédé embarqué de stockage d'hydrogène**

La déshydrogénation des cycloalcanes est fortement endothermique ( $\Delta H_{\text{MCH}} = 205 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les catalyseurs à base de Pt-alumine performants pour cette réaction doivent travailler entre 270 et 400°C pour contrecarrer la thermodynamique et pour réduire la désactivation par cokage. Les températures d'ignition du MCH et du TOL sont resp. autour de 200°C de 250°C (Kerleau et al., 2010). La gamme de températures dans laquelle le couplage peut être réalisé est donc de 280°C à 400°C pour protéger les catalyseurs et éviter l'extinction du HER. L'enthalpie de combustion du TOL étant de 3770  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , la chaleur nécessaire à la déshydrogénation peut être fournie par une petite fraction du TOL produit. Sans perte thermique par conduction ou par les gaz, 5,4% $\rho_{\text{H}_2}$  du TOL produit sont suffisants, ce qui correspond pour des véhicules légers à une production de 40 $\text{gCO}_2/\text{km}$ . Le HER étant prévu pour la production embarquée d'hydrogène alimentant une pile à combustible, les contraintes telles que la compacité, la légèreté, les pertes de charge et la pureté de l'hydrogène sont à prendre en compte. Pour purifier l'hydrogène, un système par adsorption est le plus adapté (Swesi et al., 2007). La teneur de TOL après adsorption est inférieur à 1ppm, teneur admissible par la pile à combustible. Les pertes de charge dans le HER ne devaient pas excéder 1 bar, avec 2 bar au maximum entre la pompe et la pile. Le système dans son ensemble (figure 1) (du réservoir à la pile) ne devait pas excéder 500kg et 1 $\text{m}^3$  tout en produisant environ 1 $\text{gH}_2.\text{s}^{-1}$ , soit environ 100kg pour le HER. Cette production n'étant pas admissible dans un laboratoire de recherche, l'objectif était de concevoir, réaliser et tester un procédé à l'échelle 1/200<sup>ème</sup>, soit produisant 5 $\text{mgH}_2.\text{s}^{-1}$ . Pour cette production, la puissance nécessaire uniquement à la déshydrogénation est de l'ordre de 170W. Afin de définir les températures exactes d'entrée et de sortie sur le HER, une étude de pincement a été réalisée pour le système à l'échelle 1, sur les fluides froids (MCH) et chauds (TOL+H<sub>2</sub>) entre la pompe et le HER. Les températures d'entrée du MCH et de sortie du mélange TOL+H<sub>2</sub> sont la température ambiante (20°C). La meilleure configuration (figure 2) montre qu'il est nécessaire de fournir 5kW supplémentaires à haute température (pour une température de sortie de 375°C) alors que 9kW ne

pourront pas être récupérés à basse température sauf par préchauffage les gaz de combustion. Cette puissance supplémentaire de 5kW induit une consommation de TOL de 6,25% au lieu des 5,4% prévus et une température d'entrée du MCH dans le HER côté déshydrogénation de 280°C, cette température étant compatible avec la gamme de températures de fonctionnement du HER.

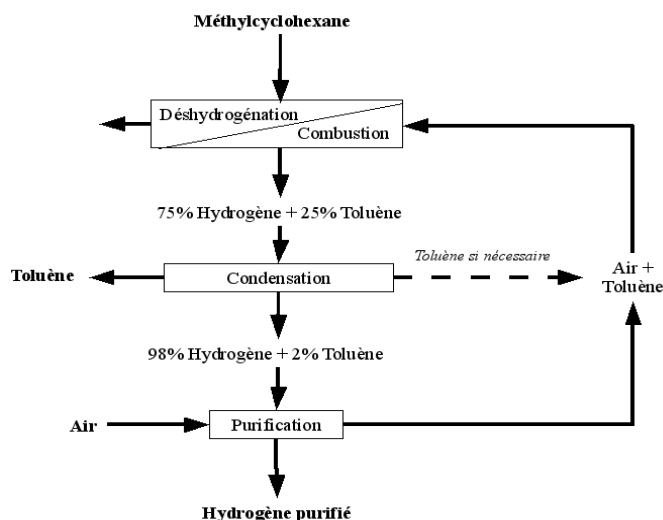


Figure 1. Schéma du procédé embarqué.

