



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# **ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE DE SYSTEMES DE PRODUCTION D'HYDROGENE**

## **THESE**

**Présentée pour l'obtention des grades de docteur de**

**l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

*Spécialité Génie des Procédés et des Produits*

*et*

**de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès**

*Spécialité Génie Chimique Procédés*

**par**

**Noureddine HAJJAJI**

**Présentée et soutenue publiquement le 14 janvier 2011 devant le jury composé de :**

### **Composition du jury**

Rapporteurs	Mohamed Razak JEDAY-Professeur Jacques BOURGOIS-Professeur
Examineurs	Jean-Charles de HEMPTINNE-Professeur Mohamed Jomaâ SAFI-Professeur Néjib HAJJI-Maître de conférences Ammar HOUAS-Professeur Viviane RENAUDIN-Professeur Marie-Noëlle PONS- Directeur de Recherches CNRS

*Au nom de DIEU, le Clément Le Miséricordieux, Le Tout Puissant.  
Louanges à ALLAH Seigneur des mondes, qui m'a permis de réaliser ce travail, ainsi que ses innombrables bienfaits.  
A notre Prophète Mohamed, Salut et Paix sur Lui et à Toute sa famille et ses Compagnons et à ceux qui le suivent jusqu'au jour du Jugement.*

## **DEDICACE**

*A mon épouse Inès pour ses sacrifices sa compréhension et la patience dont elle fait preuve durant ces années. Ce travail est le votre.  
A mes deux petits garçons Ahmed et Youssef, puisse Dieu vous protéger et vous bénir auprès de moi !  
A ma mère Zina et à tous les membres de ma famille.*

## REMERCIEMENTS

Je ne saurais introduire cette thèse sans exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu dans sa préparation, en particulier :

**Dr. Marie-Noëlle PONS**, mon infatigable et immensément patiente Directrice de Thèse, qui m'a proposé ce sujet de thèse et qui a guidé mes réflexions tout au long de ces trois années. Je la remercie particulièrement pour la confiance qu'elle m'a accordée, pour ses encouragements et pour tout le temps qu'elle a consacré pour venir à bout de ce travail.

**Pr. Ammar HOUAS**, mon Directeur de thèse, votre esprit de recherche et vos compétences m'ont éclairé plusieurs voies. Vous avez fait preuve de la plus grande disponibilité à notre égard, j'ai apprécié de près votre rigueur votre simplicité et votre grande modestie.

**Pr. Viviane RENAUDIN**, ma Co-Directrice de thèse, vos compétences et vos remarques constrictives étaient toujours des points de repère de ma thèse. Je vous prie de trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mes remerciements.

**Pr. Jean-Charles de HEMPTINNE** pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Veuillez trouver ici, le témoignage de ma profonde reconnaissance et de mes sincères remerciements.

**Pr. Mohamed Razak JEDAY** et **Pr. Jean BOURGEOIS** pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je vous remercie pour l'honneur que vous m'aviez fait.

**Pr. Néjib HAJJI** et **Pr. Mohamed Jomaâ SAFI** m'ont fait l'honneur d'être examinateurs de ma thèse. Qu'ils en soient grandement remerciés.

Je ne peux terminer ces remerciements sans témoigner ma gratitude et à rendre hommage à mes collègues et mes amis, en particulier : **Ines, Intidhar, Zouhour, Nadia, Sina...** de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de cette thèse.

## **RESUME**

Considéré comme vecteur énergétique du futur, l'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. Ceci peut être vrai à condition de résoudre tous les problèmes inhérents à son cycle de vie (production, distribution, stockage et utilisation).

Face aux nombreux impacts environnementaux générés au cours de la production d'hydrogène, la complexité de leur évaluation et les éventuelles interactions entre eux, le recours à des méthodes d'évaluation environnementale semble nécessaire. Ainsi, l'Analyse de Cycle de Vie Exergétique (ACVE) a été choisie comme l'outil le plus intéressant pour l'étude des scénarios de production d'hydrogène. Elle va, d'une part, comparer des systèmes de production d'hydrogène dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace et, d'autre part, localiser leurs possibilités d'amélioration environnementale. Huit scénarios de production d'hydrogène ont été étudiés par cette approche ACVE. Ces scénarios se basent essentiellement sur des techniques de reformage du méthane fossile, du biométhane et du bioéthanol.

Les résultats obtenus montrent que les scénarios de production d'hydrogène à partir du méthane fossile, technique mûre et largement utilisée, sont les plus gros consommateurs de ressources abiotiques et les plus émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Par contre, le recours au biométhane comme source d'hydrogène peut présenter, dans certaines configurations, une bonne solution. Le profil environnemental d'une filière hydrogène ex-biométhane peut encore être rendu plus attrayant par amélioration du système de digestion anaérobie avec un système de reformage sur site. Le recours au bioéthanol produit à partir du blé comme source d'hydrogène présente des effets néfastes sur l'environnement. En effet, ces procédés sont caractérisés par de grands pouvoirs d'eutrophisation et d'acidification en plus de leurs émissions importantes des gaz effet de serre (GES). Toutefois, le bioéthanol peut constituer une source durable et renouvelable pour la production d'hydrogène si sa production ne nuit pas à l'environnement.

*Mots-clés : Analyse de Cycle de Vie Exergétique, Hydrogène, Reformage, Méthane, Biométhane, Bioéthanol, Impact environnemental.*

## **ABSTRACT**

Considered as the future energy carrier, hydrogen appears to be the miracle solution to overcome the current energy crisis and environmental problems. This can be possible only by solving all the problems associated with its life cycle (production, distribution, storage and final use).

Due to the large number of environmental impacts generated during hydrogen production, the complexity of their evaluation and the possible interactions among them the use of environmental assessment methods is necessary. The Exergetic Life Cycle Assessment (ELCA) approach was chosen as the most useful tool for hydrogen production scenarios investigation. It compares hydrogen production systems in order to identify which one is more eco-efficient and recognizes their opportunities for environmental improvement. Eight scenarios for hydrogen production were studied by the ELCA approach. These scenarios are essentially based on reforming techniques of fossil methane, biomethane and bioethanol.

The results show that the hydrogen produced by fossil methane scenarios, a mature and widely used technique, are the largest consumers of abiotic resources and emitters of greenhouse gases (GHG). The use of biomethane as hydrogen source presents an interesting solution. The environmental profile of a hydrogen ex-bio-methane can be made even more attractive solution by improving anaerobic digestion system with on-site reforming process. The use of bio-ethanol produced from wheat as a hydrogen source has large environmental impacts. In fact, these processes are characterized by large eutrophication and acidification potentials in addition to their emissions of large amount of greenhouse gases (GHG). However, bio-ethanol can be a sustainable and renewable source for hydrogen production on condition that it is produced by environmentally friendly manners.

*Keywords: Exergetic Life Cycle Assessment, Hydrogen, Reforming, Methane, Biomethane, Bioethanol, Environmental impact.*

## **Glossaire**

ABE : Analyse du Besoin Energétique  
ACB : Analyse du Coût-Bénéfice  
ACCV : Analyse du Coût du Cycle de Vie  
ACV : Analyse du Cycle de Vie  
ACVE : Analyse du Cycle de Vie Exégétique  
AES : Analyse d'Entrant et de Sortant  
AFH2 : Association Française de l'Hydrogène  
AFNOR : Association Française de Normalisation  
ARE : Analyse du Risque Environnemental  
ATR : Reformage autotherme (AutoThermal Reforming)  
ATR-M.B : Reformage autotherme du Biométhane  
ATR-M.F : Reformage autotherme du méthane fossile  
CExC : Consommation d'Exergie Cumulée  
COPROX : Carbon monoxide Preferential Oxidation  
ECONO : Economiseur  
EIE : Etude d'Impact Environnemental  
ESQCV: Evaluation Simplifiée et Qualitative du Cycle de Vie  
GES : Gaz à Effet de Serre  
GIEC: Groupe Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat  
GS : Gaz de Synthèse  
HCFC: Hydro-chloro-fluorocarbures (halons)  
HFC: Hydro-fluorocarbures  
HTS: Hight temperature shift  
IFMS: Inventaire des Flux de Matières et de Substances  
IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change  
ISO: International Organization for Standardization  
LCA: Life Cycle Assessment  
LTS : Low Temperature Shift  
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur  
POX : Oxydation Partielle (Partial Oxydation)  
POX-M.B : Oxydation Partielle du Biométhane

POX-M.F : Oxydation Partielle du Méthane Fossile

REF-H2 : Refroidisseur d'Hydrogène

REF-SYNG : Refroidisseur du Gaz du SYNthèse

REV : Reformage de l'Ethanol à la Vapeur

REV-Bioeth : Reformage à la Vapeur du Bioéthanol

RMV : Reformage du Méthane à la Vapeur

RMV-M.B : Reformage du Biométhane à la vapeur

RMV-M.F : Reformage du Méthane Fossile à la Vapeur

SHIF-ECO : Economiseur du Shifter

UF: Unité Fonctionnelle

WGS : Water Gaz Shift



## SOMMAIRE

<b>Remerciements</b> .....	2
<b>Résumé</b> .....	3
<b>Abstract</b> .....	4
<b>Glossaire</b> .....	5
<b>Sommaire</b> .....	7
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	16
<b><u>Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	22
<b>A. Hydrogène vecteur énergétique du futur</b> .....	23
I. INTRODUCTION .....	22
II. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DES COMBUSTIBLES FOSSILES .....	25
II.1 Production du gaz de synthèse .....	26
II.1.1 Vaporeformage .....	26
II.1.2 Oxydation partielle.....	29
II.1.3 Reformage autotherme.....	30
II.1.4 Gazéification du charbon.....	31
II.2 Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène.....	31
II.3 Purification.....	32
II.3.1 Adsorption modulée en pression (AMP) .....	33
II.3.2 Séparation par membrane .....	33
II.3.3 AMP et purification par membrane combinées.....	34
II.3.4 Séparation à basse température .....	34
II.3.5 Séparation à l'amine et autres procédés par solvant liquide .....	34
III. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE LA BIOMASSE .....	35
III.1 Production d'hydrogène à partir de la biomasse : voies thermochimiques .....	35
III.1.1 Gazéification de la biomasse .....	35
III.1.2 La pyrolyse.....	41
III.2 Production d'hydrogène à partir de la biomasse : voies biologiques .....	41

III.2.1 Procédés directs .....	41
III.2.2 Procédés indirects .....	43
IV. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DU NUCLEAIRE .....	50
V. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE .....	52
VI. CONCLUSION.....	53
<b>B. Analyse exergétique des procédés .....</b>	<b>56</b>
I.INTRODUCTION .....	56
II. CONCEPT EXERGIE .....	57
II.1 Définition .....	57
II.2 Intérêt de l'analyse exergétique .....	57
II.3 Les différentes formes d'exergie .....	58
II.3.1 Exergie associée à la matière .....	58
II.3.2 Expression de l'exergie associée à une quantité de chaleur .....	61
II.3.3 Expression de l'exergie associée à un travail mécanique .....	61
II.4 Etat de référence.....	62
II.4.1 Température de référence ( $T_0$ ) .....	62
II.4.2 Pression de référence ( $P_0$ ) .....	63
II.4.3 Composition de référence : état mort .....	63
III. BILAN ET CRITERES D'EVALUATION EXERGETIQUE .....	64
III.1 Expression du bilan d'exergie .....	64
III.2 Critères d'évaluation exergétique .....	65
III.2.1 L'efficacité exergétique .....	66
III.2.2 Le rendement exergétique .....	66
IV. CONCLUSION .....	66
<b>C. Analyse de cycle de vie exergétique (ACVE) comme méthode d'évaluation     environnementale de systèmes de production d'hydrogène .....</b>	<b>68</b>
I. INTRODUCTION .....	68
II. LES IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LEURS METHODES D'EVALUATION .....	71
II.1 Terminologie .....	71
II.1.1 Le concept environnement .....	71
II.1.2 Notion d'impact et l'impact potentiel .....	71
II.2 Les impacts environnementaux .....	72

II.2.1 Impacts globaux .....	72
II.2.2 Impacts régionaux .....	76
II.2.3 Impacts locaux .....	77
II.3 Les méthodes d'évaluation environnementale .....	80
II.3.1 Introduction .....	80
II.3.2 Analyse des besoins en Matière Première par Unité de Service (MPUS) .....	81
II.3.3 Analyse de Risque Environnemental (ARE) .....	81
II.3.4 Etude d'Impact Environnemental (EIE) .....	83
II.3.5 Inventaire des Flux de Matières/Substances (IFMS) .....	83
II.3.6 Analyse de Coût-Bénéfice (ACB) .....	84
II.3.7 Analyse de Besoin Energétique (ABE) .....	84
II.3.8 Le Système de Management Environnemental (SME) .....	84
II.3.9 Analyse des Entrants/Sortants (AES) .....	85
II.3.10 Analyse de Cycle de Vie .....	85
II.3.11 Coût de Cycle de Vie .....	86
II.4 Synthèse sur les méthodes d'évaluation environnementale .....	86
II.5 Conclusion .....	89
III. ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV).....	90
III.1 Définition .....	90
III.2 Normalisation et phases d'une ACV .....	90
III.3 Etapes d'une ACV .....	91
III.3.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude .....	91
III.3.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie .....	95
III.3.3 Evaluation des impacts sur l'environnement .....	98
III.3.4 Interprétation et recommandations .....	101
III.4 Méthodes d'évaluation d'impacts .....	103
III.5 Problème d'allocation dans les ACV .....	105
III.5.1 Méthodes d'allocations fondées sur un paramètre physique .....	107
III.5.2 Méthodes d'allocations fondées sur un paramètre socio-économique .....	107
III.5.3 Méthode d'affectation par impacts évités - élargissement du système .....	108
III.6 Limites d'une ACV .....	108
III.6.1 Les frontières du système .....	108
III.6.2 Dimension spatiale et temporelle des impacts .....	109
III.6.3 Détermination des impacts .....	109

III.6.4 Regroupement et pondération des impacts .....	110
III.6.5 Le choix de modes d'allocation .....	110
III.6.6 Inventaire .....	111
III.6.7 Interprétation des résultats .....	111
III.7 Conclusion .....	112
IV. ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE (ACVE) OUTIL POUR LE DEVELOPPEMENT DURABLE .....	112
IV.1 Analyse de Cycle de Vie et développement durable .....	112
IV.2 Exergie et développement durable .....	114
IV.3 L'Analyse de Cycle de Vie Exergetique (ACVE) au service du développement durable.....	116
V. CONCLUSION .....	118
<b><u>Chapitre II : PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DU METHANE</u></b> .....	119
<b>A. Production d'hydrogene par reformage du methane à la vapeur (RMV)</b> .....	120
I. INTRODUCTION .....	120
II. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR ....	120
II.1 Description de l'unité de RMV .....	120
II.2 Description de l'outil de simulation : le logiciel Aspen Plus™ .....	122
II.3 Démarche suivi pour la simulation de l'unité de RMV .....	124
II.3.1 Etablissement du schéma en blocs .....	125
II.3.2 Choix du modèle thermodynamiques .....	126
II.3.3 Saisie des paramètres opératoires .....	127
II.3.4 Résultats de la simulation .....	127
III. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE DE RMV.....	129
III.1 Introduction .....	130
III.2 Démarche suivie .....	131
III.2.1 Récupération des résultats de simulation de l'unité de reformage .....	131
III.2.2 Vérification des bilans de matière et d'énergie pour chaque équipement du procédé .....	131
III.2.3 Calcul de l'exergie totale des flux de matière de l'unité de RMV .....	134
III.2.4 Analyse exergetique de l'unité de RMV .....	142
III.3 Conclusion .....	151

IV. ETUDE D'UN NOUVEAU PROCEDE DE REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR (RMV2) .....	151
IV.1 Introduction .....	151
IV.2 Démarche suivie .....	152
IV.3 Résultats et interprétation .....	152
IV.4 Conclusion .....	156
V. ETUDES ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE PARAMETREES .....	157
V.1 Introduction .....	157
V.2 Méthode intuitive .....	158
V.2.1 Effet de la température du reformeur .....	158
V.2.2 Effet de la pression du reformeur .....	161
V.2.3 Effet du rapport Eau/Méthane (S/C) .....	162
V.3 Méthode de planification des expériences .....	165
VI.CONCLUSION.....	165
<b>B. Production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane (POX) .....</b>	<b>166</b>
I. INTRODUCTION .....	166
II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL D'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE .....	167
II.1 Simulation d'un réacteur d'oxydation partielle du méthane .....	168
II.2 Effet du rapport Oxygène/Méthane (O/C) .....	170
II.3 Effet de la pression du réacteur d'oxydation partielle .....	171
II.4 Effet de la température de la charge d'alimentation .....	173
III. SIMULATION DE L'UNITE D'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE (POX METHANE) .....	175
III.1 Description de l'unité d'oxydation partielle du méthane .....	175
III.2 Simulation de l'unité d'oxydation partielle du méthane .....	178
III.2.1 Démarche suivie .....	178
III.2.2 Résultats et interprétation .....	179
IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE D'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE .....	183
V. CONCLUSION .....	188
<b>C. Production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane .....</b>	<b>189</b>
I. INTRODUCTION .....	189

II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL DE REFORMAGE AUTOTHERME DU METHANE .....	189
II.1 Simulation du réacteur d'ATR méthane .....	190
II.2 Effet du rapport Oxygène/Méthane (O/C) .....	192
II.3 Effet du rapport Vapeur/Méthane (S/C) .....	193
II.4 Effet de la pression du réacteur de reformage .....	195
II.5 Effet de la température de la charge d'alimentation .....	197
III. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE AUTOTHERME DU METHANE (ATR METHANE) .....	199
III.1 Description de l'unité de reformage autotherme (ATR méthane) .....	199
III.2 Simulation de l'unité de reformage autotherme du méthane .....	201
III.2.1 Démarche suivie .....	201
III.2.2 Résultats et interprétation .....	203
IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE DE REFORMAGE AUTOTHERME DU METHANE .....	206
V. CONCLUSION .....	209
<b><u>Chapitre III</u> : PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE L'ETHANOL .....</b>	<b>212</b>
<b>A. Production d'hydrogène par reformage de l'éthanol à la vapeur (REV) .....</b>	<b>213</b>
I. INTRODUCTION .....	213
II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL DE REFORMAGE DE L'ETHANOL A LA VAPEUR (REV) .....	214
II.1 Simulation du réacteur de reformage de l'éthanol .....	214
II.2 Effet de la température de reformage .....	215
II.3 Effet de la pression de reformage .....	217
II.4 Effet de la composition de la charge : rapport Eau/Ethanol (S/C) .....	218
III. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE DE L'ETHANOL A LA VAPEUR (REV) .....	220
III.1 Description de l'unité de REV .....	220
III.2 Démarche suivie pour la simulation de l'unité de REV .....	223
III.2.1 Etablissement du schéma en blocs .....	223
III.2.2 Saisie des paramètres opératoires .....	224
III.2.3 Résultats de la simulation .....	225
IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE DE REV .....	227

IV.1 Calcul du rendement thermique de l'unité de REV .....	227
IV.2 Etude exergetique de l'unité de REV.....	228
IV.2.1 Calcul des exergies associées aux flux de matière de l'unité de REV .....	228
IV.2.2 Bilan d'exergie de l'unité de REV .....	229
IV.3 Interprétation des résultats .....	230
V. CONCLUSION .....	233
<b>B. Production d'hydrogène par reformage autotherme de l'éthanol .....</b>	<b>234</b>
I. INTRODUCTION .....	234
II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL DE REFORMAGE AUTOTHERME DE L'ETHANOL (ATR ETHANOL) .....	234
II.1 Simulation du réacteur d'ATR .....	235
II.2 Effet du rapport Oxygène/Ethanol (O/C) .....	235
II.3 Effet du rapport Eau/Ethanol (S/C) .....	237
II.4 Effet de la température de préchauffe de la charge ( $T_{préch.}$ ) .....	239
II.5 Effet de la pression de reformage ( $P_{ref}$ ) .....	240
III. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE AUTOTHERME DE L'ETHANOL (ATR ETHANOL) .....	241
III.1 Description de l'unité de reformage autotherme de l'éthanol (ATR éthanol) .....	241
III.2 Simulation de l'unité d'ATR éthanol .....	242
III.3 Résultats de la simulation .....	244
IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE D'ATR ETHANOL ....	246
IV.1 Calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR éthanol .....	246
IV.2 Etude exergetique de l'unité d'ATR éthanol .....	246
IV.3 Interprétation des résultats .....	248
V. COMPARAISON DES DEUX PROCEDES DE RFORMAGE DE L'ETHANOL .....	250
VI. CONCLUSION .....	251
<b><u>Chapitre IV</u> : ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE DE SYSTEMES DE PRODUCTION D'HYDROGENE .....</b>	<b>252</b>
<b>A. Analyse de cycle de vie d'un système de production du bioéthanol .....</b>	<b>253</b>
I. INTRODUCTION .....	253
II. ACV D'UN SYSTEME DE PRODUCTION DU BIOETHANOL A PARTIR DES GRAINS DE BLE .....	254

II.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude .....	254
II.1.1 Définition des objectifs de l'étude .....	255
II.1.2 Définition du champ de l'étude et hypothèses retenues .....	255
II.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie .....	258
II.3 Impacts évalués .....	259
II.4 Résultats et interprétation.....	259
II.4.1 Effet de serre .....	259
II.4.2 Eutrophisation .....	264
II.4.3 Acidification .....	265
II.4.4 Epuisement des ressources abiotiques .....	266
II.4.5 Occupation de l'espace .....	268
<b>B. Analyse de cycle de vie d'un système de production du biométhane .....</b>	<b>269</b>
I. INTRODUCTION .....	269
II. ACV D'UN SYSTEME DE PRODUCTION DU BIOMETHANE .....	269
II.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude .....	269
II.1.1 Définition des objectifs de l'étude .....	269
II.1.2 Définition du champ de l'étude et hypothèses retenues .....	270
II.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie .....	271
II.3 Impacts évalués .....	273
II.4 Résultats et interprétation.....	273
<b>C. Analyse de cycle de vie exergétique des scénarios de production d'hydrogène ....</b>	<b>277</b>
I. INTRODUCTION .....	277
II. ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE DES SCENARIOS DE PRODUCTION D'HYDROGENE .....	279
II.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude .....	280
II.1.1 Définition des objectifs de l'étude .....	280
II.1.2 Définition du champ de l'étude .....	280
II.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie .....	285
II.2.1 Inventaires des procédés de production d'hydrogène à partir du méthane .....	286
II.2.2 Inventaires des procédés de production d'hydrogène à partir du bioéthanol ...	288
II.3 Evaluation des impacts sur l'environnement .....	288
II.4 Résultats et interprétation.....	289
II.4.1 Effet de serre .....	289



II.4.2 Eutrophisation .....	295
II.4.3 Acidification .....	297
II.4.4 Toxicité humaine .....	297
II.4.5 Ecotoxicité .....	298
II.4.6 Epuisement des ressources abiotiques .....	299
II.4.7 Exergie .....	302
III. SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSION .....	306
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>312</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>319</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>347</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>352</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>356</b>
ANNEXE I.1 : Présentation des méthodes d'évaluation d'impacts.....	357
ANNEXE II.1 : Les différents modèles d'Aspen Plus™ utilisés pour la simulation des procédés de production d'hydrogène .....	367
ANNEXE II.2 : Le modèle thermodynamique Redlich Kwong Soave .....	372
ANNEXE II.3 : Résultats des bilans de matière et d'énergie de l'unité de RMV.....	373
ANNEXE II.4 : Article .....	374
ANNEXE III.1 : Résultats des bilans de matière et d'énergie de l'unité de REV.....	375
ANNEXE III.2 : Données nécessaires pour le calcul des exergies des flux de matière de l'unité de REV.....	376
ANNEXE III.3 : Bilan d'exergie des différents appareils de l'unité de REV .....	379
ANNEXE III.4 : Etude d'un nouveau procédé de reformage de l'éthanol à la vapeur ....	381
ANNEXE III.5 : Caractéristiques des appareils de l'unité d'ATR éthanol .....	388
ANNEXE III.6 : Bilan d'exergie des différents appareils de l'unité d'ATR éthanol .....	389

**INTRODUCTION GENERALE**

## *Introduction générale*

Sans aucun doute, l'énergie est un facteur essentiel du développement économique et social de notre société. Les progrès réalisés au cours du 20<sup>ème</sup> siècle ont été accomplis grâce à l'utilisation d'une énergie abondante, d'une grande souplesse d'utilisation et relativement bon marché, le pétrole. Mais, quoique encore abondantes, les ressources en énergies fossiles ne sont pas infinies. Les premiers effets se feront ressentir dans quelques années, avec la pénurie de pétrole conventionnel. Le «pic du pétrole» attendu entre 2010 et 2020, ne signifie pas l'épuisement immédiat de la ressource hydrocarbure, mais sa raréfaction. Une consommation supérieure aux découvertes et une production de plus en plus onéreuse auront de lourds impacts économiques et sociaux, sans parler des tensions géopolitiques causées par la répartition très inégale des réserves de pétrole, dont 65% sont localisées au Moyen Orient. Le même phénomène est à attendre pour le gaz et le charbon, dont les « pics » sont respectivement prévus autour de 2050 et 2070 au rythme actuel de consommation. La crise qui se profile à court terme va entraîner un des plus violents bouleversements de l'histoire. Il reste qu'avant de disparaître totalement, l'utilisation massive des énergies fossiles aura provoqué une pollution atmosphérique majeure. L'accumulation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère produit un effet de serre dont l'impact global sur le climat et sur la biosphère semble sans aucune mesure avec d'autres pollutions : la diminution de la couverture neigeuse, une sécheresse et désertification accrues dans certaines régions, l'augmentation de la fréquence de cyclones violents ainsi que de canicules, la fonte régulière des glaciers etc.

Nous sommes donc devant une situation entièrement nouvelle pour l'humanité. Afin de pouvoir maintenir ou même mondialiser notre mode de développement, fortement dépendant d'une énergie fossile en raréfaction et qui empoisonne notre planète, nous devrions découvrir rapidement des sources d'énergie alternatives, abondantes, peu chères et propres dans un délai maximum de quelques dizaines d'années. Les Etats et les entreprises privées mobilisent aujourd'hui leurs chercheurs pour explorer de nouvelles pistes. Certains discours se veulent très optimistes et font miroiter des prouesses technologiques.

Différents scénarios se profilent, parmi lesquels l'hydrogène est perçu comme un vecteur énergétique actuellement prometteur. Les annonces récurrentes d'un moteur propre, avec pour seul rejet de la vapeur d'eau, sont fascinantes. Outre le fait d'une « combustion » propre, l'hydrogène possède quelques autres attraits particuliers qui le rendent séduisant : le plus simple des éléments chimiques, le plus léger des gaz, le plus abondant des éléments de l'univers, le plus calorifique des combustibles (en J/kg). Mais le problème majeur est le

## *Introduction générale*

suivant : on passe souvent sous silence le fait qu'avant d'être utilisé l'hydrogène doit être produit (à partir d'une énergie primaire), puis distribué et stocké : il s'agit d'un vecteur énergétique et non d'une ressource énergétique ! Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de le produire. On en trouve plusieurs, existantes et en cours de développement, comme celles basées sur les combustibles fossiles, le nucléaire ou encore les énergies renouvelables. Ensuite, viennent le stockage et le transport, et enfin l'utilisation finale. Cette dernière peut concerner tant le transport de toutes sortes, que les besoins domestiques en chaleur et en électricité. Ainsi, certains parlent à ce propos d'une éventuelle « civilisation de l'hydrogène ».

Si on le considère uniquement du point de vue de l'utilisation, l'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. En effet, l'hydrogène semble inépuisable et est présent partout sous forme d'eau. Il peut donc être produit dans tous les pays, ce qui résout les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. De plus, il ne crée a priori aucune pollution. L'hydrogène semble donc idéal mais cette vision est extrêmement simpliste et ne prend pas en compte les diverses difficultés concernant la production, le stockage, la distribution et l'utilisation. Le label « vecteur d'énergie propre », qu'on affecte souvent à l'hydrogène, doit faire référence à son profil environnemental, depuis l'extraction de la matière première jusqu'à son utilisation passant par sa production, et non seulement sa phase finale d'utilisation. D'autre part, du point de vue environnemental, le choix des scénarios de production d'hydrogène doit se baser sur une vision plus globale faisant intervenir tous les processus associés dans la chaîne de production et non plus sur de simples résultats de bilans de matière et d'énergie. Cette vision doit, également être, multicritère faisant intervenir tous les impacts environnementaux accompagnant le cycle de vie du système.

Dans le domaine de l'évaluation globale et multicritère des impacts environnementaux, l'ACV est l'outil le plus abouti. Sa pratique et sa diffusion actuelles contribuent à en faire un instrument de plus en plus performant et reconnu. Il peut être utilisé au sein de démarches de développement durable, notamment celles orientées sur les produits. L'ACV permet de quantifier les impacts d'un « produit » (qu'il s'agisse d'un bien, d'un service voire d'un procédé), depuis l'extraction des matières premières qui le composent jusqu'à son élimination en fin de vie, en passant par les phases de distribution et d'utilisation, soit « du berceau à la tombe ». En pratique, les flux de matières et d'énergies entrants et sortants à chaque étape du

## *Introduction générale*

cycle de vie sont inventoriés (inventaire du cycle de vie : ICV) puis on procède à une évaluation des impacts environnementaux à partir de ces données grâce à des coefficients préétablis permettant de calculer la contribution de chaque flux aux divers impacts environnementaux étudiés. En fonction de l'objet de l'étude, les impacts couramment retenus sont l'effet de serre, l'acidification, l'épuisement des ressources naturelles, l'eutrophisation... Généralement, on retient également la somme de certains flux issus de l'inventaire : la quantité d'énergie, la quantité de déchets,...L'analyse de cycle de vie est devenu au fil des années non seulement un outil d'analyse mais aussi une nouvelle façon de penser les projets. Une autre approche très intéressante qui trouve actuellement un grand champ d'application est l'utilisation du concept de l'exergie comme un critère supplémentaire à l'ACV. Cette approche connue par Analyse de Cycle de Vie Exergétique (ACVE) va doter l'ACV des moyens très pertinents de comptabilisation des consommations des ressources naturelles.

En effet, une analyse exergétique peut être utilisée pour évaluer et améliorer les systèmes énergétiques, d'une part et pour mieux comprendre les avantages de l'utilisation de l'énergie propre en fournissant des informations utiles et plus significatives que celles que l'énergie fournit. Elle est considérée, dans la thermodynamique contemporaine, comme un outil performant dans la décision politique des stratégies énergétiques car c'est la mesure qui peut combiner l'énergie, l'environnement, l'économie et le développement durable.

L'ACVE est retenue, dans le présent travail, comme outil de comparaison des scénarios de production d'hydrogène. Elle va nous préciser lequel est le plus éco-efficace. Elle va nous doter, également, d'outils pertinents de comparaison entre les différentes étapes de ces scénarios dans le but d'identifier les lieux des potentiels d'amélioration environnementale. Notre travail s'inscrit dans le cadre de recherche et développement d'un nouveau vecteur d'énergie, l'hydrogène. Les résultats peuvent être perçus comme outils stratégiques de développement des nouvelles politiques énergétiques et environnementales mondiale.

Les scénarios de production d'hydrogène, considérés dans notre étude, se basent sur les techniques suivantes :

-Reformage du méthane fossile : entrant dans les voies fossiles de production d'hydrogène. Ces procédés sont les plus utilisés et les plus répandus et constitueront la principale source d'hydrogène au moins lors de la prochaine décennie.

## *Introduction générale*

-Reformage du méthane biologique : entrant dans les voies indirectes de la valorisation de la biomasse. Les deux étapes mises en jeu dans ces procédés sont bien connues et bien maîtrisées (production et reformage du biométhane).

-Reformage du bioéthanol : voie indirecte de valorisation de la biomasse. Le choix du bioéthanol se justifie par le fait qu'il est le biocarburant le plus produit, non toxique, facile à transporter et à manipuler...D'autre part les étapes mises en jeu (production et reformage du bioéthanol) sont actuellement connues aussi bien théoriquement qu'expérimentalement.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL France) et l'Équipe de Catalyse et Environnement de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès (ENIG Tunisie) entrant dans le cadre d'une convention internationale de cotutelle. Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons, en premier lieu, les différentes techniques de production d'hydrogène tout en précisant leurs avantages et leurs inconvénients. En second lieu, nous définirons le concept exergie et son application aux procédés selon l'approche « site-spécifique ». En troisième lieu, nous expliciterons les différents impacts environnementaux causés par le développement industriel et démographique. Ensuite nous présenterons les méthodes d'évaluation environnementale : leurs objectifs généraux, les limites du système étudié, le choix des objectifs environnementaux, les méthodes d'interprétation.... Cette présentation nous permettra de sélectionner l'approche Analyse de Cycle de Vie (ACV) comme outil environnemental le plus adapté pour étudier les impacts environnementaux des scénarios de production d'hydrogène. Cet outil, retenu, sera détaillé, par la suite, en vue de bien se rendre compte de ses approches et de ses étapes de mise en évidence. Nous expliciterons également les différentes motivations d'application de l'exergie pour juger de la durabilité et de l'éco-efficacité des procédés. Nous ferons le point sur le rôle de l'exergie dans la mise en place des politiques de développement durable et comment elle peut être exploitée comme un critère complémentaire à l'ACV à travers l'approche holistique ACVE.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons les procédés de production d'hydrogène à partir du méthane. Les trois techniques seront abordées à savoir le reformage du méthane à la vapeur (RMV), l'oxydation partielle du méthane (POX méthane) et le reformage autotherme

## *Introduction générale*

(ATR méthane). Pour chaque configuration nous effectuerons une simulation d'un procédé de reformage suivie d'une étude énergétique et exergetique. Nous présenterons, à travers des cas concrets, comment il est possible de profiter des résultats et des recommandations d'une analyse exergetique pour améliorer les performances de ces procédés de production d'hydrogène et par la suite comment l'exergie peut être exploitée dans la mise en place du développement durable.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons les procédés de production d'hydrogène à partir de l'éthanol. L'éthanol, pouvant être produit à partir de la biomasse, peut constituer une matière première pour la production de l'hydrogène pouvant, à priori, être qualifié de biologique et renouvelable. Les deux techniques, préconisées par la bibliographie à savoir le reformage à la vapeur (REV) et le reformage autotherme (ATR éthanol), ont été abordées. Notre travail comporte une étude des systèmes réactionnels pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu et par suite identifier les conditions thermodynamiques optimales pour une meilleure productivité en hydrogène. Pour mesurer les performances de ces procédés, nous effectuerons, par suite une simulation suivie d'une étude énergétique et exergetique.

Le quatrième chapitre de ce manuscrit sera réservé aux analyses de cycles de vie. En premier lieu, une ACV d'un système de production du bioéthanol et une deuxième pour un système de production du biométhane seront effectuées. Le but est de se rendre compte des impacts environnementaux accompagnant la production de ces deux matières premières de production d'hydrogène. En second lieu des ACVE compareront huit scénarios de production d'hydrogène dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace. Elles nous doteront d'outils pertinents de comparaison des étapes du cycle de vie de ces scénarios ainsi que des émissions qui contribuent le plus à la pollution de l'environnement.

***Chapitre I :***  
**BIBLIOGRAPHIE**



## **A. HYDROGENE VECTEUR ENERGETIQUE DU FUTUR**

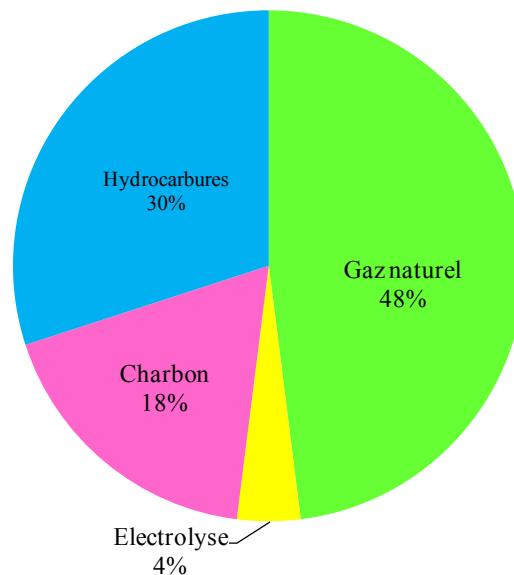
### **I. INTRODUCTION**

Ces dernières années, en réponse à une inquiétude de plus en plus marquée à l'égard de l'impact écologique de la consommation d'énergie et à une vive préoccupation sur la sécurité des réserves de combustibles fossiles, la fourniture de services énergétiques à base d'hydrogène suscite un intérêt croissant. L'hydrogène, comme vecteur énergétique, peut en principe remplacer toutes les formes d'énergies utilisées aujourd'hui et fournir des services énergétiques à tous les secteurs de l'économie. L'attrait fondamental de l'hydrogène tient à ses avantages écologiques potentiels par rapport aux combustibles fossiles. Sur le lieu d'utilisation, l'hydrogène peut être brûlé de manière à ne dégager aucune émission toxique. Produit sans émettre de dioxyde de carbone ni aucun autre gaz à effet de serre dérégulant le climat, l'hydrogène pourrait donc constituer le fondement d'un système énergétique réellement durable : l'économie de l'hydrogène.

Pour y voir plus clair sur ce sujet, il est à noter que l'hydrogène est un vecteur énergétique et non une énergie primaire, comme l'est par exemple l'électricité. Il est donc nécessaire de posséder des technologies capables de le produire. Il en existe plusieurs, existantes, en cours de développement industriel ou à l'état de recherche, comme celles basées sur les combustibles fossiles, le nucléaire ou encore les énergies renouvelables. Ensuite, vient le stockage et le transport, et enfin l'utilisation finale. Cette dernière peut concerner tant le transport de toute sorte, que les besoins domestiques en chaleur et en électricité. Ainsi, certains parlent à ce sujet d'une éventuelle « civilisation de l'hydrogène ». En outre, le stockage, le transport et l'utilisation terminale de l'hydrogène se font toujours sans émission de gaz à effet de serre.

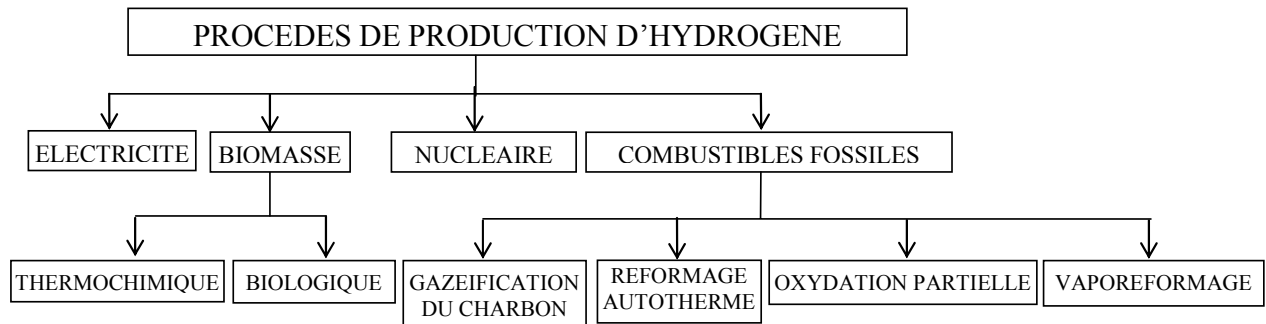
On comprend donc pourquoi l'hydrogène a le vent en poupe du côté des filières nucléaires et renouvelables qui permettent une production sans émission. Elles pourraient en effet ne plus se cantonner au marché de l'électricité mais toucher par exemple le marché automobile. Ceci serait également le cas pour la filière charbonnière, même si celle-ci est productrice de dioxyde de carbone dans son procédé de production d'hydrogène : la production de CO<sub>2</sub> serait centralisée au niveau de la production et des mécanismes de séquestration pourraient être mis en œuvre. Quant aux lobbies pétroliers et aux constructeurs automobiles, ils sont, bien entendu, dubitatifs envers ce possible remplaçant de la filière classique du transport routier.

L'hydrogène est l'un des éléments les plus abondants de la planète. Mais, contrairement aux hydrocarbures, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. En effet, cet élément se trouve dans la nature presque systématiquement combiné avec d'autres atomes : l'oxygène dans le cas de l'eau ou le carbone dans le cas du gaz naturel. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène à proprement parler (gaz naturel, eau, biomasse etc.) et une source d'énergie. La source d'hydrogène et la source d'énergie peuvent se confondre, comme dans le cas d'une production à partir de gaz naturel, ou être complètement distinctes, comme dans celui de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (la source d'énergie est l'électricité et la source d'hydrogène est l'eau). De nos jours, l'hydrogène est produit pour près de 96 % à partir d'énergie fossile (figure I.1) et le gaz naturel est la matière première la plus utilisée.



**Figure I.1** : Les sources de production d'hydrogène (Khothari et al., 2008)

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, de la quantité exigée et de la pureté souhaitée de l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. La production de l'hydrogène à partir des sources renouvelables, en particulier de la biomasse, stimule la curiosité des chercheurs. Ceci est dû au fait que ces procédés sont durables à faible émissions des gaz à effet de serre et à faible consommation d'énergie. La figure I.2 illustre les voies les plus connues pour la production d'hydrogène (Midilli et al., 2005 ; Sexan et al., 2007 ; Khothari et al., 2008 ; Manish et Banerjee, 2008).



**Figure I.2 :** Procédés de production d’hydrogène

Dans ce qui suit ces différents procédés de production d’hydrogène vont être détaillés.

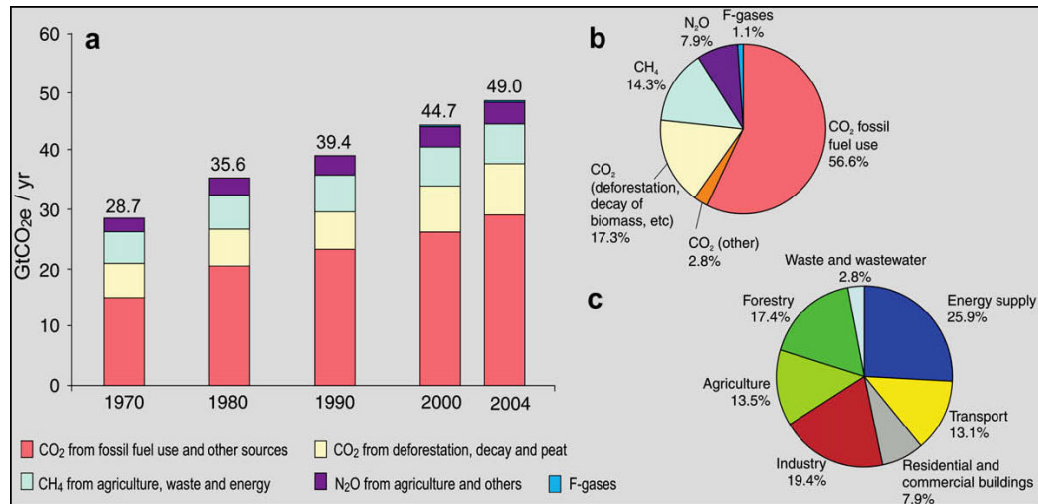
## II. PRODUCTION D’HYDROGENE A PARTIR DES COMBUSTIBLES FOSSILES

Actuellement 96% de la production mondiale d’hydrogène provient des ressources fossiles (Khothari et al., 2008 ; Dufour et al., 2009 ; Hajjaji et al., 2010). En effet, les techniques de conversion de carburants fossiles en vue de produire de l’hydrogène sont aujourd’hui les plus mûres et les plus économiques. Néanmoins, elles ne pourraient constituer une solution à long terme vu l’aspect abiotique de ces ressources fossiles. Elles pourraient donc seulement constituer une solution à moyen terme. Le Tableau I.1 présente un état des lieux des réserves des énergies fossiles déterminé en 2004.

**Tableau I.1:** Réserves mondiales des énergies primaires fossiles (base 2004) (IEA, 2006)

	Réserve mondiale prouvées (Gtep)	Consommation annuelle (Gtep)	Durées au rythme actuel de la consommation (année)	Remarques
PETROLE	≈140	3,9	≈40 ans	80% des réserves dans les pays OPEP
GAZ NATUREL	≈160	2,4	≈60 ans	
CHARBON	≈600	2,8	≈200 ans	

D’autre part l’utilisation des ressources d’énergie fossile contribue d’une manière très considérable au réchauffement climatique à travers des émissions des gaz à effet de serre (GES). La Figure I.3 montre une augmentation de 70% des émissions des gaz à effet de serre, exprimée en équivalent  $GtCO_2/an$ , entre 1970 et 2004 (IPCC, 2010). Le dioxyde de carbone d’origine fossile demeure le plus important GES anthropogénique enregistrant une augmentation de 80% entre 1970 et 2004.



**Figure I.3:** (a) Emissions annuelles globales des GES anthropogéniques entre 1970 et 2004 (b) Contributions des différents GES anthropogéniques dans les émissions globales en 2004 exprimées en équivalent CO<sub>2</sub> (c) Contributions des différents secteurs dans les émissions des GES anthropogéniques en 2004 exprimées en équivalent CO<sub>2</sub> (IPCC, 2010).

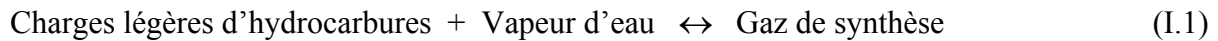
On distingue quatre processus au sein des technologies de production d'hydrogène à partir des énergies fossiles à savoir : le vaporeformage, l'oxydation partielle, le reformage autotherme et la gazéification du charbon. Les trois principales étapes mises en jeux lors de la production d'hydrogène à partir des ressources fossiles sont :

- Production du gaz de synthèse.
- Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène (Water Gas Shift).
- Purification : obtention d'hydrogène à grande pureté.

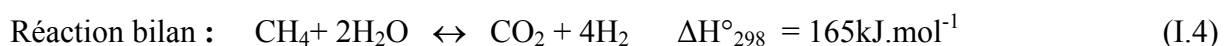
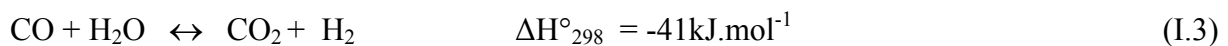
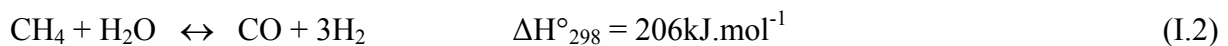
## II.1 Production du gaz de synthèse

### II.1.1 Vaporeformage

Le vaporeformage ou reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O) par réaction catalytique avec la vapeur d'eau. Cette transformation a lieu à haute température (800 à 1000°C) et à pression modérée (de l'ordre de 5 à 25bar) (Simpson et Lutz, 2007). Elle peut être suivie par différentes opérations qui conduisent à la production d'hydrogène mais aussi à l'obtention de carburant de synthèse. La charge d'une unité de vaporeformage peut être du gaz naturel, du méthane voire du naphta. La réaction à mettre en œuvre est la suivante :



Actuellement la technique de reformage du méthane à la vapeur (RMV), connue également sous le nom Steam Methane Reforming (SMR), est la plus communément utilisée pour produire l'hydrogène en grande quantité. Elle consiste à faire régir du méthane, principal constituant du gaz naturel, avec la vapeur d'eau pour produire un gaz de synthèse (Equations I.2 et I.3) (Khothari et al., 2008 ; Manish et Banerjee, 2008 ; Barelli et al., 2008 ; Bernardo et al., 2010). Toutefois, pour ne pas empoisonner le système catalytique le gaz naturel doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de reformage (Farrauto, 2005 ; Barbaa et al., 2007 ; Simpson et Lutz, 2007). Les réactions ayant lieu au cours du reformage du méthane sont les suivantes :

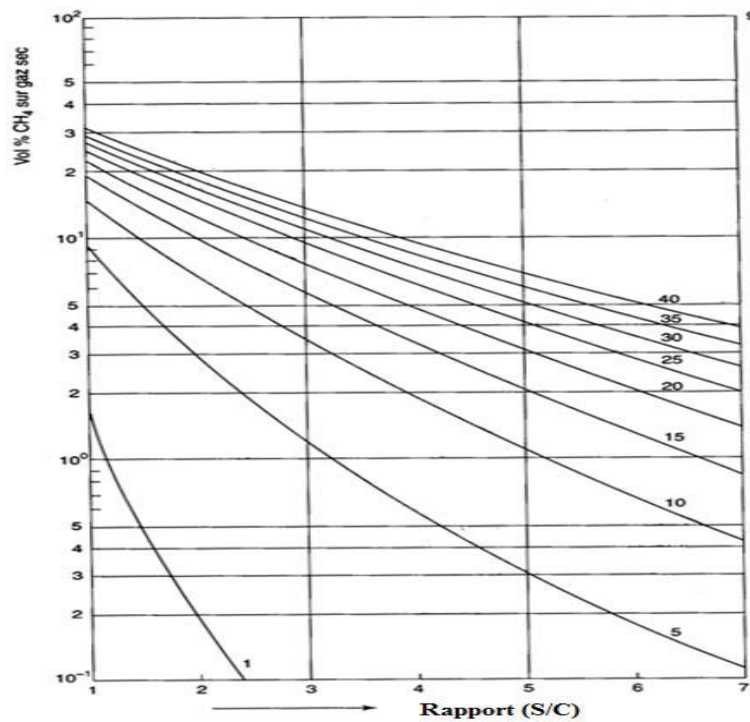


La réaction globale (Equation I.4) est généralement catalysée par un catalyseur à base de nickel à des températures allant de 900 à 1200K et à des pressions de 5 à 25bars (Simpson et Lutz, 2007). A l'équilibre thermodynamique, une certaine quantité du méthane ne réagit pas et est recyclée dans le procédé. L'aspect endothermique de la réaction globale de reformage du méthane nécessite un système d'appoint de chaleur. Il est généralement assuré par une réaction auxiliaire de combustion (avec du méthane recyclé et si nécessaire du méthane d'appoint) servant à approvisionner, par voie externe d'échange thermique, le reformeur en chaleur.

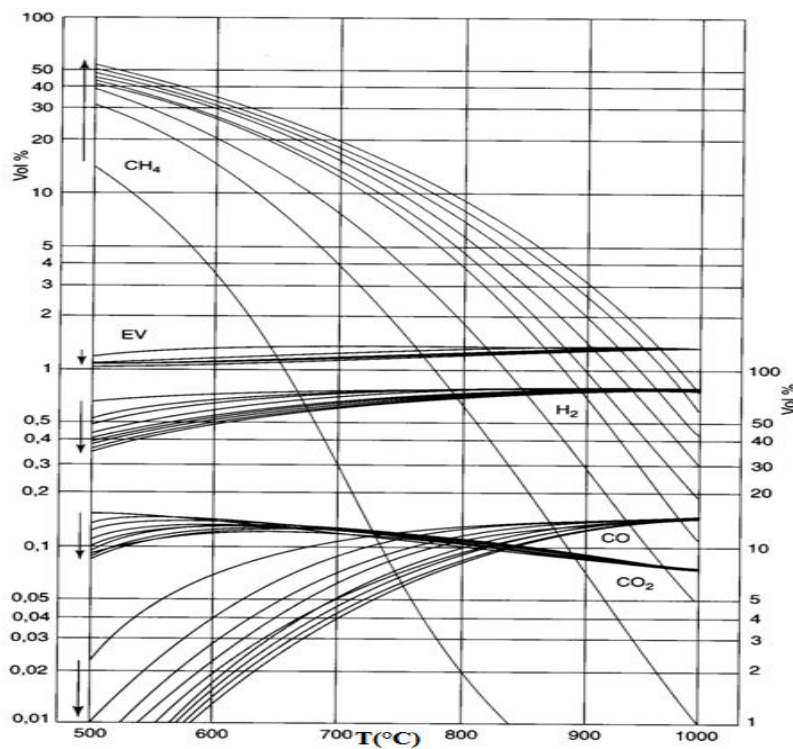
La composition à l'équilibre du gaz de synthèse dépend de (Seo et al., 2002 ; Simpson et Lutz, 2007) :

- La composition de la charge d'alimentation exprimée généralement par le rapport molaire (Eau / méthane) noté (S/C).
- La température du réacteur de reformage ( $T_{\text{ref}}$ ).
- La pression du réacteur de reformage ( $P_{\text{ref}}$ ).