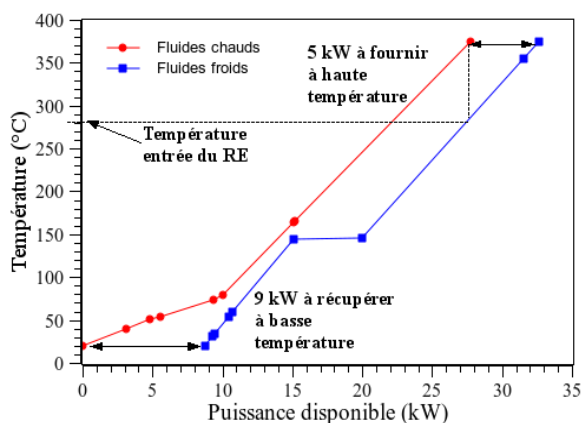


Figure 2. Températures des différents flux méthylcyclohexane/toluène/hydrogène en fonction des puissances disponibles. Étude de pincement.

### 3. Montage expérimental d'évaluation du HER.

Un seul montage a été utilisé pour l'évaluation du HER. Ce montage était constitué de deux sections indépendantes (déshydrogénation et combustion) pouvant fonctionner seules pour les études de cinétique ou simultanément pour le couplage. Le montage expérimental est détaillé dans Kerleau et al. (2010).

### 4. Conception du réacteur-échangeur

La conception du HER s'est faite en plusieurs étapes. Chaque réacteur (déshydrogénation et combustion) a été dimensionné séparément, puis ils ont été agencés pour faire coïncider les flux de chaleur.

#### 4.1 Dimensionnement du réacteur de déshydrogénation

Des expériences de déshydrogénation ont été réalisées avec un catalyseur enduit sur les parois de tubes en acier inoxydable, afin de rendre le réacteur le plus isotherme possible (Santa Cruz Bustamante, 2005).

La loi cinétique obtenue était :

$$r_{W_{MCH}} = 800 \exp\left(-\frac{48800}{RT}\right) P_{MCH} \left[ \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{Pt}^{-1} \right] \text{ avec } P_{MCH} \text{ en bars} \quad (1)$$

L'étude cinétique a montré que la réaction n'est limitée ni par le transfert extraparticulaire, ni par le transfert intraparticulaire de matière et de chaleur pour des particules inférieures à 250 $\mu\text{m}$ . Cependant, le critère élaboré de Mears (1971) étant très supérieur à 0,4, de forts gradients radiaux de températures sont à craindre dans les lits granulaires. De plus, la masse moyenne de Pt pour produire 5mg $\text{H}_2 \cdot \text{s}^{-1}$  entre 280 et 370°C a été estimée à 10 mg, soit 2g de support pour un catalyseur 0,5% pds Pt, présentant un bon compromis dispersion-masse de Pt. De plus, des essais d'enduction d'alumine sur des structures type ailettes décalées ont montré qu'il n'était pas possible d'enduire plus de 55kg $\cdot\text{m}_R^3$  de support catalytique sans boucher les structures, alors qu'un lit granulaire peut contenir jusqu'à 700kg $\cdot\text{m}_R^3$ . En considérant que les structures du réacteur de déshydrogénation représentent 1/4 du volume total (réacteurs de déshydrogénation, combustion, parois et distributeur), le poids total du HER était supérieur à 300kg, supérieur aux contraintes admises. La conception a donc conduit à un lit granulaire pour avoir une forte quantité de catalyseur malgré les gradients thermiques. Pour le dimensionnement, un modèle pseudo-homogène 2D incluant les bilans matières, thermiques et quantité de mouvement avec le calcul local des propriétés physiques des fluides (capacité calorifique, diffusivité moléculaire, viscosité, conductivité thermique et conductivité effective radiale du lit) a été utilisé. Un compromis fait entre faibles gradients thermiques ( $\Delta T < 20^\circ\text{C}$ ), faibles pertes de charge ( $\Delta P < 1 \text{ bar}$ ) et réacteur piston ( $d_t/d_p > 15$ ) a été obtenu pour un réacteur constitué de 2 canaux de section 4,5mm\*3mm et de longueur 440mm contenant 9,22g de 0,5%Pt/Al $_2$ O $_3$  de diamètre moyen 200 $\mu\text{m}$  (figure 3). Pour compenser les gradients thermiques, la masse de Pt dans le réacteur a dû être portée à 30mg.