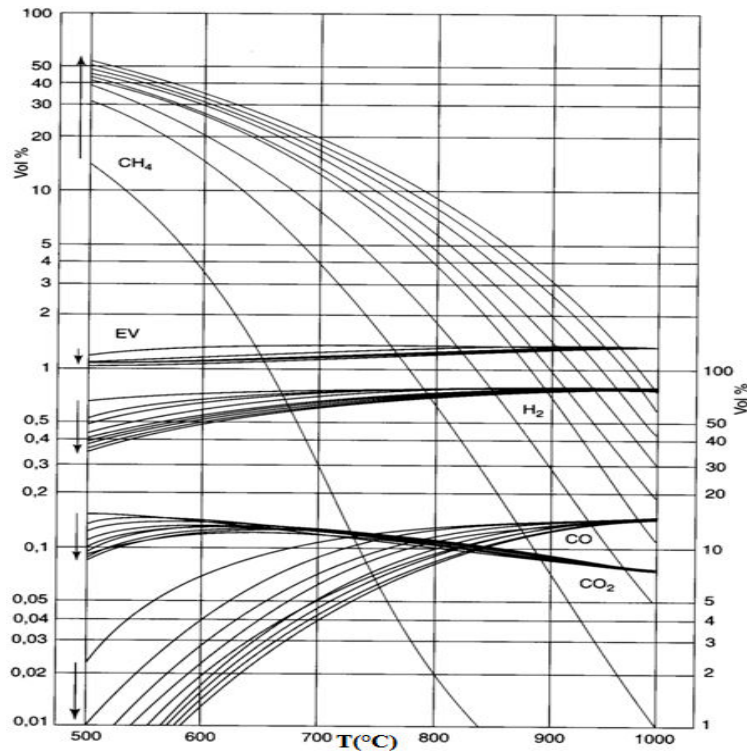
Les Figures I.4, I.5 et I.6 illustrent les compositions de gaz de synthèse en fonction des conditions opératoires de systèmes réactionnels (Leprince, 1998).



**Figure I.4 :** Reformage du méthane à 1073K. Méthane résiduel en fonction du rapport (S/C) pour des pressions de 1 à 40 bar.



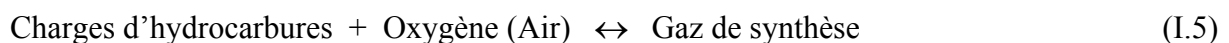
**Figure I.5 :** Composition à l'équilibre du gaz de synthèse en fonction de la température: (S/C)=2,67 ; chaque famille de courbes correspond à une pression de 1 à 40 bar.



**Figure I.6 :** Composition à l'équilibre du gaz de synthèse en fonction de la température:  
 (S/C)=4 ; chaque famille de courbes correspond à une pression de 1 à 40 bar.

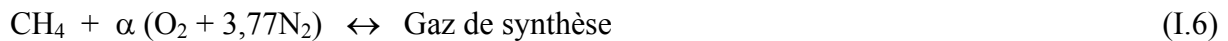
### II.1.2 Oxydation partielle

L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, et même au charbon. D'un point de vue économique, le traitement des charges lourdes se justifie quand le surinvestissement consenti est compensé par un coût réduit de la matière première, le coke de pétrole par exemple. A haute température (1200 à 1500°C) et à pression élevée (20 à 90bar ou plus), en présence d'oxygène (air) en tant qu'oxydant, l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit (Equation I.5), à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule (en général) sans catalyseur.



Le système doit opérer en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de la réaction pour ne pas induire une combustion complète de la charge (formation de H<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub>). L'oxydation partielle du gaz naturel (essentiellement du méthane) est actuellement une technique maîtrisée pour la production d'hydrogène (Shashi et al., 2009).

La réaction ainsi mise en jeu est donnée par l'Equation I.6 (Seo et al., 2002 ; Kothari et al., 2008):



La composition du gaz de synthèse dépend essentiellement de (Séo et al., 2002 ; Avila-Neto et al., 2009 ; Dias et Assaf, 2004 ; Kumar et al., 2009 ; Freni et al., 2000) :

- de la température du réacteur de reformage ( $T_{\text{ref}}$ ). En pratique et pour un régime réactionnel adiabatique cette température est contrôlée par:

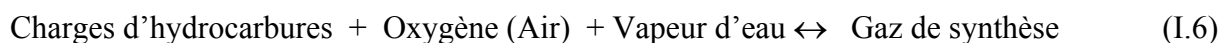
- le Rapport molaire (Oxygène ( $\text{O}_2$ )/ Méthane) noté (O/C) dans la charge alimentant le réacteur d'oxydation partielle.

- la température de la charge à reformer.

- de la pression du réacteur de reformage ( $P_{\text{ref}}$ ).

### II.1.3 Reformage autotherme

Le reformage autotherme est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le carburant étant mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle étant exothermique, il y a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage, réaction endothermique.



Dans le cas de reformage autotherme du méthane, la réaction globale mise en jeu est donnée par l'Equation I.7 [Séo et al., 2002] :



La composition du gaz de synthèse dépend essentiellement [Séo et al., 2002 ; Avila-Neto et al., 2009 ; Dias et Assaf, 2004] :

▪ du rapport molaire (Vapeur / Méthane) dans la charge d'alimentation du réacteur. Ce rapport, noté S/C, contrôle la fraction du méthane dédiée au reformage ;



- de la température du réacteur de reformage. En pratique et pour un régime réactionnel adiabatique cette température est contrôlée par:
  - le Rapport molaire (Oxygène (O<sub>2</sub>)/ Méthane) dans la charge alimentant le réacteur. Ce rapport noté O/C contrôle la fraction du méthane dédiée à la combustion ;
  - la température de la charge alimentant le reformeur ;
- de la pression du réacteur de reformage.

#### II.1.4 Gazéification du charbon

Cette technique fut la source principale de production d'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est plus aujourd'hui qu'utilisée en Afrique du Sud et en Chine. Elle n'est en effet intéressante que lorsque les prix du pétrole et du gaz sont trop élevés. Son principe repose sur le mélange du charbon avec de l'eau et de l'air à 1000°C et sous haute pression, ce qui permet d'obtenir un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène.

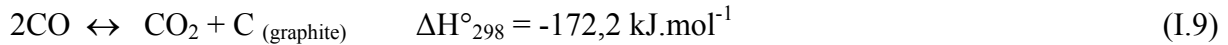
### II.2 Conversion du monoxyde de carbone en hydrogène

Connu sous le nom « Water Gas Shift », la réaction de conversion du monoxyde de carbone (Equation I.8) consiste à l'enrichissement du gaz de synthèse en hydrogène. La réaction de conversion est équilibrée comme suit (Seo et al., 2002 ; Simpson et Lutz, 2007) :



D'un point de vue thermodynamique, la production d'hydrogène est une transformation exothermique favorisée à basse température (généralement inférieure à 250°C) et en présence d'un excès de vapeur d'eau. Mais, à de tels niveaux thermiques, et surtout aux faibles rapports H<sub>2</sub>/CO, les réactions secondaires d'obtention de méthane et de carbone se développent également de façon notable (Leprince, 1998). Pour limiter leurs effets, il convient alors d'employer des catalyseurs à la fois actifs et sélectifs. Ce double impératif soulève certaines difficultés qui sont en pratique contournés en réalisant la conversion du monoxyde de carbone en deux étapes avec refroidissement intermédiaire et éventuellement injection d'une nouvelle quantité d'eau à l'entrée du second étage :

- Une première réaction, haute température, évite la production de coke. La réaction de formation du coke est la formation du carbone à partir du monoxyde de carbone connu sous le nom réaction de Boudouard (Equation I.9).



Cette réaction est favorisée par une baisse de température et une augmentation de pression.

- Une seconde réaction, à bas niveau thermique, permet de pousser la transformation du CO et de réduire sa teneur dans le gaz produit à 0,05-0,1% volume.

*La conversion haute température* fait appel à des catalyseurs à base d'oxydes de fer (80-95% poids) et de chrome (5-10% poids) qui supportent la présence de petites quantités de produits soufrés sans trop perdre de leur activité. Cette réaction s'opère entre 200 et 400 °C conduisant à des teneurs résiduelles en CO de 1 à 2% volume. L'exothermicité de la réaction se traduit par une augmentation de la température. Comme un même lit catalytique ne peut guère admettre des accroissements globaux de température supérieurs à 100°C sans risquer une régression de l'équilibre et voir le catalyseur se dégrader rapidement, il faut, lorsque la teneur initiale en CO est élevée, prévoir des réacteurs à plusieurs étages ou l'avancement est limité, avec refroidissements intermédiaires par injection d'eau (Leprince, 1998).

*La conversion basse température* s'effectue en présence de catalyseurs constitués d'oxydes de cuivre (15-30%) et de zinc (30-30% poids), déposés sur alumine, opérant vers 125-180°C. La conversion basse température n'est pas nécessaire lorsque la purification finale se fait au moyen d'une Adsorption Modulée en Pression (AMP) (Leprince, 1998).

### II.3 Purification

Il existe cinq principales méthodes de purification d'hydrogène : l'adsorption modulée en pression (AMP), la séparation par membrane, la séparation à basse température, la séparation à l'amine et d'autres procédés par solvant liquide, ainsi que le procédé combiné d'AMP et de purification par membrane. L'application de chaque technologie dépend en grande partie de la nature des composants à l'état de traces dans le gaz de synthèse qui fait l'objet de la purification et de la pureté d'hydrogène requise. Le degré de nettoyage de l'hydrogène va d'un modeste séchage pour retirer l'eau ainsi que certaines traces de gaz de l'hydrogène provenant de l'électrolyse, à une purification complexe dans le cas des procédés à base de

combustibles fossiles. La sensibilité aux contaminants varie en fonction de la technologie de production et de l'utilisation finale (SDTC, 2006).

### II.3.1 Adsorption modulée en pression (AMP)

Cette technique est connue sous le nom « Pressure Swing Adsorption PSA ». Elle est la technique de séparation la plus couramment utilisée. La séparation se produit par l'adsorption sélective des composants de gaz de synthèse dans une chambre remplie d'adsorbant modifié. Pendant la phase de pression, toutes les molécules gazeuses sont adsorbées, sauf l'hydrogène (Ribeiro et al., 2008 ; Voss, 2005 ; Warmuzinski et Tanczyk, 1997 ; Majlan et al., 2009). Les systèmes d'adsorption modulée en pression, qui sont généralement de grande taille, ont une efficacité de séparation d'environ 85 % et produisent habituellement un hydrogène pur à 99,99 %. Les systèmes d'adsorption modulée en pression conservent généralement la pression du gaz produit (extrant) à un niveau presque identique à celui de l'intrant, ce qui permet de faire des économies de coûts de re-compression si le produit doit conserver une pression élevée. Une caractéristique importante des systèmes d'adsorption modulée en pression est que toutes les matières indésirables sont retirées. Au fur et à mesure que les niveaux de concentration de composés autres que l'hydrogène augmentent, l'efficacité des systèmes d'adsorption modulée en pression chute de façon spectaculaire. Les systèmes d'adsorption modulée en pression sont généralement utilisés pour les gaz contenant plus de 70 % d'hydrogène en volume, car la quantité de matières à retirer est vraiment importante.

### II.3.2 Séparation par membrane

Deux types de membranes servent à la séparation de l'hydrogène (SDTC, 2006 ; Adhikari et Fernando, 2006):

- L'exclusion moléculaire, qui empêche tout composé autre que l'hydrogène de passer au travers la membrane jusqu'au gaz produit (hydrogène) qui sort de la membrane.
- Les membranes métalliques, qui transforment par catalyse les molécules d'hydrogène en atomes d'hydrogène qui peuvent traverser les matières solides. Les atomes se recombinent du côté du produit en hydrogène moléculaire. Si la membrane est étanche, seul l'hydrogène peut traverser le matériau.

La séparation par membrane de l'hydrogène augmente avec la pression; cette technique est donc généralement utilisée quand le gaz d'alimentation est déjà sous haute pression (comme les gaz de synthèse issus du reformage à 10 bars). L'hydrogène purifié s'échappe à basse pression et doit faire l'objet d'une nouvelle compression pour la plupart des applications. Les membranes métalliques sont généralement à base de palladium. Cette technique de purification est totalement indépendante de l'intrant et permet de produire de l'hydrogène extrêmement pur. Les épurateurs à base de palladium permettent d'atteindre une pureté à 99,99 % et plus.

### II.3.3 AMP et purification par membrane combinées

Cette autre méthode de purification d'hydrogène dans un flux de gaz de synthèse est similaire aux systèmes d'adsorption modulée en pression, car les contaminants en sont extraits. Avec cette technique, le CO<sub>2</sub> est extrait du flux gazeux grâce à une membrane sélective au CO<sub>2</sub>.

### II.3.4 Séparation à basse température

Le flux de gaz de synthèse riche en hydrogène est comprimé et, grâce à l'expansion contrôlée des gaz contaminants, la température est réduite et les gaz contaminants se liquéfient et se séparent de l'hydrogène. L'hydrogène se liquéfie à 20K. Le seul gaz qui se liquéfie à de plus basses températures est l'hélium, en raison de sa nature inerte et de son faible numéro atomique. Ainsi, tous les autres éléments se liquéfient avant l'hydrogène, ce qui permet une séparation à pureté élevée. D'un point de vue thermodynamique, la séparation à basse température est la méthode de purification d'hydrogène la plus efficace; cependant, le coût d'investissement est démesurément élevé pour toutes les plus petites applications. La séparation à basse température devient concurrentielle pour les très grosses applications de procédé pour lesquelles une très grande pureté est requise (SDTC, 2006).

### II.3.5 Séparation à l'amine et autres procédés par solvant liquide

L'amine liquide transforme le CO<sub>2</sub> en une solution qui se sépare du gaz hydrogène. Le traitement aux amines coûte relativement plus cher que l'AMP étant donné que les amines saturées doivent être régénérées avec de la chaleur pour extraire le CO<sub>2</sub>. L'efficacité des systèmes aux amides est de l'ordre de 98 % de retrait de CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> ainsi que pratiquement toute l'humidité du gaz de synthèse sont extraits au moment de la régénération du solvant. Les traitements au solvant servent généralement à la purification d'un gaz à base d'hydrogène qui

contient des impuretés comme des hydrocarbures ou des composés du soufre plus lourds pouvant contaminer les systèmes classiques d'adsorption modulée en pression (SDTC, 2006).

### **III. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE LA BIOMASSE**

On désignera ici par « biomasse » l'ensemble des matières organiques des organismes vivants des divers écosystèmes et des produits qui en dérivent, comme le bois, la paille, la bagasse, les bois de rebut, etc. Deux classifications de biomasse sont actuellement employées à savoir « La biomasse traditionnelle » et « La biomasse moderne ». La biomasse traditionnelle évoque une valorisation simple en chauffage domestique et en cuisson, alors que la biomasse moderne présente une valorisation plus sophistiquée de la biomasse en énergie plus utile (IEFP, 2005). La production de l'hydrogène est actuellement une voie très prometteuse de valorisation énergétique de la biomasse moderne. Cette valorisation, bien qu'elle soit techniquement et technologiquement complexe, lève un défi dans notre contexte énergétique. La figure I.7 illustre les voies de valorisation énergétique de la biomasse moderne en vue de la production d'hydrogène.

#### **III.1 Production d'hydrogène à partir de la biomasse : voies thermochimiques**

##### **II.1.1 Gazéification de la biomasse**

La production d'hydrogène par gazéification de la biomasse suscite actuellement un grand intérêt. On distingue deux types de gazéification de la biomasse à savoir (Mancini, 2006):

- Gazéification conventionnelle: opérant avec de l'eau dans des conditions sous critique.
- Gazéification de la biomasse en eau supercritique.

##### *II.1.1.1 Gazéification conventionnelle*

Le terme de gazéification conventionnelle décrit le processus thermochimique se déroulant à température élevée (800-1100°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H<sub>2</sub>. La différence par rapport à la combustion se situe dans la quantité d'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur d'eau) qui n'est pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale de la biomasse (combustion). Un procédé de production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte quatre principales étapes (Hoffman, 2005):

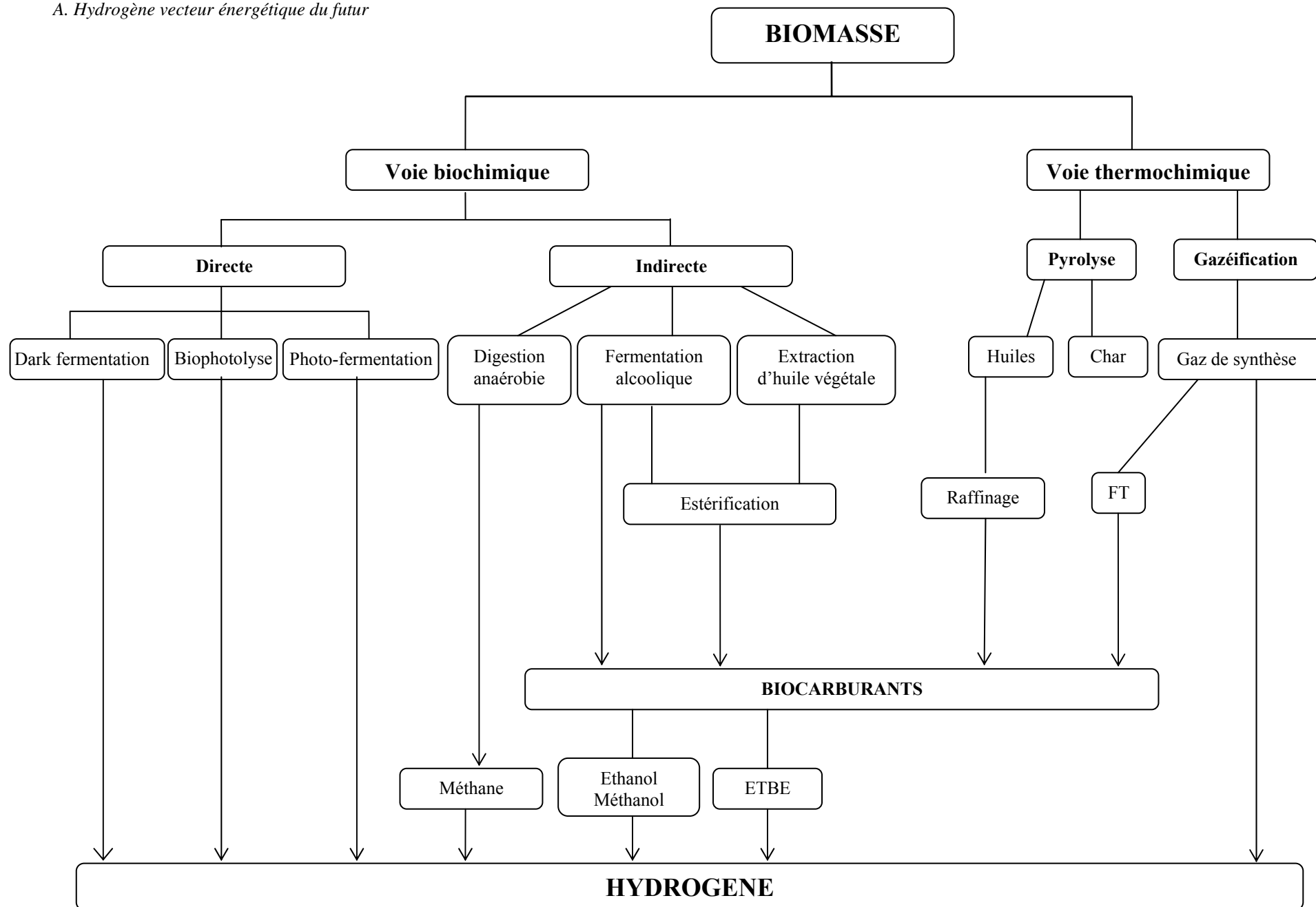


Figure I.7 : Valorisation de la biomasse : production d'hydrogène

-Production du gaz de synthèse (GS).

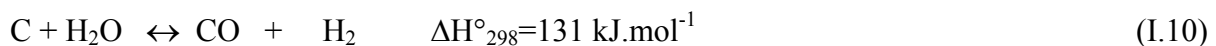
-Purification du GS par élimination des impuretés (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>...).

-Réaction Water Gas Shift (WGS) en vue de convertir le monoxyde de carbone contenu dans le GS en hydrogène en présence de la vapeur d'eau.

-Purification: production d'hydrogène à grande pureté.

La production du gaz de synthèse est l'étape la plus délicate à mettre en œuvre (Mahishi et al., 2008 ; Cohce et al., 2010). Elle peut contrôler tout le procédé de production d'hydrogène (purification du GS, le nombre d'étage WGS,...). Le mécanisme réactionnel mis en jeu est, également, très complexe. Les principales réactions impliquées sont (Shen et al., 2008):

1- La gazéification par la vapeur d'eau (Equation I.10)



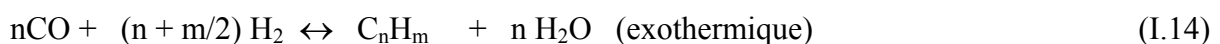
2- Réaction de Boudouard (Equation I.11)



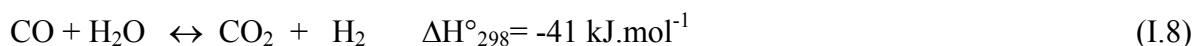
3- La gazéification par l'oxygène (Equation I.12)



4- Réactions de formation des hydrocarbures (Equations I.13 et I.14)



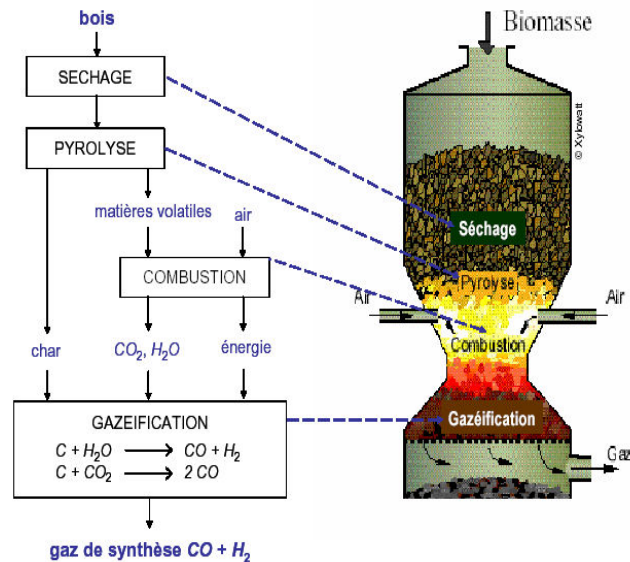
5- Réaction Water Gas Shift (WGS) ((Equation I.8)



6- Réaction de formation du méthane (Equation I.15)



Industriellement la production du gaz de synthèse (première étape pour la production d'hydrogène) par gazéification de biomasse peut s'effectuer dans divers types de procédés. Quel que soit le type de procédé, de nombreux mécanismes sont mis en jeu (Figure I.8), à savoir : le séchage, la pyrolyse, la combustion des matières volatiles, la gazéification du charbon de bois (à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone), ainsi que la combustion (à l'oxygène) d'une faible partie du charbon de bois (IEFP, 2005).



**Figure I.8 :** Mécanismes mis en jeu lors du processus de gazéification de la biomasse

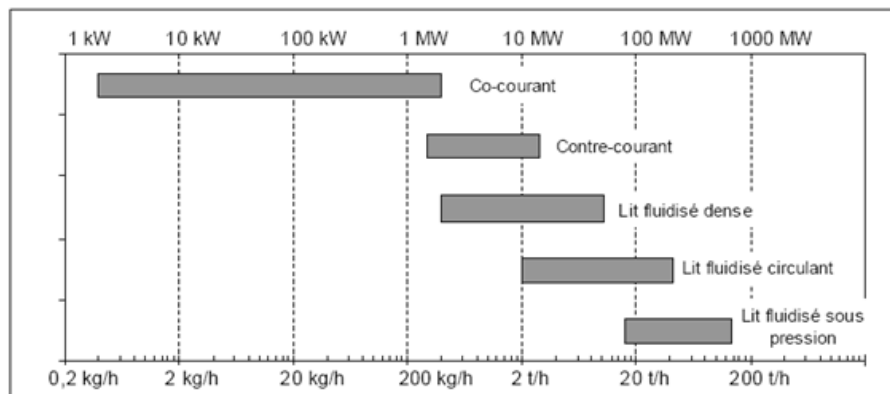
Il existe deux grands types de procédés de gazéification à savoir (Shen et al., 2008 ; Pengmei et al., 2007):

- Les procédés à lit fixe comprenant des procédés à contre-courant ou "updraft" et des procédés à co-courant ou "downdraft".
- Les procédés étagés.
- Les procédés à lit fluidisé rassemblant des procédés à lit fluidisé dense ou "Bubbling Fluidised Bed", à lit fluidisé circulant ou "Circulating Fluidised Bed", à lit fluidisé entraîné et à lit fluidisé sous pression.

La différence entre ces différents types de gazéifieur réside essentiellement dans le mode de mise en contact entre la biomasse et le gaz au sein du réacteur. Le choix d'un type de procédé est guidé par différents paramètres tels que la taille de l'installation, le combustible utilisé, l'usage du gaz produit ou parfois la maturité des technologies.



Une comparaison des différents types de gazéificateurs n'est pas simple à effectuer. Ceci est dû aux multitudes des critères à considérer: critères économiques, environnementales (émissions des GES, goudrons), efficacités de conversion et maturité de la technologie etc. Ainsi une comparaison pertinente doit tenir compte de tous ces paramètres simultanément. La puissance d'une installation, qui dépend largement du débit de matière première traité, peut constituer un critère de comparaison (à la lumière duquel on peut retenir ou écarter un tel procédé de gazéification). La figure I.9 illustre, pour chaque procédé, les gammes de puissance et des débits de matière première pouvant être traités



**Figure I.9 :** Classification des procédés de gazéification par tranches de puissance (Van de Steene et al., 2003)

Dans le tableau I.2 on synthétise les principaux avantages et inconvénients de chaque procédé de gazéification de biomasse (Ademe, 2001).

### II.1.1.2 Gazéification de la biomasse en eau supercritique

Le traitement de la biomasse par l'eau supercritique peut produire un gaz riche en hydrogène (Lu et al., 2008 ; Calzavara et al., 2005 ; Guo et al., 2007 ; Jin et al., 2010). L'eau supercritique (à  $P > 22,1$  MP et  $T > 374$ K) se comporte comme un solvant non polaire ayant une grande diffusivité et des bonnes propriétés de transport. Ceci le rend apte à dissoudre n'importe quelle substance organique ou gazeuse (Guo et al., 2010 ; Demirbas, 2004). C'est en 1978 que Antal présente une méthode pour produire de l'hydrogène à partir de la transformation en milieu aqueux supercritique de la biomasse selon l'équation I.16 (Antal, 1978a ; Antal, 1978b) :



On distingue la gazéification de la biomasse en eau supercritique à haute température GBESHT et à basse température GBESBT (Matsumura et al., 2005).

- Pour le GBESBT, les températures utilisées sont comprises entre 350°C et 600°C et des catalyseurs sont utilisés. Toutefois le GBESBT complète à basse température de la matière organique est encore difficile.

- Pour le GBESHT, les températures utilisées sont comprises entre 500°C et 800°C. En raison de la bonne réactivité de la biomasse à ces températures, l'efficacité du GBESHT est élevée.

**Tableau I.2 :** Avantages et inconvénients des différents types de gazéificateurs (Van de Steene et al., 2003)

		Avantages	Inconvénients
Lit fixe	Co-courant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simple de conception et éprouvé pour certains combustibles</li> <li>- Simple de construction</li> <li>- Taux de conversion élevé</li> <li>- Gaz à relativement faible teneur en goudron si combustible approprié</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu flexible vis-à-vis des combustibles en termes de taille et de teneur en eau (faible teneur nécessaire)</li> <li>- Taille des installations très limitée (350 kWe)</li> <li>- Coût de maintenance élevé (usure)</li> </ul>
	Contre courant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Construction simple et robuste</li> <li>- Rendement thermique élevé</li> <li>- Plus grande souplesse vis à vis de l'humidité de la matière première</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation</li> <li>-Gaz très chargé en goudrons</li> <li>-Inadapté à la production d'électricité</li> </ul>
Lit fluidisé	Dense	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contrôle des températures</li> <li>- Vitesses de réaction élevée</li> <li>- Bon contact solide/gaz</li> <li>- Construction éprouvée</li> <li>- Pas de limite de taille</li> <li>-Traitement catalytique dans le lit possible</li> <li>-Teneur en goudron modérée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taille minimale pour être économique (20 MWe)</li> <li>- Taux de particules dans les gaz élevé</li> <li>- Pertes de C avec cendres par entraînement limitant les rendements</li> <li>- Nécessite des particules de faible taille</li> <li>- Humidité faible &lt;20%</li> <li>- Sensible à la répartition granulométrique</li> </ul>
	Circulant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contrôle de température et vitesse de réaction</li> <li>- Grande tolérance par rapport au combustible (type, taille)</li> <li>- Taux goudrons dans les gaz modérés</li> <li>- Taux de conversion élevé</li> <li>- Pas de limite de taille</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux de particules dans les gaz élevé</li> <li>- Taille minimale pour être économique (20 MWe)</li> <li>- Perte de C avec les cendres</li> </ul>
	Entraîné	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contact gaz solide et mélange</li> <li>- Bonne capacité à gazéifier les combustibles à fort taux en cendres</li> <li>- Pas de limite de taille</li> <li>- Taux de conversion élevé</li> <li>- Gaz à faible teneur en goudron</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût préparation biomasse élevé</li> <li>- Haute température donne des gaz propres mais à faible PCI</li> <li>- Très forte taille minimale (&gt;50 MWe)</li> <li>-Retour au sol des minéraux impossible car fusion des cendres</li> </ul>

### III.1.2 La pyrolyse

La pyrolyse constitue une voie de conversion thermochimique de la biomasse en vue de produire de l'hydrogène. Elle consiste à chauffer la matière première en l'absence d'oxygène. Sous l'action de la chaleur, les constituants organiques de la biomasse sont dégradés et donnent essentiellement trois produits : un solide appelé charbon, un gaz de synthèse formé essentiellement de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et une fraction condensable complexe appelée huile de pyrolyse (Couhert, 2007 ; Yan et al., 2010 ; Shiguang et al., 2004 ; Zhao et al., 2010 ; IEF, 2005). Ceux-ci sont utilisables plus ou moins directement à des fins énergétiques ou comme produits intermédiaires pour l'élaboration de produits à forte valeur ajoutée (Ademe, 2001). Le contrôle des principaux paramètres de réaction que sont la température, la vitesse de montée en température, le temps de séjour et la pression, permet d'orienter la réaction et de maximiser les rendements massiques et énergétiques vers les produits souhaités. Le gaz de synthèse (GS) subit par la suite un ensemble de transformations pour produire de l'hydrogène à grande pureté (purification du GS, WGS, purification finale).

### III.2 Production d'hydrogène à partir de la biomasse : voies biologiques

La production d'hydrogène à partir de la biomasse par voie biologique peut se scinder en deux types de procédé à savoir :

*Procédés directs* : la production de l'hydrogène se fait, grâce à des activités microbiologiques, directement à partir de la biomasse (sans sous produits intermédiaires).

*Procédés indirects* : fait intervenir un bioproduit intermédiaire (bioéthanol, biométhanol, biogaz...) qui doit être, par en second lieu, traité pour la production d'hydrogène.

#### III.2.1 Procédés directs

Les procédés biologiques directs de production de l'hydrogène dépendent de la présence des enzymes producteurs d'hydrogène. Cet enzyme catalyse la réaction chimique (Equation I.17) (Hallenbeck et Benemann, 2002 ; Manish et Banerjee, 2007):



Les enzymes producteurs d'hydrogène contiennent des complexes métallo-clusters comme sites actifs. Actuellement on identifie trois enzymes de ce type à savoir la nitrogenase, la Fe-

hydrogenase et la NiFe-hydrogenase. La Fe-hydrogenase est utilisée pour les procédés de biophotolyse alors que la photo-fermentation utilise la nitrogenase (Manish et Banerjee, 2007 ; Hallenbeck et Benemann, 2002). Ces enzymes peuvent être identifiés chez les algues et les bactéries.

### *III.2.1.1 Biophotolyse*

La production de l'hydrogène par biophotolyse repose sur le principe de la photosynthèse connue chez toutes les plantes. Le métabolisme des organismes utilisés est réorienté vers la production d'hydrogène au lieu de la synthèse des hydrates de carbone et la formation de la biomasse. On distingue la biophotolyse directe et la biophotolyse indirecte (Manish et Banerjee, 2007).

Dans la biophotolyse directe l'eau est directement convertie, en présence de l'énergie solaire, en hydrogène via des réactions photosynthétiques (Equation I.18).



Cette transformation n'est possible que sous des conditions opératoires bien déterminées. En effet l'enzyme utilisé pour la production de l'hydrogène (Fe-hydrogénase) est extrêmement sensible à l'oxygène. Des niveaux d'oxygène supérieurs à 2% inhibe l'activité de l'hydrogénase ce qui diminue la production de l'hydrogène (Hallenbeck et Benemann, 2002).

Dans les procédés de biophotolyse indirecte, les problèmes de sensibilité de l'enzyme producteur d'hydrogène à l'oxygène sont contournés par des séparations temporaire et/ou spatiale de l'hydrogène et de l'oxygène (Levin et al., 2004). En effet, lors des procédés indirects de biophotolyse les productions de l'hydrogène et de l'oxygène sont réalisées au cours des étapes différentes.

### *III.2.1.2 Photo-fermentation*

Par catalyse par la nitrogenase et dans un environnement dépourvu d'azote, les bactéries photosynthétiques développent de l'hydrogène moléculaire en utilisant la lumière et un composé réducteur (acide organique) (Manish et Banerjee, 2007). Ces bactéries seules ne sont pas capables de faire décomposer l'eau. Dans des conditions d'anaérobie, elles sont capables d'utiliser un acide organique tel que l'acide acétique comme donneur d'électrons. Ces électrons sont transportés à la nitrogenase par la ferroxine en utilisant de l'énergie provenant

de l'adénosine triphosphate (ATP) (Sveshnikov et al., 1997). En absence d'azote cette nitrogénase peut réduire le proton ( $H^+$ ) en hydrogène gazeux en utilisant de l'énergie provenant de l'ATP. La réaction globale de réduction de l'hydrogène est donnée par l'Equation I.19 (Manish et Banerjee, 2007) :



### III.2.1.3 Dark fermentation

Contrairement à la biophotolyse directe et à la photo-fermentation, la fermentation anaérobie, aussi appelée « Dark Fermentation », n'a pas besoin d'illumination pour produire du biohydrogène. Effectivement, dans le processus de fermentation anaérobie, un sucre est dégradé par des voies métaboliques en acides organiques plus simples et il y a production concomitante d'hydrogène par l'organisme pour oxyder les éléments réducteurs qui s'accumulent pendant le métabolisme (Manish et Banerjee, 2007 ; Das et al., 2006). Le principal avantage de la fermentation anaérobie pour la production d'hydrogène est bien entendu le fait qu'aucune source lumineuse n'est nécessaire et, donc, que les inconvénients qui y sont liés ne posent pas de problèmes. Également, plusieurs types de micro-organismes sont capables de produire de l'hydrogène par fermentation anaérobie notamment les familles de Clostridiaceae, d'Enterobacteriaceae (Tanisho et al., 1989) ainsi que le groupe non taxonomique des bactéries pourpres non sulfureuses (BPNS) (Oda et al., 2005).

### III.2.2 Procédés indirects

Les procédés indirects de production d'hydrogène à partir de la biomasse se font en deux étapes :

-Etape 1 : Production d'un biocarburant (reformat): bioéthanol, biométhanol, ETBE, biogaz...

-Etape 2 : Reformage (traitement) de ce biocarburant en vue de produire de l'hydrogène.

L'avantage des procédés indirects réside dans la bonne maîtrise des deux étapes mises en jeu. En effet, les technologies de production des biocarburants sont parfaitement maîtrisées et leurs procédés de fabrication sont répandus dans plusieurs pays du monde. D'autre part les techniques de reformage des biocarburants, en vue de produire de l'hydrogène, ont fait l'objet d'études très intenses ces dernières années et sont actuellement bien maîtrisées.

L'étude qu'on va effectuer dans la suite de notre travail comporte des ACVE des scénarios de production d'hydrogène à partir du biométhane et du bioéthanol. Dans ce qui suit, on va essayer de détailler ces deux techniques indirectes de production d'hydrogène à partir de la biomasse en vue de bien se rendre compte des étapes mises en jeu.

### *III.2.2.1 Production d'hydrogène à partir du biométhane*

#### **Etape 1 : Production du biométhane : digestion anaérobie**

##### 1. Introduction

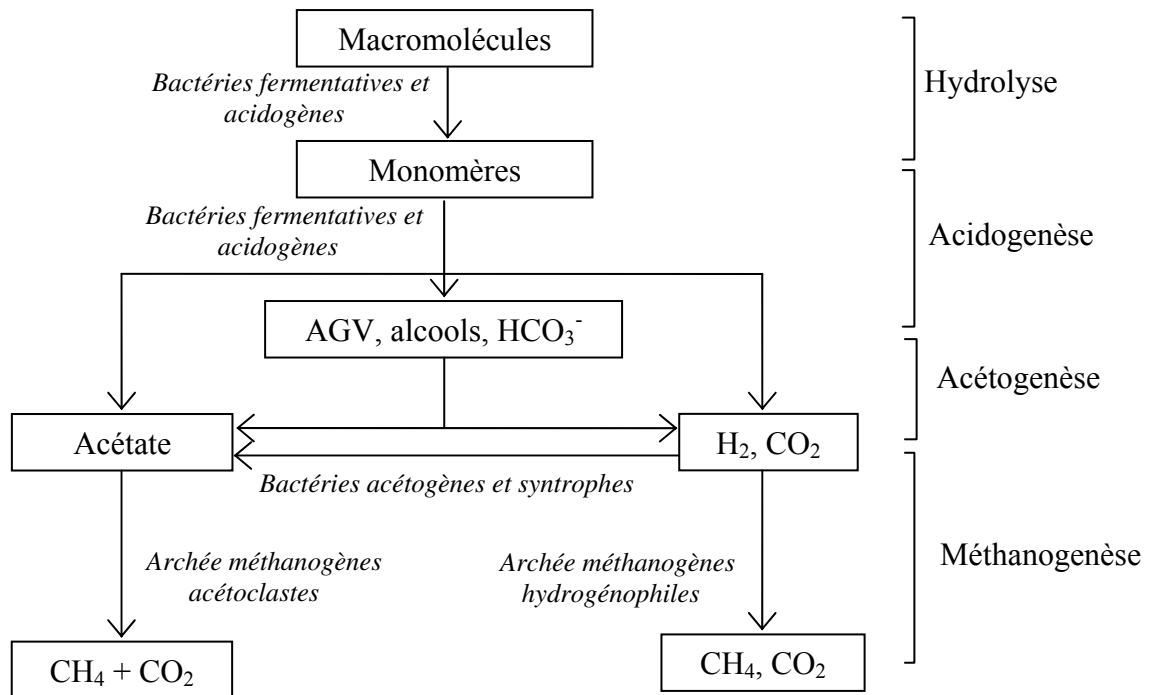
La digestion anaérobie est un processus microbiologique de conversion de la matière organique, faisant intervenir essentiellement des populations bactériennes, ainsi que des protozoaires et quelques champignons anaérobies. On l'observe dans des biotopes variés, naturels ou artificiels, tels que les marais, les sédiments de lac, le rumen des herbivores ou encore les digesteurs de station d'épuration. Le principe de la digestion anaérobie est décrit comme la conversion de la matière organique en biogaz, composée essentiellement de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et de gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ). On peut différencier trois types de digestion anaérobie selon les zones de températures dans lesquelles s'opère le processus soit basse, moyenne ou élevée, les limites variant d'un auteur à l'autre (Pépin et Martin, 2003) :

- digestion psychrophile : basse température 15 à 25°C,
- digestion mésophile : température moyenne 30 à 45°C,
- digestion thermophile : température élevée 50 à 65°C.

Pour fonctionner de manière optimale, les micro-organismes anaérobies doivent recevoir régulièrement un substrat équilibré, c'est-à-dire un effluent contenant 15 à 30 fois plus de carbone que d'azote. Aux températures élevées, la décomposition et la production de biogaz sont plus rapides mais le processus est aussi plus sensible à la variabilité des substrats et de la température. La digestion thermophile permet une destruction plus complète des organismes pathogènes que les processus de digestion à basse ou moyenne température.

##### 2. Mécanisme de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie d'un produit organique complexe comporte quatre métabolismes différents à savoir : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Cela est illustré par la Figure I.10 (Ping, 2001).



**Figure I.10** : Schéma simplifié des processus de digestion anaérobie (Moletta, 2006)

#### a. Hydrolyse

C'est l'étape par laquelle les macromolécules qui constituent la matière organique se décomposent en petites molécules solubles, à l'origine du jus de fermentation : par exemple, la cellulose est transformée en sucres solubles tels que le glucose ou le cellobiose (Palmisano et Barlaz, 1996).

#### b. Acidogénèse

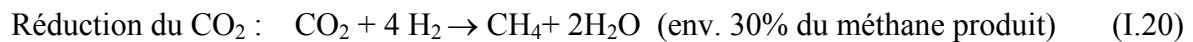
Réalisée par le même genre de micro-organismes rencontrés pendant la phase d'hydrolyse, l'étape d'acidogénèse permet de métaboliser, dans la cellule bactérienne, les produits issus de l'étape précédente. Les métabolites finaux sont des acides gras à courtes chaînes ( $C_2$  à  $C_6$ ) de type acide gras volatil AGV (acides acétique, butyriques, valériques,...), des alcools, de l'azote ammoniacal, du dihydrogène et du dioxyde de carbone (Mc Carty et Mosey, 1991 ; Mosey, 1983).

#### c. Acétogénèse

C'est ici qu'interviennent des bactéries réductrices acétogènes et des bactéries sulfato-réductrices pour transformer certains produits issus des phases précédentes (acides gras volatils et alcools) en H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et acétate. En présence de sulfate, de l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) est aussi généré lors de cette étape de transformation (Hall et al., 1992 ; Boone et al., 1989).

#### d. Méthanogenèse

C'est la dernière phase au cours de laquelle l'acétate (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), l'hydrogène et le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) sont convertis en méthane par des micro-organismes méthanogènes. Les réactions sont les suivantes (Equations I.20 et I.21) (Braun, 2007):



#### **Etape 2 : Reformage du biométhane**

L'étape reformage du méthane biologique (biométhane) est exactement la même que celle du méthane fossile (c'est la même molécule, CH<sub>4</sub>, qui intervient au cours de la réaction chimique) (voir partie II.1.1).

### *III.2.2.2 Production d'hydrogène à partir du bioéthanol*

#### **Etape 1 : Production du bioéthanol**

##### 1. Introduction

Le bioéthanol est le biocarburant dont l'usage est le plus répandu. Il est produit à partir de trois grands types de cultures : des plantes sucrières (canne à sucre, betterave), des plantes amylacées (blé, maïs) et les matières lignocellulosique (bois...). Ces différentes filières passent toutes par une étape de fermentation (précédée par des étapes d'extraction, hydrolyse ou de prétraitement, selon la matière première choisie) qui transforme les sucres en éthanol et une étape plus ou moins poussée de distillation qui sépare l'alcool et l'eau. Le bioéthanol actuellement produit en France pour un usage sous forme de biocarburants provient uniquement de betteraves à sucre et de blé. Ces filières génèrent aussi des co-produits tels les vinasses, résidus liquides de la distillation (qui sont utilisées principalement comme fertilisants de par leur richesse en matières minérales) ou encore les pulpes de betteraves et les



drèches de blé, riches en protéines et utilisées en alimentation animale. Les vinasses peuvent être également méthanisées et valorisées énergétiquement sous forme de biogaz ou être utilisées directement comme combustibles après concentration. Pour ce dernier usage, des essais effectués en mélange avec du fioul lourd ont démontré la faisabilité industrielle. Le bioéthanol est produit par deux procédés : l'hydrolyse et la fermentation.

## 2. Etapes de production du bioéthanol

### a. Hydrolyse

L'hydrolyse est appliquée industriellement à l'amidon des céréales avec deux procédés (Hadj Ali, 2007)

- la voie humide : le grain est moulu et ses constituants (son, gluten, amidon) sont séparés de façon classique pour le son et en partie par lavage. Seul l'amidon est traité au cours de l'hydrolyse enzymatique puis fermenté. Les co-produits sont vendus séparément sur des marchés spécifiques.

- la voie sèche : le grain est également moulu et la totalité de ses constituants subit l'hydrolyse enzymatique et la fermentation. Le débouché du co-produit principal, les drèches, est très important.

L'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses est possible et a fait l'objet d'importants travaux de recherche dans le monde entier. Hormis les procédés utilisant l'hydrolyse acide qui ont été exploités dans le passé, les procédés enzymatiques et/ou combinés à des prétraitements physiques, thermiques et/ou chimiques ont fait l'objet de pilotes de démonstration sans parvenir encore à une évolution véritable vers une taille industrielle importante.

### b. Fermentation

La fermentation traditionnelle des sucres en C<sub>6</sub> (hexoses) par la levure *Saccharomyces cerevisiae* reste la voie industrielle de production de l'éthanol. De nombreux travaux de recherche ont abordé des fermentations différentes avec des bactéries, d'autres levures, voire même des champignons, et la fermentation des sucres en C<sub>5</sub> (pentoses). Au plan industriel, la principale distinction est à opérer entre les procédés discontinus et les procédés continus de fermentation. Ces derniers (le procédé Speichim et le procédé Biostil) sont plus productifs, avec un rendement supérieur de 1 à 6% aux procédés discontinus, mais ils sont aussi

nettement plus sensibles aux contaminations bactériennes (Hadj Ali, 2007). Après fermentation, le bioéthanol est récupéré par distillation (éthanol hydraté à 96% vol), puis déshydraté (éthanol anhydre à 99,7% vol).

## Etape 2 : Reformage du bioéthanol : production d'hydrogène

Le bioéthanol est très étudié comme carburant susceptible d'alimenter une pile à combustible et pouvant être utilisé comme source d'hydrogène. Actuellement, on recense trois types de technique de production d'hydrogène à partir du bioéthanol à savoir : le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle et les procédés autothermes (Giunta et al., 2007 ; Perna, 2007 ; Rabenstein et Hacker, 2008). Un procédé de production d'hydrogène à partir du bioéthanol comporte généralement trois étapes à savoir (Giunta et al., 2007):

-Production d'un gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O).

-Réaction Water Gas shift : pour la conversion du monoxyde de carbone du gaz de synthèse en hydrogène et en dioxyde de carbone en présence de la vapeur d'eau.

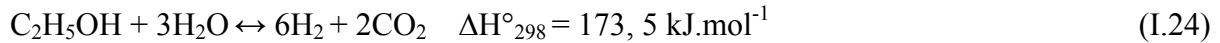
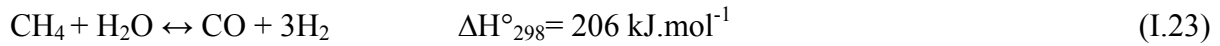
-Purification : pour l'obtention de l'hydrogène à grande pureté.

Les deux dernières étapes (WGS et purification) sont exactement similaires à celles détaillées pour le reformage du méthane. Seules les techniques de production d'hydrogène à partir de l'éthanol seront détaillées ci-dessous.

### 1. Production d'hydrogène par reformage de l'éthanol à la vapeur (REV)

Le vaporeformage est le procédé industriel le plus utilisé pour fabriquer l'hydrogène à partir du bioéthanol. Il consiste à réaliser un traitement à la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur spécifique, qui conduit à la formation de gaz de synthèse. Le reformage de l'éthanol à la vapeur (REV) consiste à transformer une molécule d'éthanol, sous des conditions opératoires bien déterminées, en un gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) par réaction avec la vapeur d'eau. Les principales réactions qui se produisent sont données par les Equations (I.22), (I.8), (I.23) et (I.24) (Giunta et al., 2007 ; Perna, 2007 ; Rabenstein et Hacker, 2008):



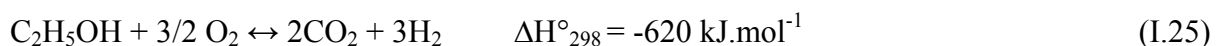


La réaction (I.22) est très rapide et peut être considérée complète vue sa grande valeur de la constante d'équilibre à température de réaction (Mas et al, 2006 ; Giunta et al., 2007). Les réactions (Equation I.22) et (Equation I.23) sont endothermiques alors que la réaction (Equation I.8) (WGS : Water Gas Shift) est exothermique. La réaction globale (Equation I.24) est endothermique et catalysée par un catalyseur à base de nickel ou des métaux nobles comme le rhodium ou le platine.

Le rapport Eau/Ethanol (S/C) dans la charge d'alimentation est un paramètre très important et qui peut contrôler la composition du gaz de synthèse. Les grandes valeurs de S/C améliorent la production d'hydrogène et défavorise la formation de carbone considéré comme désactivant du lit catalytique. Un grand excès d'eau nécessite une chaleur supplémentaire (chaleur sensible + chaleur latente) pour la vaporisation de la charge ce qui diminue le rendement thermique du procédé (Marino et al., 2005 ; Freni, 2001 ; Fatsikostas et Verykios, 2004 ; Sun et al., 2005). La réaction globale (Equation I.24) fait augmenter le nombre de mole gazeux dans le système, d'après la loi de Le Chatelier l'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles d'hydrogène produit. L'aspect endothermique de cette réaction signifie qu'elle est favorisée à haute température ce qui augmente considérablement l'appoint de chaleur au système réactionnel. D'autre part les faibles températures de reformage augmentent la teneur en méthane  $\text{CH}_4$  dans le gaz de synthèse ce qui diminue la production d'hydrogène.

## 2. Production d'hydrogène par oxydation partielle (POX)

L'oxydation partielle appelée POX, consiste à faire oxyder l'éthanol dans un milieu à défaut d'oxygène (air) par rapport à la stœchiométrie de la combustion. Un exemple de schéma réactionnel simplifié d'une réaction d'oxydation partielle du bioéthanol est donné par l'Equation I.25.



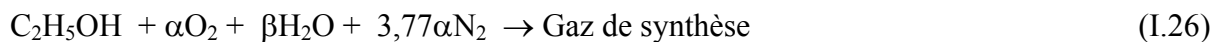
Peu de travaux concernant la production d'hydrogène par POX de l'éthanol ont été publiés (Ferreira-Aparicio et al., 2005 ; Rabenstein et Hacker, 2008). A la température classique de

vaporeformage ( $T=700^{\circ}\text{C}$ ), la POX purement thermique de l'éthanol ne semble pas intéressante pour la production d'hydrogène car elle conduit à des rendements de seulement 10% par rapport à la stœchiométrie de la réaction. Cette mauvaise sélectivité est en particulier due à l'oxydation de l'hydrogène formé.

### 3. Production d'hydrogène par des procédés autothermes (ATR)

Le reformage autotherme (ATR) appelé, également, reformage à la vapeur oxydatif est une combinaison du reformage à la vapeur (REV) et de l'oxydation partielle (POX). Le réacteur de reformage (siège d'une réaction endothermique) s'auto-alimente en chaleur par la combustion d'une fraction d'éthanol (réaction exothermique). La technique de combustion interne réduit significativement la taille du réacteur de reformage par comparaison avec le reformage à la vapeur. On rappelle que, pour le reformage à la vapeur, l'alimentation en chaleur se fait par voie externe par un système d'échange thermique entre un four de combustion et le système réactionnel. Les techniques de reformage autotherme trouveront application dans les systèmes de production d'hydrogène de petite taille en particulier les systèmes embarqués.

Le reformage autotherme de l'éthanol qui s'effectue en présence de l'air et de la vapeur d'eau est donné par l'Equation I.26 :



$\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients stœchiométriques de l'oxygène et de l'eau respectivement.

La composition du gaz de synthèse dépend essentiellement de (Chan et Wang, 2004 ; Perna, 2007 ; Aicher et al., 2009) :

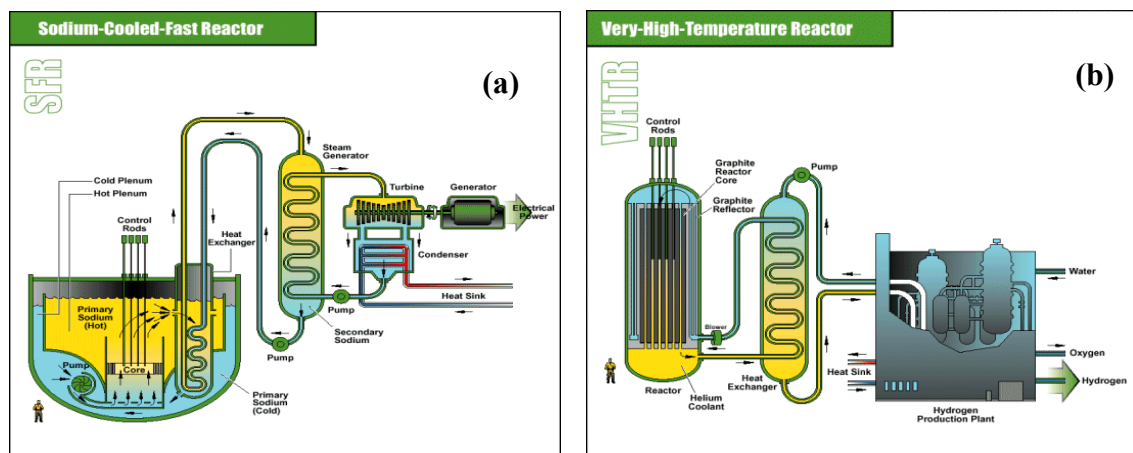
- La quantité d'oxygène dans la charge exprimée par le rapport (Oxygène / Ethanol) : O/C.
- La quantité d'eau dans la charge exprimée par le rapport (Eau / Ethanol) : S/C.
- La température de préchauffe de la charge d'alimentation:  $T_{\text{préch}}$ .
- La pression de reformage :  $P_{\text{ref}}$ .

## IV. PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DU NUCLEAIRE

Une autre possibilité de production d'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient des réacteurs nucléaires dits de 4<sup>ème</sup> génération. Non

seulement plus sûrs, ils permettront une moindre consommation de combustible nucléaire, une production plus faible de déchets mais également en plus de la fourniture d'électricité, la production d'hydrogène. Les rendements devraient être de l'ordre de 50 %. Aujourd'hui, une dizaine de pays travaillent sur cette innovation technologique : la France, les USA, le Japon, le Royaume-Uni, la Suisse, l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada et la Corée du Sud. En outre, au total, six nouvelles technologies de réacteur sont à l'étude : un réacteur refroidi avec de l'eau supercritique, un réacteur à neutrons rapides à refroidissement avec au choix sodium liquide ou alliage de plomb liquide (Figure I.11(a)), un réacteur à gaz à très haute température et un réacteur à sels fondus (Inel, 2010). Le CEA a choisi de retenir en particulier le réacteur à gaz à haute température (1100°C), noté VHTR (Figure I.11(b)).

Le haut niveau de température permet la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène. S'agissant du Japon et des USA, ils se tournent plutôt vers le réacteur à refroidissement au sodium liquide. Néanmoins, cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040. Quant au projet ITER de fusion nucléaire également productrice d'hydrogène, ses retombées ne sont attendues que pour la fin du siècle (Ryland et al., 2007).



**Figure I.11:** Réacteurs nucléaires pour la production de l'hydrogène (Inel, 2010)

- (a) Réacteur à refroidissement au sodium liquide
- (b) Réacteur à gaz à haute température

Une autre alternative de production de l'hydrogène par voie nucléaire réside dans la combinaison de l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température avec un réacteur nucléaire (Fujiwara et al., 2008). Cette possibilité a été envisagée par le département de l'énergie atomique canadien (EACL) avec un réacteur nucléaire de quatrième génération CANDU de type ACR-1000 (Ryland et al., 2007). En effet l'électrolyse de la vapeur utilise une combinaison de la chaleur et de l'électricité. L'électrolyseur conçu pour fonctionner à des

températures allant de 600 à 1000°C s'approvisionne en chaleur à partir de réacteur nucléaire qui garantit en même temps l'appoint de l'électricité.

Des travaux de recherche ont montré que l'appoint d'électricité varie dans le sens contraire de la valeur de température de la vapeur. Une étude menée sur le réacteur nucléaire ACR-1000 couplé avec un électrolyseur à vapeur montre que la production de l'hydrogène peut atteindre des valeurs de l'ordre de 275000 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

## V. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR ELECTROLYSE

Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté. Du point de vue de la réaction électrochimique, il s'agit de la réaction inverse à celle qui a lieu dans une pile. La cellule électrolytique est formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d'un électrolyte et d'un générateur de courant. L'électrolyte est soit une membrane polymère échangeuse de protons soit une membrane céramique conductrice d'ions oxygène (Nagai et al., 2003 ; Stojic et al., 2003).

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les réactions sont les suivantes :

- à l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (oxydation) (Equation I.27).



- à la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction) (Equation I.28).



Ainsi, grâce à du courant, l'eau est dissociée en hydrogène et en oxygène. Etant donné que l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole, il faut nécessairement un apport d'énergie électrique.

Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables. Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec les besoins des industriels et des individus. Une autre possibilité réside dans l'utilisation de

l'électricité produite par des centrales nucléaires, et plus particulièrement lors des heures creuses. L'hydrogène permettrait ainsi le stockage de l'électricité sous forme chimique, et une réutilisation ultérieure lorsque les besoins se font sentir. En outre, le rendement de l'électrolyse est en pratique de l'ordre de 65%, bien que, théoriquement, il soit possible d'atteindre 80 ou 85%.

Le prix d'hydrogène produit par voie d'électrolyse est actuellement, de loin, le plus cher. L'Equation I.29 donne le prix de l'hydrogène électrolytique en fonction du prix de l'électricité (AFH2, 2010).

$$P_{H_2} (\$/GJ) = 1,25 P_{\text{électricité}} + 7,10 \quad (I.29)$$

Pour un prix de l'électricité de 0,064 \$/kWh (prix de l'électricité H.T. en France livrée aux industries en Juillet 2004), le coût de l'hydrogène est de 29,4 \$/GJ (consommation d'électricité égale à 52 kWh/kg d'H<sub>2</sub> en prenant en compte la consommation des auxiliaires). Par contre pour l'hydrogène produit par vaporeformage du gaz naturel le prix est de 15,3\$/GJ (AFH2, 2010). Ainsi, afin d'augmenter la rentabilité économique du processus, il faudrait une électricité à plus faible coût. Le couplage de l'électricité par voie renouvelable avec l'électrolyse, éolienne/électrolyse ou photovoltaïque/électrolyse ou hydraulique/électrolyse, présentera des solutions. En plus de coût ces alternatives présente des solutions propres sans émission de gaz à effet de serre ni de rejets toxiques.

## **VI. CONCLUSION**

Les systèmes énergétiques basés sur l'hydrogène séduisent par leurs avantages, qui cadrent bien avec le souci public concernant les émissions polluantes et le changement climatique. Les annonces récurrentes d'un moteur propre, avec pour seul rejet de la vapeur d'eau, sont fascinantes. Outre le fait d'une « combustion » propre, l'hydrogène possède quelques autres attraits particuliers qui le rende d'autant plus séduisants : le plus simple des éléments chimiques, le plus léger des gaz, le plus abondant des éléments de l'univers, le plus calorifique des combustibles. Mais le problème majeur est le suivant : on passe souvent sous silence le fait qu'avant d'être utilisé l'hydrogène doit être produit, puis distribué et stocké. Incontestablement ces opérations (production, distribution et stockage) consomment des ressources abiotiques et génèrent des émissions polluantes. Ainsi le label « vecteur d'énergie propre », qu'on affecte souvent à hydrogène, doit faire référence à son profil environnemental, depuis l'extraction de la matière première jusqu'à son utilisation, et non

seulement sur sa phase finale d'utilisation. Le profil environnemental de l'hydrogène nous permet, en particulier, de comparer des scénarios de production d'hydrogène dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace. Il sera par suite perçu comme outil de mise en place de l'éco-conception.

On vient de présenter la grande panoplie des techniques de production d'hydrogène connues actuellement. Les énergies fossiles (en premier le gaz naturel) occupent, et de loin, la première position en termes d'approvisionnement mondiale en hydrogène. Présentant l'avantage d'une technologie mûre et bien maîtrisée, les procédés de production de l'hydrogène à partir des ressources fossiles souffrent d'une grande émissivité des gaz à effet de serre, dérégulant le climat, avec le caractère épuisable des ressources utilisées. Répertoriée dans les sources renouvelables, la biomasse constitue actuellement une source très séduisante pour la production d'hydrogène. Toutefois, les procédés de valorisation de la biomasse pour la production d'hydrogène ne sont pas suffisamment mûrs et/ou posent des problèmes de mise en œuvre. En effet les voies biologiques directes caractérisées par une cinétique très lente souffrent de la sensibilité des bactéries et des enzymes aux conditions opératoires (oxygène, azote, luminosité, obscurité...). Par contre les voies biologiques indirectes sont relativement avancées : production et reformage des biocarburants. Toutefois ils font intervenir deux procédés successifs ce qui peut compliquer et alourdir les tâches mises en jeu (technologie, investissement, coût...). Les voies thermochimiques de valorisation de la biomasse sont confrontées à des problèmes de types : instabilité d'approvisionnement des procédés en matières premières (perturbation des conditions d'opération du procédé), méconnaissance des vrais mécanismes réactionnels (du à la complexité de la structure chimique de la biomasse), formation des goudrons (problème d'évacuation, contamination des systèmes catalytiques...), présence d'une grande variété d'impuretés dans le gaz de synthèse ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ,...), coûts de mise en œuvre et d'entretien relativement élevés.... L'hydrogène produit à partir de l'électricité (voie électrolytique) n'est actuellement utilisé qu'à petite échelle et pour des applications très spécifiques. Ceci est dû au coût très élevé de l'opération ainsi qu'au fait qu'en premier lieu on doit produire l'électricité nécessaire pour l'électrolyseur. Néanmoins, des électrolyseurs couplés avec des sources d'électricité renouvelable (éolienne, photovoltaïque...) sont actuellement très encouragés pour la production du biohydrogène. Les voies nucléaires peuvent constituer une source d'hydrogène mais ils font intervenir des systèmes radioactifs pouvant dérégler l'environnement. En plus les voies nucléaires ne sont accessibles qu'au pays développés et peuvent être orientées à des fins non énergétiques



(militaires comme armes de destruction massive). En guise de conclusion, la multitude des technologies de production d'hydrogène ne signifie pas que le problème de production d'hydrogène est bien résolu. Des travaux de Recherche & Développement sont encore requis pour choisir et développer des technologies plus appropriées pour la production d'hydrogène et palier, par conséquent, les problèmes dus au recours aux ressources d'énergie conventionnelle. A cette époque on peut parler d'une vraie civilisation propre et durable : Civilisation à l'hydrogène.

Les scénarios de production d'hydrogène retenus pour notre étude se basent sur les techniques suivantes :

-Reformage du méthane fossile : entrant dans les voies fossiles de production d'hydrogène. Ces procédés sont les plus utilisés et les plus répandus et constitueront la principale source d'hydrogène au moins lors de la prochaine décennie.

-Reformage du méthane biologique : entrant dans les voies biologiques indirectes de la valorisation de la biomasse. Les deux étapes mises en jeu dans ces procédés sont bien connues et bien maîtrisées (production et reformage du biométhane).

-Reformage du bioéthanol : voie biologique indirecte de valorisation de la biomasse. Le choix du bioéthanol s'argumente par le fait qu'il est le biocarburant le plus produit, non toxique, facile à transporter et à manipuler...D'autre part les étapes mises en jeu (production et reformage du bioéthanol) sont actuellement connues que ce soit théoriquement qu'expérimentalement.

Pour faire un choix parmi ces scénarios de production d'hydrogène, des outils d'aide à la décision sont nécessaires. Au point de vue de la dimension environnementale, les scénarios étudiés doivent être évalués à travers une démarche holistique. Cette démarche doit prendre en compte l'ensemble des impacts environnementaux à différentes échelles spatio-temporelles. Parmi l'éventail des outils du management environnemental, l'Analyse de Cycle de Vie apparaît comme l'outil le plus adapté. L'ACV évalue les impacts environnementaux des systèmes sur l'ensemble de cycle de vie « du berceau à la tombe ».

## **B. ANALYSE EXERGETIQUE DES PROCÉDES**

### **I. INTRODUCTION**

Il est usuel d'exprimer l'efficacité des transformations énergétiques par le calcul du rendement énergétique, soit le ratio entre l'énergie utile produite et l'énergie consommée. En effet, en vertu du premier principe de thermodynamique, l'énergie est conservée dans chaque unité ou chaque procédé. Dans tout procédé, l'énergie entrante avec le fuel, l'électricité et les flux de matière seront comptés dans les produits. Elle ne peut être ni détruite, ni produite. C'est de cette façon qu'on exprime la conservation de l'énergie d'après le premier principe de la thermodynamique (Moran et Shapiro, 1988). L'approche exergetique, tout aussi rigoureuse que l'approche énergétique, découle comme l'analyse entropique du second principe de la thermodynamique, et exprime la dégradation de l'énergie lors d'une transformation. Depuis les travaux du physicien français Carnot à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, on sait que la chaleur est une forme dégradée de l'énergie (si un travail mécanique peut être intégralement transformé en chaleur, l'inverse n'est pas vrai) et que les niveaux de température des sources d'énergie sont déterminants lors des transformations d'énergie sous forme thermique ou mécanique. Le concept d'exergie est un outil pratique qui permet d'évaluer rigoureusement la qualité des courants d'intrants et d'extrants dans un système (procédé) de transformation de la matière et/ou d'énergie, et ce quels que soient le nombre et la nature des courants de matières et d'énergies mises en jeu. L'analyse exergetique peut être utilisée comme référence dans l'optimisation des systèmes tant en ce qui concerne leur conception que leur exploitation (Graveland et Gisolf, 1998; Choi et al., 2005 ; Wang et al., 2009 ; Dai et al., 2009 ; Lei et al., 2007). L'approche thermodynamique offre l'occasion de déceler les imperfections des systèmes. L'analyse exergetique sert, également, pour comparer plusieurs solutions technologiques dans un problème de génie des procédés en vue de donner les orientations pour concevoir des procédés contribuant au développement durable (Bargili et al., 2004 ; Lombardi, 2000 ). Zvolinschi et al (2002) ont recommandé trois indicateurs basés sur l'analyse exergetique pour évaluer la durabilité d'un procédé dans le cadre de l'écologie industrielle. Les trois indicateurs doivent prendre en compte la fraction de renouvelabilité, l'efficacité exergetique et l'efficacité environnementale. Certaines démarches techniques qui apparaissent actuellement moins coûteuses du point de vue financier peuvent être en réalité défavorables du point de vue de l'économie d'énergie et de l'impact sur l'environnement. Ainsi Sciubba (2001) a considéré que l'exergie devrait être intégrée pour chercher la

configuration optimale d'un procédé. Afin de réaliser une production et une consommation durables, Dewulf et Van Langenhove (2005) ont préconisé que l'efficacité exergetique soit optimisée sur l'ensemble du métabolisme industriel. La méthode tisse les compromis à faire entre la ressource naturelle, la production d'eau et le rejet vers l'environnement. Dans ce qui suit, on va essayer de rappeler les notions de base de l'exergie et par suite on détaillera l'application du bilan exergetique aux systèmes industriels.

## **II. CONCEPT D'EXERGIE**

### **II.1 Définition**

L'exergie est définie comme étant le travail maximum qui peut être produit par un flux ou un système dans un environnement spécifié (Rosen, 1986). Rivero-Rodriguez énonce cinq propriétés de l'exergie (Rivero-Rodriguez, 1993):

1. L'exergie d'un système est l'énergie nette (utile) qui peut être obtenue de l'ensemble système- environnement en portant cet ensemble à l'équilibre.
2. L'exergie d'un système est la portion de l'énergie qui, dans un environnement donné, peut être transformée en d'autres formes d'énergies nobles.
3. L'exergie d'un système est la capacité du système à produire un changement.
4. L'exergie d'un système est la mesure de la qualité de l'énergie contenue dans le système.
5. L'exergie est le potentiel de travail maximum du système relatif à son entourage.

### **II.2 Intérêt de l'analyse exergetique**

La méthodologie de l'analyse exergetique est basée essentiellement sur la seconde loi de la thermodynamique, pour évaluer les performances des opérations unitaires et des procédés complets. L'analyse exergetique permet :

- De connaître les flux d'exergie en différents points dans un procédé ;
- d'évaluer les efficacités d'appareils, qui sont des mesures de l'écart à l'idéalité ;
- d'identifier et localiser les étapes d'un procédé ayant les plus grandes pertes d'exergie, c'est à dire le plus grand potentiel d'amélioration.

L'analyse exergétique conduit donc à une meilleure compréhension de l'influence des phénomènes thermodynamiques sur l'efficacité du procédé, à la comparaison de l'importance des différents facteurs thermodynamiques et à la détermination des moyens les plus efficaces pour améliorer un système considéré (Szargut et al., 1988).

### II.3 Les différentes formes d'exergie

On distingue trois formes d'exergie :

- Exergie associée à la matière.
- Exergie associée à un travail mécanique.
- Exergie associée à une quantité de chaleur.

#### II.3.1 Exergie associée à la matière

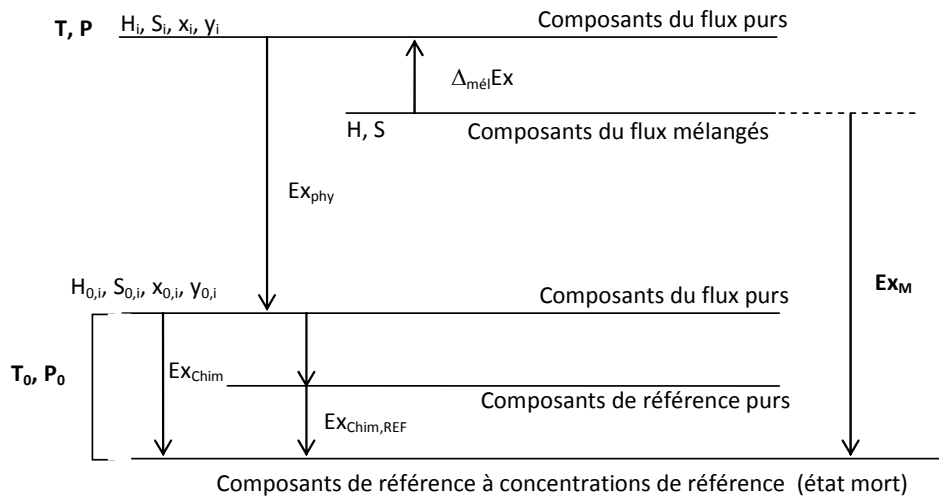
L'Exergie associée à la matière ( $Ex_M$ ) peut être décomposée en quatre termes (Borel, 1987 ; Hinderink et al., 1996).

$$Ex_M = Ex_{phy} + Ex_{chim} + Ex_{mél} + Ex_{cin} + Ex_{pot} \quad (I.30)$$

Avec :

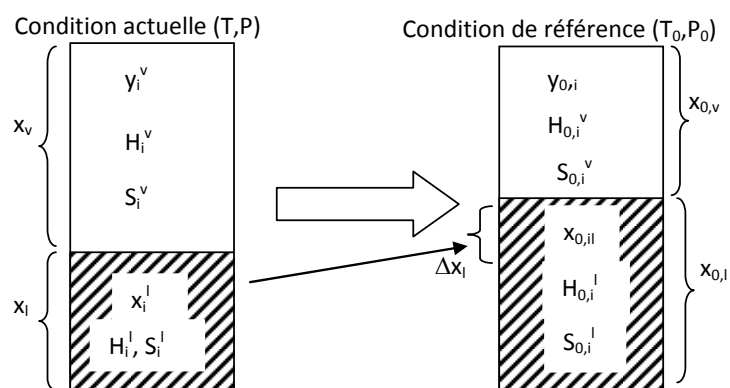
- $Ex_{phy}$ : Exergie physique.
- $Ex_{chim}$ : Exergie chimique.
- $Ex_{mél}$ : Exergie de mélange.
- $Ex_{cin}$ : Exergie cinétique.
- $Ex_{pot}$ : Exergie potentielle.

Les trois premières formes d'exergie ( $Ex_{phy}$ ,  $Ex_{chim}$  et  $Ex_{mél}$ ) sont directement liées aux propriétés physico-chimiques du flux de matière. La Figure I.12 présente d'une manière schématique ces trois formes d'exergie (Hinderink et al., 1996).



**Figure I.12 :** Schéma explicatif donnant l'exergie d'un flux de matière

La méthode proposée par Hinderink et al., (1996) pour le calcul de ces trois formes d'exergie considère que tous les mélanges sont des mélanges réels, aucune hypothèse simplificatrice n'étant considérée. Elle tient compte de la non idéalité de tout type de mélange. Ainsi des termes de variations d'enthalpie et d'entropie de mélange seront pris en considération. Elle tient compte, également, des transitions de phase au cours du passage d'un état thermodynamique à un autre. Par exemple, pour un flux de matière gazeux contenant de la vapeur d'eau, le passage de son état actuel, à  $(T, P)$ , vers un état de référence  $(T_0, P_0)$  provoque la condensation d'une fraction de l'eau (voir Figure I.13). Cette condensation engendre, par conséquent, une modification de la composition du flux dont on doit tenir compte lors du calcul des exergies physique et chimique.



**Figure I.13 :** Changement de composition au cours du passage de l'état actuel d'un flux de matière vers l'état de référence

Où :

$x_l$  et  $x_v$  sont respectivement les fractions molaire du liquide et de la vapeur du flux

$x_i$  et  $y_i$  la fraction molaire de l'espèce  $i$  dans la phase liquide et vapeur respectivement.

$H_i$  et  $S_i$  l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de l'espèce  $i$  pure.

Les exposants  $l$  et  $v$  font référence aux phases liquide et vapeur alors que l'indice  $0$  désigne l'état de référence.

*a. Exergie physique ( $Ex_{phy}$ )*

C'est la quantité maximale de travail qui peut être récupérée lorsqu'un flux de matière est porté de son état initial ( $T, P$ ) à l'état de l'environnement défini par ( $T_0, P_0$ ) par un processus ne faisant intervenir qu'une interaction thermique avec l'environnement (Kotas, 1995 ; Szargut et al., 1988). Cette composante est donnée par l'Equation I.31 (Hinderink et al., 1996).

$$Ex_{phy} = \Delta_{\text{état act.} \rightarrow \text{état réf.}} D \times \left( x_l \left( \sum_{i=1}^n x_i H_i^l - T_0 \sum_{i=1}^n x_i S_i^l \right) + x_v \left( \sum_{i=1}^n y_i H_i^v - T_0 \sum_{i=1}^n y_i S_i^v \right) \right) \quad (I.31)$$

$D$  : débit molaire du flux.

*b. Exergie chimique ( $Ex_{chim}$ )*

C'est le travail maximal qui peut être récupéré lorsque le flux est porté de l'état de l'environnement à l'état 'mort' par un processus faisant intervenir seulement un transfert thermique et un échange de matière avec l'environnement (Kotas, 1995 ; Szargut et al., 1988).

L'exergie chimique est calculée par l'Equation I.32 (Hinderink et al., 1996):

$$Ex_{chim} = D \times \left( x_{0,l} \sum_{i=1}^n x_{0,i} \cdot \epsilon_{chem,i}^{0l} + x_{0,v} \sum_{i=1}^n y_{0,i} \cdot \epsilon_{chem,i}^{0v} \right) \quad (I.32)$$

*c. Exergie de mélange ( $Ex_{mél}$ )*

L'exergie de mélange d'un flux de matière est donnée par l'Equation I.33 (Hinderink et al., 1996):

$$\Delta_{mél} Ex = \Delta_{mél} H - T_0 \Delta_{mél} S \quad \text{à } (T, P) \quad (I.33)$$

Avec :

$$\Delta_{\text{mél}}H = D \times \left( x_l \left( H^l - \sum_{i=1}^n x_i H_i^l \right) + x_v \left( H^v - \sum_{i=1}^n y_i H_i^v \right) \right) \text{ à } (T, P) \quad (\text{I.34})$$

$$\Delta_{\text{mél}}S = D \times \left( x_l \left( S^l - \sum_{i=1}^n x_i S_i^l \right) + x_v \left( S^v - \sum_{i=1}^n y_i S_i^v \right) \right) \text{ à } (T, P) \quad (\text{I.35})$$

d. Exergie cinétique ( $Ex_{\text{cin}}$ )

Elle est donnée par l'Equation I.36:

$$Ex_{\text{cin}} = D \times M * \frac{V^2}{2} \quad (\text{I.36})$$

Avec :

V : Vitesse du flux de matière relative à la surface de la terre.

M : Masse molaire du flux de matière.

e. Exergie potentielle ( $Ex_{\text{pot}}$ )

Elle est donnée par la relation suivante:

$$Ex_{\text{pot}} = D.M.g.Z \quad (\text{I.37})$$

Avec : g : Accélération de la pesanteur.

Z : Altitude du flux par rapport au niveau de la mer.

### II.3.2 Expression de l'exergie associée à une quantité de chaleur

C'est le travail maximal qui peut être obtenu à partir d'une certaine quantité de chaleur (Q) disponible dans une source de chaleur à une température T constante et d'un puits de chaleur à  $T_0$  constante en utilisant une machine réversible (Kotas, 1995 ; Szargut et al., 1988). L'expression de l'exergie associée à une quantité de chaleur Q(T) est donnée par l'Equation I.38

$$Ex_Q = Q * \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (\text{I.38})$$

### II.3.3 Expression de l'exergie associée à un travail mécanique

Le travail mécanique et le travail électrique sont des exergies pures (Equation I.39). Ce sont des énergies ordonnées qui peuvent être complètement transformées en d'autres formes d'énergie.

$$Ex_w = W \quad (I.39)$$

Toutes les formes de travail peuvent être interchangeables les unes avec les autres en utilisant des appareils mécaniques simples tels que la poulie sans frottement, le moteur électrique...

## II.4 Etat de référence

Le calcul des bilans d'exergie nécessite le choix d'un état de référence. Il est caractérisé généralement par une température ( $T_0$ ), une pression ( $P_0$ ) et une composition de référence dont nous donnons ci-après quelques indications pour leurs choix (Kotas, 1995 ; Borel, 1987 ; Szargut et al., 1988 ; Decher, 1994). En général, l'environnement de référence est considéré comme infiniment grand, et par conséquent ses paramètres ne sont pas affectés par l'interaction avec le système étudié (Hau et al., 2004).

### II.4.1 Température de référence ( $T_0$ )

On a généralement recours aux trois possibilités suivantes (Le Goff et al., 2000):

- La température de référence ( $T_0$ ) correspond à la température moyenne annuelle de l'atmosphère au lieu considéré.
- Elle consiste à prendre comme température de référence une valeur fixe d'usage universel ; soit  $T_0 = 298,15K$ .
- Elle correspond à une valeur choisie par l'utilisateur en vue de simplifier les procédures de calcul comme par exemple la température la plus basse du procédé.

Toutefois, plusieurs études récentes ont montré que le choix de la valeur de la température de référence influe sur les performances exergétiques du système en considération (Lohani, 2010; Rosen et Dincer, 2004 ; Ozgener et al., 2006 ; Al-Muslim et al., 2005 ; Utlu et Hepbasli, 2008). Ces études montrent que l'augmentation de la température de référence diminue le rendement exergétique des systèmes thermodynamiques et ils préconisent de considérer la température de référence la plus proche de la température moyenne (spatiale et temporelle) de l'environnement du système sujet d'étude.



Dans la présente étude on optera la valeur de température de référence de 298,15K. Le choix de cette valeur se justifie par :

- C'est la valeur la plus utilisée par la plupart des auteurs et la plus universelle. Elle offre, par conséquent, la possibilité de comparer nos résultats d'étude exergétique avec ceux cités par la bibliographie.
- Les valeurs des exergies chimiques données par Szargut et al. (1988) sont fournies à  $T=298,15K$ . On doit retrouver ou recalculer toutes ces valeurs d'exergie chimique, si on opte une autre valeur de température de référence.
- L'objectif de notre étude est de comparer les performances exergétiques des procédés de production d'hydrogène. A notre avis, le choix de la température de référence ne va pas privilégier un système aux dépens d'un autre.

#### II.4.2 Pression de référence ( $P_0$ )

Par opposition à la température, la pression de référence fait l'objet d'un consensus universel. On considère généralement la valeur de la pression de référence de  $P_0=1\text{atm}$ .

#### II.4.3 Composition de référence : état mort

Pour le calcul de l'exergie chimique d'un flux  $Ex_{\text{chim}}$ , on doit spécifier également la composition de la matière qui constitue l'environnement de référence (état mort). D'un point de vue conceptuel, l'état mort est l'état où l'exergie des substances, constituant l'état mort à la composition de cet état, est nulle (Szargut et al., 1988 ; Gaggioli et petit, 1977 ; Munsch et al., 1993). Dans cet environnement, il n'existe aucune interaction entre les différentes parties et ainsi aucune possibilité de produire du travail mécanique. Cet état mort sera, par suite, la base pour le calcul des exergies chimiques des différentes espèces chimiques. De nombreux états de référence ont été proposés ; à titre indicatif on cite Szargut et al. (1988), Gaggioli et petit (1977), Munsch et al. (1993), etc. Dans le présent travail on retient le modèle de Szargut et al. (1998) puisqu'il est recommandé par plusieurs auteurs pour ses meilleurs résultats et ses grandes possibilités d'applications (Munoz et Michaelides, 1999 ; Rivero et Garfias, 2006). De plus, la base des données établie par Szargut et al. (1988), donnant l'exergie chimique standard des substances, est la plus exhaustive.

Le tableau I.3 présente la composition de l'environnement de référence pour les substances gazeuses proposée par Szargut et al. (1988).

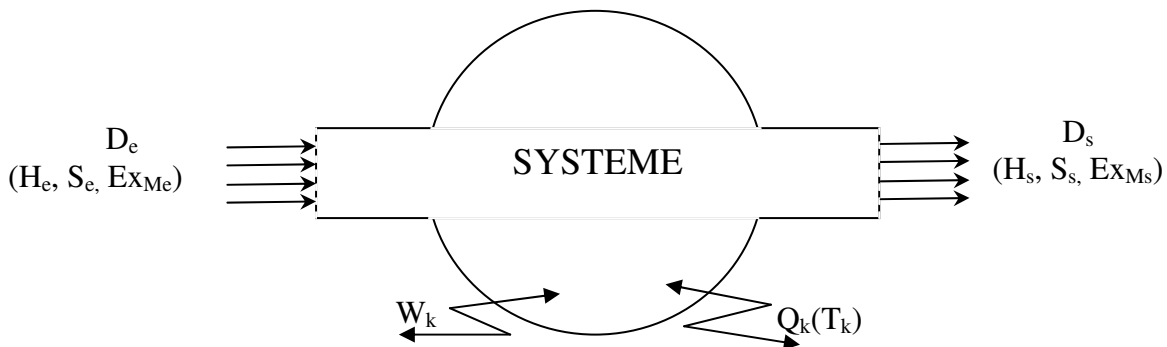
**Tableau I.3 :** Composition de l'environnement de référence pour les substances gazeuses proposée par Szargut et al. (1988)

Substance	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	He	Ne
Fraction molaire (%)	76,32	20,72	0,91	0,03	0,89	0,0005	0,0018

### III. BILAN ET CRITERES D'EVALUATION EXERGETIQUE

#### III.1 Expression du bilan d'exergie

Pour établir un bilan d'exergie, nous considérons un système ouvert opérant en régime permanent comme le montre la figure I.14. L'écriture du bilan en régime permanent est identique à celle du bilan d'enthalpie, à une différence essentielle près: l'énergie est conservée alors que l'exergie peut être détruite de sorte que le bilan doit contenir un terme d'exergie détruite ( $Ex_{détruite}$ ). L'arrangement des bilans de matière, d'enthalpie et d'entropie conduit à l'Equation I.40 (Kotas, 1995 ; Borel, 1987 ; Decher, 1994 ; Feidt, 1987 ; Hinderink et al., 1996).



**Figure I.14 :** Schéma représentatif d'un système ouvert

$$\underbrace{\sum_e D_e Ex_{Me}}_1 - \underbrace{\sum_s D_s Ex_{Ms}}_2 + \underbrace{\sum_k Q_k \left(1 - \frac{T_0}{T_k}\right)}_3 + \underbrace{\sum_k W_k}_4 - \underbrace{T_0 \cdot S_{créée}}_4 = 0 \quad (I.40)$$

Cette expression, appelée bilan d'exergie, comprend quatre termes:

1 : Exergie spécifique associée à la matière ( $Ex_M = Ex_{phy} + Ex_{chim} + Ex_{mél} + Ex_{cin} + Ex_{pot}$ ) avec  $e$ : entrée et  $s$  : sortie.

2 : Exergie associée aux quantités de chaleur.

3 : Exergie associée au travail mécanique.

4 : Terme correspondant à la création d'entropie due aux différentes irréversibilités du système. Il est appelé "exergie détruite" ou "exergie dégradée".

Avec :

$D_e$  : Flux molaire de matière à l'entrée du système portant l'enthalpie spécifique  $H_e$ , l'entropie spécifique  $S_e$  et l'exergie spécifique  $EX_{Me}$ .

$D_s$  : Flux molaire de matière à la sortie du système portant l'enthalpie spécifique  $H_s$ , l'entropie spécifique  $S_s$  et l'exergie spécifique  $EX_{Ms}$ .

$Q_k$  : Quantité de chaleur échangée par le système à une température  $T_k$ .

$W_k$  : Energie non thermique (mécanique, électrique...) reçue par le système.

Il existe plusieurs sources d'irréversibilités parmi les quelles, nous citons (Borel, 1987):

- Le transfert de chaleur avec gradient de température.
- La perte de charge par frottement.
- La diffusion moléculaire.
- La réaction chimique.

Il est à signaler que l'avantage du bilan exergétique par rapport au bilan entropique se trouve plus dans la forme que dans le fond. En effet, la dégradation de l'énergie est représentée par un terme de destruction, et non de création, ce qui montre mieux l'aspect négatif de cette dégradation. De plus, ce terme est exprimé en Watt tout comme la puissance consommée par un procédé ou l'effet utile qu'il produit ce qui rend la comparaison plus directe.

### III.2 Critères d'évaluation exergétique

Pour caractériser les performances exergétiques d'un équipement ou plus généralement d'un procédé, on utilise le plus souvent les deux critères suivants (Simpson et Lutz, 2007):

- L'efficacité exergétique ( $\phi_{\text{exergétique}}$ )

-Le rendement exergétique ( $\eta_{\text{exergétique}}$ )

### III.2.1 L'efficacité exergétique

L'efficacité exergétique ( $\phi_{\text{exergétique}}$ ) est, par définition, le rapport entre la somme de toutes les formes d'exergie sortantes du système ( $Ex_{\text{sortante}} = \sum_s Ex_s$ ) et de la somme des exergies entrantes au système ( $Ex_{\text{entrante}} = \sum_e Ex_e$ ), soit (Equation I.41):

$$\phi_{\text{exergétique}} = \frac{\sum_s Ex_s}{\sum_e Ex_e} = \frac{Ex_{\text{sortante}}}{Ex_{\text{entrante}}} \quad (\text{I.41})$$

En tenant compte de l'équation du bilan exergétique, l'efficacité exergétique peut être écrite sous la forme de l'Equation I.42 :

$$\phi_{\text{exergétique}} = 1 - \frac{Ex_{\text{détruite}}}{\sum_e Ex_e} = 1 - \frac{Ex_{\text{détruite}}}{Ex_{\text{entrante}}} \quad (\text{I.42})$$

Ainsi, puisque l'exergie détruite est toujours positive ou nulle, la valeur de l'efficacité exergétique ( $\phi_{\text{exergétique}}$ ) est toujours comprise entre zéro et l'unité.

### III.2.2 Le rendement exergétique

Le rendement exergétique ( $\eta_{\text{exergétique}}$ ) est obtenu par le rapport entre l'exergie utile ( $Ex_{\text{utile}}$ ) et l'exergie entrante ( $Ex_{\text{entrante}}$ ), Equation I.43 (Simpson et Lutz, 2007) :

$$\eta_{\text{Exergétique}} = \frac{Ex_{\text{utile}}}{\sum_e Ex_e} = \frac{Ex_{\text{utile}}}{Ex_{\text{entrante}}} \quad (\text{I.43})$$

$$Ex_{\text{entrante}} = Ex_{\text{utile}} + Ex_{\text{non utilisée}} \quad (\text{I.44})$$

$$Ex_{\text{non utilisée}} = Ex_{\text{détruite}} + Ex_{\text{rejetée}} \quad (\text{I.45})$$

$Ex_{\text{rejetée}}$  : exergie rejetée par le système non exploitée dans le(s) produit(s) utile(s).

L'Equation I.46 donne l'expression du rendement exergétique en fonction de l'exergie non utilisée.

$$\eta_{\text{Exergétique}} = 1 - \frac{Ex_{\text{non utilisée}}}{Ex_{\text{entrante}}} \quad (\text{I.46})$$

## IV. CONCLUSION

Combinant le premier et le second principe de la thermodynamique, l'exergie apparait actuellement l'outil le plus abouti pour l'étude énergétique des systèmes industriels. L'exergie

dote la thermodynamique d'outils très pertinents pour être couplée avec d'autres approches : économique, écologique, environnementale, technologique, etc...A titre indicatif, l'analyse exergétique et l'analyse économique forment la base thermoéconomique, laquelle est appelée aussi l'analyse exergoéconomique (Bejan et al., 1996) et l'exergonomie (Yantovskii, 1994). Ainsi une perte exergétique implique directement des pertes économiques (Wall, 1995 ; Dincer, 2002). Les principes de base de la comptabilité exergétique ont été rappelés et seront par la suite appliqués à des systèmes de production d'hydrogène. Les outils conceptuels comme le couplage de l'analyse exergétique et de l'analyse du cycle de vie seront également abordés dans la partie suivante. On montrera, d'une part, comment l'exergie constitue un pilier pour le développement durable et d'autre part comment l'efficacité exergétique pourra être exploitée comme un critère de comparaison supplémentaire aux critères environnementaux utilisés dans le cadre méthodologique de l'ACV.

## **C. ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE (ACVE) COMME METHODE D'EVALUATION ENVIRONNEMENTALE DE SYSTEMES DE PRODUCTION D'HYDROGENE**

### **I. INTRODUCTION**

Après la révolution industrielle de la fin de XIX<sup>ème</sup> siècle, l'essentiel de l'effort technologique avait consisté à produire en quantité aux dépens des gisements de matières premières, sans se soucier des risques de compromettre les possibilités des générations futures de subvenir à leurs besoins et des risques écologiques engendrés par les pollutions. Jusque-là, on se préoccupait assez peu de ces risques représentés par les rejets industriels et même si quelques scientifiques commençaient à s'intéresser aux relations multiples que les organismes entretiennent avec leur environnement, cela ne suffisait pas à constituer la rencontre entre logique industrielle et problématique de l'environnement.

Il faudra pratiquement attendre le début des années 70 pour voir poindre les premières contestations de l'opinion publique liées aux effets les plus visibles de certaines pollutions locales. Les accidents technologiques (Seveso<sup>1</sup> 1976, Three-Miles-Island<sup>2</sup> 1979, Bhopal<sup>3</sup> 1984, Tchernobyl<sup>4</sup> 1986, Sandoz<sup>5</sup> 1987, etc.) ont montré au public les échecs des industries modernes et ont semé le doute et la peur quant aux nombreux risques représentés par le progrès de notre société (Janin, 2000).

Le souci de protection de l'environnement est en progression croissante en particulier depuis le choc pétrolier des années 70. Depuis, la plupart des entreprises ont alors pris conscience des conséquences dramatiques d'une consommation à outrance de ressources naturelles épuisables.

---

<sup>1</sup> Seveso : Accident d'une usine chimique au nord de l'Italie, ayant eu comme conséquence indirecte la généralisation au niveau CEE de la directive 82-501 qui soumet désormais à un contrôle strict l'ensemble des sites dangereux.

<sup>2</sup> Three-Miles-Island : Accident d'un réacteur nucléaire, aux Etats-Unis.

<sup>3</sup> Bhopal : Accident survenu dans une filiale du groupe Union Carbide en Inde, provoquant la mort de plusieurs milliers de personnes.

<sup>4</sup> Tchernobyl : Accident jusqu'à présent le plus important du monde dans un site nucléaire, survenu en Ukraine.

<sup>5</sup> Sandoz-Bâle : Usine pharmaceutique dont l'incendie accidentel a provoqué une pollution majeure du Rhin.

Cette aspiration à une meilleure maîtrise des rapports entre l'homme et son milieu est aujourd'hui un thème culturel, médiatique et politique majeur. Cette problématique s'est traduite par la notion de développement durable qui a été définie en 1986 par la commission mondiale sur l'environnement et le développement dans le rapport Brundtland (le rapport « notre avenir à tous » a été publié en 1987 et porte également le nom de la présidente de la commission, Gro Harlem Brundtland) (Belem et al., 2005). Cette notion a été adoptée par la communauté internationale lors du deuxième sommet de la terre, à Rio de Janeiro en 1992. Le développement durable a été défini comme un développement qui « répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs » (Schmidheiny, 1992). L'objectif du développement durable est de concilier les aspects économiques, sociaux et environnementaux des activités humaines.

L'engagement des entreprises dans la progression vers le développement durable a donc été motivé par le contexte sociopolitique qui s'est traduit tout d'abord par un renforcement des pressions réglementaires. Ainsi dans les années 70, prendre en compte l'environnement c'était essayer de respecter les normes imposées en s'y pliant pour éviter les risques. Au cours de la décennie suivante, les industriels ont tenté de réduire les pollutions en introduisant des techniques de dépollution en bout de chaîne : les traitements curatifs, dits end pipe, des déchets, des polluants de l'eau, de l'air, du sol (Khalifa, 1998 ; Clift, 1995 ; Clift, 1997 ; Clift et Longley, 1995). Ces traitements encore largement utilisés aujourd'hui sont néanmoins révélés insatisfaisants en termes de performances écologiques ; ils peuvent en effet engendrer des déplacements de pollution (un traitement d'eau peut par exemple conduire à la formation des boues qui devront être traitées à leur tour) et coûtent de plus en plus cher compte tenu de l'évolution croissante et rapide des contraintes réglementaires.

Une approche amont plus stratégique s'est donc peu à peu développée vers la fin des années 80. Il s'agit d'une stratégie préventive où l'on intègre les trois gestions : financière, environnementale et sociale. C'est l'ère de la minimisation des déchets, de la production propre, de la prévention de la pollution. Certains évoquent le terme d'approche middle of pipe (Charter et al., 1999). L'objectif d'une telle approche est de prévoir et d'anticiper les problèmes environnementaux futurs éventuels afin de s'y préparer et d'engager des actions pour les éviter. Ce changement de paradigme du modèle productif implique à la fois une évolution des principes auxquels se réfère chaque acteur de l'entreprise dans ses tâches quotidiennes, évolution signifiant la nécessité de nouveaux comportements écologiques, mais

aussi une évolution des organisations, des méthodes (de conception en particulier) et des produits (Bonaiti, 1994).

Des réglementations adéquates, qui se concentrent sur les résultats et non sur les méthodes, encouragent les entreprises à revoir leurs procédés de fabrication. Le résultat est, dans bien des cas, un procédé nouveau qui non seulement pollue moins, mais aussi diminue les coûts ou améliore la qualité des produits proposés.

L'apparition des nouvelles normes ISO 14000 en 1996 montrent une volonté à impliquer les entreprises à une approche de développement durable (AFNOR, 1996). Ainsi les pollutions et les nuisances ne sont plus vécues comme des conséquences inéluctables d'un développement industriel signe de progrès, comme au siècle précédent, mais comme des dysfonctionnements qu'il convient de faire disparaître (Belem et al., 2005). Par conséquent toute entreprise soucieuse de perdurer sur le marché se doit de prendre en compte l'impact de ses activités sur la nature car l'un de ses soucis majeurs est aussi de conserver une bonne image de marque auprès de ses clients et de l'opinion publique, dont les préoccupations environnementales grandissantes sont véhiculées par les médias.

Cette approche anticipatrice s'est encore approfondie au cours des années 90. On commence à parler d'une autre approche focalisée sur l'activité de production et les processus de fabrication des produits (Millet, 1995). Les entreprises se sont orientées vers une approche plus globale orientée produit respectueux de l'environnement et on commence à parler des approches d'éco-conception. On se préoccupe des impacts environnementaux d'un produit non plus seulement en phase de fabrication mais sur l'ensemble de son cycle de vie.

Dans cette partie nous explicitons les différents impacts environnementaux causés par le développement industriel et démographique. Ensuite nous présentons les méthodes d'évaluation environnementale : leurs objectifs généraux, les limites du système étudié, le choix des objectifs environnementaux, les méthodes d'interprétations.... Cette présentation nous permettra de sélectionner l'outil environnemental le plus adapté pour étudier les impacts environnementaux des scénarios de production d'hydrogène. Cet outil, retenu, sera détaillé, par la suite, en vue de bien se rendre compte de ses approches et de ses étapes de mise en évidence. On discutera l'intérêt d'intégrer les approches de développement durable dans nos systèmes industriels. On présentera, également, les apports de l'analyse de cycle de vie et de l'exergie dans la mise en place d'une politique de développement durable.



## **II. LES IMPACTS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LEURS METHODES**

### **D'EVALUATION**

#### **II.1 Terminologie**

##### II.1.1 Le concept environnement

L'environnement désigne tout ce qui entoure une entité spatiale abiotique ou vivante. Depuis la fin des années 1960, le terme a pris une acception plus spécifique et désigne la composante écologique du cadre de vie de l'homme (André, 2003). De façon sous-jacente, le terme environnement est associé aux problèmes de dégradation de la biosphère toute entière par suite de l'action de la civilisation technologique sur la totalité des milieux naturels.

L'évolution vers un développement durable nécessite, en raison de leur rôle dans notre société, que les industries contribuent à élaborer des systèmes plus respectueux de l'environnement : production propre, produits à qualité écologique, valorisation des produits en fin de vie,... L'intégration de l'environnement dans la conception de produits est une proposition qui apparaît très avantageuse aussi bien pour la société (protection de l'environnement) que pour l'entreprise elle-même (amélioration de l'image de marque, confiance des parties prenantes, meilleure gestion des investissements, adhésion du personnel, meilleure satisfaction du client, etc.). Ainsi la qualité de l'environnement et la sauvegarde du stock de ressources naturelles jouent un rôle majeur en ce qui concerne le bien-être présent et l'avenir de l'homme.

##### II.1.2 Notion d'impact et l'impact potentiel

L'impact implique l'action d'un système source sur un système cible (Chevalier, 1999). Le système source considéré ici est une activité humaine (anthroposystème). Le système cible est une composante de l'environnement (homme, faune, flore, et écosystème). Une analyse d'impacts s'attache en premier lieu à définir l'état initial de la cible et par suite à suivre ses changements. Les changements constatés constituent l'impact. L'impact potentiel appelé également risque d'impact doit prendre en compte toutes les potentialités toxiques, écotoxiques et écologiques. L'impact potentiel est alors caractérisé par la combinaison de trois paramètres :

-l'action de la source (nature et intensité) ;

-l'exposition et l'accessibilité des cibles ;

-la sensibilité des cibles ;

En conséquence, les impacts environnementaux sont les perturbations et les effets (dommages) directs et indirects des pollutions que génèrent l'activité anthropique (production, traitement, service, consommation, etc.). Il y a un risque d'impact lorsque l'interaction entre un flux anthropique et toute une partie de l'environnement conduit à un changement d'état de l'environnement. Parmi la liste établie par l'OCDE (OCDE, 1992), nous distinguons trois échelles d'impacts : globale, régionale et locale. Les effets sur le bien-être des populations et les fonctions de support de vie (agriculture et bâtiment) seront classés dans les impacts socioculturels et économiques. Les échelles spatiales des impacts s'échelonnent du niveau global au niveau très localisé comme suit (Khalifa, 2002) :

-l'échelle globale : l'impact considéré a une portée mondiale, et touche l'ensemble de la planète,

-l'échelle continentale correspond à 5000 km ;

-l'échelle régionale s'étend de 200 à 1000 km ;

-l'échelle locale est inférieure à 50 km.

Nous allons dans ce qui suit présenter les différents impacts environnementaux causés par les activités anthropiques. Ensuite nous montrerons l'importance des approches holistiques dans la mise en œuvre du développement durable et le besoin des outils d'évaluation dans le cadre de management de l'environnement.