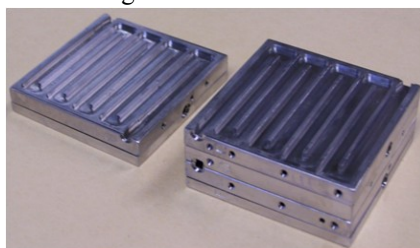


Figure 3. Structurations des plaques côté déshydrogénation.

#### 4.2 Dimensionnement du réacteur de combustion

Les études de combustion catalytique des hydrocarbures dans les monolithes ont montré que les réactions sont gouvernées par le transfert à la paroi pour des températures supérieures aux températures d'ignition. Par conséquent, le dimensionnement a été réalisé en considérant un tube de section carrée avec  $Sh = Nu = 3,84$ , une concentration de 1,5%vol. de TOL dans l'air (25% d'excès d'air). Le débit d'air a été estimé à 6,6NL $\cdot\text{min}^{-1}$  et permet d'apporter suffisamment d'énergie à la déshydrogénation (170 W), compenser les pertes dans les gaz (25 W) et les pertes par conduction (estimées à 100W à partir de mesures réalisées sur des modules de combustion seuls (Kerleau et al., 2010)), soit un total de 295 W, la surface minimale de plaques étant alors de 150 cm $^2$ . Une structure à canaux droits a été testée dans un premier temps (Kerleau et al., 2010). Or, pour une répartition homogène des températures, ces structures nécessitent un distributeur volumineux incompatible avec la compacité. La démarche de conception a donc conduit à la structure auto-distributrice (figure 4) qui présente des vitesses de gaz homogènes à faibles et hauts débits d'air. Pour les transferts à la paroi, les structures ont le même comportement que des tubes droits.

#### 4.3 Agencement des plaques pour le couplage des deux réactions

Les réacteurs de déshydrogénation étant fins, alors que la structure de combustion est large, il a fallu imaginer un agencement compatible pour les deux types de réacteurs (figure 5). Les lits de déshydrogénation forment des serpentins autour desquels vont s'intercaler 3\*2 plaques de combustion enduites chacune d'environ 400mg de 2%Pt/Al $_2$ O $_3$ . Les réactions étant d'ordre 1 et les concentrations étant maximales en entrée, les puissances mises en jeu peuvent coïncider. Localement, le HER est un

réacteur-échangeur à courants croisés. Globalement, il peut être considéré comme un réacteur-échangeur co-courant. Le HER étant parfaitement symétrique, il a aussi pu être évalué en contre-courant en inversant les entrées et sorties de la combustion. Pour un meilleur transfert à la paroi, chaque plaque a été fraisée avec au recto un demi réacteur de déshydrogénation et au verso un demi réacteur de combustion.