## **II.2 Les impacts environnementaux**

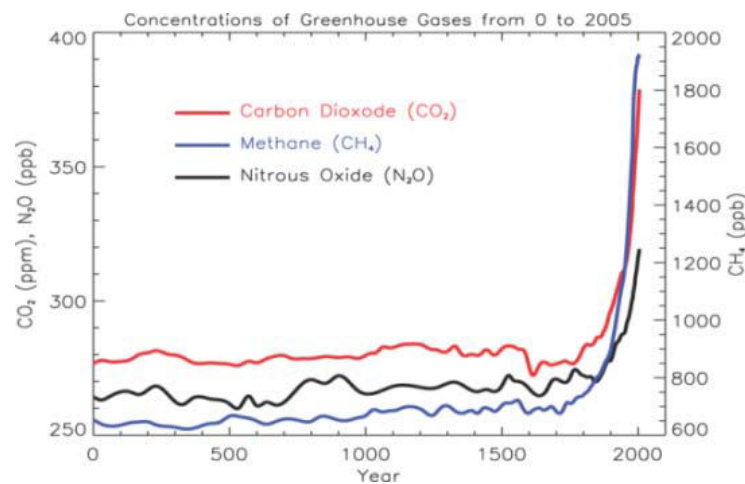
### **II.2.1 Impacts globaux**

#### *II.2.1.1 Effet de serre*

L'effet de serre est un phénomène avant tout naturel de piégeage par l'atmosphère du rayonnement de chaleur émis par la terre sous l'effet des rayons solaires. Les gaz à effet de serre sont des composants gazeux de l'atmosphère qui contribuent à l'effet de serre. Ils permettent de retenir une partie de la chaleur apportée à la terre par le soleil en absorbant le

rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre, par l'atmosphère elle-même et par les nuages. Une partie de ce rayonnement absorbé est ensuite ré-émis en direction du sol, contribuant ainsi au réchauffement des basses couches de l'atmosphère. C'est ce qu'on appelle l'effet de serre naturel. Sans lui la température moyenne du globe serait de 35°C plus basse, soit -18°C au lieu de +15°C (ADEME, 2000).

Ces dernières années, l'augmentation importante de la concentration de gaz à effet de serre a entraîné une plus grande opacité de l'atmosphère au rayonnement infrarouge et, par conséquent, une hausse de la température des basses couches de l'atmosphère. C'est ce qu'on appelle l'effet de serre renforcé qui est, selon les scientifiques, responsable d'une hausse de la température moyenne de  $0,6^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  depuis la fin du XIXe siècle. Plus d'une quarantaine de gaz à effet de serre ont été recensés par le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Evolution du Climat GIEC (IPCC = Intergovernmental Panel on Climate Change en anglais) parmi lesquels figurent : la Vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), le Dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le Méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'Ozone ( $\text{O}_3$ ), le Protoxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), les Hydrofluorocarbures (HFC), les Perfluorocarbures (PFC) et l'Hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ) (IPCC, 2007). Le dioxyde de carbone représente près de 70% des émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Vu les activités anthropogéniques, les concentrations des principaux GES ne cessent d'augmenter (Figure I.15).



**Figure I.15 :** Evolution des concentrations des principaux GES dans l'atmosphère (IPCC, 2007)

Le pouvoir à effet de serre dépend de la nature du gaz. Ce pouvoir est exprimé en Pouvoir de Réchauffement Global (PRG) connu sous le nom Global Warming Potential (GWP) qui permet de savoir de combien on augmente l'effet de serre lorsque l'on émet un kg du gaz considéré. Le PRG se définit comme le forçage radiatif d'une quantité de gaz donnée,

relativement au dioxyde de carbone, intégré sur une durée qui est généralement fixée à 100 ans. Le Tableau I.4 présente les valeurs de PRG<sub>100</sub> de quelques gaz considérés à effet de serre.

**Tableau I.4 :** Pouvoir du réchauffement global (PRG<sub>100</sub>) des gaz à effet de serre (IPCC, 2007)

GES	Formule	PRG <sub>100</sub>
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O	-
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	1
Méthane	CH <sub>4</sub>	25
Protoxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	298
Dichlorodifluorométhane (R12)	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10900
Chlorodifluorométhane (R22)	CHClF <sub>2</sub>	1810
Tétrafluorure de carbone	CF <sub>4</sub>	7390
Hexafluorure de soufre	SF <sub>6</sub>	22800

Les perturbations observées du système climatique, dues à l'augmentation de l'effet de serre, et reprises dans le rapport de l'IPCC « bilan 2001 des changements climatique » sont (IPCC, 2001):

-Augmentation du niveau des mers avec la fonte des glaces polaires, de l'ordre de 15 à 95 cm, entraînant l'inondation de nombreuses zones littorales (Pays-Bas, Bangladesh...).

-Fonte de 95% des glaciers d'ici 2100.

-Modification du climat : multiplication des sécheresses ou des précipitations intenses suivant les régions du globe, événement météorologique extrêmes plus fréquent tels que tempêtes, cyclone...

-Perturbation des écosystèmes, voire extinction de certaines espèces.

-Accroissement des maladies infectieuses par déplacement des zones tropicales vers les zones tempérées.

-Changements profonds des modes de vie sociaux et économiques compte tenu des modifications directes ci-dessus.

#### II.2.1.2 Dégradation de la couche d'ozone

La couche d'ozone agit comme un filtre qui protège toutes les formes de vie de l'effet nocif des rayons ultraviolets (UV) émis par le soleil. L'ozone se forme dans l'atmosphère lorsque les rayons solaires frappent des molécules d'oxygène ( $O_2$ ) et les scindent en deux atomes. Si un des atomes ainsi libérés rencontre une molécule d'oxygène ( $O_2$ ), il se joint à elle et forme de l'ozone ( $O_3$ ). L'ozone se dissocie naturellement dans l'atmosphère au contact des rayons solaires et sous l'effet d'une réaction chimique engageant diverses substances qui contiennent de l'azote, de l'hydrogène et du chlore. Dans une atmosphère non polluée, il s'établit un équilibre dynamique entre la production d'ozone et la destruction d'ozone. En conséquence, la concentration totale d'ozone dans la stratosphère demeure relativement constante.

Ces dernières années, l'activité humaine a modifié cet équilibre dynamique en rejetant de nombreuses substances appauvrissant la couche d'ozone. Ces substances contiennent diverses combinaisons d'éléments chimiques, à savoir le chlore, le fluor, le brome et l'hydrogène, et sont souvent décrites par un terme général, les halocarbures (Chlorofluorocarbures CFC, Bromochlorométhane BCM, Tétrachlorure de carbone, Hydrobromofluorocarbures HBFC...).

### *II.2.1.3 Epuisement des ressources naturelles*

On dénomme ressources naturelles les divers ressources minérales et biologiques nécessaires à la vie de l'homme et donc à l'ensemble des activités économiques propres à la civilisation industrielles. Les ressources naturelles peuvent être subdivisées en deux groupes distincts à savoir les non-renouvelables (abiotiques) et renouvelables (biotiques). La classification d'une ressource naturelle selon ces deux catégories dépend de trois paramètres :

-La consommation mondiale de la ressource ;

-L'état des réserves de la ressource définie comme la partie de la réserve identifiée et répondant aux critères physico-chimiques relatifs aux pratiques actuelles d'extraction et de production (Khalifa, 2002). Dans certaines définitions on tient compte de la faisabilité économique et technique de l'exploitation ;

-La renouvelabilité de la ressources qui dépend de l'échelle spatio-temporelle dans laquelle on se place : toute ressource dépendant d'un stock fini et non reproductible à l'échelle humaine (c'est-à-dire nécessitent des millions d'années et certaines conditions géologiques pour se régénérer) n'est pas renouvelable, tandis qu'elle est renouvelable dans le cas où elle est inépuisable et reproductible dans un avenir prévisible.

L'appréhension de la renouvelabilité d'une ressource n'est pas toujours facile car elle dépend de l'emplacement et de la dynamique de sa consommation par rapport à la réserve et du nombre de fois qu'elle est recyclée.

## II.2.2 Impacts régionaux

### *II.2.2.1 Acidification*

Cet impact correspond au dépôt d'acides dans le sol et dans l'eau. Les effets sont la diminution du pH, une baisse de la teneur en nutriments et l'augmentation de la teneur en éléments potentiellement toxiques. Ces modifications d'ordre chimique auront pour conséquence un certain nombre d'effets biologiques, comme par exemple une diminution de la biomasse et une mortalité d'organismes vivants très sensibles à un pH acide.

Les apports anthropogéniques les plus incriminés sont le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). Ces gaz peuvent se transformer au contact avec l'eau en acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et en acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) qui constituent par suite les pluies acides (Bliefert, 2001). Il faut ajouter à ces types d'apport direct la contribution ponctuelle de HCl issue de l'incinération de plastique et la participation indirecte de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) qui se transforme par suite dans les sols en acide nitrique.

### *II.2.2.2 Eutrophisation*

L'eutrophisation correspond à un apport excessif de nutriments dans un milieu (aquatique, sol et sédiments) entraînant un déséquilibre des cycles biogéochimiques. Ce déséquilibre entraîne à son tour une croissance importante de certaines espèces au détriment des autres (Rousseaux, 1998). Ce phénomène peut être divisé en deux sous-catégories :

Eutrophisation des écosystèmes terrestres : dans de nombreux cas, l'azote est un facteur limitant pour la production de biomasse. Un apport d'azote peut conduire dans un premier temps à une augmentation de la production de la biomasse (souvent recherchée). Un apport trop important se traduit par un déséquilibre nutritionnel (Koroneos et al., 2004).

Eutrophisation des systèmes aquatiques : l'azote et le phosphore sont deux nutriments essentiels qui régulent la production de biomasse dans l'environnement aquatique. L'azote constitue souvent le facteur limitant des systèmes marins, le phosphore celui des systèmes limniques (Rousseaux, 1998). Dans les eaux de surface, souterraines, ou marines, l'excès de

substances nutritives conduit à une prolifération d'algues aquatiques. La croissance de ces algues entraîne une modification importante et rapide du milieu dans lequel d'autres espèces ne peuvent s'adapter. A l'augmentation de la turbidité et de la variation importante du pH causée par l'action conjointe de la photosynthèse et de la respiration (CO<sub>2</sub> acide), il faut ajouter une importante consommation directe ou indirecte d'oxygène dissous. De plus, ces apports sont aussi une source de croissance pour des micro-organismes qui, au cours l'assimilation, prélèvent de l'oxygène. Ces consommations peuvent aboutir à un fort appauvrissement en oxygène dissous, et par voie de conséquence à l'asphyxie des poissons.

### *II.2.2.3 Smog*

On en distingue deux types : le smog photochimique (ou smog d'été) et le smog d'hiver.

Le smog photochimique est un mélange de polluants atmosphériques nocifs (en particulier les particules en suspension et l'ozone) créé quand des polluants primaires (NO<sub>x</sub> et COV) interagissent sous l'influence du soleil. Le smog photochimique est surtout un phénomène observé en zones urbaines denses (brume d'un jaune brunâtre ou d'un gris blanchâtre observé en été au-dessus des grands centres urbains). Les principaux polluants responsables du smog d'été sont les particules en suspension et l'ozone troposphérique (Khalifa, 2002). Les particules en suspension, constituées de poussières ou des minuscules gouttelettes assez petites pour demeurer en suspension dans l'air, sont très nuisibles à la santé humaine. Elles peuvent également pénétrer dans les poumons et sont très difficilement mesurables. L'ozone troposphérique est un gaz incolore, très irritant, qui se forme lorsque deux groupes de polluants communs, les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et les composés organiques volatils (COV), réagissent les uns avec les autres sous l'action du rayonnement solaire (Khalifa, 2002).

Le smog d'hiver ou smog acide est caractéristique de conditions hivernales avec formation de brouillard. Le smog hivernal est souvent associé à des températures basses et donc une augmentation des émissions de SO<sub>2</sub> et de poussières provenant du chauffage domestique. L'humidité atmosphérique favorise la transformation du dioxyde de soufre en acide sulfurique. Associé aux poussières, le smog acide est responsable de troubles respiratoires et d'irritations oculaires.

## *II.2.3 Impacts locaux*

### *II.2.3.1 Toxicité humaine*

Les activités humaines peuvent être à l'origine d'impacts sur la santé. Ces impacts sont à l'origine des polluants générés par les activités anthropiques et les processus naturels. Un polluant peut être classé comme nocif, toxique, très toxique, corrosif, irritant, sensibilisant, cancérigène, mutagène, infectieux...

Les polluants concernés sont (Belhani, 2008) :

- Les microorganismes pathogènes : virus, bactéries, protozoaires, champignons, algues, etc. ;
- Les métaux lourds : mercure, plomb, cadmium, chrome, zinc, cuivre, nickel, etc. ;
- Les composés traces organiques : dioxines (PCDD) et furanes (PCDF), pesticides, hydrocarbures (HAP, organochlorés), perturbateurs endocriniens, etc. ;
- Les composés gazeux : ammoniac, hydroxyde de soufre, oxydes de soufre et d'azote, acides chlorhydrique et sulfurique, COV, poussières, CO, etc. ;

Toutefois ce n'est pas la seule présence ou l'absence de ces composés qui va provoquer une allergie, une maladie ou la mort mais la dose admise au sein de l'organisme : « Tout est poison, rien n'est poison, seule la dose fait le poison » (Paracelse, XVI<sup>e</sup>s). La toxicité d'une substance dépend du facteur d'exposition qui varie en fonction de la concentration et l'évolution de l'agent toxique, de l'individu exposé, du temps d'exposition et de la voie d'exposition (Chevalier, 1999). Cette dernière peut se faire à travers trois voies :

- ingestion : voie orale, système digestif ;
- pénétration cutanée : absorption à travers la peau ;
- inhalation : respiration et pénétration par les poumons.

Il existe également différentes échelles d'effets. On parle ainsi (Belhani, 2008):

- D'effet aigu : l'effet se déclenche après un temps court suite à l'absorption unique d'un ou plusieurs composés.
- Toxicité chronique : par l'absorption de doses faibles sur un temps long, l'agent toxique a un effet par accumulation dans les organismes, même s'il est plus au moins éliminé. Ce type de toxicité est du à l'exposition de long terme à des pollutions non accidentelles.



En plus de leurs effets sur la santé humaine, les polluants chimiques et biologiques ont des effets plus désastreux sur la faune et la flore. En effet l'homme peut dans certains cas se protéger des effets de la pollution. Ce n'est pas le cas des écosystèmes car leur capacité de résilience est beaucoup plus faible voire plus lente. On distingue l'écotoxicité pour les milieux aquatiques (eau douce ou bien eau de mer), les milieux terrestres et les sédiments. L'écotoxicité tient en compte des facteurs suivants (Renou, 2006):

- L'effet d'un toxique : il est variable d'une espèce à l'autre, et souvent même à l'intérieur d'une même espèce en fonction du stade de développement (larve, alevin, adulte...). La toxicité humaine concerne seulement une espèce alors que l'écotoxicité touche l'ensemble de la faune et la flore. Ceci rend l'évaluation des impacts éco-toxicologiques plus difficile et voire dans certains cas impossible. L'expérience des spécialistes a permis de simplifier les études par analyse d'espèces particulièrement sensibles ou représentatives d'un état écologique du milieu.

- Le transfert des polluants : il aboutit à des évolutions importantes de la concentration du polluant de la source d'émission à la cible. Ainsi on observe des phénomènes de bioaccumulation dans les organismes, ou de dilution des toxiques dans le milieu... Les substances peuvent aussi être stockées puis être relarguées quand les conditions du milieu changent. C'est le cas des colorants qui s'accumulent dans les sédiments et dans les sols.

- L'évolution du toxique : les molécules peuvent subir des transformations dans le milieu, ce qui modifie leur toxicité. Par exemple, un déchet en plastique a une durée de vie au bout de laquelle il se dégrade. La toxicité des métaux dépend de leur état d'oxydoréduction.

### *II.2.3.3 Nuisances*

On distingue trois types de nuisances à savoir le bruit, les odeurs et l'impact visuel.

#### *a. Le bruit*

Le fait qu'une onde sonore soit ressentie ou non comme une nuisance dépend à la fois de la situation et de la personne considérée. De la simple gêne au désagrément, le bruit est devenu un problème de santé publique. D'abord limités aux surdités en milieu de travail, ses effets

s'étendent aujourd'hui aux perturbations du sommeil, aux maladies nerveuses, cardiovasculaires et psychosomatiques.

*b. Les odeurs*

Cet impact est particulièrement difficile à évaluer pour trois raisons. Premièrement, la source des émissions est difficile à caractériser. Les sources d'odeurs sont émises sur de grandes surfaces (bassin, zone de stockage...) avec une forte dispersion dans le temps, caractérisée notamment par des pics d'émission. Deuxièmement la prévision du panache d'odeurs dans l'atmosphère est complexe. Certaines molécules, se dégradant rapidement ou ayant un poids moléculaire élevé, ne se déplacent pas sur de longues distances alors que d'autres, persistantes, seront senties à plusieurs kilomètres du lieu d'émission. Le transfert des odeurs dépend des propriétés des substances (masse molaire, durée de vie...), du lieu de leur émission, des conditions méthodologiques...Troisièmement, les individus sont différemment réceptifs aux odeurs : le seuil olfactif de détection d'un composé varie d'une personne à l'autre. De plus, il a été montré un lien fort entre le sens hédonique (caractère agréable ou désagréable) attribué à l'odeur et le seuil olfactif.

*c. Impact visuel*

Cet impact touche un de nos cinq sens la vision. Appelé aussi impact esthétique, il révèle des paramètres socioculturels et présente des difficultés à être évalué. Certaines études ont été faites sur les valeurs des paysages et des vues pittoresques.

## **II.3 Les méthodes d'évaluation environnementale**

### **II.3.1 Introduction**

Le souci majeur de la protection de l'environnement dans l'esprit d'un développement durable (déclaration de Rio 1992, convention de Paris 1992, ...) contribue désormais à prendre en compte les données environnementales dans l'évaluation des procédés, des produits et de services. En parcourant l'ensemble des impacts environnementaux que peut générer une activité, nous observons une diversité des indicateurs à étudier. Contrairement au point de vue économique où un seul indicateur, le coût financier, caractérise l'impact d'une activité, l'évaluation environnementale doit être basée sur une analyse multicritère.

L'analyse multicritère est une combinaison de plusieurs impacts ; elle prend en compte, également, l'importance particulière de chacun d'eux en regard des aspects de l'environnement. Ainsi, une analyse multicritère permet aux décideurs d'argumenter leur décision en réduisant les risques de situation conflictuelle et en recherchant également les solutions qui correspondent au meilleur compromis pour l'ensemble des parties intéressées.

Les scientifiques ont donc développé un certain nombre de méthodes d'évaluation, dont les principales sont les suivantes :

- Analyse des Besoins en Matière Première par Unité de Service (MPUS).
- Analyse de Risque Environnemental (ARE).
- Etude d'Impact Environnemental (EIE).
- Inventaire des Flux de Matières/Substances (IFMS).
- Analyse de Coût-Bénéfice (ACB).
- Analyse de Besoin Energétique (ABE).
- Analyse des Entrants/Sortants (AES).
- Analyse de Cycle de Vie (ACV).
- Coût de Cycle de Vie (CCV).

### II.3.2 Analyse des besoins en Matière Première par Unité de Service (MPUS)

L'analyse des besoins en matière première par unité de service (MPUS) est développée comme un moyen d'étude des impacts environnementaux (Wrisberg et al., 2002). Le MPUS peut s'appliquer pour un produit, une entreprise, une économie nationale, une région....Elle comporte deux composantes à savoir la matière première (MP) et l'unité de service (US). La matière première (MP) comprend tous les flux de matière émis tout au long du cycle de vie du produit ou service (minéraux, pétrole, air, eau, biomasse...). Cinq catégories de ressources sont différenciées : ressources non renouvelables, ressources renouvelables, modification du sol, source en eau, utilisation de l'air. L'unité de service (US) est la seconde composante de la MPSU signifie le service ou la fonction voulu par le produit ou le service. Le MPUS considère que les systèmes les moins consommateurs de ressources sont les moins polluants.

### II.3.3 Analyse de Risque Environnemental (ARE)

L'analyse de risque environnemental (ARE) est l'examen du risque que peut présenter une technologie comme menace de l'écosystème, de l'homme et de l'animal (Wrisberg et al., 2002). En effet, les activités humaines créent des risques technologiques divers : industriel,

nucléaire, biologique, de rupture de barrage, de transport de matières dangereuses, etc. Le risque industriel est soit chronique soit accidentel. Les risques chroniques résultent des différentes formes de pollution susceptibles d'avoir un impact sur la santé des populations et l'environnement, telles que les émissions de métaux toxiques, de composés organiques volatils ou de substances cancérigènes. Les risques accidentels résultent de la présence de produits ou/et de procédés dangereux susceptibles de provoquer un accident entraînant des conséquences immédiates graves pour le personnel, les riverains, les biens et l'environnement. Les installations soumises à autorisation doivent faire l'objet d'une ARE afin de quantifier et de réduire au maximum les pollutions chroniques et nuisances causées par le fonctionnement normal de l'installation. On considère généralement que l'étude d'impact a deux fonctions essentielles. Elle est d'abord un outil juridique de préservation de l'environnement, mais elle est aussi un outil technique de prise en compte des préoccupations d'environnement. Cet outil répond à trois objectifs :

- aider le maître d'ouvrage à concevoir un projet respectueux de l'environnement ;
- aider l'autorité compétente à prendre une décision d'autorisation ou d'approbation et à déterminer le cas échéant les conditions environnementales de son autorisation;
- permettre au public concerné par la réalisation du projet d'être correctement informé, d'émettre un avis et favoriser ainsi un débat social sur les projets. Ainsi, l'étude d'impact doit être accompagnée d'un résumé « non technique ».

Les résultats d'un ARE présente successivement :

- une analyse de l'état initial du site et de son environnement ;
- une analyse des effets directs et indirects, temporaires et permanents de l'installation sur l'environnement et la santé ;
- les mesures envisagées pour supprimer, limiter et si possible compenser les inconvénients de l'installation, ainsi que l'estimation des dépenses correspondantes.

La directive européenne SEVESO a conduit à une prise en compte plus attentive et méthodique des accidents potentiels tant par les exploitants que par les pouvoirs publics et à la mise en place d'un dispositif global de prévention des risques. Cette directive prévoit la mise en place par les états d'un dispositif de maîtrise des risques présentés par les industries telles

que la chimie, les raffineries, les stockages de produits toxiques ou de gaz liquéfiés, susceptibles d'être à l'origine d'incendies, d'explosions ou de relâchements de gaz toxiques.

#### II.3.4 Etude d'Impact Environnemental (EIE)

L'étude d'impact l'environnemental (EIE) est un document scientifique et une procédure juridique d'évaluation des effets dus à certaines activités et projets de l'homme sur l'environnement. Elle est une politique et un instrument de gestion dans le cadre des projets et des prises de décisions. En tant qu'instrument scientifique, elle permet d'identifier, de prévoir et d'évaluer les conséquences dommageables sur l'environnement des projets de développement, constructions etc (Guinée, 2002 ; Bowers, 1997).

Il est utilisé en aide à la décision. Bien que les règles varient selon les pays certains aspects sont toujours traités :

- Calcul des impacts sociaux, économiques et environnementaux.
- Prise en compte des aspects non quantifiables (sociaux, politiques, psychologiques, légaux...).

L'absence de définition générale de l'environnement et de l'EIE entraîne des problèmes d'interprétation, du fait que chaque pays a son propre concept de ces principes. Insérer le principe de l'EIE au rang international peut permettre de réaliser une application uniforme et systématique de ses recommandations.

#### II.3.5 Inventaire des Flux de Matières/Substances (IFMS)

L'objectif de l'inventaire des flux de matières/substances (IFMS) est de connaître les flux, les sources et la destination de l'élément étudié aux frontières et à l'intérieur de la zone considérée. L'IFMS s'intéresse autant aux flux économiques qu'aux flux environnementaux (issus ou rejets dans l'environnement) (Wrisberg, 2002). En revanche il ne considère que les flux et non leurs impacts éventuels. Cet outil satisfait deux objectifs :

Le recensement d'un flux suite au besoin de mieux connaître une substance, comme un polluant particulier.

L'identification du poids environnemental d'un polluant sur une zone géographique donnée ou pour un secteur économique (par exemple : rejet en CO<sub>2</sub> de l'industrie chimique, rejet en azote de l'agriculture sur une région...).

### II.3.6 Analyse de Coût-Bénéfice (ACB)

L'analyse de coût-bénéfice (ACB) consiste à comparer les coûts et les bénéfices d'une politique donnée à l'aide d'un étalon de mesure commun : l'unité monétaire. Les coûts de la protection de l'environnement sont, en principe, relativement aisés à mesurer en termes monétaires (OCDE, 2007). L'ACB consiste à mesurer et comparer l'accroissement (bénéfices) et la réduction (coûts) du bien-être social induits par une action ou une politique particulière. L'ACB considère entre autres les impacts environnementaux : les dommages causés à l'homme ou à la nature par les émissions polluantes du système étudié sont quantifiés par le coût financier qu'ils engendrent (Holland, 2004). Un projet ou une politique satisfont au critère coûts-bénéfices si leurs bénéfices sociaux sont supérieurs à leurs coûts sociaux. En général, une ACB porte sur des projets spécifiques, mais on peut en étendre l'application à des domaines beaucoup plus vastes, tels que l'évaluation des politiques de lutte contre le changement climatique. Pour réaliser une ACB dans les règles de l'art, l'analyste doit respecter une suite logique d'étapes. Il faut en tout premier lieu poser les questions appropriées : quelle politique ou quel projet cherche-t-on à évaluer ? Quelles sont les autres options envisageables ? L'analyste doit aussi déterminer quels sont les coûts et les bénéfices qui doivent être pris en considération et sur quel horizon temporel. Plusieurs gouvernements exigent déjà que soit menée une analyse coûts-bénéfices des nouvelles réglementations ou mesures environnementales.

### II.3.7 Analyse de Besoin Energétique (ABE)

L'analyse de besoin énergétique (ABE) comprend la consommation totale en énergie primaire d'un bien (produit ou service) lors de son cycle de vie : production, utilisation et élimination. Le résultat d'une ABE sera une valeur unique, exprimé en Joule, traduisant le besoin en énergie primaire. L'ABE stipule que plus les consommations énergétiques sont faibles meilleur est le système en termes environnemental et économique (Wrisberg, 2002).

### II.3.8 Le Système de Management Environnemental (SME)

Les SME ont été mis en place pour améliorer les performances environnementales d'activités ou de systèmes économiques. Ils sont certifiés par la série des normes ISO 14000. Les entreprises, les services ou les produits peuvent être certifiés (ISO 14001, 1996). L'application d'un SME est une activité continue au sein de l'entreprise. Des méthodes analytiques permettant d'évaluer les performances environnementales. Des audits internes et externes contrôlant le respect des règles, les audits externes décident de maintenir ou de supprimer la certification ISO (Renou, 2006).

Différentes raisons motivent les entreprises pour s'adhérer à une politique de management environnemental (Renou, 2006) :

- satisfaire les exigences des clients,
- réduire les coûts par économie d'énergie ou de matières premières,
- structurer une politique interne d'amélioration de l'entreprise pour répondre aux exigences des autorités veillant au respect de la santé et de l'environnement.
- amélioration de l'image de marque.

### II.3.9 Analyse des Entrants/Sortants (AES)

Méthode américaine développée dans les années 1930, l'AES comptabilise les flux de produit et de service à l'intérieur d'une activité économique afin de montrer les liens entre producteurs et consommateurs et l'interdépendance de différents secteurs industriels. Cette méthode peut s'extrapoler à une analyse environnementale pour connaître les échanges des polluants au sein d'un système (industrie, région, pays...) (Wrisberg, 2002).

### II.3.10 Analyse de Cycle de Vie

L'analyse du Cycle de Vie est une méthode qui étudie les aspects environnementaux et les impacts potentiels tout au long de la vie d'un produit (c'est-à-dire « du berceau au tombeau»), de l'acquisition de la matière première à sa production, son utilisation et son élimination (ISO 14040, 1997). Il s'agit donc d'un outil servant à évaluer la charge environnementale totale d'un produit ou d'une activité. L'ACV permet de réaliser des études comparatives entre produits ou procédés ayant la même fonction, d'identifier les étapes d'un processus qui entraînent le plus grand impact environnemental, de développer de nouveaux produits ou procédés, de mettre sur pied ou orienter des politiques publiques, et de guider le choix des matières premières, des sources d'énergie, des types d'emballage, des filières de traitement

des rejets, etc. La méthodologie à employer lors de la réalisation d'une ACV a été normalisée à la fin des années 1990 (ISO 14040, 1997).

### II.3.11 Coût de Cycle de Vie

Une fusion de l'ACB et de l'ACV a donné un nouvel outil : le Coût du Cycle de Vie (CCV). Cette méthode pondère les impacts environnementaux du cycle de vie d'un système en leur attribuant un coût monétaire. En effet le CCV estime tous les coûts, interne et externe, engendrés par un produit, service ou un procédé tout le long de son cycle de vie. La considération de coût externe est unique à cette approche du fait que le coût externe n'implique pas directement le procédé (produit) étudié. Vu l'intérêt pratique de cette approche, elle a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches ces dernières années (Raman et Tiwari, 2008 ; Arpke et Strong, 2006 ; Chel et Tiwari, 2009 ; Carter et Keeler, 2008).

## II.4 Synthèse sur les méthodes d'évaluation environnementale

Les différentes méthodes d'évaluation environnementale se distinguent en terme d'objet d'étude (site, procédé, substance...), limites du système, types de résultats et la limitation géographique et temporelle de la méthode. Le Tableau I.5 synthétise les propriétés de différents outils présentés.

Une comparaison des critères de sélection nous oriente sur l'analyse de cycle de vie. En effet, l'ACV est le seul outil à couvrir l'ensemble des étapes de vie de son objet d'étude, tout en n'ayant aucune frontière géographique ou temporelle. Cet outil est le plus utilisé par les scientifiques lors des études environnementales des systèmes (procédé, produit ou service). Il a fait l'objet d'environ 500 publications scientifiques lors de la dernière décennie (Elsevier, Septembre 2010). Nous en distinguons les avantages suivants :

-L'ACV est une méthode multicritère qui permet d'avoir une vision globale de la performance environnementale des scénarios étudiés.

-L'objet d'étude de l'ACV concerne toutes les activités économiques : procédés, produits et service.

-L'ACV permet de comparer des procédés ou des filières.



**Tableau I.5 :** Synthèse des méthodes d'évaluation environnementale

Méthode	Description de la méthode	Système étudié	Limites du système	Types de résultats	Limitation géographique /temporelle
<b>MPUS</b>	MPUS est un indicateur donnant le besoin en matière première pour la production d'un bien (produit ou service). La matière première renferme toutes les ressources extraites de la nature pour délivrer un produit tout le long de son cycle de vie. Ceci inclut les phases de production, d'utilisation et élimination.	Service ou produit	Cycle de vie entier (construction, exploitation, élimination)	Flux de matière première	Illimitée /illimitée
<b>ARE</b>	ARE dresse les menaces environnementales associées à l'introduction d'une nouvelle technologie, d'un nouveau produit ou d'une activité. L'ARE présente la probabilité d'un risque environnemental en plus d'une estimation du coût financier des impacts environnementaux.	Site, produit ou activité	Exploitation	Risques environnementaux Coût des impacts	Lieu spécifique /moment spécifique
<b>EIE</b>	EIE est un document scientifique et une procédure juridique d'évaluation des effets dus à certaines activités et projets de l'homme sur l'environnement.	Site	Construction ou exploitation	Impacts locaux d'un site	Lieu spécifique /moment spécifique
<b>IFMS</b>	IFMS étudie les stocks et les flux de matière première et relie ceux-ci aux produits, aux sous produits et aux rejets ultimes associés. L'IFMS peut s'appliquer à une région ou également à un procédé ou entreprise.	Région, entreprise	Construction, exploitation, élimination	Flux, origine et devenir	Zone spécifique /définie par l'utilisateur
<b>ACB</b>	ACB, méthode largement appliquée, exprime en termes d'argent tous les impacts d'une activité. La conversion d'un impact environnemental en équivalent monétaire dépend essentiellement des priorités du décideur.	Procédé, service ou produit	Cycle de vie entier ou une étape (construction, exploitation, élimination)	Coût du système étudié incluant les coûts environnementaux et sociaux	Illimitée /illimitée
<b>ABE</b>	Comparable au MPUS et ACV, l'ABE recense toutes les énergies primaires ou les équivalents énergétiques	Procédé, service ou	Cycle de vie entier ou une	Besoin en énergie primaire (Joule)	Illimitée /illimitée

	dans les cas d'un flux de matière utilisé pour produire un bien (produit ou service). Cette analyse englobe tout le cycle de vie du bien : production, utilisation et élimination.	produit	étape (construction, exploitation, élimination)		
<b>SME</b>	Les SME ont été mis en place pour améliorer les performances environnementales d'activités ou de systèmes économiques.	Procédé, service ou produit	Exploitation	Gestion d'un site	Illimitée /illimitée
<b>AES</b>	En plus d'être un outil économique, AES analyse tous les flux d'une économie. L'AES étudie la matière première consommée, les produits et les rejets d'industries et doit spécifier comment ces industries sont interconnectées.	Activité économique		Flux mis en jeu dans un système donné	Illimitée /illimitée
<b>ACV</b>	l'ACV repose sur une méthodologie bien précise d'analyse de l'impact environnemental d'un produit tout au long de sa vie ; de sa fabrication (transport des matières premières, transformations des produits intermédiaires...) jusqu'à sa valorisation (recyclage...) en passant par son acheminement chez le consommateur, son utilisation etc. L'ACV enregistre sous forme d'indicateurs qualitatifs et/ou quantitatifs les principales caractéristiques environnementales du produit considéré.	Procédé, service ou produit	Cycle de vie entier (construction, exploitation, élimination)	Impacts environnementaux du système étudié	Illimitée /illimitée
<b>CCV</b>	CCV estime tous les coûts, internes et externes, engendrés par un produit, service ou un procédé tout le long de son cycle de vie. La considération de coût externe est unique à cette approche du fait que le coût externe n'implique pas directement le procédé (produit) étudié.	Procédé, service ou produit	Cycle de vie entier (construction, exploitation, élimination)	Coût global	Illimitée /illimitée

-L'ACV évalue les impacts directs et indirects d'une filière, ce qui permet d'identifier les transferts de pollution et ce qui est également plus représentatif de l'impact sur l'environnement qu'une évaluation de seuls impacts directs d'une filière.

-L'ACV est une méthode normée, ce qui présente un avantage en termes de rigueur méthodologique et de reconnaissance.

Enfin, l'utilisation de l'ACV peut s'intégrer dans une démarche de développement durable du fait qu'elle contribue à l'amélioration des produits et des services à travers des nouvelles politiques de production, de consommation et d'élimination. Ceci qui conduit évidemment à la mise en œuvre d'une écologie industrielle.

## **II.5 Conclusion**

Les activités humaines causent diverses pressions qui modifient l'état de l'environnement de plusieurs manières telles que, par exemple, la dégradation de la faune et de la flore ou la diminution de la qualité et du niveau de vie des habitants. Ainsi les questions environnementales prennent une place toujours plus importante dans les prises de décisions politiques, économiques, industrielles et individuelles. S'il est très facile de parler de développement durable, passer de la parole aux actes est sensiblement plus délicat. Pour l'avenir de notre société, il est indispensable que les affirmations s'accompagnent d'actions efficaces contribuant à une réduction effective des impacts environnementaux, voire une amélioration de l'état. Pour qu'une action soit efficace, deux conditions sont à réunir :

- Il faut disposer de solutions technologiques satisfaisantes pour l'utilisateur.

- Il faut déterminer quelles sont les priorités d'action parmi l'ensemble des actions possibles, en tenant à la fois compte de leurs coûts et des contraintes qu'elles impliquent sur le plan économique.

Face aux multitudes d'impacts environnementaux, la complexité de leurs évaluations et les éventuelles interactions entre eux, le recours à des méthodes d'évaluation environnementale demeure nécessaire. Plusieurs méthodes d'évaluation ont vu le jour (ABE, ARE, MPUS, AES, ACV...). Ces méthodes présentent une grande diversité selon leur objectif général, les limites du système étudié, le choix des objectifs environnementaux, les méthodes d'interprétations...

L'Analyse de Cycle de Vie est particulièrement intéressante dans la perspective de durabilité puisqu'elle couvre l'ensemble du cycle de vie d'un produit et permet d'éviter que les améliorations environnementales locales soient la résultante d'un simple déplacement de la charge polluante. Par rapport aux autres méthodes, elle présente l'avantage d'engendrer une forte interaction entre performance environnementale et fonctionnalité puisque les émissions polluantes et l'utilisation des matières premières sont rapportées à la fonction du produit ou système étudié. Cette méthode sera retenue pour l'étude des scénarios de production d'hydrogène. Dans ce qui suit, nous décrivons le cadre méthodologique de l'ACV.

### **III. ANALYSE DE CYCLE DE VIE (ACV)**

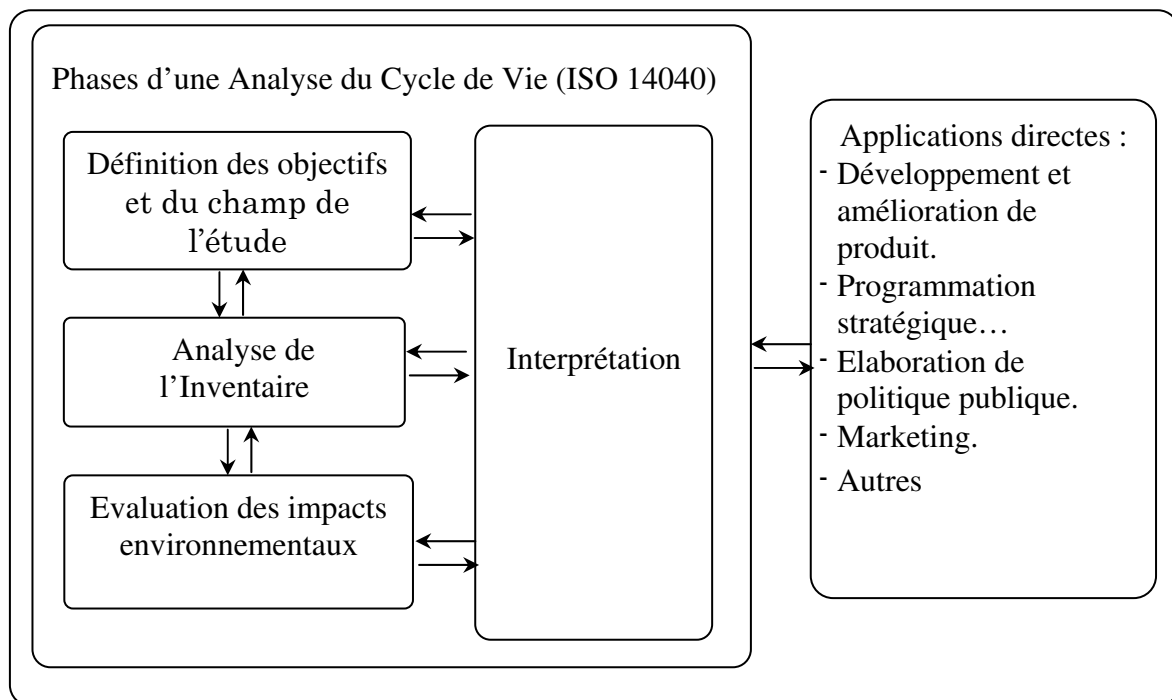
#### **III.1 Définition**

L'analyse du Cycle de Vie est une méthode qui étudie les aspects environnementaux et les impacts potentiels tout au long de la vie d'un système (du berceau au tombeau). Un système désigne un procédé, un produit ou un service. L'ACV prend en compte l'ensemble des activités consécutives directement ou indirectement associées au système. Selon la norme (ISO 14040, 1997), l'ACV implique l'extraction et le traitement des matières premières, la transformation, le transport et la distribution, la consommation, le recyclage, l'élimination et la gestion des déchets associés à un système. L'ACV permet de réaliser des études comparatives entre des systèmes ayant la même fonction, d'identifier les étapes d'un processus qui entraînent le plus grand impact environnemental, de développer de nouveaux produits ou procédés, de mettre sur pied ou d'orienter des politiques publiques, et de guider le choix des matières premières, des sources d'énergie, des types d'emballage, des filières de traitement des rejets, etc.

#### **III.2 Normalisation et phases d'une ACV**

La méthodologie à employer lors de la réalisation d'une ACV a été normalisée à la fin des années 1990. Cette normalisation liste les définitions du vocabulaire dédié à la pratique de l'ACV, en fixe les phases de réalisation et décrit les éléments constitutifs de chacune d'elles. Elle formule également des recommandations pour la communication des conclusions d'une étude par ACV et la réalisation de la revue critique d'une telle étude. En accord avec le cadre méthodologique établi par la SETAC et l'organisation internationale de standardisation (ISO 14040, 1997), l'ACV est composée de quatre étapes (Figure I.16): la définition des objectifs et du champ de l'étude (ISO 14041, 1998a) ; l'analyse de l'inventaire (ISO 14041, 1998b) ;

l'évaluation des impacts du cycle de vie (ISO 14042, 2000) ; l'interprétation des résultats et les recommandations émanant de l'étude (ISO 14043, 2000).



**Figure I.16 :** Les phases d'une Analyse de Cycle de Vie (ISO 14040, 1997)

### III.3 Etapes d'une ACV

#### III.3.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude

Cette première phase est essentielle à la cohérence de l'ensemble de l'étude. Les éléments à définir au cours de cette étape, même s'ils peuvent être revus au cours des phases suivantes en cas de difficultés ou d'inadéquations, déterminent les choix et les options à prendre par la suite.

##### III.3.1.1 Définition des objectifs de l'étude

La complexité de l'étude dépend de la définition des objectifs qui conditionnent celle du champ de l'étude. En général, les études d'ACV sont effectuées pour répondre à des questions spécifiques, la nature de ces questions détermine les objectifs de l'étude. Les quatre objectifs typiques d'une ACV sont les suivants :

-Comparaison de différents systèmes de produits concurrents dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace.

-Analyse globale du cycle de vie d'un système de produits donné en présentant ses conséquences sur l'environnement.

-Comparaison des étapes du cycle de vie d'un système de produits, des composants ou des processus élémentaires et la détermination des émissions qui contribuent le plus à l'environnement.

-Comparaison d'un système de produits et de ses alternatives ou par rapport à un système de référence.

### *III.3.1.2 Définition du champ de l'étude*

D'après la norme ISO 14040, les principaux éléments à définir dans le champ de l'étude sont (ISO 14041, 1998a):

-L'unité fonctionnelle ;

-Les frontières de chaque système étudié (règles de coupure, domaine de validité spatio-temporelle...);

-Les règles d'affectation ;

-Les exigences sur les données de l'inventaire (en rapport avec les objectifs et les frontières de l'étude) ;

-Les limitations ;

-Les catégories d'impacts prises en compte ;

-Les méthodes d'évaluation de ces impacts ;

-Le type de revue critique s'il y a lieu (obligation lors d'une étude comparative diffusée en grand public).

La définition des systèmes à étudier et/ou comparer, de leurs fonctions et de leurs descriptions permet de fixer l'unité fonctionnelle et les frontières des systèmes.

#### *a. l'unité fonctionnelle*

L'intérêt de l'unité fonctionnelle est de fournir une référence selon laquelle chaque flux du système est, en quelque sorte, normalisé (ISO 14041, 1998a). Cette opération garantit une base de comparaison entre flux, voire entre systèmes. La pertinence de l'unité fonctionnelle dépend de sa représentativité vis-à-vis de la, ou des fonctions d'intérêt, de la précision de sa définition et de sa mesurabilité. L'unité fonctionnelle doit prendre en compte une unité de

quantité, une unité de fonction, une unité de qualité de la fonction et une unité de temps. Il convient alors de distinguer entre durée de vie et durée d'utilisation effective. Par exemple, pour une ACV d'une voiture, on prendra en compte la durée d'utilisation à travers le nombre d'utilisations et la distance parcourue et non son âge.

*b. Définition des frontières du système*

Les frontières du système déterminent les éléments qui doivent être inclus dans le système étudié. « Dans l'idéal, il convient de modéliser le système de produits de telle sorte que les entrants sortants à ses frontières soient élémentaires » (ISO 14041, 1998a). Par flux élémentaire, la norme entend des flux de matière ou d'énergie qui ont été puisés ou rejetés dans l'environnement sans transformation humaine préalable. Dans la pratique, le réalisateur de l'étude ACV n'a ni le temps, ni les moyens, ni les données pour effectuer une étude aussi complète. La modélisation du système répond à des choix basés sur des règles de coupure, la prise en compte des objectifs et des contraintes de coût ou de temps.

Relativement aux intrants du système, la norme ISO définit trois critères de coupure minimaux :

- la masse : peut être exclu de l'étude un intrant dont la masse est en deçà d'un pourcentage défini de la masse totale des intrants,
- l'énergie : de façon similaire, peut être exclu de l'étude un intrant dont la contribution énergétique est en deçà d'un pourcentage défini des contributions énergétiques des intrants.
- la portée environnementale : par extension, peut être exclu de l'étude un intrant dont la contribution pour chacune des données environnementales d'intérêt (teneur en un certain élément rare, ou nocif, occupation de sols, etc) est en deçà d'un pourcentage défini du total estimé pour chacune de ces données.

Des critères de coupure similaires peuvent être définis pour les extrants du système. Tous les choix et hypothèses d'omission d'une ou plusieurs étapes du cycle de vie ou certains flux doivent être clairement explicités pour des raisons de transparence de l'étude.

*c. Les données et les hypothèses*

Les études ACV nécessitent une grande quantité de données. Par conséquence, la fiabilité des résultats dépendra fortement de la qualité des données. Leur origine et leur qualité doivent donc être précisées. En terme de qualité, la norme distingue par exemple les données

mesurées, calculées ou estimées, et demande de vérifier la validité géographique, temporelle ou technologique de ces données.

*d. Limitations de l'étude*

On doit montrer les points fixés dans la définition des objectifs auxquels l'étude a réussi à répondre et les problèmes qui n'ont pas permis de satisfaire les autres besoins de l'étude. On doit également mentionner les difficultés rencontrées lors de la mise au point du champ de l'étude (manque de données, problèmes d'affectation...).

*e. Revue critique*

La revue critique est une contre expertise de l'étude réalisée par des experts ACV indépendants. En effet, dans le cas de résultats amenant à comparer des produits ou procédés, ce rapport doit nécessairement comprendre une revue critique, c'est-à-dire l'examen de l'étude par un expert indépendant de sa réalisation. Cet expert peut agir seul ou au sein d'un comité de revue critique associant des spécialistes du secteur étudié et les principales parties intéressées : l'essentiel est de garantir la double compétence ACV – secteur étudié du comité (ou le cas échéant de l'expert unique) et, bien sûr, son impartialité. Commentaires et réponses aux recommandations issues de la revue critique doivent être inclus dans le rapport de synthèse diffusé.

### III.3.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie

Cette phase regroupe les étapes de recueil, de validation et de traitement des données de l'étude selon les conventions énoncées lors de la phase de définition des objectifs et du champ de l'étude. Elle consiste à dresser un tableau d'inventaire résumant les bilans de matière et d'énergie du cycle de vie complet du système. Ainsi une liste d'entrées et de sortie de l'environnement, rapportée à l'unité fonctionnelle, est compilée et quantifiée sur les frontières du système.

Pour la phase de collecte des données, la norme propose des étapes opérationnelles constituées par :

-Préparation de la collecte des données : schématisation du cycle de vie avec listage des données associées.



-Collecte des données (mesure, calcul, avis d'expert, bibliographie, base de données, spécialisée pour les ACV...).

-Validation des données : pour supprimer toutes formes d'ambiguïté.

-Mise en rapport des données avec l'unité fonctionnelle.

-Agrégation des bilans de chaque processus élémentaire sur le système de produits.

### III.3.3 Evaluation des impacts sur l'environnement

Au terme de l'inventaire du cycle de vie, le praticien de l'ACV dispose d'une quantification de l'ensemble des flux de substances, émissions et consommations, du système étudié. Le rôle essentiel de l'évaluation de l'impact du cycle de vie est de traduire ces flux, dont le nombre peut atteindre plusieurs centaines, en un nombre restreint d'impacts, afin d'en faciliter la compréhension et l'analyse. L'évaluation d'impacts comprend les étapes suivantes :

-La classification des impacts: cette phase consiste d'abord à choisir une liste pertinente de catégories d'impact dans lesquels les flux sont regroupés suivant leurs effets sur l'environnement.

-La caractérisation : consiste à évaluer la contribution de chaque flux environnemental à chaque catégorie d'effet de façon quantitative.

-Evaluation globale : Il s'agit de traduire les résultats de l'ACV en paramètres décisionnels par normalisation et agrégation pondérée des indicateurs d'impacts.

#### *III.3.3.1 Classification des impacts*

##### *a. Sélection des catégories d'impact*

Il s'agit de choisir, en accord avec l'objectif et le champ de l'étude définis, les catégories, et éventuellement sous-catégories, d'impacts considérés, les indicateurs d'impact de ces catégories et les modèles de caractérisation de ces indicateurs. La sélection de catégorie d'impact doit satisfaire trois critères principaux (Benoist et al., 2008 ; Rousseau, 1998) :

-La complétude : l'ensemble des problèmes environnementaux d'intérêt vis-à-vis de l'objectif défini de l'étude d'ACV doit être pris en compte.

-La non-redondance : les catégories, entre elles, ainsi que les indicateurs, entre eux, se doivent, dans la mesure où l'objectif de l'étude ne le requiert pas, d'être indépendants, afin d'éviter les doubles comptages ; le respect de ce critère peut alors conduire à l'adoption de sous-catégories (Udo De Haes et al., 1999) afin de préserver la lisibilité des résultats, qui pourrait pâtir d'un nombre trop conséquent de catégories.

-La validité : le mécanisme environnemental auquel se réfère un indicateur au sein de sa catégorie doit être distinctement identifiable, et les modèles de caractérisation sélectionnés doivent être acceptés et reconnus tant scientifiquement que techniquement, et si possible à l'échelle internationale.

Les trois grandes familles d'impacts généralement considérées par un grand nombre de spécialiste d'ACV sont (Udo De Haes et al., 1999):

-Épuisement des ressources naturelles : énergie primaire, minéral, eau, sol.

-Impacts sur la santé humaine : impacts toxicologiques, impacts physiques, impacts physiologiques, maladies causées par les organismes biologiques.

-Impacts écologiques : réchauffement global, épuisement de la couche d'ozone stratosphérique, acidification, eutrophisation, formation d'oxydants photochimiques, impacts écotoxicologiques, altérations de l'habitat et impacts sur la biodiversité biologique.

Le Tableau I.6 donne une représentation, telle qu'elle a été proposée par la norme (ISO 14042, 2000), des classes environnementales relatives aux dommages sur l'environnement.

#### *b. Classification des flux de l'inventaire en catégories d'impacts*

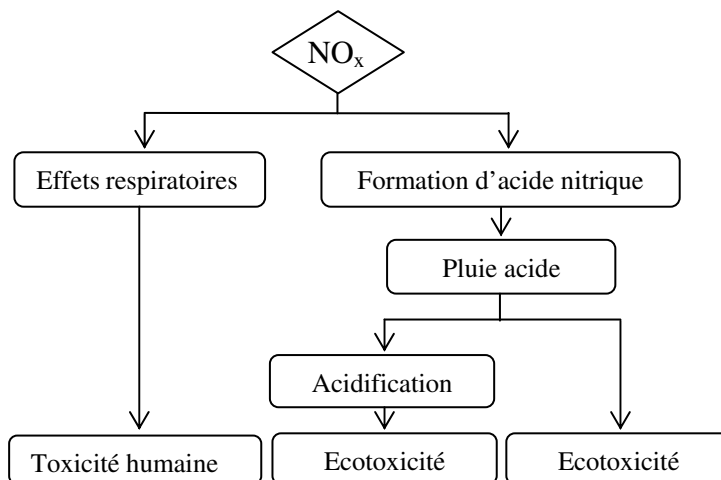
La classification implique l'allocation des flux élémentaires entrant et sortant des frontières du système aux impacts potentiels environnementaux. Un flux peut contribuer à plusieurs impacts et ceci par trois façons (Benoist et al., 2008):

-en parallèle : une substance peut contribuer à plusieurs impacts selon des mécanismes différents ;

-en série, directement : les impacts dus à une même molécule de la substance considérée peuvent apparaître l'un après l'autre ;

-en série, indirectement : les impacts dus à la substance considérée peuvent apparaître l'un après l'autre mais sans que la molécule initiale soit impliquée dans le deuxième effet.

La Figure I.17 présente un exemple de cascade d'effet relatif au NO<sub>x</sub>.



**Figure I.17 :** Cascade d'effets partielle du NO<sub>x</sub>

**Tableau I.6:** Classification des impacts potentiels

Dommage	Classe	Sous-classe	Echelle géographique de l'impact
Epuisement des ressources naturelles	Abiotique (non-renouvelable)	Energie fossiles	Globale et régionale
		Minerais	
	Biotiques (renouvelable)	Forêts, etc.	
	Ressources en eau	Lacs, eau souterraine, rivière	
	Occupation de l'espace		
Impacts sur la santé humaine	Toxicité humaine	Aigue, chronique, ..	Locale
	Smog d'été		Régionale
	Nuisances	Auditives	Locale
Olfactives			
Visuelles			
Impacts sur l'écosystème	Effet de serre		Globale
	Détérioration de la couche d'ozone <sup>a</sup>		Globale
	Ecotoxicité	Ecotoxicité aquatique et terrestre	Locale
		Eutrophisation aquatique et terrestre	Locale ou régionale
Acidification		Régionale	
	Altération physique de l'écosystème		Locale ou régionale

a : cet impact a aussi des dommages sur la santé humaines

Deux approches ont été proposées pour la classification des facteurs d'impact (Rousseau, 1998):

-Classification par milieu récepteur : il s'agit de classer les substances en fonction du milieu naturel dans lequel elles sont rejetées (air, eau, sol). C'est une méthode simple à mettre en œuvre mais elle ne peut pas rendre compte du transfert des substances entre milieux et par conséquent elle ne peut pas refléter l'ensemble des impacts potentiels d'une substance.

-Classification par type d'impact : cette méthode suppose une bonne définition des classes d'impacts dans lesquelles les données de l'inventaire sont classées en fonction de leurs impacts environnementaux.

### III.3.3.2 Caractérisation des impacts environnementaux

Elle consiste à évaluer la contribution de chaque flux environnemental à chaque catégorie d'effet de façon quantitative. L'impact est calculé à l'aide des flux et des facteurs d'impacts qui sont attribués à chacune des substances selon la formule (Chevalier, 1999):

$$I = \sum_{k=1}^n m_k * I_k \quad (I.47)$$

Avec I : impact pour une catégorie donnée dans une unité qui lui est propre.

$I_k$  : est la valeur de l'indicateur d'impact pour la substance k dans la catégorie donnée.

$m_k$  : est un indicateur de la quantité de la substance k ramenée à l'unité fonctionnelle (flux k en kg, kWh.../UF).

n : nombre de substances (émissions ou ressources) de l'inventaire du système étudié contribuant à l'impact I.

Les indicateurs d'impacts sont établis par des méthodes de calcul, appelées « méthode de caractérisation d'impacts », basées sur des méthodes spécifiques élaborées par de différents experts (université et bureaux d'études).

### III.3.3.3 Evaluation globale des impacts environnementaux

Il s'agit d'explicitier les résultats de l'analyse d'impacts sous forme suffisamment synthétique, tout en perdant le moins possible d'information. Les résultats de l'ACV sont, par conséquent, traduits en paramètres d'aide à la décision. Pour la plupart des ACV réalisées, le travail de comparaison se fait en comparant critère par critère l'évaluation des impacts. Cette méthode montre vite ses limites compte tenu du nombre de critères à prendre en compte. L'évaluation

globale d'impacts environnementaux fait appel aux méthodes mathématiques d'analyse multicritère. On cite trois méthodes d'évaluation globale

- La normalisation.
- Le regroupement.
- La pondération et l'agrégation.

a. La normalisation

Il s'agit de définir une référence, pour les différentes catégories d'impact considérées, par rapport à laquelle l'importance de l'impact du cycle de vie étudié sera mesurée. Il suffit de diviser le résultat final de chacun des indicateurs d'impact, obtenu à l'issue de l'étape de caractérisation, par une valeur de référence. Le ratio est donné par la relation suivante (Brentrup et al., 2004 ; Pennington et al., 2004) :

$$N_i = \frac{I_i}{R_i} \quad (\text{I.48})$$

Avec :

$N_i$  : résultat normalisé pour la catégorie d'impact  $i$

$I_i$  : résultat de l'indicateur d'impact de la catégorie  $i$

$R_i$  : valeur de référence pour la catégorie  $i$

La normalisation possède trois intérêts principaux (Benoist et al., 2008):

- Permettre une vérification des incohérences, dans le cas de l'obtention d'un ou plusieurs résultats normalisés anormalement hauts ou bas.
- Disposer d'informations plus propres à la communication que les résultats bruts issus de la caractérisation des impacts, car les valeurs normalisées traduisent l'importance relative de l'impact du cycle de vie par rapport à une référence.
- Constituer une première étape avant la réalisation d'un regroupement et/ou d'une pondération.

Cette étape contribue cependant à augmenter les incertitudes sur les résultats de l'évaluation de l'impact du cycle de vie. La cause principale est l'obtention même des valeurs de référence: celles-ci peuvent souffrir d'incertitudes de mesure, ou les flux pris en compte pour le calcul de la référence peuvent différer quelque peu de ceux considérés lors de l'étude d'ACV (Heijungs et al., 2007), notamment dans le cas de l'utilisation de résultats issus d'inventaires nationaux ou régionaux.

b. Le regroupement

Il s'agit d'effectuer un tri des catégories d'impact. Le regroupement constitue une étape qualitative de l'évaluation du cycle de vie, consistant en un tri, voire un classement, des catégories d'impact considérés lors de l'analyse. Son effet relève ainsi essentiellement de la présentation des résultats, mais ceci peut faciliter la mise en œuvre de l'étape de pondération.

Deux modes opératoires, qui peuvent être complémentaires, sont envisageables (Pennington et al., 2004):

-Le tri : le regroupement des catégories d'impact est réalisé selon une de leurs caractéristiques, telles que leur échelle géographique ou leur domaine de protection principalement impliqué.

-Le classement : les catégories d'impact sont hiérarchisées, généralement selon les priorités définies par les commanditaires de l'étude ; cette forme de regroupement est donc subjective par définition.

c. Pondération et agrégation

La pondération consiste en la multiplication de chacun des résultats du profil environnemental, normalisé ou non, par un facteur de pondération. Cette opération permet notamment une agrégation de l'ensemble des résultats d'impact de l'ACV sous la forme d'une valeur unique, telle que l'indique l'équation (I.49) (Pennington et al., 2004 ; Rousseau, 1998 ; Brentrup et al., 2004).

$$T = \sum_i p_i \cdot I_i , \text{ ou } T = \sum_i p_i \cdot N_i \quad (\text{I.49})$$

Avec :

T : charge environnementale totale du cycle de vie.

$p_i$  : facteur de pondération de la catégorie i.

$I_i$  : résultat brut de l'indicateur d'impact de la catégorie i.

$N_i$  : résultat normalisé de l'indicateur d'impact de la catégorie i.

Cette équation est parfois utilisée sous forme multiplicative soit

$$T = \prod_i (N_i)^{p_i} \quad (\text{I.50})$$

Le mode d'obtention des facteurs de pondération dépend essentiellement de l'aspect normalisé ou non des résultats à pondérer (Benoist et al., 2008).

L'agrégation pondérée des indicateurs de catégories d'impacts rend l'aide à la décision monocritère à travers un résultat unique appelé score. Cependant, elle rend les résultats de l'analyse subjectifs et ne permet pas de réaliser une analyse de sensibilité.

Les étapes de normalisation et d'agrégation pondérée sont subjectives selon la norme. Dans le cas où on fait recours à ces étapes, une analyse de sensibilité sur les choix des méthodes et des facteurs de poids est préconisée, afin d'évaluer leur influence sur le résultat de l'ACV.

### III.3.4 Interprétation et recommandations

Les objectifs de la quatrième phase de l'ACV, appelée interprétation, sont d'analyser les résultats, d'établir des conclusions, d'expliquer les limites et de fournir des recommandations, en se basant sur les résultats des phases précédentes de l'étude, et de rapporter les résultats de l'interprétation du cycle de vie de manière transparente de façon à respecter les exigences de l'application telles que décrites dans l'objectif et le champ de l'étude. Idéalement, l'interprétation se fait de façon interactive avec les trois autres phases de l'ACV, avec les phases de définition de l'objectif et du champ de l'étude et d'interprétation du cycle de vie formant le cadre de l'étude et les phases d'analyse de l'inventaire et d'évaluation des impacts fournissant les informations relatives au système de produits. La norme ISO 14043 (ISO 14043, 2000) définit trois étapes pour l'interprétation :

- l'identification des points significatifs à partir des résultats des phases d'analyse de l'inventaire et d'évaluation des impacts en liaison avec les objectifs et le champ de l'étude;
- la vérification, qui prend en compte les contrôles de complétude, de sensibilité et de cohérence;
- les conclusions, les recommandations et la rédaction d'un rapport.

#### *III.3.4.1 Identification des points significatifs*

Cette étape a pour objet de structurer l'ensemble des informations issues des trois phases précédentes de l'ACV. Ainsi, une partie du travail porte sur la formulation et la présentation, généralement sous forme de listes, de tableaux ou de diagrammes, des renseignements afin de rendre plus aisée leur analyse. Trois principaux types d'informations doivent être traités dans le cadre de l'identification des points significatifs (ISO 14043, 2000 ; Jensen et al., 1997 ; Benoist et al., 2008) :

- les résultats issus des phases d'inventaire et d'évaluation de l'impact du cycle de vie ;

-les choix méthodologiques et hypothèses, réalisés au cours de l'étude, tels que la frontière du système et ses critères de coupure, les règles d'allocation, les catégories d'impact ainsi que leurs indicateurs et leurs modèles de caractérisation ;

-les choix de références qui ont été nécessaires, tel que dans le cas de normalisation et d'agrégation des résultats de l'évaluation de l'impact du cycle de vie ;

Un quatrième type d'information peut être défini (Jensen et al., 1997), relatif au rôle et responsabilités de différentes parties prenantes de l'étude.

#### *III.3.4.2 Vérification de l'étude*

La vérification a pour objectifs d'établir et de renforcer la confiance dans les résultats de l'étude, ainsi que leur fiabilité. Pour ce faire, trois éléments essentiels sont à considérer: la sensibilité, la complétude et la cohérence de l'étude. Ces différents contrôles doivent être réalisés en conformité avec l'objectif et le champ de l'étude précédemment définis, dont notamment l'utilisation envisagée des résultats (ISO 14043, 2000 ; Benoist et al., 2008).

-Le contrôle de complétude a pour objectif de garantir que toutes les informations et données pertinentes nécessaires à l'interprétation sont disponibles et complètes.

-Le contrôle de sensibilité a pour objectif de vérifier la fiabilité des résultats et des conclusions en déterminant s'ils sont affectés par des incertitudes dans les données et les divers choix méthodologiques (p. ex. les critères d'inclusion, les méthodes d'imputation ou les indicateurs de catégorie).

- Le contrôle de cohérence a pour objectif de déterminer si les hypothèses, les méthodes et les données sont cohérentes avec l'objectif et le, champ de l'étude et si elles ont été appliquées de façon constante durant toute l'étude, et dans le cas d'une comparaison entre diverses alternatives, aux systèmes de produits comparés.

#### *III.3.4.3 Conclusions, recommandations et rédaction d'un rapport*

Au terme de l'interprétation du cycle de vie, les conclusions générales de l'étude peuvent être dressées afin de répondre clairement au problème initialement posé. De plus, l'étape de vérification, menée au cours de cette phase, permet de fixer les limites de ces conclusions. La définition de l'interprétation par la SETAC (ISO 14043, 2000) intègre en plus l'identification des possibilités potentielles d'amélioration et les activités de prévention telles que la



conception pour l'environnement. Elle consiste à analyser des situations améliorées. Ainsi, l'analyse doit entre autres se poser les questions suivantes (Belhani, 2008):

- Est-ce que la quantité des polluants émis à l'environnement peut être réduite ?
- Est-ce que le produit peut être réutilisé, recyclé ou transformé ?-
- Est-ce que l'énergie peut être récupérée ?
- Est-ce que le produit peut être manufacturé avec des matières premières moins polluantes ou moins rares ?

Les recommandations finales peuvent être exprimées, en termes d'actions pour les parties prenantes, ou d'études complémentaires à réaliser.

### **III.4 Méthodes d'évaluation d'impacts**

Les méthodes d'évaluation d'impacts peuvent se répartir en trois groupes (Khalifa, 2002) :

- Méthodes ayant trait aux émissions pondérées dans les milieux de l'environnement, par exemple la méthode des volumes critiques.
- Méthodes se rapportant aux catégories d'impacts ou méthodes des thèmes environnementaux, par exemple EPS, CML, Eco-indicateur...
- Méthodes se limitant à un indice de l'inventaire tels que MIPS ou à l'indice écologique (Ecopoints).

La philosophie de la méthode d'évaluation d'impact dépend de l'approche de classification et des paramètres pris en compte dans les modèles. Parmi les méthodes d'évaluation d'impacts fournies par le logiciel SimaPro<sup>®</sup> 7.1 on peut citer (Goedkoop, 2001) :

-CML : méthode développée par l'université de Leiden (Pays-Bas). Deux versions sont proposées : CML 1992 et CML 2000.

-Eco-indicateur : La méthode a été développée par le bureau d'études néerlandais Pré-consultants. Son principal objectif est de l'élaboration d'une méthode fournissant un cadre d'évaluation des impacts adapté à l'échelle européenne. Deux versions sont disponibles Eco-indicateur 95 et Eco-indicateur 99.

-Ecopoints : La méthode des écopoints a été développée par le ministère suisse de l'environnement (BUWAL). Cette méthode agrège tous les flux répertoriés dans l'inventaire par le biais d'un indice unique, appelé écopoint. Le concept sous-jacent pour le calcul de

l'écopoint repose sur la notion de saturation écologique caractérisé par un indice de saturation écologique ou écofacteur. L'écofacteur exprime la pression environnementale du flux considéré dans une région spécifique. Il est déterminé à partir de la relation entre la charge totale émise dans cette région et la charge maximale admissible.

-EPS : Cette méthode qui signifie *Environmental Priority Strategies in product design* est *damage oriented* et a été créée par l'Université Chalmers. Elle utilise l'approche *willingness to pay*, c'est-à-dire la capacité à payer comme mesure monétaire. Chaque résultat de l'inventaire se voit attribuer un score pour six facteurs : l'étendue de l'effet environnemental, sa distribution, sa fréquence/son intensité, sa durabilité, sa contribution à l'effet total et les possibilités de remédiation. Ces scores sont attribués pour 1 kg de matière ou d'émissions. Les six scores sont ensuite multipliés entre eux pour former un score unique : l'ELU ou Environmental Load Unit. Il reste alors à multiplier le score par la quantité de matière ou d'émission mesurée dans l'inventaire et l'on obtient l'Environmental Load Value ou l'ELV.

$$ELV = ELU * Quantité \quad (I.51)$$

Ces ELV peuvent être additionnées entre elles, après pondération, et fournir un chiffre unique par système de produits. La pondération se base sur la volonté de payer ou la WTP (Willingness To Pay) pour réduire l'effet environnemental analysé à un niveau acceptable. Cette réduction à un niveau acceptable est appréciée sur la base de cinq critères : la santé humaine, la biodiversité, la production, les ressources et les valeurs esthétiques.

-EDIP (Environmental Design of Industrial Products): méthode danoise conçue en 1996.

Ces méthodes proposent un jeu plus ou moins complet d'évaluation d'impacts du cycle de vie comme le montre le Tableau I.7 (Renou, 2006).

**Tableau I.7 :** Types de résultats d'évaluation d'impact proposés dans les méthodes ACV

	Caractérisation	Normalisation	Pondération	Score
CML	x	x		
Eco-Indicateur	x	x	x	x
Ecopoints	x	x	x	x
EDIP/UMIP	x	x	x	x
EPS	x	x	x	x

Dans la pratique, tous les impacts ne sont pas intégrés dans les méthodes développées car certains sont difficiles à modéliser. Le Tableau I.8 présente les listes d'impacts étudiés par ces différentes méthodes proposées par le logiciel SimaPro®.

**Tableau I.8 :** Liste des impacts des méthodes ACV proposées dans SimaPro® 7.1

Méthodes	CML 1992	CML 2000	Eco-indicateur 95	Eco-indicateur 99	Ecopoints	EDIP 2003	EPS 2000
Nombre d'impacts	9	10	11	11	30	19	13
Impacts	Acidification Ecotoxicité Energy Resources Eutrophication Greenhouse Human toxicity Ozone layer Solid waste Summer smog	Abiotic depletion Acidification Aquatic ecotoxicity (fresh water) Aquatic ecotoxicity (marine) Eutrophication Global Warning Human toxicity Ozone layer depletion Photochemical oxidation Terrestrial ecotoxicity	Acidification Carcinogens Energy resources Eutrophication Greenhouse Heavy metals Ozone layer Pesticides Solid waste Summer smog Winter smog	Acidification/ Eutrophication Carcinogens Climate change Ecotoxicité Fossil fuels Land use Minerals Ozone layer Radiation Respiratory inorganics Respiratory organics	NO <sub>x</sub> ; SO <sub>x</sub> NMVOC NH <sub>3</sub> Dust PM10 CO <sub>2</sub> Ozone layer Pb (air) Cd (air) Zn (air) Hg (air) COD P ; N Cr (water) Zn (water) Cu (water) Cd (water) Hg (water) Pb (water) Ni (water) AOX (water) Nitrate (soil) Metals (soil) Pesticide soil Waste Waste (special) LMRAD HRAD Energy	Global warming 100a Ozone depletion Ozone formation (Vegetation) Ozone formation (Human) Acidification Terrestrial eutrophication Aquatic eutrophication EP(N) Aquatic eutrophication EP(P) Human toxicity air Human toxicity water Human toxicity soil Ecotoxicité water chronic Ecotoxicité water acute Ecotoxicité soil chronic Hazardous waste Slags/ashes Bulk waste Radioactive waste Resources (all)	Life expectancy Severe morbidity Morbidity Severe nuisance Nuisance Crop growth capacity Wood growth capacity Fish and meat production Soil acidification Prod. cap. irrigation Water Prod. cap. drinking water Depletion of reserves Species extinction

Les deux approches opérationnelles internationalement reconnues dans l'analyse d'impact sont l'approche orientée effets, utilisée par CML (Heijung et al., 1992) et l'approche orientée dommages, utilisée par Eco-indicateur 99 (Goedkoop et Spriensma, 2000). Plusieurs publications scientifiques récentes utilisent ces deux méthodes lors de l'évaluation d'impacts du cycle de vie : CML (Talens Peiró et al., 2010 ; Duan et al., 2009 ; Alverbro et al., 2009 ; Baral et al., 2010) et Eco-indicateur (Berhane et al., 2010 ; Lim et Park, 2009 ; Martínez et al., 2009). Elles seront par conséquent retenues comme principales méthodes d'évaluation d'impacts dans le présent travail. Dans l'ANNEXE I.1 nous présentons une description non exhaustive de ces deux méthodes.

### **III.5 Problème d'allocation dans les ACV**

Un grand nombre de processus de production et de traitement des déchets sont des systèmes à produits multiples. Or dans une ACV donnée, on s'intéresse généralement qu'à un seul de ces produits, d'où la nécessité d'attribuer certaines charges environnementales et l'utilisation des certaines matières premières entre produit étudié et les autres coproduits. Le praticien de l'ACV cherche alors à ne déterminer que la part des impacts du processus imputable à la fonction à laquelle il s'intéresse. Les problèmes d'allocation ont fait l'objet de nombreux travaux et débats (Schneider, 1996 ; Belhani, 2008 ; Weidema, 2003 ; Ekvall, 2001 ; Azapagic, 1999 ; Lindfors, 1995 ; Huppes, 1994)). La norme met en place une démarche générale pour résoudre les problèmes d'allocation (ISO 14041, 1998 ; ISO/TR 14046, 2000), qui consiste par ordre décroissant de préférence :

- Eviter autant que possible les allocations par découpage ou élargissement des frontières du système, appelée aussi causalité naturelle.
- Lorsque l'allocation ne peut pas être évitée, rechercher des causalités physiques sur la base de propriétés physiques (masse, volume, exergie, etc.) des flux auxquels il faut allouer des charges. L'allocation peut se faire sur plusieurs grandeurs physiques dans la même étude.
- En dernier recours, les charges environnementales sont allouées aux flux au prorata de valeurs économiques, appelée aussi causalité économique. Le produit principal et les coproduits ont une valeur positive dans le marché, tandis que les sous-produits (polluants, déchets) ont une valeur négative.

Des problèmes d'allocation interviennent dans trois situations :

-Coproduction : Les problèmes de coproduction appelés également allocation à systèmes multi-sorties (multi-output) apparaissent lorsqu'un système génère plusieurs produits ou services tandis qu'un seul de ces flux sortant contribue à la fonction étudiée. A titre d'exemple ces types de problème se posent dans une raffinerie qui produit différents carburants, combustibles industriels et matériaux divers.

-Co-traitement : Ces problèmes de co-traitement, dénommés aussi allocation à système multi-entrées (multiple waste handling ou multi-inputs), apparaissent lorsqu'un système traite plusieurs déchets simultanément tandis que l'on veut étudier le traitement d'un seul de ces déchets. Deux exemples importants de ce type de problème sont les filières d'incinération (sans valorisation énergétique) et mise en décharge.

-Revalorisation : Les revalorisations associent fonctions de traitement et fonctions de production et consistent à donner une valeur socio-économique positive à un déchet. On distingue deux types de revalorisation :

- Les boucles fermées : sont des filières de revalorisation internes au cycle de vie et par conséquent elles peuvent être vues comme co-fonctions et ne posent pas de problèmes méthodologiques, toutes les fonctions étant identiques.
- Les boucles ouvertes : mettent en jeu des co-fonctions successives. Pour ces boucles on prend en compte les charges environnementales et la totalité de services rendus liés à un déchet lors de son devenir.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour résoudre les problèmes d'allocation aucune d'elles n'est générale. Le choix d'une méthode dépend essentiellement de la configuration du problème en question. A titre indicatif on cite :

### III.5.1 Méthodes d'allocations fondées sur un paramètre physique

Le problème d'affectation est résolu en répartissant les impacts entre les produits suivant le paramètre physique choisi tel que, par exemple, la masse, le contenu énergétique, le volume ou le nombre de moles. Chaque impact est alors alloué de la même façon.

### III.5.2 Méthodes d'allocations fondées sur un paramètre socio-économique

Dans le cas de l'application d'une méthode d'allocations fondée sur un paramètre socio-économique, les impacts sont répartis entre les différents produits suivant un tel paramètre. Il

peut alors être d'un ressort plutôt économique, comme le prix de marché du produit ou le coût de production, ou plutôt social, comme le nombre d'utilisateurs du produit ou un certain degré de satisfaction. A l'instar des méthodes fondées sur un paramètre physique, chacun des impacts du cycle de vie est alors alloué de la même façon.

### III.5.3 Méthode d'affectation par impacts évités - élargissement du système

La méthode dite "par substitution des impacts évités" ou, plus simplement, "par impacts évités", n'est pas, à proprement parler, une méthode d'allocation. Le principe de celle-ci est que toute quantité de produit du système auquel on s'intéresse dans le cadre de l'étude d'ACV mise à disposition sur le marché vient se substituer à une quantité équivalente d'un autre produit assurant la même fonction. Les impacts qu'auraient engendrés ce produit alternatif sont donc autant d'impacts évités par le premier système, que l'on peut donc soustraire au total des impacts de celui-ci.

Au vu de l'influence du mode d'allocation sur les résultats, de nombreuses études ont été réalisées sur le sujet. Le choix d'un mode d'allocation doit être réfléchi au cas par cas en lien avec le contexte et les objectifs de l'étude. Par conséquent, une étude de sensibilité sur les règles d'allocation choisies est préconisée par la norme pour déterminer leur influence sur le résultat final.

## **III.6 Limites d'une ACV**

En vue d'offrir un cadre méthodologique clair, la méthodologie à employer lors de la réalisation d'une ACV a été normalisée à la fin des années 1990. Toutefois les techniques utilisées ont été considérées comme outils scientifiques incertains et sujets des erreurs quantitatives et qualitatives induisant des controverses majeures au sein de la communauté scientifique (Nash et Stoughon, 1997 ; Ayres, 1995 ; Lave et al., 1995 ; Owens, 1997). Les lacunes scientifiques d'une ACV touchent l'ensemble de ses étapes (définition des objectifs et du champ de l'étude, inventaire, évaluation des impacts et l'interprétation).

### III.6.1 Les frontières du système

Le choix des frontières du système cause des problèmes d'affectation dont les règles ne sont pas aussi consensuelles. D'autre part, à cause de la complexité de la chaîne de production certaines données ne sont pas disponibles ou plus qualitatives que quantitatives. Ceci mène à

des choix de frontières des systèmes en excluant certains processus et causant, par conséquent, la perte d'informations et la subjectivité des résultats finaux. Une mauvaise délimitation des frontières du système peut faire tourner l'étude en rond indéfiniment. En effet, l'ACV d'un système mal défini conduirait rapidement à étudier l'ensemble des activités de la planète. Ainsi l'ACV d'une canette de boisson gazeuse nécessite de remonter la filière du traitement du métal, donc celle de l'électricité, puis celle du gaz naturel, de la fabrication des plates-formes pétrolières et on retrouve celle du métal.

### III.6.2 Dimension spatiale et temporelle des impacts

Les pertes des informations spatiales, temporelles, dose-réponse et des seuils, augmentent l'incertitude de l'évaluation d'impact. Les études d'ACV sont menées au niveau mondial (avec des prises en compte graduelles au niveau local) et avec modélisation en régime permanent. La pertinence de la détermination des impacts diffère d'un domaine à un autre. En effet les impacts globaux comme le changement climatique et la destruction de la couche d'ozone les facteurs d'impacts sont de plus bien connus alors que l'imprécision augmente pour les impacts locaux comme la toxicité et l'écotoxicité. De plus, au niveau temporel, seuls les impacts se produisant d'une manière régulière sont pris en compte et les événements exceptionnels (catastrophes) ne le sont pas.

### III.6.3 Détermination des impacts

Les résultats d'une étude d'ACV sont inévitablement caractérisés par une incertitude, liée à la difficulté de détermination d'impacts. Ces difficultés résultent de l'imprécision des méthodes de détermination d'impacts et voire le manque de méthodologie d'évaluation d'un certain nombre d'impacts : les effets sensibles à la situation locale (le bruit et les vibrations, les odeurs, les poussières), les émissions toxiques, les déchets radioactifs... En plus l'ACV évalue des impacts potentiels, mais pas les impacts réels qui nécessitent l'étude des conditions locales et des phénomènes de transfert des émissions. Elle ne fournit pas des méthodes d'évaluation des nuisances (bruit, odeurs...). Ces points critiques nécessitent toujours un développement tel que l'évaluation de l'impact lié à l'appauvrissement des ressources naturelles. Le terme « épuisement » est utilisé idéalement pour les ressources non renouvelables ou les ressources dont le débit d'épuisement est plus rapide que celui de leur restauration. Il dépend aussi des réserves prouvées et publiées et dont l'exploitation est techniquement et économiquement faisable. De plus, les ressources naturelles se trouvent à

des concentrations différentes, et les plus concentrées sont les plus faciles à extraire. Par ailleurs, dans le cadre d'une écologie industrielle, certaines ressources sont recyclées et valorisées dans la chaîne de production comme les métaux et les emballages. De plus, certaines ressources sont difficiles à évaluer comme les ressources en eau, les ressources renouvelables et l'occupation de l'espace. Cette description montre combien il est relatif et subjectif de parler d'épuisement des ressources. En outre, les modèles utilisées pour quantifier l'épuisement des ressources sont subjectifs. Certains modèles font la différence entre les énergies fossiles et les minerais, tandis que d'autres les regroupent dans une même catégorie d'impact. Ces modèles ne font pas distinction entre les différentes formes d'énergie, par conséquent ils sont additionnés sans tenir compte de leurs qualités.

Bien que l'ACV soit l'outil le plus pertinent pour l'évaluation environnementale, elle est souvent critiquée par les industriels par rapport à son adaptabilité en tant qu'outil d'aide à la décision globale où les critères technico-économiques et sociaux prévalent. L'ACV, telle que définie initialement, n'aborde pas les impacts sociaux et économiques. Ceci constitue un obstacle à l'essor de l'ACV, dans la mesure où les décideurs attendent de plus en plus des réponses communes aux trois enjeux de développement durable : environnement, économie et social. Il est cependant possible d'inclure de tels impacts dans une ACV, bien que le principal frein soit actuellement les bases de données se rapportant à ces informations.

#### III.6.4 Regroupement et pondération des impacts

L'agrégation pondérée des indicateurs de catégories d'impacts rend l'aide à la décision monocritère à travers un résultat unique appelé score. Elle consiste à agréger des flux de différentes dimensions spatio-temporelles et des impacts de différentes échelles. Cette agrégation est l'une des plus controversées car elle implique des jugements subjectifs sur le choix des facteurs de pondération.

#### III.6.5 Le choix de modes d'allocation

Le choix des méthodes d'allocation peut influencer sur les résultats d'une étude d'ACV. Vu que de différentes méthodes d'allocation ont donné des résultats très variés. Saft (2007), dans une étude d'un procédé de pyrolyse/gazéification des déchets, a montré que les résultats dépendent du choix de la méthode d'allocation par élargissement du système ou par charge évitée. Le choix de la méthode d'allocation peut également amener à controverse les recommandations des études d'ACV. En effet, Jungmeier et al. (1998) dans une étude ACV



d'un procédé de cogénération à base de biomasse, a montré que les différentes méthodes d'allocation utilisées donnent des perspectives de remplacement différentes, en matière d'électricité ou de chaleur. En conséquence, il n'existe pas de méthode d'allocation générale acceptée. Une étude de sensibilité sur les règles d'allocation choisies est préconisée par la norme pour déterminer leur influence sur le résultat final.

### III.6.6 Inventaire

Le premier problème rencontré lors de l'inventaire touche la qualité de données. La qualité des données récoltées lors de l'inventaire du cycle de vie est un enjeu essentiel dans le sens où elle influe directement sur la qualité des résultats obtenus, et donc sur la pertinence de la réponse de l'étude à la question initialement posée. La réalisation d'une étude d'ACV nécessite très souvent le recours à différentes sources de données ce qui pose des questions sur leur compatibilité.

### III.6.7 Interprétation des résultats

L'ACV est une méthode à laquelle « on fait dire ce qu'on veut » : cette critique parue dans un magazine spécialisé (EM, 2002) reflète bien une critique récurrente de la part des industriels sur l'ACV en tant qu'outil d'aide à la décision. L'ACV peut être influencée par la personne qui la réalise dans toutes ces étapes. Ainsi une ACV peut être modifiée par des considérations politiques, syndicales, culturelles, religieuses, ethniques... Une vigilance particulière doit donc être maintenue en termes de validation et de publication des résultats, de contrôle de la neutralité du responsable de l'étude vis-à-vis des autres acteurs et de leurs intérêts.

A titre d'exemple, citons le cas théorique d'une étude ACV comparant l'impact environnemental du transport en avion et du transport en voiture de Tunis à Rabat : Pour une même question : « d'un point de vue environnemental, vaut-il mieux aller de Tunis à Rabat en voiture ou en avion ? », la conclusion d'une ACV peut être :

-OUI : s'il s'agit d'un choix politique de mettre en place ou non une nouvelle correspondance pour le transport de 1000 vacanciers en juillet et août. Dans ce cas, on doit considérer la consommation énergétique globale des voitures et des avions nécessaires.

-NON, s'il s'agit d'une personne voulant se rendre seule à Rabat en utilisant les lignes existantes. Dans ce cas, on doit considérer l'impact environnemental lié à la consommation énergétique pour le transport d'une personne.

### **III.7 Conclusion**

A la lumière de ces critiques, l'ACV ne doit pas être perçue comme l'outil à tout faire. C'est un outil d'évaluation environnementale grossière car il ne prend pas en compte les impacts locaux réels. En plus les résultats et les conclusions fournis par une étude ACV sont rarement directement extrapolables à un contexte qui diffère de celui défini dans une étude. Ils sont encore moins généralisables.

Pour doter une étude d'ACV de moyens décisionnels plus pertinents des spécialistes proposent de l'intégrer ou coupler avec d'autres techniques. Ainsi, on parle d'une intégration de l'ACV et du LCC (Life Cycle Costing) ce qui présentera un impact plus important sur les entreprises dans le sens de la mise en œuvre du développement durable. D'autres approches proposent d'intégrer dans l'ACV des dimensions sociales. On parle ainsi d'une ACVSE servant d'outil analytique pour décrire et évaluer l'interaction entre les systèmes sociaux et technologiques tout au long du cycle de vie d'un service. D'autres suggèrent le recours à une approche d'ACV simplifiée. Des méthodes d'Evaluation Simplifiée et Qualitative du cycle de Vie (ESQCV) ont vu, alors, le jour. Ces ESQCV sont menées à partir des dires des experts qui limitent les thèmes environnementaux, le champ d'investigation des impacts et les phases du cycle de vie. Une autre approche très intéressante qui trouve actuellement un grand champ d'application est l'utilisation du concept de l'exergie comme un critère supplémentaire à l'ACV. Cette approche connue par Analyse de Cycle de Vie Exergétique (ACVE) va doter l'ACV de moyens très pertinents de comptabilisation des consommations des ressources naturelles. Dans ce qui suit on va présenter l'intérêt de coupler le concept exergie avec l'approche ACV en tant qu'outil performant pour la mise en place du développement durable.

## **IV. ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE (ACVE) OUTIL POUR LE DEVELOPPEMENT DURABLE**

### **IV.1 Analyse de Cycle de Vie et développement durable**

La notion du développement durable a été adoptée par la communauté internationale lors du deuxième sommet de la terre, à Rio de Janeiro en 1992. Le développement durable a été

défini comme un développement « répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre à leurs ». L'objectif du développement durable est de concilier les aspects économiques, sociaux et environnementaux des activités humaines.

L'Analyse de Cycle de Vie s'intéresse aux impacts environnementaux générés tout au long du cycle de vie d'un produit (service). Cependant l'objectif est d'aller au-delà de la prise en compte de l'environnement et de fournir des recommandations pratiques sur l'intégration des dimensions sociale et économique dans la prise de décision, dans une perspective de cycle de vie (Reyes, 2007). Par conséquent l'analyse de cycle de vie devient une étape d'une démarche plus globale de développement durable et non un objectif en lui-même. Selon Grisel et Osset (2004), la gestion de cycle de vie vise à améliorer la performance environnementale d'une filière industrielle à travers l'éco-conception. L'éco-conception ou la maîtrise des impacts environnementaux d'un produit ou service sur son cycle de vie s'appuie, au mieux, sur son Analyse de Cycle de Vie (ACV) (Brezet et Van Hemel, 1997). L'éco-conception apparaît comme un processus d'intégration des aspects environnementaux dans la conception et le développement de produits qui a pour objectif la réduction des impacts environnementaux des produits tout au long de leur cycle de vie. Ainsi, l'éco-conception apparaît comme une solution pour que les entreprises puissent intégrer les priorités des individus vis-à-vis du développement durable aux interrelations commerciales (Karlson et Luttrupp, 2006). Breset et Van Hemel (1997) ont défini l'éco-conception comme une solution durable qui consiste à trouver un équilibre parfait entre les exigences écologiques et économiques dans le développement des produits (Breset et Van Hemel, 1997). Eco-concevoir intègre les considérations environnementales dans le raisonnement de « cycle de vie » des produits. Pour être plus précis, ce concept signifie réduire dès la conception les impacts en termes économiques, sociaux, environnementaux, et maximiser la notion du développement durable sur l'ensemble des étapes du cycle de vie d'un produit. En adoptant une démarche d'éco-conception, les entreprises peuvent élaborer des produits plus respectueux de l'environnement en préservant les objectifs de compétitivité, de qualité, de délais de mise sur le marché. Par conséquent l'ACV, vise à permettre aux entreprises qui s'en servent d'améliorer leur performance dans une perspective d'éco-efficacité. L'éco-efficacité est un concept qui a vu le jour lors de la conférence de Rio en 1992. Il s'agit selon le WBCSD (World Business Council for Sustainable Development), de "fournir des biens et services à des prix compétitifs qui satisfont les besoins humains et améliorent la qualité de la vie tout en réduisant progressivement les impacts écologiques et la consommation de ressources tout au long de

leur cycle de vie". L'éco-efficacité consiste à : améliorer la performance écologique et économique, accroître la valeur en minimisant l'impact sur l'environnement et diminuer la croissance de l'utilisation des ressources naturelles. Ce sont des considérations allant dans le même ordre que les principes de l'écologie industrielle. Selon Joliet (2002), en effet, «l'analyse du cycle de vie des objets constitue l'un des outils dont l'objectif est la mise en œuvre du développement durable. Il participe à l'écologie industrielle qui peut, à travers une connaissance fine du métabolisme industriel, fournir les moyens d'un développement industriel respectueux de l'environnement et économe des ressources ».

## **IV.2 Exergie et développement durable**

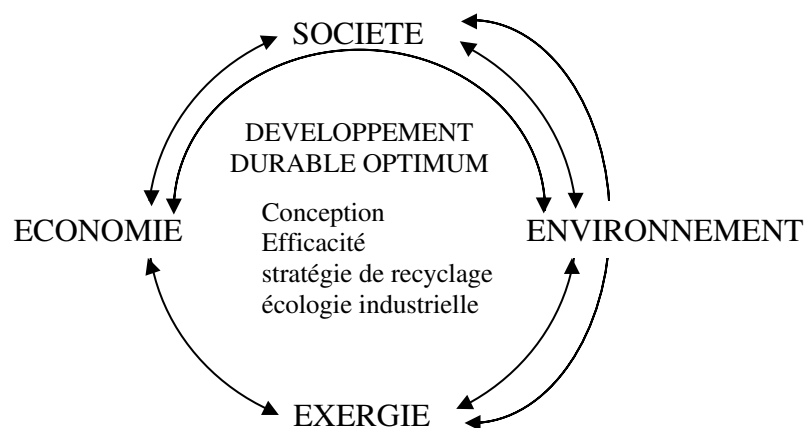
Les premières applications de l'exergie au sein du concept du développement durable ont concerné la comptabilisation des ressources naturelles et des déchets de procédés (Belhani, 2008). L'utilisation de l'analyse exergétique en relation avec l'épuisement des ressources naturelles a été proposée par la Fédération Internationale des Instituts d'Etudes Avancées en 1974 (Slessor, 1974). L'aspect le plus important considéré par l'exergie en relation avec le développement durable est la minimisation des irréversibilités causées par l'utilisation des ressources non renouvelables. L'exergie apporte également une réponse quantifiant deux valeurs importantes, la qualité et la dégradation de l'énergie ; facteurs prépondérants lorsqu'il est fait référence au développement durable et à l'utilisation rationnelle des ressources énergétiques. Ainsi un équipement (procédé) peut montrer une perfection d'après une analyse énergétique (sans pertes ni de rejet d'énergie) alors il comporte une dégradation de la qualité de l'énergie. Ces types de constatation, qui ne sont pas perceptibles par le premier principe de la thermodynamique, sont bien interprétés par le second principe à travers les irréversibilités des transformations thermodynamiques. La quantification de la dégradation de la valeur de l'énergie s'exprime par un terme d'entropie créée ou par une valeur d'exergie détruite. L'exergie peut également agréger les différentes ressources énergétiques primaires et secondaires et les ressources non-énergétiques en prenant en compte le critère de qualité durant la chaîne de production (Collelly et Koshland, 1997).

L'utilisation de l'exergie est décrite comme une mesure permettant d'identifier et d'expliquer les avantages des technologies durables. Les résultats d'une analyse exergétique contribuent certainement à l'augmentation de l'utilisation des énergies renouvelables et des technologies durables. Une analyse exergétique peut être utilisée pour évaluer et améliorer les systèmes énergétiques, d'une part, et à mieux comprendre les avantages de l'utilisation de l'énergie

propre en fournissant des informations utiles et plus significatives que l'énergie fournit. L'exergie identifie clairement les améliorations des rendements et des réductions des imperfections thermodynamiques attribuables à des technologies plus durables. L'exergie peut également identifier mieux que l'énergie les avantages économiques et environnementaux des procédés. Les résultats d'une analyse exergétique peut être utilisés par des ingénieurs et scientifiques, pour l'amélioration des procédés existants et lors de la conception de nouvelles techniques et nouvelles technologies durables (Rosen et al., 2008).

L'exergie peut s'intégrer dans une démarche d'écologie industrielle à travers l'éco-exergie. L'éco-exergie est égale à l'énergie nécessaire pour la décomposition complète du système. Plus le système comportera de biomasse et plus d'information sur ce système seront disponibles plus grande sera sa valeur d'éco-exergie. Par conséquent, l'éco-exergie peut constituer un bon indicateur sur la structure du système et mesure la difficulté pour le détruire (Jorgensen et Nielsen, 2007).

Cornelissen (1997) a redéfini le concept du développement durable, en intégrant la notion d'exergie, de la manière suivante : « pour un développement durable, la destruction des réservoirs d'exergie des ressources naturelles doit être minimisée à un niveau auquel il n'y a pas de dommage sur l'environnement et auquel la provision de l'exergie aux générations futures est sécurisée ». La Figure I.18 montre les interconnexions entre les quatre aspects du développement durable, l'environnement, l'économie, la société et l'exergie (Belhani, 2008).



**Figure I.18 :** Interconnexions entre les quatre aspects du développement durable

Une analyse exergétique est une approche orientée « site-spécifique » et elle ne rend pas en compte de l'exergie consommée dans la chaîne de production. Dans le but d'étendre l'analyse exergétique à tous les processus, d'autres approches ont été élaborées (Belhani, 2008) :

- Analyse de la consommation de l'exergie cumulée (CExC) (Szargut et al. 1988 ; Morris, 1991 ; Szargut et Morris, 1987).
- Analyse Thermomécanique
- Analyse de l'Exergie Etendue (EEA)

### **IV.3 L'Analyse de Cycle de Vie Exergétique (ACVE) au service du développement durable**

On vient de montrer, d'une manière séparée, que l'exergie d'un côté et l'ACV d'un autre côté peuvent être mises au service de développement durable. L'approche qui combine ces deux outils dans une seule structure appelée Analyse de Cycle de Vie Exergétique va la rendre plus puissante. En effet, elle va tirer profit des avantages séparés de chaque technique pour la mise en place du développement durable d'une part et de mettre en service les avantages de l'incorporation de l'exergie comme un autre facteur additionnel à l'ACV. L'ACVE peut également franchir les zones limites de chaque technique séparées de type : une analyse exergétique est une approche orientée « site-spécifique » et elle ne rend pas en compte de l'exergie consommée dans la chaîne de production ou bien une simple ACV ne tient pas en compte de la dégradation de qualité de l'énergie.

Lombardi (2003) a considéré l'efficacité exergétique comme un critère de comparaison supplémentaire aux critères environnementaux utilisés dans le cadre méthodologique de l'ACV, du fait que l'exergie ne peut pas remplacer les méthodes d'évaluation d'impacts du cadre méthodologique de l'ACV.

L'exergie peut être utilisée en s'associant avec l'ACV à trois niveaux (Belhani, 2008):

- simultanément avec l'ACV pour la comptabilisation de l'inventaire et comme critère d'épuisement des ressources naturelles, constituant ainsi un critère supplémentaire jugeant de l'efficacité des scénarios étudiés ;
- comme un critère de présélection, jugeant de l'efficacité des scénarios étudiés avant d'être analysés par une ACV complète ;

-comme un critère de post-sélection, jugeant de l'efficacité des scénarios étudiés préalablement par une ACV complète.

L'apport le plus important de l'ACV dans le cadre de la mise en œuvre d'un développement durable reste indubitablement la perspective de cycle de vie qui permet d'économiser les ressources et de résoudre les problèmes de pollution de manière définitive, évitant ainsi de les déplacer d'un point de la chaîne de production à un autre. L'exergie a été utilisée pour mesurer la consommation des ressources naturelles de plusieurs secteurs économiques et a été considérée comme un nouveau facteur de production parmi le capital et le travail dans la macro-économie (Ayres et al., 1998). L'augmentation de l'efficacité exergétique des procédés a été considérée comme une solution pour réduire les impacts environnementaux à travers la diminution de la dégradation des ressources naturelles.

L'exergie a été considérée comme un outil performant dans la décision politique des stratégies énergétiques car c'est la mesure qui peut combiner l'énergie, l'environnement, l'économie et le développement durable (Dincer, 2002). La définition classique de « rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme », à l'exception des réactions nucléaires, rend le concept de l'épuisement des matières et des énergies non renouvelables subjectif. Les systèmes anthropiques convertissent les ressources naturelles à grand potentiel d'utilisation en produits finis à faible potentiel d'utilisation. Les processus de transformation sont irréversibles ce qui se traduit par une destruction de l'exergie. L'exergie détruite est synonyme de l'épuisement des ressources naturelles (Finnveden et Ostlund, 1997) peut être considérée comme la mesure la plus utile pour juger de la performance environnementale d'un système.

D'autre part la consommation des ressources est aussi une forme de dommage pour l'environnement ; une ressource est une substance, un état ordonné, en déséquilibre avec l'environnement (isolé du reste de l'environnement par une barrière physique) présentant donc une forte valeur exergétique ; la consommation d'une ressource traduit donc une perte de valeur exergétique (Rosen et Dincer, 2001). Par exemple, le contenu exergétique d'un minerai reflète la quantité de néguentropie stockée dans le minerai (Portha, 2008); elle sera perdue si le minerai était dissipé ou mélangé uniformément dans l'environnement ; plus la qualité d'un minerai est grande plus son contenu exergétique sera grand (Ayres, 1998). « La néguentropie est un facteur d'organisation des systèmes physiques, et éventuellement sociaux et humains qui s'oppose à la tendance naturelle à la désorganisation ; opposée de l'entropie ».

L'ACVE peut également fournir un outil d'aide à la décision. Cet outil va se baser sur des données chiffrables issues d'une démarche scientifique d'investigation. Elle peut, dans une pensée de cycle de vie, être un bon outil pour la quantification de l'effort théorique ou pratique nécessaire pour abattre ou recycler une pollution ou un déchet (Neelis et al., 2004).

## **V. CONCLUSION**

Face aux multitudes d'impacts environnementaux, la complexité de leur évaluation et les éventuelles interactions entre eux, le recours à des méthodes d'évaluation environnementale demeure nécessaire. L'Analyse de Cycle de Vie est particulièrement intéressante dans la perspective de durabilité puisqu'elle couvre l'ensemble du cycle de vie d'un produit et permet d'éviter que les améliorations environnementales locales soient la résultante d'un simple déplacement de la charge polluante. La considération de l'efficacité exergétique comme un critère de comparaison supplémentaire aux critères environnementaux, à travers l'ACVE, dotera l'ACV d'outils plus pertinents de comptabilisation de la consommation des ressources abiotiques. Ainsi, l'augmentation de l'efficacité exergétique des procédés a été considérée comme une solution pour réduire les impacts environnementaux à travers la diminution de la dégradation des ressources naturelles. L'apport le plus important de l'ACVE dans le cadre de la mise en œuvre d'un développement durable reste indubitablement la perspective de cycle de vie qui permet d'économiser les ressources et de résoudre les problèmes de pollution de manière définitive, évitant ainsi de les déplacer d'un point de la chaîne de production à un autre. Ainsi, la notion de responsabilité de la chaîne de production s'avère des plus pertinentes et demeure l'une des motivations les plus importantes pour l'utilisation de l'analyse du cycle de vie exergétique par les entreprises. Dans le cadre de la mise en œuvre du développement durable cependant, l'ACVE comporte encore quelques limites, l'outil se révélant définitivement un outil de gestion environnementale. Pour l'adapter, les autres dimensions du développement durable, soit l'économique, le social et la gouvernance doivent être progressivement intégrés. L'ACVE est retenue, dans le présent travail, comme outil de comparaison des scénarios de production d'hydrogène. Elle va nous renseigner lequel est le plus éco-efficace. Elle va nous doter, également, d'outils pertinents de comparaison entre les différentes étapes de ces scénarios dans le but d'identifier les lieux des potentiels d'amélioration environnementale.



*Chapitre II :*

**PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DU METHANE**

## **A. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR (RMV)**

### **I. INTRODUCTION**

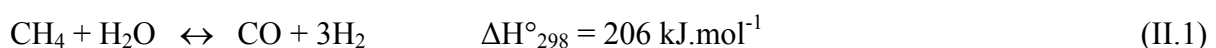
Actuellement, la méthode de production d'hydrogène la plus courante est le reformage du gaz naturel, essentiellement composé de méthane : ce dernier est dissocié grâce à de la vapeur d'eau. Il s'agit d'une technique bien maîtrisée et communément utilisée, avec un rendement énergétique élevé, de l'ordre de 70% (Khotari et al., 2008 ; Dincer, 2002 ; Seo et al., 2002 ; Manish et Banerjee, 2008 ; Hajjaji et al., 2010). Dans ce qui suit on se propose d'étudier un procédé existant de production d'hydrogène par Reformage du Méthane à la Vapeur (RMV). Cette étude comporte :

- Une simulation d'un procédé de RMV actuellement opérationnel : détermination des propriétés physico-chimiques des flux en différents points du système.
- Une étude énergétique et exergetique du procédé de RMV : détermination des performances énergétique et exergetique et identification des zones d'imperfections thermodynamiques (lieux des potentiels d'amélioration des performances).
- Une exploitation des recommandations de l'étude énergétique et exergetique : amélioration des performances du procédé initial à travers un cas concret.
- Une étude énergétique et exergetique, du procédé de RMV, paramétrée.