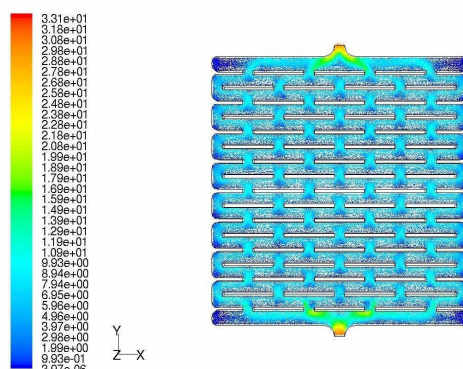


Figure 4. Répartition des champs de vitesse dans la structure de combustion pour  $5NL.min^{-1}$  obtenue avec Fluent.

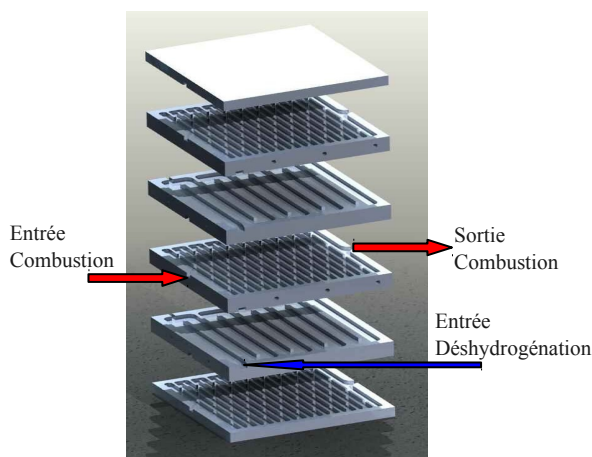


Figure 5. Représentation éclatée du HER : 2 réacteurs de déshydrogénation et de 3 réacteurs de combustion.

## 5. Évaluation expérimentale du réacteur-échangeur

Des tests ont été réalisés pour vérifier que chaque réacteur avait les mêmes performances qu'espérées, c'est à dire les vitesses de déshydrogénation étaient de l'ordre de grandeur de celle de l'équation 1 et la combustion était limitée par le transfert externe avec  $Sh=3,84$ . Les résultats pour une condition en couplage en co et contre-courant sont donnés en table 1.

Table 1. Conversion et bilan énergie dans le HER. Mêmes conditions expérimentales.  
 $D_{MCH}=2g.min^{-1}$ , Efficacité  $\eta = P_{DH}/(P_{Elec.}+P_{Comb.}-P_{Pertes})$

	Déshydrogénation		Combustion			Bilan Énergie						
	H <sub>2</sub> /oil (mol/mol)	X (%)	Débit Air (NL/min)	xTOL (%)	X (%)	T <sub>m</sub> (°C)	P Élec. (W)	P Comb. (W)	P Pertes (W)	P DH (W)	P Gaz (W)	$\eta$
Électrique	0,95	88,3	4,0	0,00	0	334,2	139,4	0,0	69,6	61,6	8,2	0,88
Co-courant	0,95	92,0	4,0	1,56	100	395,8	0,0	178,3	108,1	64,1	6,1	0,91
Contre-courant	0,95	87,1	4,0	1,56	100	377,5	0,0	178,3	108,9	60,7	8,6	0,88

Pour les trois types de chauffage, la température de consigne est fixée à 400°C. Le HER étant de petites dimensions, les pertes thermiques par conduction par les arrivées et les sorties de gaz, ainsi que par les

côtés du HER sont relativement importantes. Les différences entre les pertes par chauffage électrique et par combustion s'expliquent par la conduction dans les plaques chauffantes posées sur les parois inférieures et supérieures du HER. Pour toutes les conditions testées, les efficacités sont supérieures en co-courant par rapport au contre-courant, phénomène décrit par Kolios et al. (2000). En co-courant, la chaleur de combustion est majoritairement produite en entrée où la déshydrogénation est la plus rapide ; en contre-courant, elle est produite en sortie, où la déshydrogénation est faible (figure 6). Le mode co-courant est donc mieux adapté, car les deux réactions sont globalement d'ordre 1. Les pertes de charge pour toutes les expériences sont restées inférieures à 1 bar.