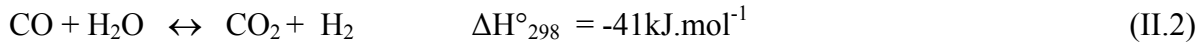
### **II. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR**

#### **II.1 Description de l'unité de RMV**

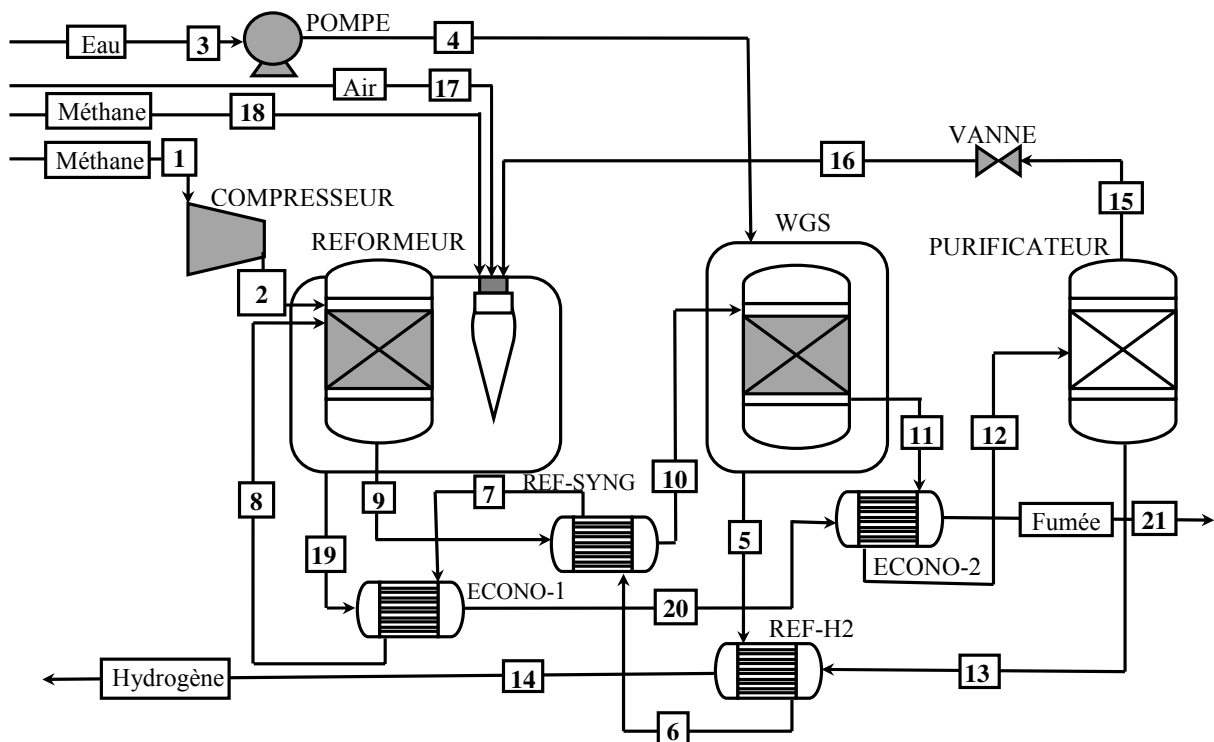
L'unité de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur, étudié dans le présent travail, est celle du département américain de l'énergie (DOE) située à Las Vegas (USA) (Wait, 2005 ; Lutz, 2004 ; Simpson et lutz, 2007). La Figure II.1 présente un schéma simplifié de cette unité (Simpson et lutz, 2007). Elle comporte deux équipements clés à savoir le reformeur et le Shifter (WGS). Ce sont deux réacteurs le premier, le reformeur, siège de la réaction de reformage du méthane (Equation II.1).



Et le second, le Shifter, siège de la réaction appelée Water Gas Shift (WGS) (Equation II.2)



La première réaction (Equation II.1) est endothermique et généralement catalysée par un catalyseur à base de nickel à des températures allant de 900 à 1200 K et à des pressions de 5 à 25 bars (Simpson et Lutz, 2007). La réaction étant équilibrée, une certaine quantité de méthane ne réagit pas et est recyclée dans le procédé. L'apport de chaleur de ce réacteur est assuré par une réaction auxiliaire de combustion (avec du méthane recyclé et si nécessaire du méthane d'appoint).



**Figure II.1:** Schéma du procédé de production d'hydrogène par RMV (Simpson et Lutz, 2007)

Le gaz de synthèse, issu du premier réacteur, passe dans le Shifter où le monoxyde de carbone, CO, sera converti en en hydrogène H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> en présence de la vapeur d'eau. Cette réaction est exothermique et nécessite un apport supplémentaire en vapeur si la quantité d'eau dans le gaz de synthèse est insuffisante. Dans la pratique cette réaction se déroule dans deux réacteurs, le premier opérant à (473-673K) et le second à (400-450K), ceci afin d'éliminer les réactions secondaires parasites (formation de méthane et de coke). La purification de l'hydrogène produit peut être réalisée par une adsorption modulée en pression

(connue sous le nom de PSA) ou par séparation sur membrane métallique. Ces deux techniques sont bien maîtrisées et délivrent de l'hydrogène avec une grande pureté (>99%).

Le procédé global commence par une compression du gaz naturel (flux1) et un pompage de l'eau (flux 3 à 8) alimentant le reformeur. Pour la simplicité du travail, le gaz naturel est considéré du méthane pur. En pratique le gaz naturel doit être désulfuré avant d'être renvoyé dans le reformeur pour ne pas contaminer le lit catalytique, ce qui nécessite un travail supplémentaire qui sera omis ici. L'eau d'alimentation se transforme en vapeur après avoir traversé une série d'échangeurs thermiques avant d'alimenter le reformeur à ( $T=673K$  et  $P=10atm$ ). L'eau récupère les calories dégagées lors du WGS, passe ensuite dans le refroidisseur d'hydrogène (REF-H2) puis dans le refroidisseur du gaz de synthèse (REF-SYNG) et enfin dans l'économiseur 1 (ECONO-1) où elle récupère la chaleur des fumées issues de la combustion du méthane utilisé pour chauffer le reformeur. Le gaz de synthèse issu du reformeur (flux9) est refroidi à une température de  $573K$  avant d'entrer dans le WGS. Le gaz issu du WGS (flux11) est chauffé à son tour à  $723K$  (température nécessaire pour la séparation) dans l'économiseur 2 (ECONO-2) grâce aux fumées. L'opération de purification s'effectue par filtration sur membranes métalliques. Ces membranes, opérant généralement à des températures allant de  $573K$  à  $873K$ , produisent de l'hydrogène quasi-pur à pression atmosphérique à la température des membranes et un rétentat à la pression amont des membranes et à la température des membranes (Adhikari et Fernando, 2006 ; Simpson et Lutz, 2007). Le rétentat contient principalement de l'eau, du dioxyde de carbone et du méthane. L'hydrogène purifié (à 99,99%) (flux13) est refroidi après passage dans un échangeur (REF-H2) alors que le gaz riche en méthane (flux15) est détendu, à pression atmosphérique, après passage dans une vanne de détente avant d'être renvoyé dans le four de combustion (flux16). Le four de combustion est alimenté par le méthane recyclé et du méthane d'appoint (flux18) (si nécessaire), l'air de combustion (flux17) est à 10% d'excès par rapport à la stœchiométrie. Les fumées de combustion traversent deux économiseurs en série (ECONO-1 et ECONO-2) avant de passer dans la cheminée (flux21).

## **II.2 Description de l'outil de simulation : le logiciel Aspen Plus™**

Aspen Plus™, développé et commercialisé par la société américaine "AspenTechnology" (Aspen Plus™, 1988a ; Aspen Plus™, 1988b), est un logiciel d'analyse fonctionnelle pour la simulation des procédés opérant en régime permanent. Il permet d'effectuer le calcul des bilans de matière et d'énergie, le dimensionnement et l'estimation des coûts des équipements

et l'optimisation des paramètres de fonctionnement. Ses principales fonctionnalités sont les suivantes :

- la simulation des procédés en régime permanent ;
- le calcul des propriétés des corps purs et des mélanges ;
- l'estimation des paramètres des modèles de calcul des propriétés physiques ;
- la régression des données ;
- le dimensionnement et le calcul économique.

Le logiciel Aspen Plus™ peut être utilisé pour la simulation des procédés dans plusieurs secteurs de l'industrie tels que la chimie, la pétrochimie, l'industrie du papier, l'agro-alimentaire, le traitement des minéraux, la biotechnologie, etc. ...

La simulation à l'aide de ce logiciel est faite dans le mode "Flowsheet" qui permet de :

- déterminer les caractéristiques (température, pression, composition, enthalpie, entropie, etc.) des divers flux de l'installation étudiée,
- calculer les puissances mécaniques et thermiques échangées au niveau de chaque appareil de l'installation,
- étudier l'effet d'un paramètre opératoire sur les performances de l'installation ou d'un appareil,
- étudier l'effet d'une modification du procédé sur les performances de l'installation,
- trouver les paramètres de fonctionnement optimum de l'installation ou d'un appareil,
- obtenir les données nécessaires au lancement d'une étude économique du procédé.

Deux possibilités sont offertes pour l'introduction des données nécessaires à la simulation (voir Figure II.2). La première consiste à la création d'un fichier "input" (fichier.inp) en langage ASPEN PLUS™ utilisant des mots clés spécifiques au domaine de génie chimique. Ce fichier peut être créé dans n'importe quel éditeur de texte mais il doit porter nécessairement l'extension ".inp".

La deuxième possibilité consiste à utiliser l'interface graphique "Model Manager" disponible dans le logiciel Aspen Plus™. Cette interface permet à l'utilisateur de faire entrer les données

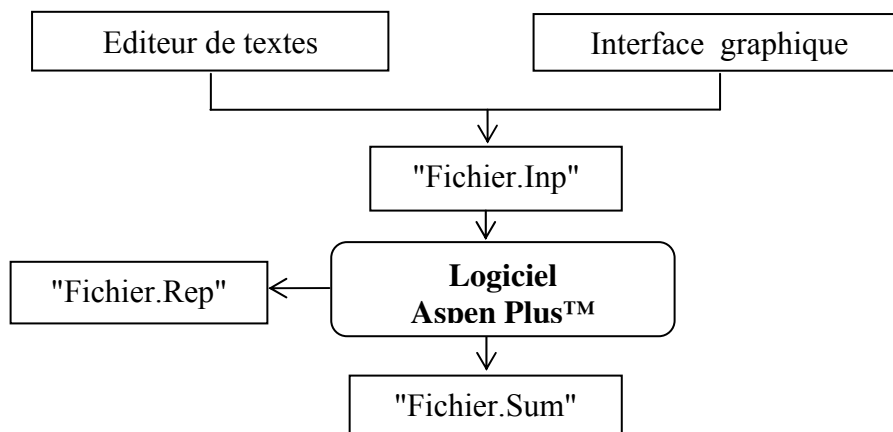
nécessaires en remplissant des fiches dont l'agencement est contrôlé par un système expert propre à ce logiciel. Les principaux types de données à fournir au logiciel sont:

- La liste des espèces chimiques intervenant dans le procédé.
- Les modèles des propriétés thermodynamiques et de transport à utiliser.
- Le choix du type d'opérations unitaires et l'introduction des paramètres correspondants.
- La description des connexions entre les opérations élémentaires.
- La spécification des courants d'alimentation du procédé.

A ces données, on peut ajouter également :

- Les spécifications de conception ainsi que les variables de décision correspondantes.
- La définition d'une fonction à optimiser, des contraintes d'égalité et d'inégalité à satisfaire et la liste des variables de décision à manipuler.

Lors d'une simulation, le logiciel Aspen Plus™ crée un grand nombre de fichiers (voir Figure II.2) contenant toutes sortes d'informations en particulier l'historique de déroulement de la simulation (Fichier.His) et les résultats de la simulation concernant les flux et les opérations élémentaires (Fichier.Rep). Un autre fichier (Fichier.Sum) contient sous forme compactée toutes les informations générées lors de la simulation. Ce fichier est accessible à l'utilisateur grâce à un ensemble de sous-programmes écrits en langage Fortran.



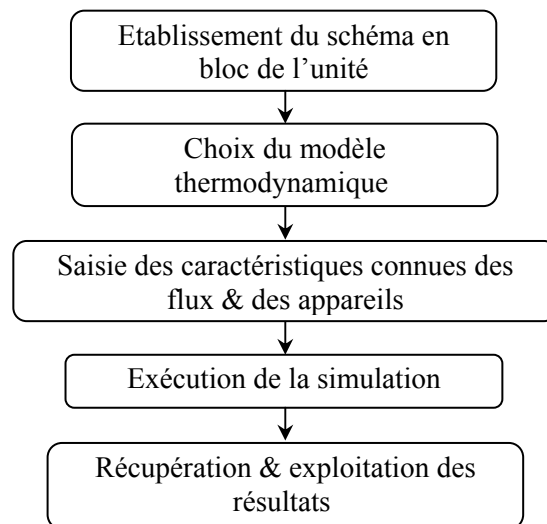
**Figure II.2 :** Environnement du logiciel Aspen Plus™ (Aspen Plus™, 1988a)

### II.3 Démarche suivie pour la simulation de l'unité de RMV

Pour effectuer la simulation de l'unité de RMV, nous avons fait appel aux fonctionnalités du logiciel Aspen Plus™ présentées ci-dessus. Pour cela nous avons adopté une démarche constituée par les étapes suivantes :

- L'établissement du schéma en bloc de l'unité de RMV selon la codification propre au logiciel Aspen Plus™.
- Le choix des modèles thermodynamiques pour calculer les propriétés des corps pur et des mélanges présents dans le procédé.
- La saisie des caractéristiques connues des flux d'entrée et des paramètres opératoires des appareils.
- Exécution de la simulation.
- Récupération et exploitation des résultats.

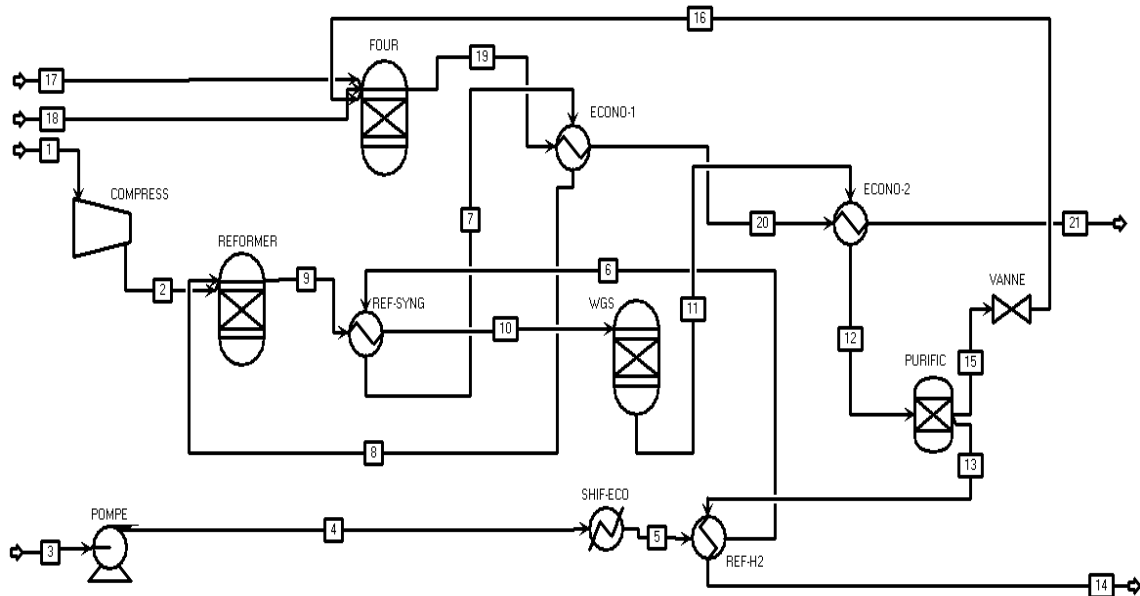
La Figure II.3 résume l'ensemble des étapes à respecter lors de la simulation.



**Figure II.3 :** Les étapes de simulation par Aspen Plus™

### II.3.1 Etablissement du schéma en blocs

La première étape pour pouvoir simuler un procédé par Aspen Plus™ est d'établir le schéma en bloc. Ce schéma, présenté sur la Figure II.4, comporte les différents équipements du procédé codifiés selon Aspen Plus™. Le Tableau II.1 comporte les appareils du procédé en question et les modules Aspen Plus™ correspondant.



**Figure II.4:** Schéma de l'unité de RMV selon le logiciel Aspen Plus™

**Tableau II.1:** Les appareils de l'unité de RMV et les modules correspondants pour Aspen Plus™

Appareil	Repère sur la Figure II.4	Module Aspen Plus™
Compresseur	COMPRESS	COMP
Pompe	POMPE	PUMP
Reformeur	REFORMER	RGIBBS
Four	FOUR	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift WGS	WGS	RSTOIC
Economiseur 1	ECONO-1	HEATEX
Economiseur 2	ECONO-2	HEATEX
Refroidisseur du gaz de synthèse	REF-SYNG	HEATEX
Refroidisseur d'hydrogène	REF-H2	HEATEX
Récupérateur de chaleur WGS	SHIF-ECO	HEATER
Purificateur	PURIFIC	SEP
Détendeur	VANNE	Valve

Les détails de chaque module utilisé sont présentés dans l'ANNEXE II.1.

### II.3.2 Choix du modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique choisi pour prédire et calculer les propriétés thermodynamiques des différents composés est l'équation d'état cubique de Redlich-Kwong-Soave (R-K-S) (Reid, 1977). Il est à signaler que cette équation est recommandée pour les unités de raffinage et de traitement des hydrocarbures et les procédés gaziers, en particulier les unités de traitement des gaz (Feidt, 1987 ; Seo, 2002 ; Aspen Plus™, 1988b). Les détails de ce modèle sont présentés dans l'ANNEXE II.2.



### II.3.3 Saisie des paramètres opératoires

#### II.3.3.1 Caractéristiques des flux

La simulation par Aspen Plus™ exige la saisie d'un certain nombre de paramètres opératoires. Le Tableau II.2 regroupe les données nécessaires aux calculs de simulation de l'unité de RMV.

**Tableau II.2 :** Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité de RMV

Flux	Caractéristiques			Fraction molaire (%)			
	D (mol.s <sup>-1</sup> )	T (K)	P (atm)	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
1	1	298	1	0	100	0	0
3	4	298	1	100	0	0	0
17	5,16	298	1	0	0	79	21
18	0,19	298	1	0	100	0	0

#### II.3.3.2 Paramètres opératoires des appareils

Pour chaque module de calcul relatif à un appareil donné, le logiciel Aspen Plus™ demande un certain nombre de paramètres opératoires que l'utilisateur doit saisir dans les fiches d'entrées correspondantes. L'ensemble de ces données est regroupé dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Paramètres opératoires des appareils de l'unité de RMV

Appareil	T(K)	P(atm)	Autres spécifications
Compresseur	-	-	Taux de compression=10 $\eta_{\text{isentropique de compression}}=70\%$
Pompe	-	-	Rapport de pression=10 Efficacité=85%
Reformeur	973	10	-
Four de combustion	-	1	-
Réacteur Water Gas Shift WGS	573	10	-
Economiseur 1	-	-	T <sub>sortie fluide froid</sub> = 673K
Economiseur 2	-	-	T <sub>sortie fluide froid</sub> = 723K
Refroidisseur du gaz de synthèse	-	-	T <sub>sortie fluide chaud</sub> = 573K
Refroidisseur d'hydrogène	-	-	T <sub>sortie fluide chaud</sub> = 346K
Récupérateur de chaleur WGS	-	-	-
Purificateur	723	-	Hydrogène récupéré à 99,99%
Détendeur	-	-	Rapport de pression= (1/10)

### II.3.4 Résultats de la simulation

La simulation effectuée par le logiciel Aspen Plus™ nous permet d'avoir :

- Les caractéristiques des différents flux de matières (débit, température, pression, composition, enthalpie, entropie,...)
- Les puissances thermiques et mécaniques échangés au niveau des différents appareils.

#### *II.3.4.1 Caractéristiques des flux de matières*

Les valeurs des caractéristiques de tous les flux du procédé sont rassemblées dans le Tableau II.4. On peut y constater que :

- Le méthane résiduaire, échappant de la réaction de reformage, représente 8,37% du gaz de synthèse sec. Cette valeur est bien confirmée par la bibliographie (CHAPITRE I (§ A/ II.1.1)). Cette quantité est recyclée dans le four de combustion.
- 39,38% du méthane alimentant le four de combustion est sous forme d'appoint (flux 18) il s'additionne au méthane de recyclage contenu dans le flux 16. Ceci permet d'approvisionner le reformeur en chaleur nécessaire pour la réaction de reformage et permet le bon fonctionnement des économiseurs 1 et 2 où la chaleur des fumées est en partie récupérée.

#### *II.3.4.2 Echange d'énergie au niveau des appareils de l'unité de RMV*

En plus des caractéristiques des flux de matière, le logiciel Aspen Plus™ nous permet d'avoir les puissances thermiques et mécaniques échangés au niveau des différents appareils. Le Tableau II.5 illustre les échanges d'énergie des différents appareils de l'unité de RMV. On peut y remarquer que :

- Le signe (+) indique que cette valeur d'énergie est reçue par l'équipement ou par le flux de matière considéré alors que le signe (-) indique que cette valeur d'énergie est dégagée.
- La puissance thermique cédée par la combustion du CH<sub>4</sub> dans le four (négative) est égale en valeur absolue à celle reçue par le gaz dans le reformeur (positive). On rappelle que le rôle du four de combustion est d'approvisionner le reformeur en chaleur nécessaire pour la réaction de reformage du méthane (réaction endothermique).
- La puissance thermique dégagée par la réaction dans le WGS est égale, aussi, en valeur absolue à celle reçue par l'eau circulant dans le récupérateur de chaleur WGS appelé SHIF-ECO. Nous rappelons que le rôle de cet échangeur est d'évacuer les calories du réacteur WGS (siège d'une réaction exothermique).

**Tableau II.4 :** Caractéristiques des différents flux de l'unité de RMV (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)

FLUX	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	D (kg.h <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)						
							CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	1	298	1	57,75	-74,54	-80,66	100	0	0	0	0	0	0
2	10	549,1	1	57,75	-63,98	-74,51	100	0	0	0	0	0	0
3	1	298	4	259,42	-289,06	-171,25	0	0	0	0	0	100	0
4	10	298,0	4	259,42	-289,04	-171,26	0	0	0	0	0	100	0
5	10	325,5	4	259,42	-286,65	-163,59	0	0	0	0	0	100	0
6	10	413,4	4	259,42	-278,91	-142,56	0	0	0	0	0	100	0
7	10	454,0	4	259,42	-255,37	-90,34	0	0	0	0	0	100	0
8	10	673	4	259,42	-228,91	-35,37	0	0	0	0	0	100	0
9	10	973	6,40	317,17	-119,26	11,77	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94
10	10	573	6,40	317,17	-133,96	-7,59	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94
11	10	573	6,40	317,17	-135,45	-9,57	4,65	0	0	10,89	0,08	40,61	43,78
12	10	723	6,40	317,17	-130,06	-1,22	4,65	0	0	10,89	0,08	40,61	43,78
13	1	723	2,80	20,35	12,43	25,88	0	0	0	0	0	0	100
14	1	346	2,80	20,35	1,38	4,30	0	0	0	0	0	0	100
15	10	723	3,60	296,83	-241,12	-17,64	8,27	0	0	19,36	0,14	72,23	0
16	1	719,4	3,60	296,83	-241,12	1,47	8,27	0	0	19,36	0,14	72,23	0
17	1	298	5,16	535,93	-0,01	4,24	0	21	79	0	0	0	0
18	1	298	0,19	11,18	-74,54	-80,66	100	0	0	0	0	0	0
19	1	1042,6	8,95	843,93	-122,72	34,98	0	1,10	45,54	13,33	0	40,03	0
20	1	730,5	8,95	843,93	-134,54	21,53	0	1,10	45,54	13,33	0	40,03	0
21	1	622,6	8,95	843,93	-138,39	15,83	0	1,10	45,54	13,33	0	40,03	0

**Tableau II.5 :** Echanges d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de RMV  
 (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)

Appareil	Forme d'énergie	
	Thermique	Mécanique
	Valeur (kW)	
COMPRESSEUR	0	10,56
POMPE	0	0,08
REFORMER	215,84	0
FOUR	-215,84	0
Réacteur Water Gas Shift	-9,56	0
ECONO-1	105,87	0
ECONO- 2	34,50	0
REF-SYNG	94,13	0
REF-H2	30,96	0
SHIF-ECO	9,56	0
PURIFIC	0	0
VANNE	0	0

### III. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE DE RMV

#### III.1 Introduction

Dans tous les cas il faut fournir de l'énergie pour produire et séparer l'hydrogène. Ce qui peut varier d'un procédé de RMV à un autre c'est la quantité d'énergie nécessaire pour produire une quantité bien déterminée d'hydrogène. Cette quantité d'énergie requise est calculée en appliquant seulement le premier principe de la thermodynamique à une unité de production d'hydrogène. Néanmoins l'opération de production d'hydrogène s'accompagne d'une dégradation de la valeur de l'énergie causée par les irréversibilités des transformations ayant lieu dans le système de production. Cette notion de la qualité d'énergie est abordable en combinant le premier et le second principe de la thermodynamique à travers le concept d'exergie. Ainsi l'application du bilan exergetique pour un système de production d'hydrogène va nous renseigner, en particulier, sur la quantité d'exergie requise pour la production d'une quantité déterminée d'hydrogène.

Dans cette partie on va effectuer une analyse énergétique et exergetique pour une unité de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur (RMV). On étudiera par la suite une variante du procédé dans le but de montrer comment une analyse exergetique peut contribuer à l'amélioration des performances des procédés industriels. Notre étude comporte, également, une étude exergetique paramétrée de l'unité RMV dans le but de montrer

comment un choix rationnel des paramètres opératoires peut améliorer les performances des procédés. Afin de réaliser notre étude, les hypothèses suivantes ont été considérées :

- Toutes les transformations sont effectuées en régime permanent.
- Tous les appareils sont supposés parfaitement isolés thermiquement, les pertes thermiques vers l'extérieur sont donc négligées.
- Les pertes de charge dans les circuits de l'installation sont négligeables.
- On néglige les variations des énergies potentielles et cinétiques dans tout le procédé.

La température de référence est prise égale à 25°C, P=1atm et la composition du système de référence gazeux est celle proposée par Szargut et al. (1988).

Le modèle thermodynamique opté pour prédire et calculer les propriétés thermodynamiques des différents composés est l'équation d'état cubique de Redlich-Kwong-Soave (R-K-S).

### **III.2 Démarche suivie**

Pour effectuer l'étude exergétique de l'unité de reformage du méthane RMV, on a adopté une démarche constituée par les étapes suivantes :

- Récupération des résultats de simulation de l'unité de reformage.
- Vérification des bilans de matière et d'énergie pour chaque équipement du procédé.
- Calcul de l'exergie totale de chaque flux du procédé.
- Etablissement des bilans exergétique pour chaque équipement du procédé.

#### **III.2.1 Récupération des résultats de simulation de l'unité de reformage**

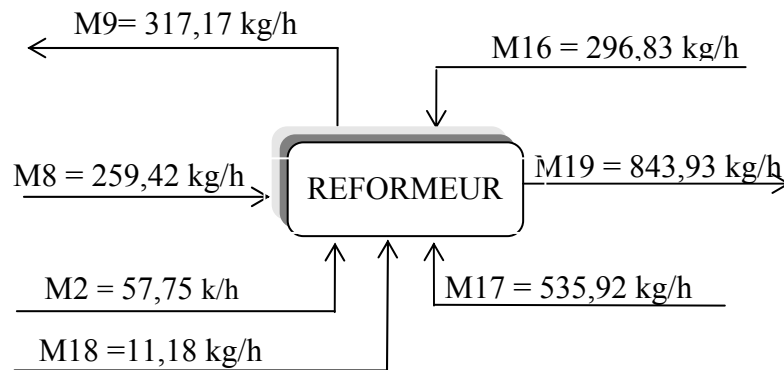
Ces résultats renferment les caractéristiques des différents flux de matières (débit, température, pression, composition, enthalpie, entropie,...) (Tableau II.4) et les puissances thermiques et mécaniques échangées au niveau des différents appareils (Tableau II.5).

#### **III.2.2 Vérification des bilans de matière et d'énergie pour chaque équipement du procédé**

Les résultats de simulation par Aspen Plus™ induisent automatiquement la convergence des bilans de matière et d'énergie pour chaque équipement. Pour nous en assurer, nous avons tenu à vérifier ces deux bilans manuellement. A titre d'exemple on envisage le reformeur pour lequel on va écrire un bilan de matière.

### III.2.2.1 Bilan matière

On va écrire un bilan global de matière pour le reformeur en régime permanent. La Figure II.5 présente les flux entrants et sortant au reformeur.



**Figure II.5:** Les flux de matière entrant et sortant au reformeur

L'expression du bilan de matière en régime permanent est donnée par l'Equation II.3

$$\sum_e M_e = \sum_s M_s \quad (\text{II.3})$$

Le tableau II.6 résume les résultats obtenus.

**Tableau II.6 :** Résultats du bilan de matière pour le reformeur

	kg /h
Entrée	1161,10
Sortie	1161,10
Entrée – Sortie	0

Les bilans de matière ont été vérifiés pour tous les équipements du procédé de RMV. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans l'ANNEXE II.3.

### III.2.2.2 Bilan d'énergie

Pour le bilan énergétique on fait appel au premier principe de la thermodynamique. Rappelons que pour un système ouvert opérant en régime permanent, le bilan énergétique s'écrit comme suit (Le Goff, 1982 ; Kling, 1980 ; Borel, 1987 ; Feidt, 1987):

$$\sum_s M_s \cdot H_s - \sum_e M_e \cdot H_e = W + Q \quad (\text{II.4})$$

Avec :

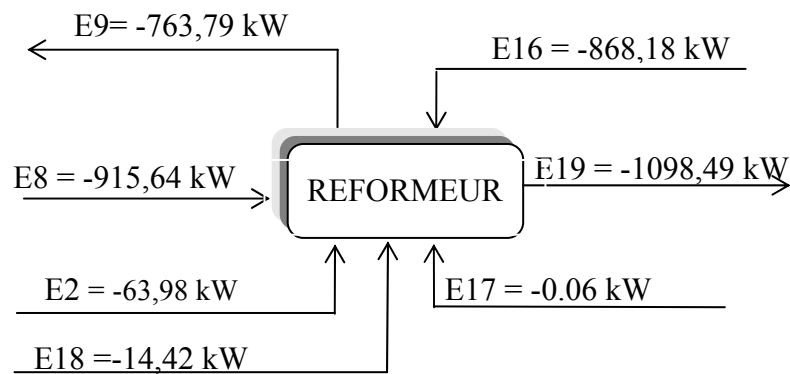
$M_e$  : flux de matière à l'entrée du système portant l'enthalpie spécifique  $H_e$ .

$M_s$  : flux de matière à la sortie du système portant l'enthalpie spécifique  $H_s$ .

$W$ : travail mécanique échangé par le système avec le milieu extérieur.

$Q$ : Chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur (y compris les pertes thermiques).

A titre d'exemple on va écrire un bilan thermique pour le reformeur (Figure II.6).



**Figure II.6 :** Bilan d'énergie pour le reformeur

En régime permanent et pour le reformeur sans pertes thermiques, on peut déduire que.

$$\sum_s M_s \cdot H_s - \sum_e M_e \cdot H_e = 0 \quad (\text{II.5})$$

Pour simplifier l'écriture on note sur la Figure II.16 ( $M_i \cdot H_i$ ) par  $E_i$  exprimé en kW.

Le Tableau II.7 prouve que le bilan énergétique du reformeur est bien vérifié. Les résultats des bilans énergétiques pour les autres équipements du procédé sont présentés dans l'ANNEXE II.4.

**Tableau II.7:** Résultats du bilan d'énergie pour l'Economiseur1

	kW
Entrée (kW)	-1862,28
Sortie (kW)	-1862,28
(Entrée – Sortie)	0

La performance énergétique d'un procédé de reformage du méthane est généralement quantifiée par un rendement thermique. Le rendement thermique, déterminé d'après le premier principe de la thermodynamique, exprime la production énergétique d'un procédé par rapport à sa consommation. Pour notre cas la production énergétique est le contenu énergétique de l'hydrogène produit alors que la consommation est le contenu énergétique du méthane entrant au procédé auquel s'ajoutent les consommations d'énergie mécanique de la pompe et du compresseur. L'expression du rendement thermique est donnée par l'Equation II.6 (Lutz et al., 2003 ; Simpson et Lutz, 2007):

$$\eta_{\text{Thermique}} = \frac{M_{\text{H}_2} \cdot \text{PCI}_{\text{H}_2}}{M_{\text{CH}_4} \cdot \text{PCI}_{\text{CH}_4} + W_{\text{compresseur}} + W_{\text{pompe}}} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$M_{\text{H}_2}$  : Débit massique d'hydrogène produit par le procédé ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$M_{\text{CH}_4}$  : Débit massique total du méthane alimentant le procédé ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\text{PCI}_{\text{H}_2}$  : Pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$\text{PCI}_{\text{CH}_4}$  : Pouvoir calorifique inférieur du méthane ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$W_{\text{compresseur}}$  : Travail mécanique du compresseur (kW)

$W_{\text{pompe}}$  : Travail mécanique de la pompe (kW)

Le Tableau II.8 résume les données nécessaires pour le calcul du rendement thermique de l'unité de RMV.

**Tableau II.8:** Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité de RMV

Grandeur	$M_{\text{H}_2}$	$M_{\text{CH}_4}$	$W_{\text{compresseur}}$	$W_{\text{pompe}}$	$\text{PCI}_{\text{H}_2}$	$\text{PCI}_{\text{CH}_4}$
Unité	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$		kW		$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	
Valeur	$5,652 \cdot 10^{-3}$	$19,15 \cdot 10^{-3}$	10,564	0,078	120000	50020

Le calcul du rendement thermique donne :

$$\eta_{\text{Thermique}} = 70,03\%$$

### III.2.3 Calcul de l'exergie totale des flux de matière de l'unité de RMV

Cette étape recouvre l'essentiel de cette partie du présent travail. Elle consiste à déterminer l'exergie totale des différents flux de matière de l'unité de RMV. On rappelle que l'exergie



totale est décomposée en cinq termes à savoir l'exergie physique, l'exergie chimique, l'exergie de mélange, l'exergie cinétique et l'exergie potentielle (CHAPITRE I (§ B/ II.3)). Les variations des exergies cinétiques ( $Ex_{cin}$ ) et potentielles ( $Ex_{pot}$ ) sont généralement négligeables par comparaison avec les autres formes de l'exergie et elles sont négligées dans la plupart des études exergetique des systèmes industriels (Hotz et al., 2006 ; Niksiar et Rahimi, 2009 ; Utlu et al., 2006 ; Deng et al., 2008 ; Hajjaji et al., 2010). Pour le calcul de l'exergie totale associée au flux de matière on va utiliser la méthode proposée par Hinderink et al., (1996). On rappelle que cette méthode considère que tous les mélanges sont des mélanges réels, aucune hypothèse simplificatrice n'étant considérée. Elle tient compte de la non-idéalité de tout type de mélange, ainsi des termes des variations d'enthalpie et d'entropie de mélange seront pris en considération. Elle tient compte des éventuelles transitions de phases et par suite des changements des compositions lors du passage d'un flux de matière de son état actuel vers l'état de référence. A titre d'exemple, au cours du passage d'un état actuel du flux (T, P) vers un état de référence ( $T_0$ ,  $P_0$ ) une fraction d'eau va se condenser. Ceci altérera la composition du système que l'on doit considérer lors du calcul des exergies physique et chimique de ce flux de matière. Néanmoins la méthode proposée par Hinderink et al. (1996) ne tient pas compte de la dissolution des gaz dans la phase liquide pour le mélange binaire liquide gaz. Ceci, à notre avis, ne va pas modifier en grande partie les résultats si on considère la condensation de l'eau dans un gaz de combustion, par exemple, où la fraction du gaz dissoute dans le liquide condensé est de l'ordre de  $10^{-7}$  molaire (résultat de simulation par Aspen Plus™).

### III.2.3.1 Exemple détaillé pour le calcul de l'exergie totale d'un flux de matière

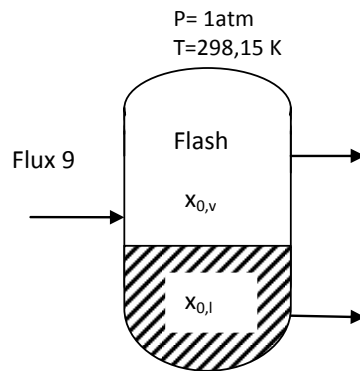
Dans cette partie, la méthode présentée par Hinderink et al. (1996) sera appliquée au calcul de l'exergie totale. A titre d'exemple, le calcul pour le flux9 (gaz de synthèse sortant du reformeur) est présenté en détail. Le Tableau II.9 présente l'ensemble des caractéristiques du Flux9 (résultats de simulation de l'unité de RMV donnés par le Tableau II.4).

**Tableau II.9** : Caractéristiques du Flux9

T(K)	P(atm)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)						
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
973	10	6,40	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94

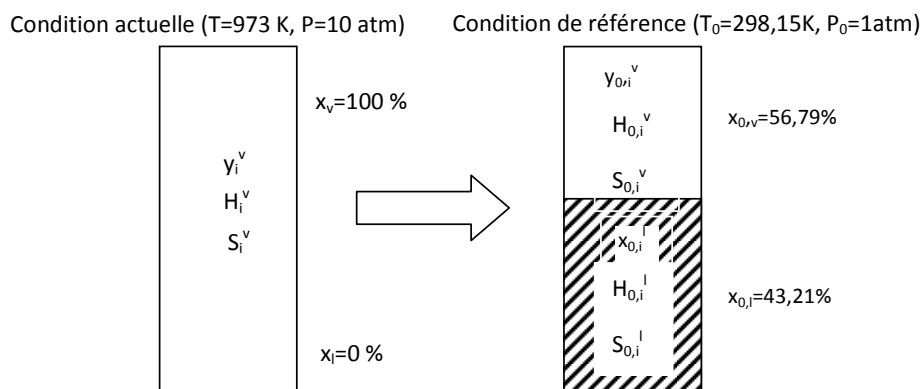
Le calcul de l'exergie totale associée à la matière du Flux9 passe par le calcul de ses trois formes d'exergie à savoir : l'exergie de mélange, l'exergie chimique et l'exergie physique. On

remarque que le Flux9, gaz de synthèse provenant du reformeur, renferme dans son état actuel ( $T=973\text{ K}$  et  $P=10\text{ atm}$ ) une quantité d'eau (44,45% molaire). Une grande partie de cette quantité d'eau va se condenser si le flux est ramené à l'état de référence ( $T=298,15\text{K}$  et  $P=1\text{atm}$ ). Pour déterminer la fraction condensée et la composition respective des phases liquide et gaz (à l'état de référence) on fait subir ce flux une séparation flash, par Aspen Plus™, opérant aux conditions de références (voir Figure II.7).



**Figure II.7 :** Séparation flash du Flux9 ( $T_{\text{flash}}=298,15\text{K}$  et  $P_{\text{flash}}=1\text{atm}$ )

La Figure II.8 montre qu'à l'état de référence le système renferme 43,21% (molaire) liquide et 56,79% gaz. Alors que la phase liquide est considérée comme de l'eau pure (on néglige la dissolution des espèces  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  dans l'eau), la phase gazeuse est un mélange des autres constituants. Cette nouvelle composition de la phase gaz (à l'état de référence) est donnée par Aspen Plus™ (voir Tableau II.10). Pour calculer l'exergie physique du flux9 on doit déterminer, en plus, les enthalpies et les entropies des constituants purs de ce flux dans les deux conditions ( $T, P$ ) et ( $T_0, P_0$ ).



**Figure II.8 :** Figure montrant la condensation de l'eau au cours du passage, du flux 9, à l'état de référence.

Le Tableau II.10 résume tous les données nécessaires pour le calcul de l'exergie totale du flux9.

a. Calcul de l'exergie chimique

L'exergie chimique est calculée en utilisant le modèle de l'environnement de référence défini par Szargut et al. (1988). Au cours de passage à l'état de référence 43,21% du gaz initial a été condensé.

$$Ex_{chim} = L_0 \sum_{i=1}^n x_{0,i} \varepsilon_{chem,i}^{0l} + V_0 \sum_{i=1}^n y_{0,i} \varepsilon_{chem,i}^{0v} \quad (T_0, P_0) \quad (II.7)$$

$$Ex_{chim} = D \times (x_l \sum_{i=1}^n x_{0,i} \varepsilon_{chem,i}^{0l} + x_v \sum_{i=1}^n y_{0,i} \varepsilon_{chem,i}^{0v}) \quad (II.8)$$

Les valeurs des exergies chimiques standards ( $\varepsilon_{chem,i}^0$ ) sont données par le Tableau II.11.

$$Ex_{chim} = 6,404 \cdot 10^{-3} \\ \times (0,4321 * (x_{0,H2O} \cdot \varepsilon_{chem,H2O}^{0l}) + 0,5679 \times (y_{0,CH4} \varepsilon_{chem,CH4}^{0v} \\ + y_{0,CO2} \varepsilon_{chem,CO2}^{0v} + y_{0,CO} \varepsilon_{chem,CO}^{0v} + y_{0,H2O} \varepsilon_{chem,H2O}^{0v} + y_{0,H2} \varepsilon_{chem,H2}^{0v}))$$

$$Ex_{chim} = 945,098 \text{ kW}$$

b. Calcul de l'exergie physique

$$Ex_{phy} = \Delta_{\text{état act.} \rightarrow \text{état réf.}} (L(\sum_{i=1}^n x_i H_i^l - T_0 \sum_{i=1}^n x_i S_i^l) + V(\sum_{i=1}^n y_i H_i^v - T_0 \sum_{i=1}^n y_i S_i^v)) \quad (II.9)$$

$$Ex_{phy} = \Delta_{\text{état act.} \rightarrow \text{état réf.}} D \times (x_l(\sum_{i=1}^n x_i H_i^l - T_0 \sum_{i=1}^n x_i S_i^l) + x_v(\sum_{i=1}^n y_i H_i^v - T_0 \sum_{i=1}^n y_i S_i^v)) \quad (II.10)$$

$$Ex_{phy} = D \times [(1 \\ * (y_{CH4} H_{CH4}^v + y_{CO2} H_{CO2}^v + y_{CO} H_{CO}^v + y_{H2O} H_{H2O}^v + y_{H2} H_{H2}^v - T_0 (y_{CH4} S_{CH4}^v \\ + y_{CO2} S_{CO2}^v + y_{CO} S_{CO}^v + y_{H2O} S_{H2O}^v + y_{H2} S_{H2}^v)) - 0,4321 \times (H_{0,H2O}^l - T_0 S_{0,H2O}^l) \\ - 0,5679 \times [(y_{0,CH4} H_{0,CH4}^v + y_{0,CO2} H_{0,CO2}^v + y_{0,CO} H_{0,CO}^v + y_{0,H2O} H_{0,H2O}^v \\ + y_{0,H2} H_{0,H2}^v) - T_0 (y_{0,CH4} S_{0,CH4}^v + y_{0,CO2} S_{0,CO2}^v + y_{0,CO} S_{0,CO}^v + y_{0,H2O} S_{0,H2O}^v \\ + y_{0,H2} S_{0,H2}^v) ]]$$

$$Ex_{phy} = 136,04 \text{ kW}$$

c. Calcul de l'exergie de mélange

$$\Delta_{mél} Ex = \Delta_{mél} H - T_0 \Delta_{mél} S \quad \text{à } (T, P) \quad (II.11)$$

Avec

$$\Delta_{mél} H = D \times (x_l (H^l - \sum_{i=1}^n x_i H_i^l) + x_v (H^v - \sum_{i=1}^n y_i H_i^v)) \quad (II.12)$$

$$\Delta_{mél} S = D \times (x_l (S^l - \sum_{i=1}^n x_i S_i^l) + x_v (S^v - \sum_{i=1}^n y_i S_i^v)) \quad (II.13)$$

$$\Delta_{mél}H = D \times (1 \times (H^v - y_{CH_4}H_{CH_4}^v + y_{CO_2}H_{CO_2}^v + y_{CO}H_{CO}^v + y_{H_2O}H_{H_2O}^v + y_{H_2}H_{H_2}^v))$$

$$\Delta_{mél}H = 0,245 \text{ kW}$$

$$\Delta_{mél}S = D \times (1 \times (S^v - y_{CH_4}S_{CH_4}^v + y_{CO_2}S_{CO_2}^v + y_{CO}S_{CO}^v + y_{H_2O}S_{H_2O}^v + y_{H_2}S_{H_2}^v))$$

$$\Delta_{mél}S = 0,063 \text{ kW} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{mél}Ex = -18,59 \text{ kW}$$

$$Ex_{Totale} = Ex_{phy} + Ex_{chem} + \Delta_{mél}Ex$$

$$Ex_{Totale} = 1062,55 \text{ kW}$$

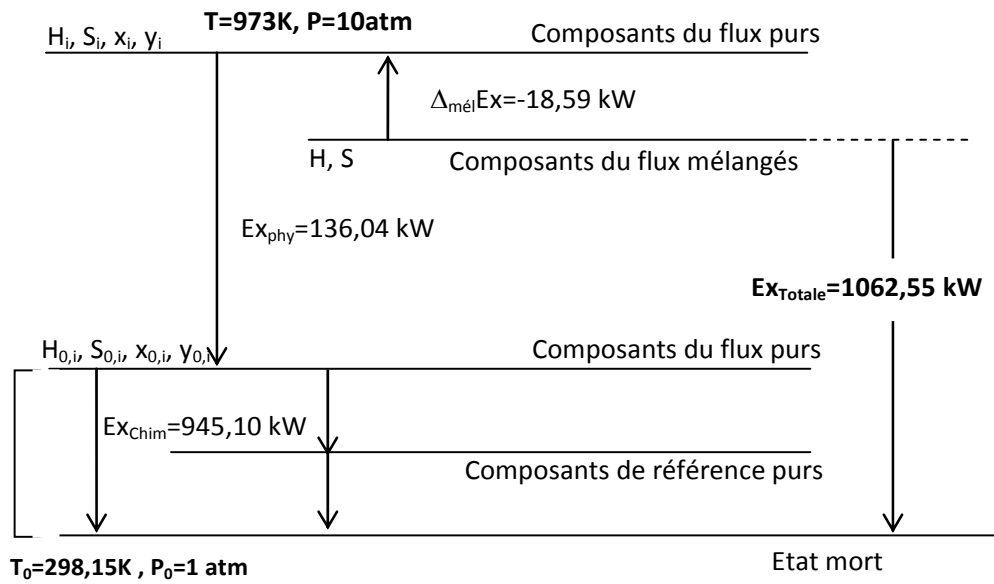
**Tableau II.10 :** Données nécessaires pour la détermination de l'exergie totale du flux9

	Unité	Etat actuel	Etat de référence		Global
			Phase liquide	Phase vapeur	
Débit total	mol.s <sup>-1</sup>	6,40			
Fraction molaire					
CH <sub>4</sub>		0,046	0	0,081	0,046
CO <sub>2</sub>		0,070	0	0,123	0,070
CO		0,039	0	0,069	0,039
H <sub>2</sub> O		0,444	1	0,023	0,444
H <sub>2</sub>		0,399	0	0,704	0,399
Température	K	973	298,15	298,15	298,15
Pression	atm	10	1	1	
Fraction vapeur		1	0	1	0,5679
Fraction liquide		0	1	0	0,4321
Enthalpie (H)	kJ. mol <sup>-1</sup>	-119,26			
Entropie (S)	J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	11,77			
Constituants pur					
Enthalpie	kJ. mol <sup>-1</sup>				
CH <sub>4</sub>		-38,00		-74,54	
CO <sub>2</sub>		-361,62		-393,55	
CO		-89,70		-110,54	
H <sub>2</sub> O		-21,70	-28,90	-241,82	
H <sub>2</sub>		19,87		0	
Entropie	J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>				
CH <sub>4</sub>		-40,05		-80,64	
CO <sub>2</sub>		37,75		2,79	
CO		106,12		89,26	
H <sub>2</sub> O		-20,83	-171,21	-44,28	
H <sub>2</sub>		15,56		0	

**Tableau II.11 :** Exergie chimique standard (Szargut et al., 1988)

	Liquide			Vapeur		
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
$\varepsilon_{0,i}^0 \text{ (kJ.kmol}^{-1}\text{)}$	3120	836510	20140	275430	11710	238490

La Figure II.9 résume l'ensemble des résultats donnant les différentes formes d'exergie du flux9.



**Figure II.9** : Schéma récapitulatif donnant l'exergie totale du flux9

### III.2.3.2 Calcul des exergies des flux matière de l'unité de RMV

Pour le calcul de l'exergie totale des autres flux de l'unité de RMV, on a appliqué exactement la même méthode présentée ci dessus. Les Tableaux II.12 et II.13 présentent, respectivement, les valeurs des enthalpies et des entropies des constituants purs des flux à températures et pressions correspondantes.

Le Tableau II.14 présente la fraction liquide (condensé) et la composition de la phase gaz des flux du procédé au cours du passage de l'état actuel à  $(T_{\text{flux}}, P_{\text{flux}})$  vers l'état de référence ( $T_0=298,15\text{ K}$  ;  $P_0=1\text{atm}$ ). Ce tableau ne donne pas la composition de la phase liquide parce qu'elle est considérée comme de l'eau pure.

Les valeurs des enthalpies et des entropies des constituants des flux purs à température et pression de référence sont regroupées dans le Tableau II.15.