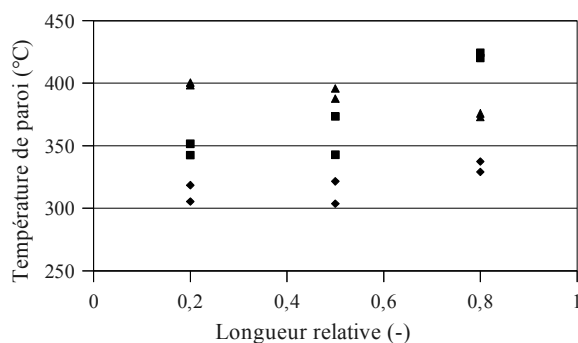


Figure 6. Températures de paroi pour 2 plaques en fonction de la distance relative entre les thermocouples et l'entrée des gaz de déshydrogénation. ▲ Co\_courant, ■ Contre-courant, ◆ Électrique. Mêmes expériences que table 1.

## 6. Conclusion

Le HER de laboratoire avait un volume final d'environ 5 cm<sup>3</sup>, et donc un volume d'environ 20 litres à l'échelle 1. Les performances des HER couplant deux réactions d'ordre 1 sont meilleures à co-courant qu'à contre-courant. Finalement, la conception d'un réacteur-échangeur consiste à étudier séparément les différents réacteurs pour pouvoir définir leurs volumes et leurs surfaces de paroi et ensuite à concevoir des structures pour que les puissances échangeables coïncident spatialement et les surfaces et matériaux puissent le permettre. De ce fait, toutes les réactions ne sont pas couplables. De plus, les structures vont dépendre des contraintes de compacité fixées. Dans tous les cas, les HER mettant en jeu différents canaux, les remplissages et la conception des distributeurs présentent une réelle difficulté de mise en œuvre. Ce HER a fait aussi l'objet d'une modélisation pour pouvoir justifier la nature des matériaux utilisés et les dimensions des parois. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

## Références

- Hodoshima, S., Takaiwa, S., Shono, A., Satoh, K. and Saito, Y., 2005, Appl. Catal. A 283, 235  
Kerleau, Ph., Swesi, Y., Meille, V., Pitault, I. and Heurtaux, F., 2010, Catal. Today, 157, 321  
Khademi, M.H., Farsi, M., Rahimpour, M.R. and Jahanmiri, A., 2011, Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens., 50 (1), 113  
Kolios, G., Frauhammer, J. and Eigenberger, G., 2000, Chem. Eng. Sci. 55, 5945  
Kolios, G., Gritsch, A., Morillo, A., Tuttlies, U., Bernnat, J., Opferkuch, F. and Eigenberger, G., 2007, Appl. Catal. B: Environ., 70, 16  
Mears, D.E., 1971, J. Catal., 20, 127  
Newson, E., Haueter, T., Hottinger, P., Roth, F. V. and Scherer, G. W. H., 1998, Int. J. Hyd. Energy 23, 905  
Pez, G. P., Scott, A.R., Cooper, A.C. and Cheng, H., 2004, US Patent. N° US2004/0223907. Nov. 11.  
Santa Cruz Bustamante, G. V., 2005, PhD Thesis, N° 244-2005, Université Claude Bernard de Lyon, France.  
Swesi, Y., Ronze, D., Pitault, I., Dittmeyer, R. and Heurtaux, F., 2007, Int. J. Hyd. Energ., 32 (18), 5059.  
Taube, M., Rippin, D. W. T., Cresswell, D. L. and Knecht, W., 1983, Int. J. Hyd. Energy 8, 213  
Tonkovich, A., Perry, S., Wang Y., Qiu, D., LaPlante, T. and Rogers, W., 2004, Chem. Eng. Sci. 59, 4819  
Touzani, A., Klvana, D. and Belanger, G., 1986, Advances in Hydrogen Energy 5, 858

## Remerciements :

Remerciements à Renault Industries (F. Heurtaux) pour le soutien financier et à Pierre Salgas (INSA Lyon) pour son aide lors de la fabrication du HER.