**Tableau II.12 :** Enthalpies des constituants purs à ( $T_{\text{flux}}$ ,  $P_{\text{flux}}$ )

Flux	T (K)	P (atm)	H (kJ/mol)						
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	298	1	-74,54	-	-	-	-	-	-
2	549,1	10	-63,98	-	-	-	-	-	-
3	298	1	-	-	-	-	-	-289,06	-
4	298	10	-	-	-	-	-	-289,04	-
5	325,5	10	-	-	-	-	-	-286,03	-
6	413,4	10	-	-	-	-	-	-277,33	-
7	454	10	-	-	-	-	-	-237,06	-
8	673	10	-	-	-	-	-	-228,91	-
9	973	10	-38	-	-	-361,62	-89,71	-217,05	19,87
10	573	10	-62,77	-	-	-381,93	-102,4	-232,66	8,04
11	573	10	-62,77	-	-	-381,93	-	-232,66	8,04
12	723	10	-54,46	-	-	-374,64	-97,77	-227	12,44
13	723	1	-	-	-	-	-	-	12,43
14	346	1	-	-	-	-	-	-	1,38
15	723	10	-54,46	-	-	-374,64	-	-227	-
16	719,4	1	-54,67	-	-	-374,78	-	-226,92	-
17	298	1	-	-0,01	-0,01	-	-	-	-
18	298	1	-74,54	-	-	-	-	-	-
19	1042,6	1	-	24,19	22,86	-357,84	-	-214,06	-
20	730,5	1	-	13,5	12,88	-374,22	-	-226,5	-

**Tableau II.13 :** Entropies des constituants purs à ( $T_{\text{flux}}$ ,  $P_{\text{flux}}$ )

Flux	T (K)	P (atm)	S (J/mol.K)						
			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	298	1	-80,64	-	-	-	-	-	-
2	549,1	10	-74,51	-	-	-	-	-	-
3	298	1	-	-	-	-	-	-171,25	-
4	298	10	-	-	-	-	-	-171,26	-
5	325,5	10	-	-	-	-	-	-161,73	-
6	413,4	10	-	-	-	-	-	-138,82	-
7	454	10	-	-	-	-	-	-50	-
8	673	10	-	-	-	-	-	-35,37	-
9	973	10	-40,05	-	-	37,75	106,12	-20,84	15,56
10	573	10	-72,36	-	-	11,02	89,38	-41,4	-0,09
11	573	10	-72,36	-	-	11,02	-	-41,4	-0,09
12	723	10	-59,52	-	-	22,3	96,55	-32,63	6,74
13	723	1	-	-	-	-	-	-	25,88
14	346	1	-	-	-	-	-	-	4,3
15	723	10	-59,52	-	-	22,3	-	-326,29	-
16	719,4	1	-40,64	-	-	41,27	-	-13,45	-
17	298	1	-	-0,02	-0,02	-	-	-	-
18	298	1	-80,66	-	-	-	-	-	-
19	1042,6	1	-	39,87	37,93	60,67	-	1,27	-
20	730,5	1	-	27,71	26,57	42,04	-	-12,87	-

**Tableau II.14** : Fraction du liquide (condensé) et composition de la phase gazeuse des flux de procédé au cours du passage des états actuels ( $T_{flux}$ ,  $P_{flux}$ ) vers l'état de référence à ( $P_0, T_0$ )

Fl	Etat	Fraction (%)		T (K)	P (atm)	Composition (%)						
		liq.	vap.			CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	Actuel	0	100	298	1	100	0	0	0	0	0	0
	REF*	0	100	298	1	100	0	0	0	0	0	0
2	Actuel	0	100	549,094	10	100	0	0	0	0	0	0
	REF*	0	100	298	1	100	0	0	0	0	0	0
3	Actuel	100	0	298	1	0	0	0	0	0	100	0
	REF*	100	0	298	1	0	0	0	0	0	0	0
4	Actuel	100	0	298,026	10	0	0	0	0	0	100	0
	REF*	100	0	298	1	0	0	0	0	0	0	0
5	Actuel	100	0	325,490	10	0	0	0	0	0	100	0
	REF*	100	0	298	1	0	0	0	0	0	0	0
6	Actuel	100	0	413,424	10	0	0	0	0	0	100	0
	REF*	100	0	298	1	0	0	0	0	0	0	0
7	Actuel	0	100	454,030	10	0	0	0	0	0	100	0
	REF*	100	0	298	1	0	0	0	0	0	0	0
8	Actuel	0	100	673	10	0	0	0	0	0	100	0
	REF*	100	0	298	1	0	0	0	0	0	0	0
9	Actuel	0	100	973	10	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94
	REF*	43,21	56,79	298	1	8,12	0	0	12,35	6,88	2,26	70,39
10	Actuel	0	100	573	10	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94
	REF*	43,21	56,79	298	1	8,12	0	0	12,35	6,88	2,26	70,39
11	Actuel	0	100	573	10	4,65	0	0	10,89	0,08	40,61	43,78
	REF*	39,27	60,73	298	1	7,58	0	0	17,97	0	2,26	72,19
12	Actuel	0	100	723	10	4,65	0	0	10,89	0,08	40,61	43,78
	REF*	39,27	60,73	298	1	7,58	0	0	17,97	0	2,26	72,19
13	Actuel	0	100	723	1	0	0	0	0	0	0	100
	REF*	0	100	298	1	0	0	0	0	0	0	100
14	Actuel	0	100	346	1	0	0	0	0	0	0	100
	REF*	0	100	298	I.	0	0	0	0	0	0	100
15	Actuel	0	100	723	10	8,27	0	0	19,36	0,14	72,23	0
	REF*	71,63	28,37	298	1	29,28	0	0	68,44	0	2,28	0
16	Actuel	0	100	719,355	1	8,27	0	0	19,36	0,14	72,23	0
	REF*	71,63	28,37	298	1	29,28	0	0	68,44	0	2,28	0
17	Actuel	0	100	298	1	0	21	79	0	0	0	0
	REF*	0	100	298	1	0	21	79	0	0	0	0
18	Actuel	0	100	298	1	100	0	0	0	0	0	0
	REF*	0	100	298	1	100	0	0	0	0	0	0
19	Actuel	0	100	1042,574	1	0	1,10	45,54	13,33	0	40,03	0
	REF*	38,65	61,35	298	1	0	1,79	74,24	21,70	0	2,27	0
20	Actuel	0	100	730,500	1	0	1,10	45,54	13,33	0	40,03	0
	REF*	38,65	61,35	298	1	0	1,79	74,24	21,70	0	2,27	0
21	Actuel	0	100	622,652	1	0	1,10	45,54	13,33	0	40,03	0
	REF*	38,65	61,35	298	1	0	1,79	74,24	21,70	0	2,27	0

**Tableau II.15 :** Enthalpies et entropies des constituants purs à ( $T_0=298,15\text{K}$  et  $P_0=1\text{atm}$ )

Elément	Etat	H (kJ /mol)	S (J/mol.K)
CH <sub>4</sub>	Gaz	-74,54	-80,639
O <sub>2</sub>	Gaz	-0,01	-0,023
N <sub>2</sub>	Gaz	-0,01	-0,021
CO <sub>2</sub>	Gaz	-393,55	2,790
CO	Gaz	-110,54	89,261
H <sub>2</sub> O	liquide	-241,82	-44,285
H <sub>2</sub>	Gaz	0,00	-0,001

Les résultats de calculs des différentes formes de l'exergie des flux de matière de l'unité de RMV sont présentés dans le Tableau II.16.

**Tableau II.16 :** Valeurs des formes d'exergie des flux de matière de l'unité de RMV  
 (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)

n° flux	Ex <sub>phy</sub> (kW)	Ex <sub>chim</sub> (kW)	$\Delta_{\text{mél}}\text{Ex}$ (kW)	Ex <sub>tot</sub> (kW)
1	0,00	836,51	0,00	836,51
2	8,73	836,51	0,00	845,24
3	0,00	12,48	0,00	12,48
4	0,09	12,48	0,00	12,57
5	0,73	12,48	0,00	13,21
6	8,23	12,48	0,00	20,71
7	63,38	12,48	0,00	75,86
8	78,52	12,48	0,00	91,00
9	136,06	945,16	-18,59	1062,62
10	78,73	945,16	-18,42	1005,47
11	77,92	939,30	-18,02	999,20
12	96,41	939,29	-17,95	1017,77
13	13,21	668,68	0,00	681,89
14	0,28	668,68	0,00	668,96
15	68,16	272,64	-7,45	333,36
16	47,73	272,64	-7,52	312,85
17	0,00	7,24	-6,57	0,66
18	0,00	161,87	0,00	161,87
19	153,14	39,58	-23,13	169,59
20	83,16	39,58	-23,12	99,62
21	63,89	39,58	-23,12	80,35

### III.2.4 Analyse exergetique de l'unité de RMV

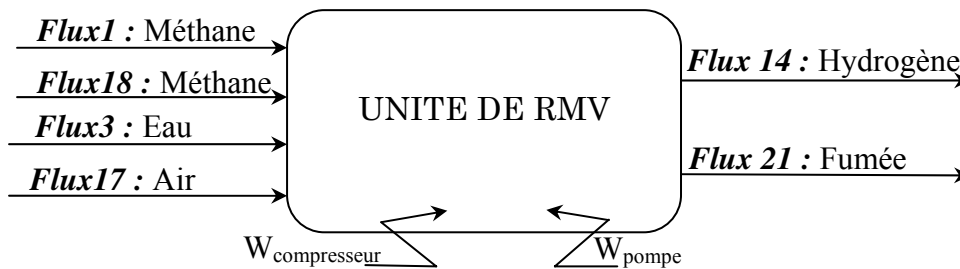
Pour l'analyse exergetique de l'unité de reformage, on fait appel au bilan d'exergie présenté dans le CHAPITRE I (§ B/ III.1). En fait, il existe deux méthodes pour calculer l'exergie totale détruite dans le procédé. Une méthode globale, qui raisonne sur les entrées sortie matière et énergie sur l'ensemble du procédé sans entrer dans les détails (procédé considéré comme une boîte noire). Cette méthode est rapide, ses résultats sont à considérer comme des



grandeurs globales. La deuxième méthode, consiste à calculer l'exergie détruite dans chaque équipement et à additionner les valeurs pour calculer l'exergie totale détruite. Cette deuxième méthode est moins rapide que la première mais plus fine du fait qu'elle nous renseigne sur la contribution de chaque équipement du procédé dans l'exergie totale détruite. Par conséquent, cette méthode permet d'identifier les lieux des potentiels d'amélioration énergétique. Ces deux méthodes sont considérées dans ce travail. Pour pouvoir comparer les performances exergétiques des systèmes de production d'hydrogène, on va exprimer les flux d'exergie par mole d'hydrogène produit (kJ/mole H<sub>2</sub>). Cette valeur d'exergie, (kJ/mole H<sub>2</sub>), s'obtient en divisant l'exergie d'un flux (matière, thermique,...) par la production d'hydrogène de l'unité de RMV étudiée. Cette notation normalisée va, également, nous faciliter la tâche lors des études d'ACV des scénarios de production d'hydrogène.

#### III.2.4.1 Méthode globale

Dans cette méthode, le procédé de RMV est considéré comme étant une boîte noire et on raisonne sur l'échange exergétique aux frontières du système (voir Figure II.10).



**Figure II.10** : Schéma du procédé de RMV considéré comme une boîte noire

On définit l'exergie entrante au procédé :

$$EX_{entrante} = EX_{CH_4} + EX_{CH_4_{appoint}} + EX_{Eau} + EX_{Air} + W_{compresseur} + W_{pompe} \quad (II.14)$$

$$EX_{entrante} = EX_{Flux1} + EX_{Flux18} + EX_{Flux3} + EX_{Flux17} + W_{compresseur} + W_{pompe} \quad (II.15)$$

L'exergie sortante :

$$EX_{sortante} = EX_{H_2} + EX_{fumée} \quad (II.16)$$

$$EX_{sortante} = EX_{Flux14} + EX_{Flux21} \quad (II.17)$$

L'exergie détruite :

$$EX_{détruite} = EX_{entrante} - EX_{sortante} \quad (II.18)$$

L'exergie rejetée :

$$EX_{rejetée} = EX_{fumée} = EX_{Flux21} \quad (II.19)$$

L'exergie non utilisée :

$$Ex_{\text{non utilisée}} = Ex_{\text{détruite}} + Ex_{\text{rejetée}} \quad (\text{II.20})$$

$$Ex_{\text{non utilisée}} = Ex_{\text{détruite}} + Ex_{\text{Flux21}} = Ex_{\text{entrante}} - Ex_{\text{H}_2 \text{ produit}} \quad (\text{II.21})$$

Le rendement exergetique du procédé :

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 1 - \frac{Ex_{\text{non utilisée}}}{Ex_{\text{entrante}}} = \frac{Ex_{\text{H}_2 \text{ produit}}}{Ex_{\text{entrante}}} \quad (\text{II.22})$$

Le Tableau II.17 présente les valeurs de ces formes d'exergie.

**Tableau II.17 :** Valeurs d'exergie mises en jeu par le procédé de RMV

Grandeur	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )
Ex <sub>entrante</sub>	364,56
Ex <sub>sortante</sub>	267,33
Ex <sub>détruite</sub>	97,24
Ex <sub>rejetée</sub>	28,66
Ex <sub>non utilisée</sub>	125,90

Le calcul du rendement exergetique du procédé de RMV donne :

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 1 - \frac{125,9}{364,56} = 65,47\%$$

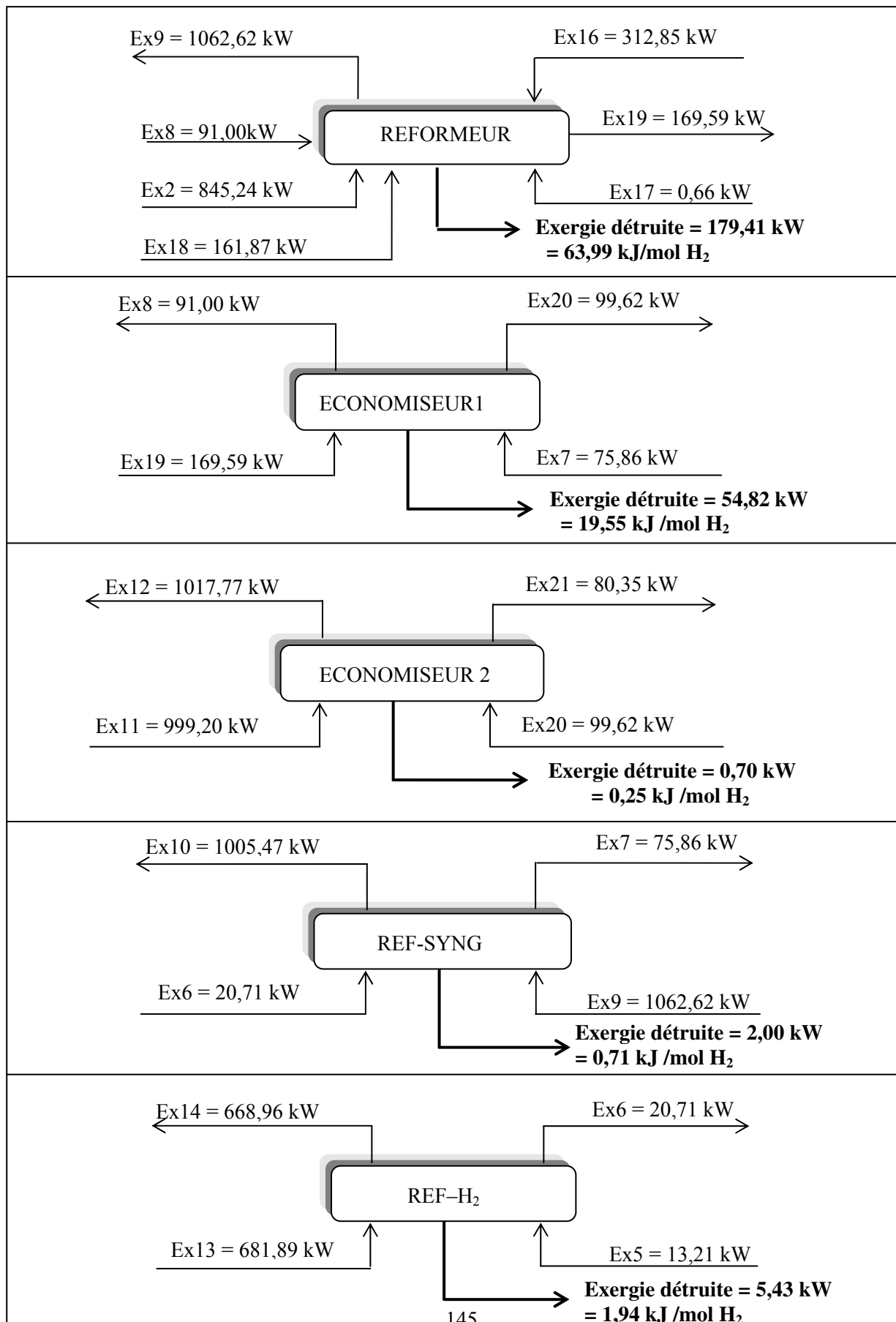
#### III.2.4.2 Méthode détaillée

Dans cette méthode, on a appliqué des bilans exergetique pour chaque équipement du procédé de RMV. Avant d'entamer les calculs on doit identifier les flux, de matière et d'énergie, entrant et sortant à l'équipement correspondant. Sur les Encadrés II.1 et II.2 on détaille les bilans exergetiques pour chaque équipement de l'unité de RMV. Le Tableau II.18 résume l'ensemble des résultats obtenus.

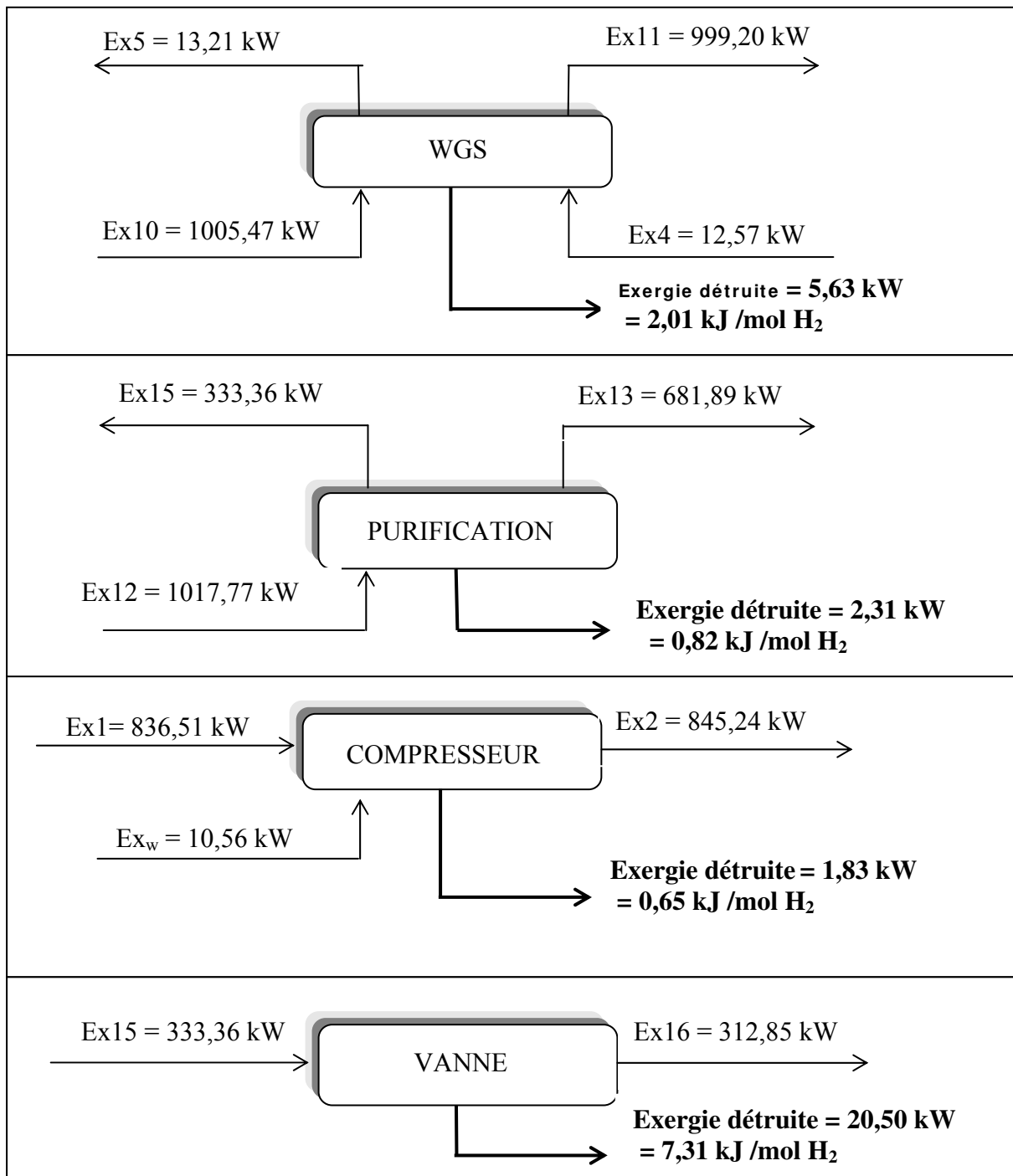
**Tableau II.18 :** Résultats de l'étude exergetique du procédé de RMV (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)

Appareil	Ex <sub>entrante</sub>	Ex <sub>sortante</sub>	Ex <sub>détruite</sub>	φ <sub>appareil</sub>	Pourcent de l'exergie totale détruite
	kJ/mol H <sub>2</sub>				(%)
Reformeur	503,47	439,48	63,99	87,29	65,81
Shifter	363,09	361,08	2,01	99,45	2,06
Compresseur	302,12	301,46	0,65	99,78	0,67
Econo-1	87,54	67,99	19,55	77,66	20,11
Econo-2	391,91	391,65	0,25	99,94	0,26
Ref-Syng	386,38	385,67	0,71	99,82	0,73
Ref-H <sub>2</sub>	247,91	245,98	1,94	99,22	1,99
Purificateur	362,92	362,10	0,82	99,77	0,85
Vanne de détente	118,89	111,58	7,31	93,85	7,52
<i>Total</i>	2764,22	2666,99	97,24		100

**Encadré II.1 :** Résultats du bilan exergetique des équipements du procédé de RMV  
 (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)



**Encadré II.2** : Résultats du bilan exergetique des équipements du procédé de RMV (suite)



*III.2.4.1 Interprétation des résultats*

Le rendement thermique de l'unité étudiée est de 70,03%. Cette valeur est typique pour ce type de procédé (Lutz et al., 2003 ; Rosen, 1991 ; Simpson et Lutz, 2007). Elle montre, d'une part, qu'une bonne partie de l'énergie entrante au procédé est conservée dans le vecteur hydrogène produit et d'autre part que 30% de l'énergie entrante au procédé est non exploitée.

Le rendement exergetique de l'unité RMV est égal à 65,47%, il est inférieur au rendement thermique qui s'élève à 70,03 %. Ceci s'explique par le fait que le rendement exergetique comporte un terme d'exergie rejetée en plus d'un terme d'exergie détruite. Ce dernier, synonyme des irréversibilités des transformations thermodynamiques, n'est pas pris en considération par le premier principe lors du calcul du rendement thermique. Si dans un cas limite, le rendement thermique du procédé est proche de 100% (hypothèse : système sans pertes ni rejets d'énergie) le rendement exergetique est impérativement inférieur à cette valeur car en plus de cette hypothèse on doit supposer que toutes les transformations sont réversibles (idéales : sans frottements, suffisamment lentes constituées par une infinité d'états d'équilibres intermédiaires...). D'où l'intérêt d'une analyse exergetique car elle mesure à la fois l'évolution de la quantité et la qualité de l'énergie au cours d'une transformation. Une dégradation de l'exergie est une dégradation du potentielle d'utilisation de l'énergie. Le Tableau II.19 montre que la grande partie de l'exergie détruite est localisée dans le reformeur, il est à l'origine de 65,81% de l'exergie détruite dans l'ensemble du procédé. Pour pouvoir analyser de près cette destruction d'exergie il sera intéressant de subdiviser le reformeur en deux parties à savoir le four de combustion et le réacteur du reformage voir Figure II.11.

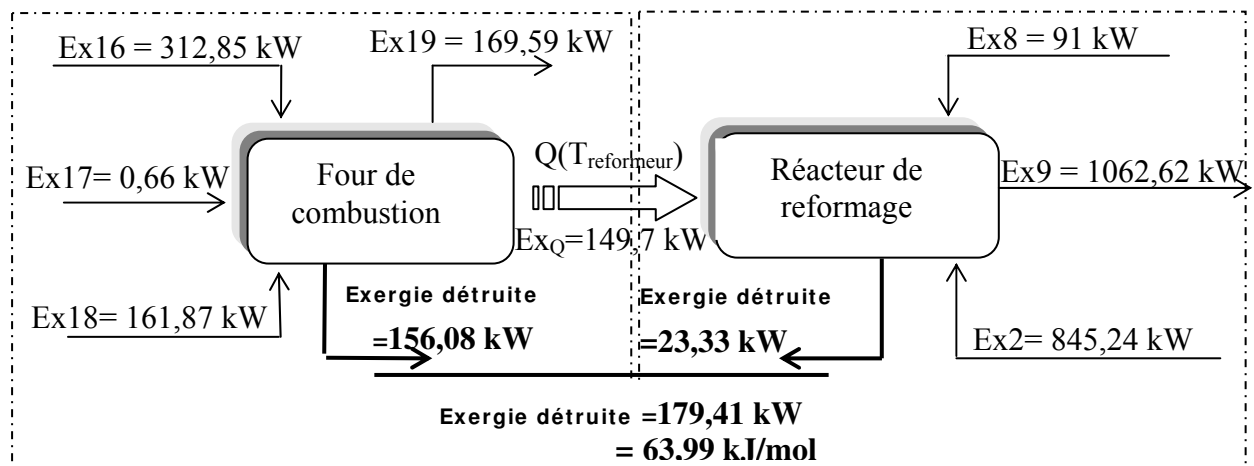


Figure II.11: Contribution de chaque partie du reformeur dans l'exergie détruite

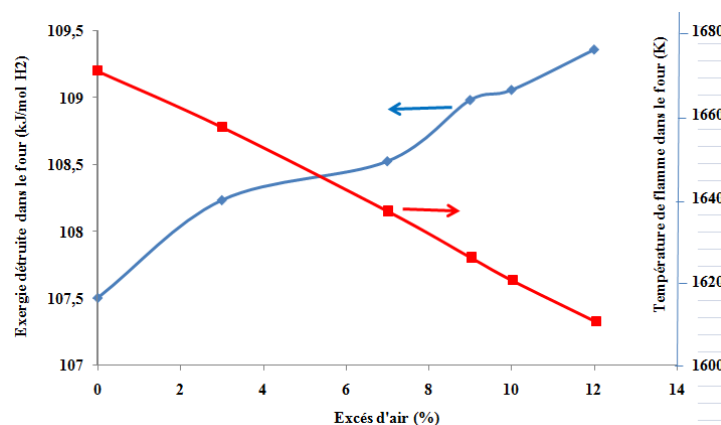
Tableau II.19 : Répartition de l'exergie détruite dans le reformeur

Unité	Ex entrante	Ex sortante	Ex détruite	Pourcentage
		(kJ/mol H <sub>2</sub> )		(%)
Réacteur de reformage	387,31	378,99	8,32	13
Four de combustion	169,55	113,88	55,67	87
<i>Total</i>			63,99	100

On voit bien que l'exergie détruite est en grande partie localisée dans le four de combustion représentant 87% des pertes dans le reformeur représentant 57,25% de l'exergie totale détruite dans l'ensemble du procédé. Cette exergie détruite peut être attribuée aux:

- Irréversibilités des réactions incontrôlées au cours de la combustion.
- Grands écarts de températures entre les flux au niveau du four de combustion. A titre d'exemple, cet écart est de 740K entre les fumées de combustion sortantes et l'air d'admission.

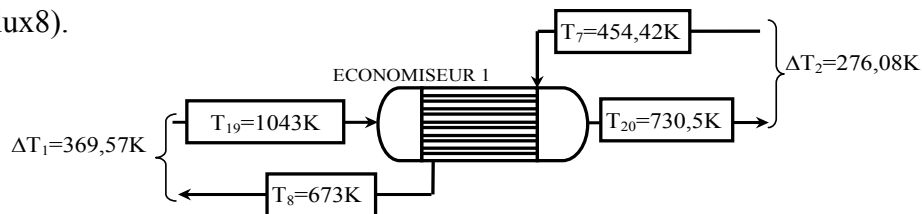
Le rendement exergetique du four de combustion est de 67,17%, cette valeur est typique pour ces équipements à cause de la grande valeur d'entropie créée lors des réactions incontrôlées de combustion (Brzustowski, 1980). L'excès d'air de combustion possède une influence sur l'exergie détruite dans le four. Sur la Figure II.12, on présente l'évolution de la température de flamme et de l'exergie détruite dans le four en fonction du pourcentage d'excès d'air. On peut remarquer que l'exergie détruite dans le four croît par augmentation du pourcentage d'excès d'air. Ceci peut s'interpréter par le fait que l'augmentation de l'excès d'air diminue le niveau de température de disponibilité de la quantité de chaleur produite. Cette opération est synonyme d'une dégradation de la qualité de la chaleur, d'une diminution du potentiel d'utilisation de l'énergie thermique et par conséquent d'une destruction d'exergie. Toutefois, une valeur d'excès de 10% reste usuellement commode pour un combustible gazeux qui satisfait en plus d'un minimum d'exergie détruite, une combustion sécurisée dans le four.



**Figure II.12 :** Evolutions de l'exergie détruite et de la température de flamme dans le four en fonction de l'excès d'air

L'économiseur1 occupe la seconde place (voir Tableau II.18) en termes de destruction d'exergie avec une contribution de 20,11% soit 19,55 kJ/mol H<sub>2</sub>. Cette valeur est due au

gradient de température entre les flux entrant et sortant de cet échangeur (Figure II.13). On voit bien une dégradation de la qualité de l'énergie au cours de cette opération de transfert de chaleur. En effet à partir d'un flux 19 de bonne qualité d'énergie (une quantité de chaleur à 1043K), un fluide de qualité énergétique moindre est obtenu : le flux 8 à une température de seulement 673K. L'opération demeure par conséquent irréversible c'est-à-dire qu'on ne pourrait jamais rétablir l'état initial spontanément par inversion du sens de transfert thermique. Cette irréversibilité se traduit par une création d'entropie synonyme de destruction d'exergie. Cette exergie détruite serait nulle si le gradient de température aux deux extrémités de l'échangeur était nul ( $\Delta T_1 = \Delta T_2 = 0$ ). Cette configuration nécessiterait un échangeur parfait de dimension infinie, ce qui est pratiquement impossible. On rappelle que le premier principe de la thermodynamique est bien vérifié pour l'Economiseur1, c'est-à-dire que la quantité de chaleur cédée par le fluide chaud (Flux 19  $\rightarrow$  Flux20) est reçue en totalité par le fluide froid (flux 7  $\rightarrow$  Flux8).



**Figure II.13** : Schéma simplifié de l'économiseur1

L'exergie non utilisée, dans le procédé, est la somme de l'exergie détruite et de l'exergie rejetée. L'exergie rejetée, dans notre cas, est la valeur de l'exergie des fumées issues de la combustion (flux21). Le Tableau II.20 présente la répartition de l'exergie non utilisée dans l'unité de RMV.

**Tableau II.20:** Répartition de l'exergie non utilisée de l'unité de RMV

	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Pourcentage rapporté à l'exergie non utilisée (%)	Pourcentage rapporté à l'exergie entrante au procédé (%)
Exergie détruite	97,24	77,24	26,67
Exergie rejetée	28,66	22,76	7,87
Exergie non utilisée	125,90	100	34,53

On constate que l'exergie non utilisée est en majorité de l'exergie détruite, avec un pourcentage de 77,24%, ceci est dû aux irréversibilités des transformations dans le système. L'exergie non utilisée représente 34,53 % de l'exergie entrante au procédé. Par ailleurs, l'exergie rejetée peut être subdivisée en trois parties à savoir un terme traduisant l'exergie physique, un terme pour l'exergie de mélange et un terme pour l'exergie chimique. Le Tableau II.21 illustre les valeurs de ces formes d'exergie.

**Tableau II.21:** Formes d'exergie rejetée par l'unité de RMV

	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )
Exergie physique	22,79
Exergie chimique	14,12
Exergie de mélange	-8,25
Total	28,66

La partie physique est due à la température, du flux, supérieure à la température de référence. Si cette exergie était convertie en totalité en travail mécanique, le rendement exergetique du procédé passerait de 65,47% à 71,72%. L'exergie chimique du rejet est la quantité du travail mécanique pouvant être extraite de ce flux s'il est ramené à l'équilibre chimique avec l'environnement (état mort). Comme ce rejet, dans notre cas, est en équilibre avec lui même et comprend des composés stables (composés issus de la combustion), la récupération de son exergie chimique est très difficile voire impossible. Théoriquement, pour pouvoir réaliser cette opération de récupération du travail mécanique, on doit utiliser un réacteur produisant uniquement des espèces de l'état mort. Ces espèces doivent, par suite, être ramenées à la même composition de cet état mort. Ceci peut être réalisé par une série de membranes sélectives qui doivent extraire chaque espèce à son état environnemental mort lors de la récupération du travail mécanique. Si cette exergie chimique est convertie en totalité en travail mécanique le rendement exergetique du procédé passera de 65,47% à 69,34%. Si on valorise à la fois les deux formes l'exergie chimique et l'exergie physique du rejet le rendement exergetique sera égal à 75,59%. Pour synthétiser cette partie du travail, on présente dans le Tableau II.22 l'essentiel des résultats obtenus lors de l'étude de l'unité de RMV.

**Tableau II.22 :** Principaux résultats de l'étude du procédé de RMV

		Valeur	Unité
Rendement thermique		70,03	%
Rendement exergetique		65,47	%
CH <sub>4</sub>	Reformeur	0,357	mol/mol H <sub>2</sub>
	Appoint	0,069	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total	0,426	mol/mol H <sub>2</sub>
Eau		1,427	mol/mol H <sub>2</sub>
Air de combustion		1,840	mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseur	3,768	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,028	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	3,796	kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission Fumée	CO <sub>2</sub>	0,426	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	3,193	mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée		125,99	kJ /mol H <sub>2</sub>
Production H <sub>2</sub>		2,80	mol/s



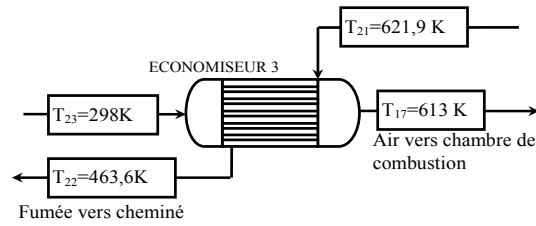
### **III.3 Conclusion**

D'après le premier principe de la thermodynamique le procédé présente un problème de conception puisqu'une grande partie de l'énergie est dégagée dans la cheminée (fumée à  $T=622K$ ). La détermination de l'exergie non utilisée prouve bien l'intérêt de l'analyse exergétique des procédés. L'amélioration du rendement exergétique du procédé passe évidemment par l'amélioration de l'efficacité des équipements, en vue de diminuer l'exergie détruite, et/ou par une diminution de l'exergie rejetée. Cette deuxième solution sera envisagée, dans le deuxième volet du travail, en installant un récupérateur de chaleur au niveau des fumées s'échappant du procédé pour préchauffer l'air de combustion.

## **IV. ETUDE D'UN NOUVEAU PROCEDE DE REFORMAGE DU METHANE A LA VAPEUR (RMV2)**

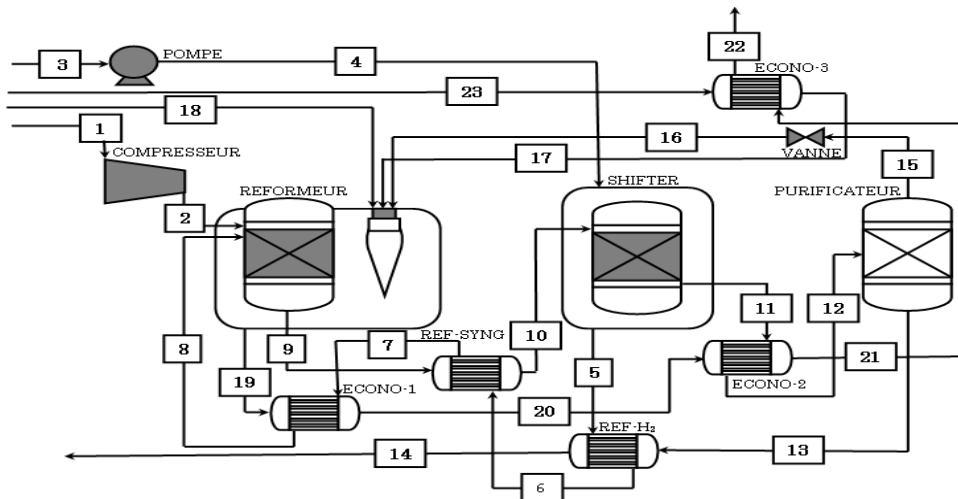
### **IV.1 Introduction**

L'étude exergétique du premier procédé montre qu'il présente un problème de conception. En effet 34,53 % de l'exergie entrante au procédé est non utilisée dont 77,24% est détruite et le reste, 22,76%, est rejetée. Pour l'amélioration de l'efficacité exergétique de ce procédé, deux alternatives se présentent. La première va agir pour diminuer l'exergie détruite. On rappelle que cette exergie détruite est due aux irréversibilités des transformations. Ce point est directement lié à la conception des équipements (technologie, mode de fonctionnement, arrangement dans le procédé...) et à leur état actuel de fonctionnement (encrassement, usure, corrosion, etc). La deuxième alternative concerne la diminution de l'exergie rejetée, en valorisant les flux rejetés par le procédé. Cette deuxième alternative va être envisagée dans ce travail, en installant un économiseur (Economiseur3) coté fumée permettant de préchauffer l'air de combustion. On vient de voir, dans le premier procédé, que les fumées de combustion, flux21, sont émises à température de 622K avec un contenu exergétique de 28,66 kJ/mol  $H_2$ . Ce flux va être exploité pour préchauffer l'air, flux23, de la température ambiante 298,15K à une température de 613K (température de l'air à l'entrée de la chambre de combustion flux 17). La Figure II.14 schématise le fonctionnement de l'Economiseur3. Pour simplifier la notation, on appelle le procédé initial de reformage du méthane RMV1 et le nouveau procédé RMV2.



**Figure II.14:** Schéma simplifié de fonctionnement de l'économiseur 3

Le nouveau procédé (RMV2) est présenté dans la figure II.15.



**Figure II.15:** Schéma du nouveau procédé de reformage du méthane (RMV2)

L'objectif de cette étude est de voir quels sont les effets de cette modification sur la performance du procédé. Cette performance va être traitée en termes de productivité d'hydrogène, de consommation d'énergie primaire, d'émission de CO<sub>2</sub>, d'exergie détruite, d'exergie rejetée et de rendement exergétique.

## IV.2 Démarche suivie

La démarche générale d'étude de ce procédé est exactement identique à celle adoptée dans la première partie de ce travail. Elle comprend les quatre étapes à savoir :

- Simulation et récupération des résultats l'unité de reformage (RMV2).
- Vérification des bilans de matière et d'énergie pour chaque équipement du procédé.
- Calcul de l'exergie totale de chaque flux du procédé.
- Etablissement des bilans exergétiques pour chaque équipement du procédé.

## IV.3 Résultats et interprétation

Les caractéristiques des flux, résultats de simulation, sont regroupées dans le Tableau II.23. On voit que la différence entre cette configuration de procédé et la configuration précédente, étudié en première partie, réside dans l'ajout de l'économiseur 3.

**Tableau II.23:** Caractéristiques des flux de matière du procédé de RMV2

FLUX	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	D (kg.s <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)							
							CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	
1	1	298	1,00	0,02	-74,54	-80,66	100	0	0	0	0	0	0	0
2	10	549,09	1,00	0,02	-63,98	-74,51	100	0	0	0	0	0	0	0
3	1	298	4,00	0,07	-289,06	-171,25	0	0	0	0	0	100	0	0
4	10	298,03	4,00	0,07	-289,04	-171,26	0	0	0	0	0	100	0	0
5	10	325,49	4,00	0,07	-286,65	-163,59	0	0	0	0	0	100	0	0
6	10	413,42	4,00	0,07	-278,91	-142,56	0	0	0	0	0	100	0	0
7	10	454,03	4,00	0,07	-255,37	-90,34	0	0	0	0	0	100	0	0
8	10	673,00	4,00	0,07	-228,91	-35,37	0	0	0	0	0	100	0	0
9	10	973,00	6,40	0,09	-119,26	11,78	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94	0
10	10	573,00	6,40	0,09	-133,96	-7,59	4,65	0	0	7,04	3,92	44,45	39,94	0
11	10	573,00	6,40	0,09	-135,45	-9,57	4,65	0	0	10,89	0,08	40,61	43,78	0
12	10	723,00	6,40	0,09	-130,06	-1,22	4,65	0	0	10,89	0,08	40,61	43,78	0
13	1	723,00	2,80	0,01	12,43	25,88	0	0	0	0	0	0	0	100
14	1	346,00	2,80	0,01	1,38	4,30	0	0	0	0	0	0	0	100
15	10	723,00	3,60	0,08	-241,12	-17,64	8,27	0	0	19,36	0,14	72,23	0	0
16	1	719,36	3,60	0,08	-241,12	1,47	8,27	0	0	19,36	0,14	72,23	0	0
17	1	613,00	4,85	0,14	9,36	25,65	0	21	79	0	0	0	0	0
18	1	298,00	0,13	0,00	-74,54	-80,66	100	0	0	0	0	0	0	0
19	1	1055,74	8,57	0,22	-122,27	35,55	0	1,86	44,65	13,18	0	40,31	0	0
20	1	730,55	8,57	0,22	-134,61	21,61	0	1,86	44,65	13,18	0	40,31	0	0
21	1	617,90	8,57	0,22	-138,64	15,64	0	1,86	44,65	13,18	0	40,31	0	0
22	1	463,62	8,57	0,22	-143,94	5,78	0	1,86	44,65	13,18	0	40,31	0	0
23	1	298	4,85	0,14	-0,01	4,24	0	21	79	0	0	0	0	0

Le Tableau II.24 regroupe les différentes formes d'exergie des flux du procédé de RMV2.

**Tableau II.24:** Les différentes formes d'exergie des flux du procédé de RMV2

n° flux	Ex <sub>phy</sub> (kW)	Ex <sub>chim</sub> (kW)	Δ <sub>mél</sub> Ex (kW)	Ex <sub>tot</sub> (kW)
1	0,00	836,51	0,00	836,51
2	8,73	836,51	0,00	845,24
3	0,00	12,48	0,00	12,48
4	0,09	12,48	0,00	12,57
5	0,73	12,48	0,00	13,21
6	8,23	12,48	0,00	20,71
7	63,38	12,48	0,00	75,86
8	78,52	12,48	0,00	91,00
9	76,09	1111,40	-18,59	1168,90
10	18,77	1111,40	-18,42	1111,75
11	17,12	1099,81	-18,02	1098,91
12	95,89	940,13	-17,46	1018,56
13	13,21	668,68	0,00	681,89
14	0,28	668,68	0,00	668,96
15	67,74	273,36	-7,45	333,66
16	47,31	273,36	-7,52	313,15
17	14,50	6,80	-6,17	15,13
18	0,00	108,75	0,00	108,75
19	149,79	37,97	-22,67	165,08
20	79,56	37,97	-22,67	94,86
21	60,35	37,97	-22,66	75,65
22	40,10	37,97	-22,65	55,41
23	0,00	6,80	-6,17	0,62

Les résultats du bilan exergetique de l'unité de RMV2 sont regroupés dans le Tableau II.25

**Tableau II.25:** Résultats de l'étude exergetique de l'unité de RMV2

Appareil	Ex <sub>entrante</sub>	Ex <sub>sortante</sub>	Ex <sub>détruite</sub>	φ <sub>appareil</sub>	Pourcentage de l'exergie totale détruite
	(kJ/mol H <sub>2</sub> )				(%)
Reformeur	489,79	475,77	14,02	97,14	16,08
Shifter	401,00	396,65	4,35	98,92	4,99
Compresseur	302,12	301,46	0,65	99,78	0,75
Econo-1	85,93	66,29	19,64	77,14	22,53
Econo-2	425,77	390,26	35,51	91,66	40,73
Econo-3	27,20	25,16	2,05	92,48	2,35
Ref-Syng	424,28	423,57	0,71	99,83	0,82
Ref-H <sub>2</sub>	247,91	245,98	1,94	99,22	2,22
Purificateur	363,20	362,20	1,00	99,73	1,15
Vanne de détente	119,00	111,69	7,31	93,85	8,39
<i>Total</i>	2886,20	2799,03	87,18		100,00

Le calcul des rendements thermique et exergetique donne :

$$\eta_{\text{Thermique}} = 73,93\%$$

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 69,06\%$$

Sur le Tableau II.26 on regroupe les valeurs des différentes formes de l'exergie non utilisée dans l'unité RMV2.

**Tableau II.26:** Répartition de l'exergie non utilisée de l'unité de RMV2

	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Pourcentage (%)
Exergie détruite	87,18	81,52
Exergie rejetée	19,76	18,48
Exergie non utilisée	106,94	100

La comparaison des deux procédés de reformage du méthane RMV1 et RMV2 nous permet de dégager ces principales constatations :

- Une diminution de 10,35% de l'exergie détruite dans le procédé (de 97,24 kJ/mol H<sub>2</sub> pour RMV1 à 87,18 kJ/mol H<sub>2</sub> pour RMV2) est observée, ceci est très important à signaler. Parce que, même avec l'ajout d'un autre équipement au procédé (l'économiseur 3), qui va, évidemment, ramener une contribution à l'exergie détruite, on a pu diminuer l'exergie détruite dans l'ensemble du procédé. D'autre part, une diminution de 31% de l'exergie rejetée (de 28,66 kJ/mol H<sub>2</sub> à 19,76 kJ/mol H<sub>2</sub>) est obtenue. Ceci s'interprète par la valorisation thermique des fumées issues de la combustion comme on vient de le présenter ci dessus.

- Une amélioration très nette de l'efficacité exergetique du reformeur est aussi observée : il ne contribue plus que pour 16,08% de l'exergie détruite dans l'ensemble du procédé au lieu de 65,81% dans la première configuration. Ceci est imputé au rapprochement de la température de l'air admis dans la chambre de combustion (flux17) avec celle des fumées (flux19). L'écart de température entre ces flux est réduit à 443K contre 740K pour le premier procédé.

- Un déplacement des imperfections thermodynamiques des équipements du procédé du reformeur vers un échangeur de chaleur (Economiseur2). En effet, l'Economiseur 2 vient, maintenant, en premier rang dans les pertes exergetiques, il contribue à 40,73% des pertes exergetiques globales du procédé. Cette valeur est due essentiellement au gradient de température aux deux extrémités de cet échangeur. Cet échangeur présentera, ainsi, un centre d'intérêt pour l'amélioration de l'efficacité exergetique du procédé RMV2.

#### IV.4 Conclusion

Les recommandations de l'étude exergétique de l'unité de RMV nous ont permis de bâtir une variante de procédé plus performant. Le Tableau II.27 synthétise les principales caractéristiques des procédés RMV1 et RMV2.

**Tableau II.27** : Les principales grandeurs caractéristiques des procédés RMV1 et RMV2

		RMV1	RMV2	Unité
Rendement thermique		70,03	73,93	%
Rendement exergétique		65,47	69,06	%
CH <sub>4</sub>	Reformeur	0,357	0,357	mol/mol H <sub>2</sub>
	Appoint	0,069	0,046	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total	0,426	0,403	mol/mol H <sub>2</sub>
Eau		1,427	1,427	mol/mol H <sub>2</sub>
Air de combustion		1,840	1,728	mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseur	3,768	3,768	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,028	0,028	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	3,796	3,796	kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission des fumées	CO <sub>2</sub>	0,426	0,403	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	3,193	3,058	mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée		125,90	106,94	kJ /mol H <sub>2</sub>
Production H <sub>2</sub>		2,804	2,804	mol/sec

On remarque des améliorations du rendement thermique de 3,9% et du rendement exergétique de 3,56%, ceci prouve que le deuxième procédé permet une utilisation plus rationnelle de l'énergie primaire. La diminution de l'exergie détruite indique une diminution des imperfections thermodynamiques du procédé. A production égale d'hydrogène, le deuxième procédé consomme 5,4 % moins d'énergie fossile (le méthane). Autrement dit une molécule de méthane dans le deuxième procédé est plus productive en hydrogène que celle du premier procédé (2,48 mole d'H<sub>2</sub>/mole du méthane pour RMV2 contre 2,35 mole d'H<sub>2</sub>/mole du méthane RMV1). D'autre part, le deuxième procédé est plus propre, il est moins émetteur de CO<sub>2</sub> principal gaz à effet de serre. A travers l'exemple de l'unité de RMV, l'intérêt d'une analyse exergétique est mis en évidence pour servir à l'amélioration et l'optimisation des systèmes industriels. Néanmoins, la faisabilité de la solution d'amélioration proposée doit tenir compte, d'une part, des améliorations des performances enregistrées (augmentation de la productivité en hydrogène, diminution des émissions de CO<sub>2</sub>, etc.) et, d'autre part, de l'aspect économique relatif à l'achat et l'entretien d'un nouvel échangeur de chaleur.

## V. ETUDES ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE PARAMETREES

### V.1 Introduction

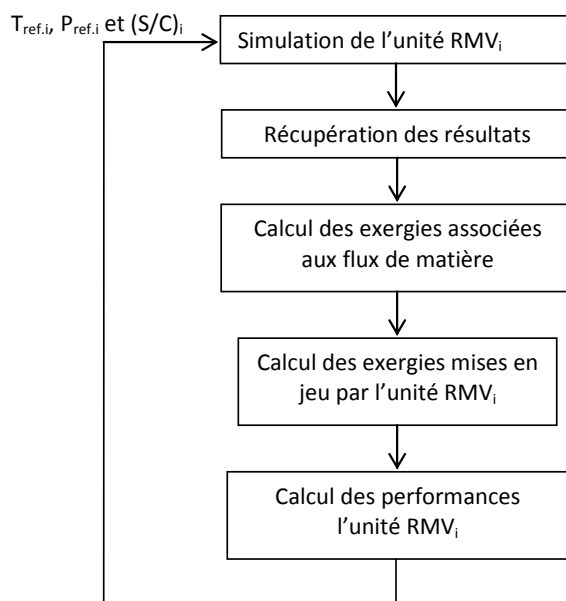
Il a été démontré dans le CHAPITRE I (§ A/ II.1.1) que la réaction de reformage du méthane n'est pas totale, elle présente un équilibre thermodynamique. La composition à l'équilibre ou la productivité du procédé en hydrogène dépend essentiellement de la température du reformeur ( $T_{ref}$ ), de la pression du reformeur ( $P_{ref}$ ) et de la composition de la charge d'alimentation du réacteur exprimée par le rapport eau/méthane, noté (S/C). Ces paramètres influencent également les performances énergétique et exergetique d'un procédé de RMV (Simpson et Lutz, 2007 ; Seo et al., 2002 ; Hajjaji et al., 2010). On va essayer, dans cette partie du travail, d'étudier l'influence de ces paramètres opératoires sur les performances énergétique et exergetique de notre unité de RMV. Le but étant de démontrer, comment leurs choix rationnels peuvent conduire à une amélioration des performances de l'unité de RMV. La variation des paramètres opératoires va être effectuée par deux méthodes à savoir :

- Une méthode consistant à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile (one variable at one time). Cette méthode est connue par la méthode intuitive.
- Une méthode de variation simultanée des paramètres connue sous le nom « méthode de planification des expériences ».

La démarche suivie pour chaque configuration est constituée par les étapes suivantes :

- Simulation d'une unité de RMV avec les paramètres opératoires correspondants.
- Récupération des résultats de la simulation.
- Calcul des exergies de flux de matière (comme présenté ci-dessus).
- Calcul des différentes formes d'exergie mises en jeu par le procédé.
- Détermination des performances énergétique et exergetique.

Pour une configuration « i », unité de RMV<sub>i</sub>, caractérisée par les paramètres opératoires  $T_i$ ,  $P_i$  et  $(S/C)_i$ , la Figure II.16 résume l'ensemble des étapes mises en jeu.



**Figure II.16 :** Etapes de calculs suivies lors de l'étude de la configuration « i » (unité RMV<sub>i</sub>)

## V.2 Méthode intuitive

### V.2.1 Effet de la température du reformeur

Pour étudier l'effet de la température, la pression du reformage est fixée à  $P_{ref} = 10\text{atm}$ , le rapport  $(S/C) = 4$  et on a fait varier la température  $T_{ref}$  (973K, 1123K, 1073K, 1173K, 1273K). Pour chaque valeur de températures, la méthode décrite par la Figure II.16 est appliquée.

Les résultats montrant l'effet de la température de reformage sur les caractéristiques de l'unité de RMV sont regroupés dans le Tableau II.28.

**Tableau II.28:** Effet de la température de reformage sur les caractéristiques de l'unité de RMV ( $P_{ref} = 10\text{atm}$  et  $(S/C) = 4$ )

Température du reformeur (K)		973	1073	1123	1173	1273
CH <sub>4</sub> (mol/mol H <sub>2</sub> )	Reformeur	0,357	0,272	0,259	0,254	0,251
	Appoint	0,069	0,127	0,136	0,139	0,141
	Total	0,426	0,399	0,395	0,393	0,392
Eau (mol/molH <sub>2</sub> )		1,427	1,089	1,036	1,016	1,006
Air de combustion (mol/mol H <sub>2</sub> )		1,840	1,557	1,510	1,493	1,484
Energie mécanique (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Compresseur	3,768	2,875	2,736	2,683	2,656
	Pompe	0,028	0,021	0,020	0,020	0,020
	Total	3,796	2,896	2,757	2,703	2,675
Emission des fumées (mol/mol H <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub>	0,426	0,399	0,395	0,393	0,393
	Total	3,193	2,545	2,441	2,403	2,383
Production H <sub>2</sub> (mol/sec)		2,804	3,675	3,861	3,938	3,978

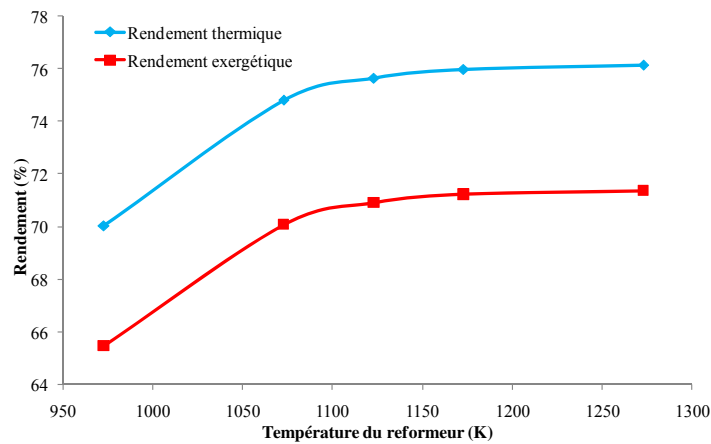


Le Tableau II.29 présente l'effet de la température sur les performances énergétique et exergetique de l'unité de RMV.

**Tableau II.29:** Effet de la température de reformage sur les performances énergétiques et exergetique de l'unité de RMV ( $P_{ref} = 10\text{atm}$  et  $(S/C) = 4$ )

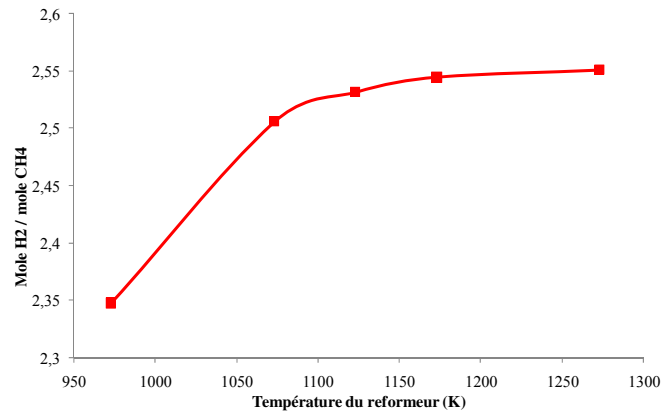
T (K)		973	1073	1123	1173	1273
$EX_{entrante}$		364,56	340,57	336,62	335,13	334,42
$EX_{sortante}$		267,25	261,27	260,30	259,93	259,80
$EX_{rejetée}$	kJ/mol $H_2$	27,26	22,53	21,56	21,20	21,07
$EX_{détruite}$		92,33	79,30	76,32	75,20	74,62
$EX_{non\ utilisée}$		125,90	101,84	97,89	96,40	95,69
$\eta_{Thermique}$	(%)	70,04	74,81	75,66	75,98	76,14
$\eta_{Exergetique}$		65,47	70,92	70,09	71,23	71,38

La Figure II.17 présente l'évolution des rendements thermique et exergetique en fonction de la température de reformage.



**Figure II.17 :** Evolution des rendements thermique et exergetique en fonction de la température du reformeur ( $P_{ref} = 10\text{atm}$  et  $(S/C) = 4$ )

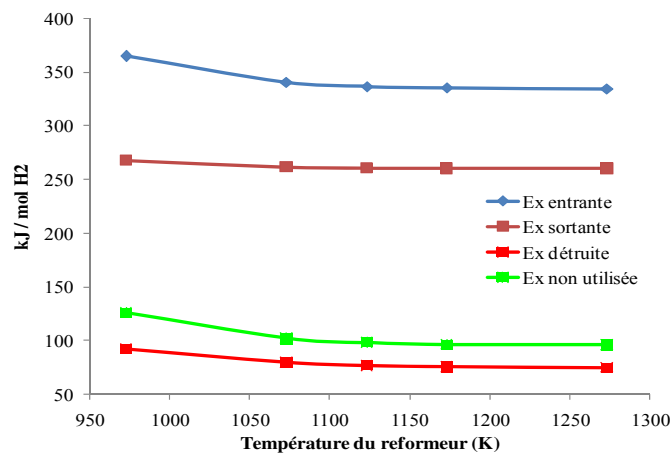
On remarque que le rendement thermique augmente en fonction de la température. Ceci est imputé, essentiellement, à l'augmentation de la productivité du procédé de RMV en hydrogène. La productivité en hydrogène traduit le nombre de moles d'hydrogène produit par rapport au nombre de moles total de méthane consommé. La Figure II.18 illustre que l'augmentation de la température de reformage améliore la productivité de l'unité de RMV en hydrogène. La présence du palier au voisinage de 1123K confirme ce raisonnement. En effet lorsque la productivité en hydrogène demeure constante le rendement thermique atteint aussi un palier.



**Figure II.18 :** Evolution de la productivité en hydrogène de l'unité de RMV en fonction de la température de reformage ( $P_{ref} = 10\text{atm}$  et  $(S/C) = 4$ )

Une augmentation du rendement exergetique du procédé en fonction de la température de reformage est aussi observée, ceci peut s'interpréter par :

- L'augmentation de la productivité en hydrogène (Figure II.18) qui permet de réduire l'exergie entrante puisque le débit de  $\text{CH}_4$  nécessaire pour une même production d' $\text{H}_2$  est réduit.
- La faible diminution de l'exergie rejetée (ou exergie sortante), Figure II.19, due à la diminution de la quantité des fumées rejetées par le procédé.
- La diminution de l'exergie détruite. Cette diminution est localisée, essentiellement, dans le reformeur (principal contributeur à l'exergie détruite). Ceci à cause du rapprochement des températures de la chambre de combustion et celle du réacteur de reformage.



**Figure II.19 :** Effet de la température du reformeur sur les formes d'exergie mises en jeu par l'unité de RMV ( $P_{ref} = 10\text{atm}$  et  $(S/C) = 4$ )

### V.2.2 Effet de la pression du reformeur

Pour étudier l'effet de la pression, la température du reformeur est fixée à  $T_{ref}=973K$  et le rapport  $(S/C)=4$  et on a varié la pression du reformeur (4, 6, 8, 10, 15, 20 atm). Une simulation suivie d'une étude énergétique et exergetique est réalisée pour chaque configuration de procédé. Le Tableau II.30 regroupe l'ensemble des caractéristiques de l'unité de RMV à différentes valeurs de pression de reformage.

**Tableau II.30:** Effet de la pression de reformage sur les caractéristiques de l'unité de RMV

( $T_{ref}=973K$  et  $(S/C) = 4$ )

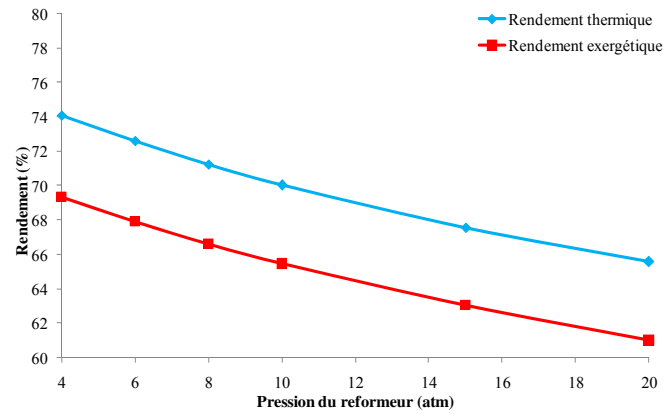
Pression (atm)		4	6	8	10	15	20
CH <sub>4</sub> (mol/mol H <sub>2</sub> )	Reformeur	0,286	0,311	0,335	0,357	0,405	0,447
	Appoint	0,119	0,101	0,084	0,069	0,034	0,005
	Total	0,405	0,412	0,419	0,426	0,439	0,451
Eau (mol/mol H <sub>2</sub> )		1,145	1,245	1,339	1,427	1,427	1,787
Air de combustion (mol/molH <sub>2</sub> )		1,615	1,693	1,766	1,840	1,840	2,105
Energie mécanique (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Compresseur	1,645	2,419	3,117	3,768	5,257	6,614
	Pompe	0,007	0,013	0,020	0,028	0,049	0,073
	Total	1,652	2,432	3,137	3,796	5,306	6,688
Emission des fumées (mol/mol H <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub>	0,405	0,412	1,252	0,426	0,439	0,451
	Total	2,665	2,850	3,025	3,193	3,536	3,843
Production H <sub>2</sub> (mol/sec)		3,492	3,213	2,987	2,804	2,804	2,238

Le Tableau II.31 présente l'effet de la pression sur les performances énergétique et exergetique de l'unité de RMV.

**Tableau II.31:** Effet de la pression de reformage sur les performances énergétique et exergetique de l'unité de RMV ( $T_{ref}=973K$  et  $(S/C) = 4$ )

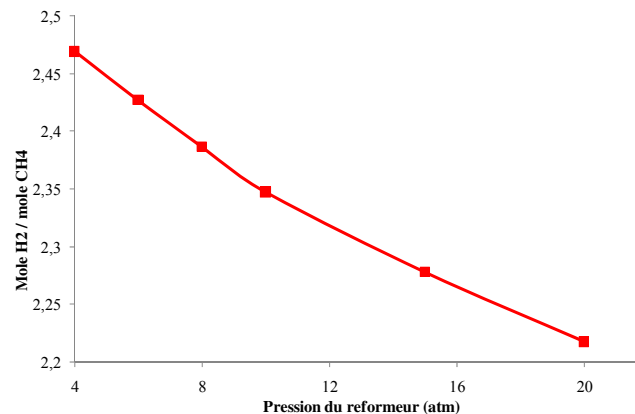
P (atm)		4	6	8	10	15	20
EX <sub>entrante</sub>		344,11	351,31	358,13	364,56	378,24	390,11
EX <sub>sortante</sub>		262,31	264,12	265,85	267,25	270,87	273,84
EX <sub>rejetée</sub>	kJ/mol H <sub>2</sub>	23,72	25,52	28,66	27,26	107,37	116,27
EX <sub>détruite</sub>		81,80	87,2	97,31	100,33	107,37	116,27
EX <sub>non utilisée</sub>		105,52	112,72	119,59	125,90	139,65	151,52
η <sub>Thermique</sub>	%	74,08	72,61	71,25	70,04	67,58	65,58
η <sub>Exergetique</sub>		69,35	67,91	66,61	65,47	63,08	61,01

La Figure II.20 montre l'évolution des rendements énergétique et exergetique en fonction de la pression du reformeur.



**Figure II.20 :** Evolution des rendements thermique et exergetique en fonction de la pression du reformeur ( $T_{ref}=973K$  et  $(S/C)=4$ )

La diminution de la productivité du système en hydrogène en fonction de la pression, montrée par la Figure II.21, est à l'origine de l'abaissement des performances énergétique et exergetique de l'unité de RMV. De plus, l'augmentation de la pression accroît les consommations spécifiques en énergie mécanique de la pompe et du compresseur, ceci diminue, également, les performances de l'unité de RMV.



**Figure II.21 :** Evolution de la productivité en hydrogène de l'unité de RMV en fonction de la pression de reformage ( $T_{ref}=973K$  et  $(S/C)=4$ )

### V.2.3 Effet du rapport Eau/Méthane (S/C)

L'effet du rapport (S/C) sur les performances énergétique et exergetique de l'unité est effectué en fixant les valeurs de la pression de reformage à 10atm et la température à 973K.

Le Tableau II.32 regroupe l'ensemble des caractéristiques de l'unité de RMV à différentes valeurs du rapport (S/C).

**Tableau II.32:** Effet du rapport (S/C) sur les caractéristiques de l'unité de RMV  
 ( $T_{ref}= 973K$  et  $P_{ref}= 10atm$ )

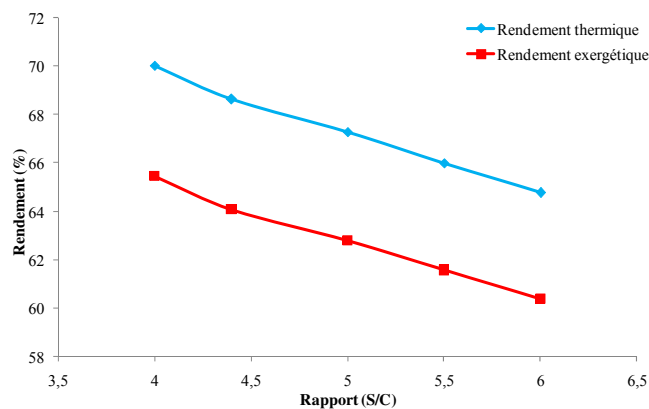
Rapport (S/C)		4	4,5	5	5,5	6
CH <sub>4</sub> (mol/molH <sub>2</sub> )	Reformeur	0,357	0,338	0,324	0,312	0,302
	Appoint	0,069	0,096	0,120	0,141	0,159
	Total	0,426	0,435	0,444	0,453	0,461
Eau (mol/molH <sub>2</sub> )		1,427	1,427	1,618	1,714	1,811
Air de combustion (mol/molH <sub>2</sub> )		1,840	1,840	2,028	2,121	2,214
Energie mécanique (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Compresseur	3,768	3,574	3,418	3,292	3,189
	Pompe	0,028	0,030	0,031	0,033	0,035
	Total	3,796	3,603	3,450	3,326	3,225
Emission des fumées (mol/molH <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub>	0,426	0,435	0,444	0,453	0,461
	Total	3,193	3,392	3,590	3,788	3,986
Production H <sub>2</sub> (mol/sec)		2,804	2,804	3,090	3,209	3,312

Le Tableau II.33 présente l'effet du rapport (S/C) sur les performances énergétique et exergetique de l'unité de RMV.

**Tableau II.33:** Effet du rapport (S/C) sur les performances énergétique et exergetique de l'unité de RMV ( $T_{ref}= 973K$  et  $P_{ref}=10atm$ )

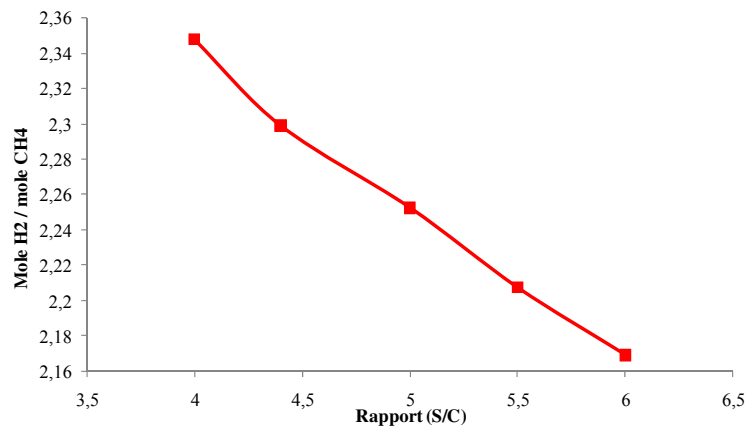
Rapport (S/C)		4	4,4	5	5,5	6
EX <sub>entrante</sub>		364,56	372,23	379,85	387,48	395,04
EX <sub>sortante</sub>		267,25	269,54	271,62	273,71	275,69
EX <sub>rejetée</sub>	kJ/mol H <sub>2</sub>	27,26	30,95	33,03	35,12	37,10
EX <sub>détruite</sub>		92,33	102,69	108,23	113,77	119,35
EX <sub>non utilisée</sub>		125,90	133,64	141,26	148,89	156,45
$\eta_{Thermique}$	%	70,04	68,64	67,3	66,01	64,78
$\eta_{Exergetique}$		65,470	64,09	62,81	61,57	60,39

La Figure II.22 illustre l'évolution des rendements thermique et exergetique de l'unité de RMV en fonction du rapport (S/C).

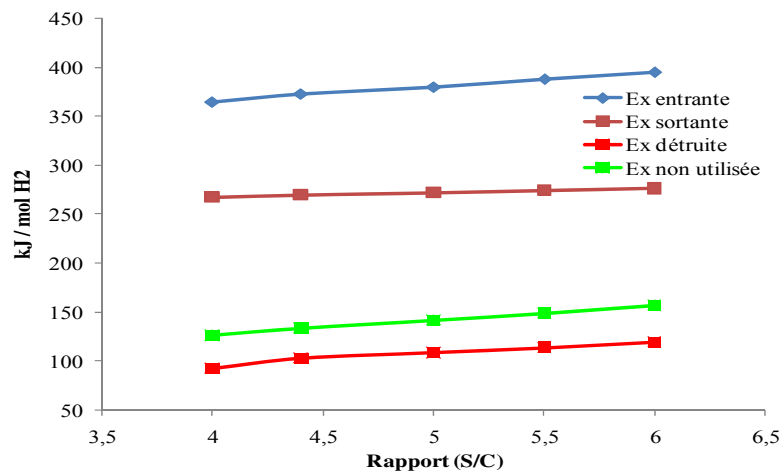


**Figure II.22:** Evolution des rendements thermique et exergetique en fonction du rapport(S/C)  
 ( $T_{ref}=973K$  et  $P_{ref}=10atm$ )

L'augmentation du rapport (S/C) entraîne, d'après la loi de Le Chatelier, un déplacement de l'équilibre dans le sens de la production d'hydrogène. Ceci améliore la productivité de la réaction de reformage en hydrogène. La réaction de reformage du méthane est endothermique et la quantité de chaleur requise pour le réacteur est proportionnelle au taux de conversion (méthane → hydrogène dans le reformeur). Ainsi l'augmentation du rapport (S/C) accroît la quantité de chaleur nécessaire au reformage et par suite augmente la consommation du méthane d'appoint (méthane pour la réaction auxiliaire de combustion). Ceci diminue, d'une part, la productivité du procédé de RMV en hydrogène (voir la Figure II.23) et, d'autre part, abaisse les rendements thermique et exergetique. En plus, la consommation excessive du méthane de combustion entraîne un accroissement des émissions des fumées ce qui augmente l'exergie rejetée comme l'indique la Figure II.24. Ceci explique, également, la diminution du rendement exergetique du procédé.



**Figure II.23 :** Evolution de la productivité en hydrogène de l'unité de RMV en fonction du rapport (S/C),  $P_{ref}= 10\text{atm}$  et  $T_{ref}= 973\text{K}$



**Figure II.24 :** Effet du rapport (S/C) sur les formes d'exergie mises en jeu par l'unité de RMV ( $P_{ref}= 10\text{atm}$  et  $T_{ref}= 973\text{K}$ )

### **V.3 Méthode de planification des expériences**

Dans l'ANNEXE II.4 on présente un article publié dans le journal scientifique "Chemical Engineering and Processing" issu de cette partie de notre travail. Cet article s'intitule « Factorial design of experiment (DOE) for parametric exergetic investigation of a steam methane reforming process for hydrogen production ».

## **VI. CONCLUSION**

L'étude d'un procédé de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur nous a permis de dégager ces principales constatations :

- Les rendements thermique et exergetique obtenus, de l'unité de RMV, sont typiques pour ce type de procédés (Lutz et al., 2003 ; Rosen, 1991 ; Simpson et Lutz, 2007).
- Les réacteurs chimiques (Reformeur et WGS) contribuent à environ 68% de l'exergie détruite de l'unité de RMV. Cet ordre de grandeur est prévu. En effet, plusieurs résultats d'étude exergetique pour ce type de procédés ont montré que les réacteurs chimiques contribuent à 65%-90% de l'ensemble de l'exergie détruite (Dunbar et Lior, 1994).
- Une analyse exergetique peut contribuer à l'amélioration des performances et à l'optimisation des procédés industriels. On a démontré, à travers un cas concret, comment les recommandations d'une analyse exergetique peuvent être exploitées pour améliorer les performances d'une unité de RMV. Ceci confère au concept exergie une position stratégique pour la recherche et le développement de nouveaux procédés propres et respectueux de l'environnement. Ainsi l'exergie devrait devenir un outil incontournable pour le développement durable.
- Un choix rationnel des paramètres opératoires d'un procédé de RMV peut contribuer à l'amélioration de ses performances énergétique et exergetique. Cette constatation doit être prise en considération lors de la conception des nouvelles technologies de production d'hydrogène. Ainsi on peut percevoir le concept d'exergie comme un outil d'aide à l'éco-conception.

## **B. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR OXYDATION PARTIELLE DU METHANE (POX)**

### **I. INTRODUCTION**

On vient d'étudier, dans la partie A de ce chapitre, un procédé existant de production d'hydrogène par reformage du méthane à la vapeur (RMV). On rappelle que les voies thermochimiques de production d'hydrogène à partir du méthane comportent: le reformage à la vapeur (RMV), le reformage autotherme (ATR) ou l'oxydation partielle (POX). Par comparaison avec le RMV et l'ATR, le procédé POX est le plus simple à concevoir et le plus productif en hydrogène (Seo et al., 2002). Malgré leur simplicité conceptuelle, en grande ressemblance avec la combustion (oxydation du méthane dans un environnement à défaut d'oxygène), les mécanismes réactionnels et la thermodynamique des réactions ayant lieu au cours de POX sont très complexes. A ce handicap s'ajoute la grande valeur du rapport molaire ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) dans le gaz de synthèse produit constituant un obstacle pour le développement concret de ces procédés (Kumar et al., 2009 ; Seo et al., 2002). La production d'hydrogène à partir du méthane est en quasi totalité assurée par le reformage à la vapeur RMV (technique bien connue et bien maîtrisée) (Khothari et al., 2008 ; Simpson et Lutz, 2007 ; Lutz et al., 2003). Toutefois ces dernières années, des travaux de recherche très sérieux ont pu surmonté les problèmes thermodynamiques et technologiques de l'oxydation partielle du méthane (Fukada et al., 2004 ; Cheng et al., 2009 ; Piga et Verykios, 2000). Désormais, des applications réelles ont vu le jour et commencent progressivement à gagner du terrain dans le secteur de la production d'hydrogène

On se propose, dans cette partie, d'étudier un procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane. Le travail effectué consiste à substituer le système réactionnel existant de l'unité RMV, déjà étudié dans la *Partie A*, par un système d'oxydation partielle du méthane (POX). L'objectif étant de voir quels sont les effets de cette modification sur les performances du procédé RMV. Ces performances vont être exprimées, en premier lieu, en termes de productivité en hydrogène, de rendements énergétique et exergetique. En second lieu une analyse de cycle de vie va comparer les performances environnementales de ces procédés.

L'étude effectuée comporte :



- Une étude du système réactionnel POX du méthane pour comprendre le mécanisme réactionnel et par la suite identifier les paramètres adéquats pour le fonctionnement du procédé. Ce travail n'a pas été effectué lors de l'étude du procédé RMV car les paramètres opératoires considérés sont ceux de l'unité actuellement fonctionnelles au DOE à Las Vegas City.
- Une simulation d'un procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane (POX méthane).
- Une étude énergétique et exergetique du procédé POX.

## **II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL D'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE**

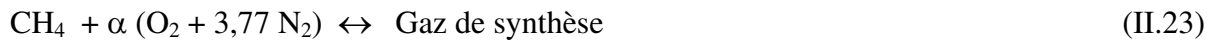
L'oxydation partielle du méthane (POX méthane) est une technique très prometteuse pour la production de l'hydrogène (Perna et al., 1996 ; Piga et Verykios, 2000). La réaction d'oxydation partielle du méthane a fait, au cours de ces dernières années, l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales (Perna et al., 1996 ; Freni et al., 2000 ; Seo et al., 2002 ; Kumar et al., 2009 ; Avila-Neto et al., 2010). L'objectif de ces études est de bien comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu au cours d'un POX méthane et d'optimiser les conditions opératoires maximisant la production d'hydrogène dans le gaz de synthèse.

Dans ce qui suit on va étudier l'influence des paramètres opératoires d'un réacteur d'oxydation partielle du méthane sur la composition à l'équilibre du gaz de synthèse. On rappelle que l'objectif de cette étude est d'identifier les paramètres optimaux qui seront par la suite adoptés lors de l'étude d'un procédé de POX. Les critères de choix de ces paramètres opératoires sont présentés ci-dessous par ordre de priorité :

- Une teneur minimale en méthane dans le gaz de synthèse. En effet le méthane résiduel (non réagi) échappe par la suite à la réaction WGS. Il constitue alors un vecteur de perte de production d'hydrogène d'où l'intérêt de minimiser (voire annuler) sa teneur dès la sortie du réacteur d'oxydation partielle.
- Une production maximale d'hydrogène dans le gaz de synthèse.
- Une faible teneur en monoxyde de carbone. En effet la teneur en monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse contrôle la taille et le nombre d'étages des réacteurs WGS. Ainsi la teneur

du monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse doit être la plus faible possible pour des raisons technologiques et économiques.

La réaction globale mise en jeu lors de l'oxydation partielle du méthane est la suivante (Séo et al., 2002 ; Khothari et al., 2008) :



La composition du gaz de synthèse dépend essentiellement de (Séo et al., 2002 ; Avila-Neto et al., 2009 ; Dias et Assaf, 2004 ; Kumar et al., 2009 ; Freni et al., 2000) :

- La température du réacteur de reformage ( $T_{\text{ref}}$ ). En pratique et pour un régime réactionnel adiabatique cette température est contrôlée par:
  - Le Rapport molaire (Oxygène ( $\text{O}_2$ )/ Méthane) noté (O/C) dans la charge alimentant le réacteur d'oxydation partielle.
  - La température de la charge à reformer ( $T_{\text{préch.}}$ ).
- La pression du réacteur de reformage ( $P_{\text{ref}}$ ).

L'étude réalisée fait appel aux fonctionnalités du logiciel Aspen Plus™. En premier lieu un réacteur de reformage autotherme est simulé et par la suite l'influence de ses paramètres opératoires est étudiée.

## II.1 Simulation d'un réacteur d'oxydation partielle du méthane

Le système conçu, dans Aspen Plus™, pour l'étude du réacteur d'oxydation partielle du méthane est schématisé par la Figure II.25. Il comporte :

- Le réacteur POX méthane : siège de la réaction d'oxydation partielle (POX méthane).
- Un préchauffeur : C'est un échangeur de chaleur servant à préchauffer la charge réactionnelle avant d'alimenter le réacteur. Il va nous permettre de varier la température de la charge au cours de l'étude du réacteur.

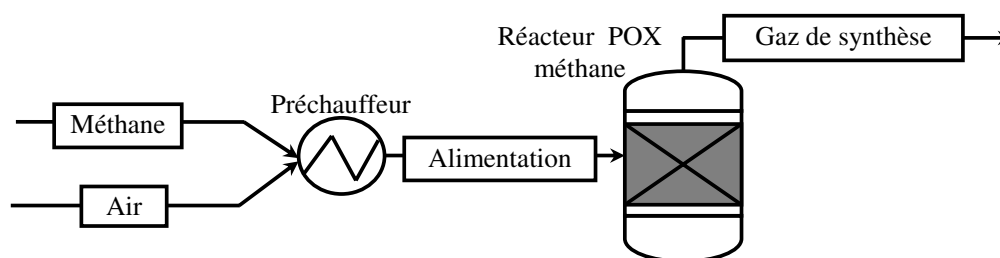


Figure II.25 : Réacteur d'oxydation partielle du méthane

Le choix du modèle du réacteur chimique servant à calculer la composition des systèmes réactionnels à l'équilibre est d'une importance capitale. En effet, un mauvais choix du modèle du réacteur chimique, lors de la simulation par Aspen Plus™, peut altérer tous les paramètres opératoires du procédé. Le modèle Aspen Plus™ retenu pour prédire le comportement du réacteur est celui RGibbs (Aspen Plus™, 1988a ; Aspen Plus™, 1988b). Ce modèle RGibbs traite simultanément les équilibres entre phases et les équilibres chimiques, par minimisation de l'énergie libre de Gibbs, assujettie à des contraintes de bilans atomiques. Il peut être utilisé pour simuler une vapeur et un nombre quelconque de phases liquides (avec ou sans réactions chimiques). En entrée, le modèle accepte un nombre quelconque de flux de matière et, éventuellement de chaleur. Un ou plusieurs flux de matière et de chaleur sont permis en sortie (Silva et al., 2009). Les résultats donnés par ce modèle sont généralement proches des valeurs expérimentales. Il est par conséquent le plus recommandé pour l'étude de systèmes de traitement des hydrocarbures (Séo et al., 2002 ; Belova et al., 2009 ; Vagia et Lemonidou, 2007).

L'utilisateur doit fournir :

- La température et la pression dans le réacteur,
- la liste des produits,
- la matrice des atomes.

Pour le préchauffage de la charge d'alimentation on utilise le modèle Aspen Plus™ HEATER. Le modèle HEATER est un modèle simple permettant d'ajuster la température et / ou la pression d'un flux. Il peut donc modéliser très simplement un échangeur de chaleur en lui fournissant une consigne sur la température de sortie.

Pour justifier le choix du modèle RGibbs, comme modèle décrivant notre réacteur de POX, les résultats de ce modèle ont été comparés avec ceux de la bibliographie. Ainsi, on a simulé, par application des mêmes conditions opératoires, des réacteurs de POX issus de la bibliographie. Ainsi un système réactionnel isotherme ( $T_{ref} = 873K$ ) d'oxydation partielle du méthane fonctionnant à pression atmosphérique est considéré. Le Tableau II.34 présente les résultats donnés par le modèle RGibbs du logiciel Aspen Plus™ et ceux donnés par la bibliographie et ce pour différentes valeurs du rapport (O/C).

**Tableau II.34:** Composition à l'équilibre du gaz de synthèse (G.S) issu d'un système réactionnel de POX méthane obtenue par Aspen Plus™ et ceux citées par d'autres auteurs ( $P_{ref} = 1 \text{ atm}$  et  $T_{ref} = 873\text{K}$ )

Elément	O/C=0,5			O/C=1			O/C=1,5		
	RG.	Réf.1	Réf.2	RG.	Réf.1	Réf.2	RG.	Réf.1	Réf.2
CH <sub>4</sub>	0,212	0,214	0,156	0,059	0,060	0,023	0,005	0,005	0,000
H <sub>2</sub> O	0,106	0,107	0,078	0,237	0,237	0,198	0,409	0,409	0,401
CO	0,156	0,155	0,200	0,119	0,118	0,148	0,062	0,062	0,063
CO <sub>2</sub>	0,106	0,107	0,078	0,194	0,195	0,175	0,269	0,270	0,268
H <sub>2</sub>	0,419	0,417	0,488	0,391	0,390	0,456	0,254	0,254	0,268

RG. : Modèle RGibbs du logiciel Aspen Plus™. Réf.1 : Avila-Neto et al., 2010. Réf.2 : Zhu et al., 2001.

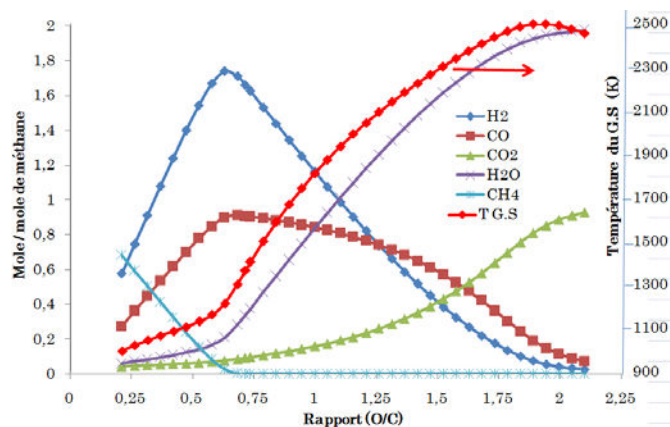
On remarque que les résultats donnés par le modèle RGibbs sont très proches de ceux cités par la bibliographie, surtout des travaux d'Avila Neto et al. (2010). Ceci permet de justifier le bon choix du modèle lors de la simulation du système réactionnel.

## II.2 Effet du rapport Oxygène/Méthane (O/C)

La composition à l'équilibre du gaz de synthèse issu d'une réaction d'oxydation partielle du méthane dépend de la composition initiale de la charge d'alimentation. La composition de la charge initiale (mélange air + méthane) peut s'exprimer par le rapport molaire oxygène-méthane qu'on dénomme (O/C).

Dans ce qui suit on va étudier l'influence de ce rapport (O/C) sur la composition du gaz de synthèse. La pression du réacteur est fixée à  $P=10\text{atm}$  et la température de la charge d'alimentation à  $T= 640\text{K}$  alors que le rapport (O/C) est varié. Le choix des valeurs des paramètres fixés n'est pas arbitraire. En effet, la valeur de la pression est exactement celle de l'unité de RMV et la valeur de la température de préchauffe est, également, celle de la charge d'alimentation du reformeur de l'unité de RMV. Pour chaque configuration, une simulation par Aspen Plus™ est effectuée et la composition du gaz de synthèse est déterminée.

La Figure II.26 illustre simultanément l'évolution de la composition et de la température du gaz de synthèse ( $T_{G,S}$ ) en fonction du rapport (O/C).



**Figure II.26 :** Evolution des Caractéristiques du gaz de synthèse (G.S) en fonction du rapport Oxygène/Méthane (O/C) ; réacteur en régime adiabatique ;  $T_{préch.}=640K$  et  $P_{ref.}= 10atm$

La Figure II.26 montre que la productivité en hydrogène passe par un maximum pour des valeurs (O/C) voisines de 0,7. En effet pour des valeurs (O/C) inférieures à 0,7 le système réactionnel est pauvre en oxygène, des molécules du méthane échappent alors de la réaction d'oxydation partielle. Le gaz de synthèse est alors riche en méthane (non converti) et la température du système réactionnel demeure relativement faible. Pour des valeurs du rapport (O/C) supérieures à 0,7 le système s'enrichit d'avantage en oxygène. Les réactions d'oxydation partielle (productrices d'hydrogène et de monoxyde de carbone) sont progressivement remplacées par des réactions de combustion complètes (productrices de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau). Ainsi pour des valeurs du rapport (O/C) supérieures à 0,7 on remarque : une augmentation considérable de la température, une diminution de la productivité en hydrogène, une diminution de la teneur du monoxyde de carbone, une augmentation du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau dans le gaz de synthèse. Pour la détermination de la valeur exacte du rapport (O/C) on a procédé à un balayage de sensibilité, en utilisant Aspen Plus™, qui tient en compte des considérations d'optimisation du système (présentées ci-dessus). La valeur du rapport (O/C) ainsi obtenue est de 0,715. Cette valeur, sera considérée dans la suite du travail. La température du gaz de synthèse produit sera, par conséquent, de l'ordre de 1360K.

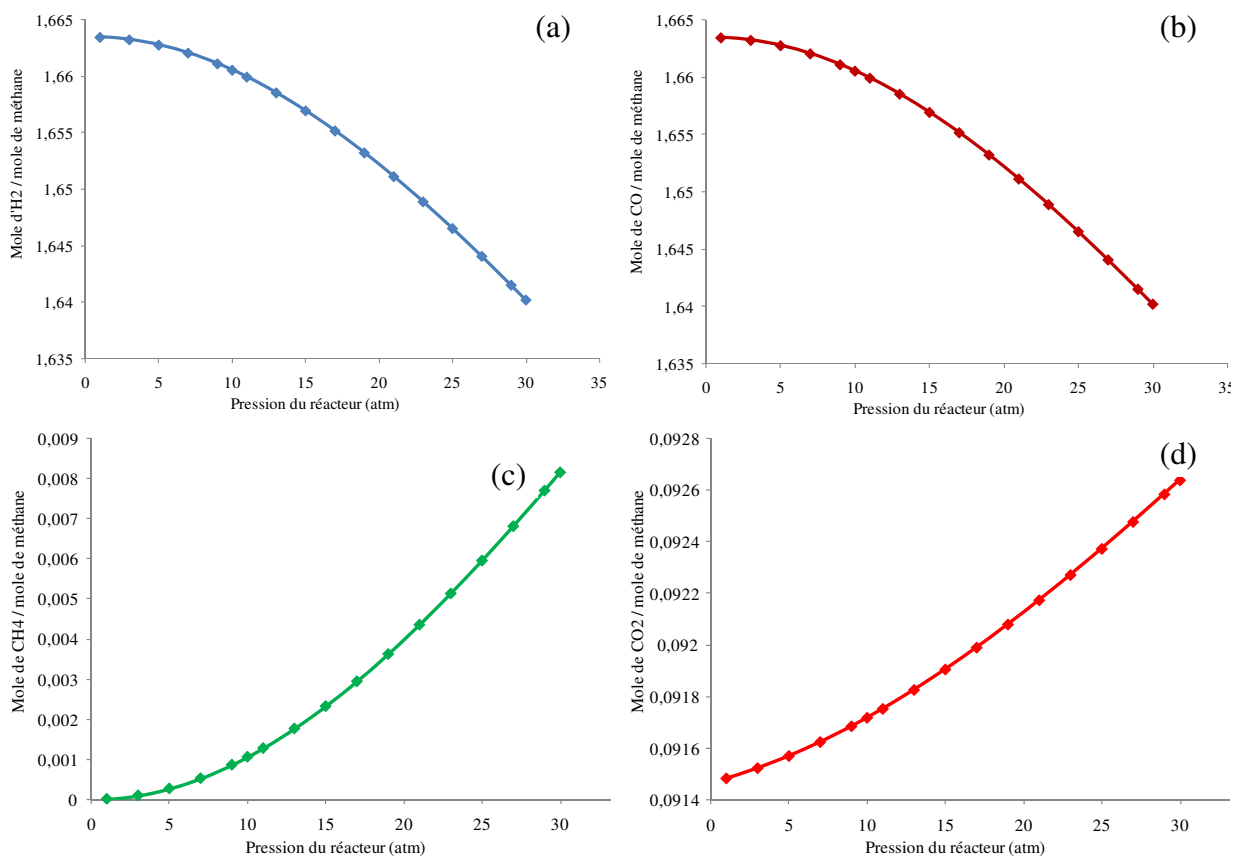
### II.3 Effet de la pression du réacteur d'oxydation partielle

La réaction d'oxydation partielle s'effectue en phase gaz. D'après la loi d'action de masse, la pression du système réactionnel possède une influence sur la composition du gaz de synthèse

à l'équilibre. Pour étudier l'effet de la pression du reformage on a fixé les valeurs des autres paramètres opératoires :

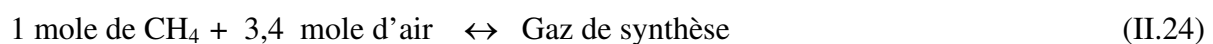
- Rapport (O / C) égal à 0,715 (valeur suggérée par l'étude de l'effet du rapport O/C).
- Température de préchauffe des réactifs de 640K.

La Figure II.27 présente l'évolution des compositions des éléments clés dans le gaz de synthèse en fonction de la pression du réacteur d'oxydation partielle.



**Figure II.27 :** Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la pression du réacteur POX ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C) = 0,715 et  $T_{préch} = 640K$   
 (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Température du reformeur

L'augmentation de la pression du réacteur d'oxydation partielle diminue la production d'hydrogène. Le système considéré fonctionne avec un rapport (O/C) égale à 0,715 donc la réaction chimique globale ainsi mise en jeu est la suivante.



Le Tableau II.35 présente la composition du gaz de synthèse lors de la réaction d'oxydation partielle pour  $(O/C) = 0,715$  et  $P_{ref} = 10\text{atm}$ .

**Tableau II.35 :** Composition du gaz de synthèse (G.S) à l'équilibre obtenu lors de l'oxydation partielle du méthane  $(O/C) = 0,715$  et  $P_{ref} = 10\text{atm}$

Eléments	Nombre de moles
H <sub>2</sub> O	0,34
H <sub>2</sub>	1,66
CO	0,91
CO <sub>2</sub>	0,09
N <sub>2</sub>	2,69
Total	5,69

Cette composition à l'équilibre est obtenue lors de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs, du système réactionnel, effectué par le logiciel Aspen Plus™. On remarque que la réaction globale augmente le nombre de mole gazeux du système (4,40 moles de réactifs génèrent 5,69 moles de gaz de synthèse). Ainsi, d'après la loi de Le Chatelier, l'augmentation de la pression du système déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de mole gazeux. C'est-à-dire on favorise les réactions ayant tendance à diminuer le nombre de mole de gaz. Par conséquent, on remarque une diminution de la productivité d'hydrogène (Figure II.27 (a)) et une diminution de la teneur du monoxyde de carbone (Figure II.27(b)) dans le gaz de synthèse lorsque la pression du système réactionnel croît.

Pour la suite du travail on considère une pression du système égale à 10atm. Cette valeur coïncide avec la pression utilisée par le procédé de RMV étudié dans la *Partie A* de ce chapitre. Ceci évitera toute modification technologique (système de compression et de pompage, choix des organes d'étanchéité des équipements, fonctionnement du catalyseur....) si on souhaite modifier simplement le système réactionnel. Il suffit, par conséquent, de remplacer le réacteur de RMV par un réacteur de POX tout en gardant intact les autres équipements du procédé.

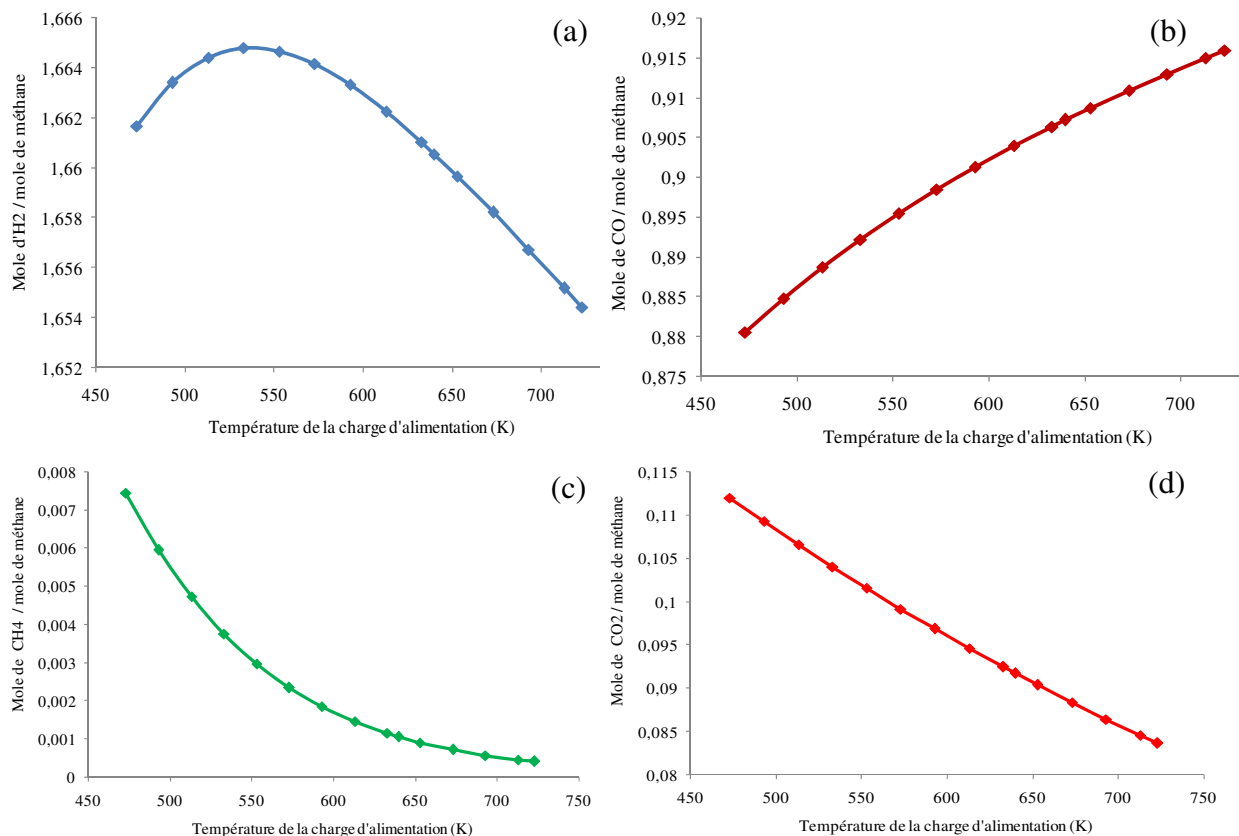
#### II.4 Effet de la température de la charge d'alimentation

La température de la charge d'alimentation influe sur la température du réacteur en régime adiabatique et pour un rapport  $(O/C)$  donné. D'autre part la réaction d'oxydation partielle du méthane est exothermique. La température du système réactionnel constitue alors un facteur thermodynamique qui peut influencer sur la composition du gaz de synthèse. L'effet de la

température de la charge d'alimentation sur la composition du gaz de synthèse est donc étudié. Pour cette étude, le rapport (O/C) est fixé à 0,715 et la pression du reformeur à 10atm.

La Figure II.28 présente l'évolution de la composition du gaz de synthèse du réacteur de POX en fonction de la température de la charge d'alimentation. On remarque que la variation de la productivité en hydrogène en fonction de la température de la charge d'alimentation se divise en deux zones (Figure II.28(a)):

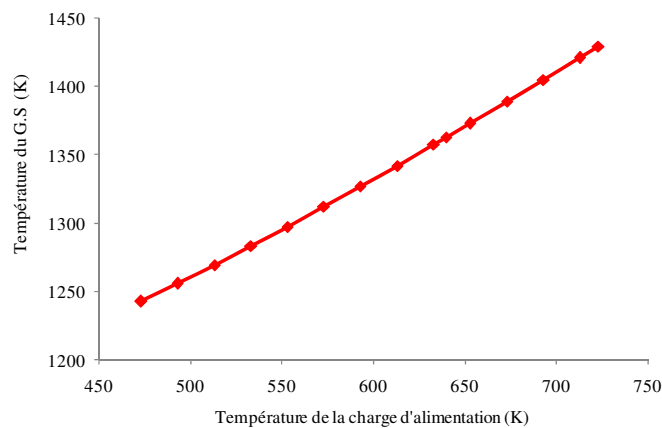
- Une zone de croissance pour des températures de la charge d'alimentation inférieures à 550°C (lorsque la température de la charge augmente la productivité en hydrogène croît). Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la température de la charge (engendrant une augmentation de la température du gaz de synthèse voir Figure II.29) favorise la réaction endothermique de reformage du méthane dans le gaz de synthèse. On remarque une importante diminution (consommation plus importante par la réaction) du méthane dans le gaz de synthèse contre une augmentation de la teneur d'hydrogène et du monoxyde de carbone.



**Figure II.28 :** Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la température de la charge d'alimentation ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)=0,715 et  $P_{ref} = 10\text{atm}$   
 (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Dioxyde de carbone



- Une zone de décroissance pour des températures supérieures à 550°C. Les réactions exothermiques Water Gas Shift dominant. Ainsi une augmentation de la température de la charge (augmentation de la température du réacteur) favorise le déplacement de l'équilibre WGS dans le sens d'une consommation d'hydrogène et de dioxyde de carbone (Figure II.28 (d)) en faveur de la formation du monoxyde de carbone (Figure II.28(b)) et de la vapeur d'eau. En vue de diminuer la teneur du méthane dans le gaz de synthèse, pour la suite du travail, des températures de préchauffe de la charge de l'ordre de 640K seront choisies.



**Figure II.29 :** Evolution de la température du gaz de synthèse issu du réacteur POX méthane en fonction de la température de la charge d'alimentation ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)= 0,715 et  $P_{\text{réact.}} = 10\text{atm}$

### III. SIMULATION DE L'UNITE D'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE (POX METHANE)

L'étude énergétique et exergetique de l'unité de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane, nécessite la détermination des caractéristiques (débit, température, pression, composition, enthalpie, entropie...) en chaque point du procédé. Pour les déterminer, on procède par simulation en faisant appel aux fonctionnalités du logiciel Aspen Plus™. Ces caractéristiques seront, également utilisées par la suite lors de l'analyse du cycle de vie du système POX méthane.

#### III.1 Description de l'unité d'oxydation partielle du méthane

L'unité de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane, sujet de notre étude, est présentée sur la Figure II.30. Elle comporte trois sections :

-Une section d'oxydation partielle comportant le réacteur principal (POX méthane).

-Une section Water Gas Shift : dans cette section le monoxyde de carbone formé au cours de la réaction d'oxydation est converti en présence de la vapeur d'eau en dioxyde de carbone et en hydrogène. Pour déplacer l'équilibre de la réaction WGS dans le sens de formation de l'hydrogène cette réaction est effectuée en deux étages à savoir HTS (High Temperature Shift reaction) et un étage LTS (Low Temperature Shift reaction). Le réacteur HTS opère généralement à des températures allant de 473K à 673K alors que le réacteur LTS opère entre 400K et 450K.

-Une section de purification comportant un réacteur d'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone COPROX et un purificateur. Alors que le réacteur COPROX sert à éliminer toute trace du monoxyde de carbone et du méthane échappant aux réactions WGS (HTS et LTS), le purificateur sert à obtenir de l'hydrogène de grande pureté.

Le réacteur d'oxydation partielle (POX) est alimenté par du méthane comprimé à 10atm (flux2) après passage dans le compresseur 1 et de l'air comprimé à 10atm (flux5). Le gaz de synthèse (flux15) est, en premier lieu, refroidi après passage dans deux échangeurs de chaleur montés en série à savoir (REF-SYNG) et (REF-HTS) puis injecté dans le réacteur HTS. Le réacteur HTS a pour fonction de convertir le monoxyde de carbone contenu dans le gaz de synthèse en hydrogène en présence de la vapeur d'eau. Un système de pompage approvisionne le procédé en eau. Cette eau est vaporisée après passage dans une série d'échangeurs de chaleur. L'eau pompée (flux8) est préchauffée par les calories dégagées par le réacteur LTS, passe dans l'échangeur REF-H2, alimente ensuite l'échangeur REF-LTS, récupère les calories dégagées par le réacteur HTS, passe dans le refroidisseur REF-HTS puis l'économiseur (ECONO) avant d'alimenter le réacteur HTS (flux14). Le gaz provenant du réacteur HTS (flux18) est refroidi lors du passage dans l'échangeur REF-LTS puis renvoyé dans le réacteur LTS. Dans le réacteur LTS le monoxyde échappant de la réaction HTS est davantage converti en présence de la vapeur d'eau en hydrogène additionnel. Le gaz riche en hydrogène issu du réacteur LTS (flux20) est à son tour renvoyé dans le réacteur COPROX. Le réacteur COPROX sert à supprimer, par combustion, toutes traces du monoxyde de carbone et du méthane par injection d'air comprimé (comburant) (flux6). Le gaz sortant du réacteur COPROX (flux21) est chauffé après passage dans l'échangeur REF-SYNG (flux22) à une température de 723K requise pour la purification. L'hydrogène purifié (flux23) est refroidi avant d'être renvoyé vers le stockage (utilisation). Le gaz (fumée) provenant du purificateur est refroidi dans l'économiseur (ECONO) avant d'être évacuée dans la cheminée (flux26).

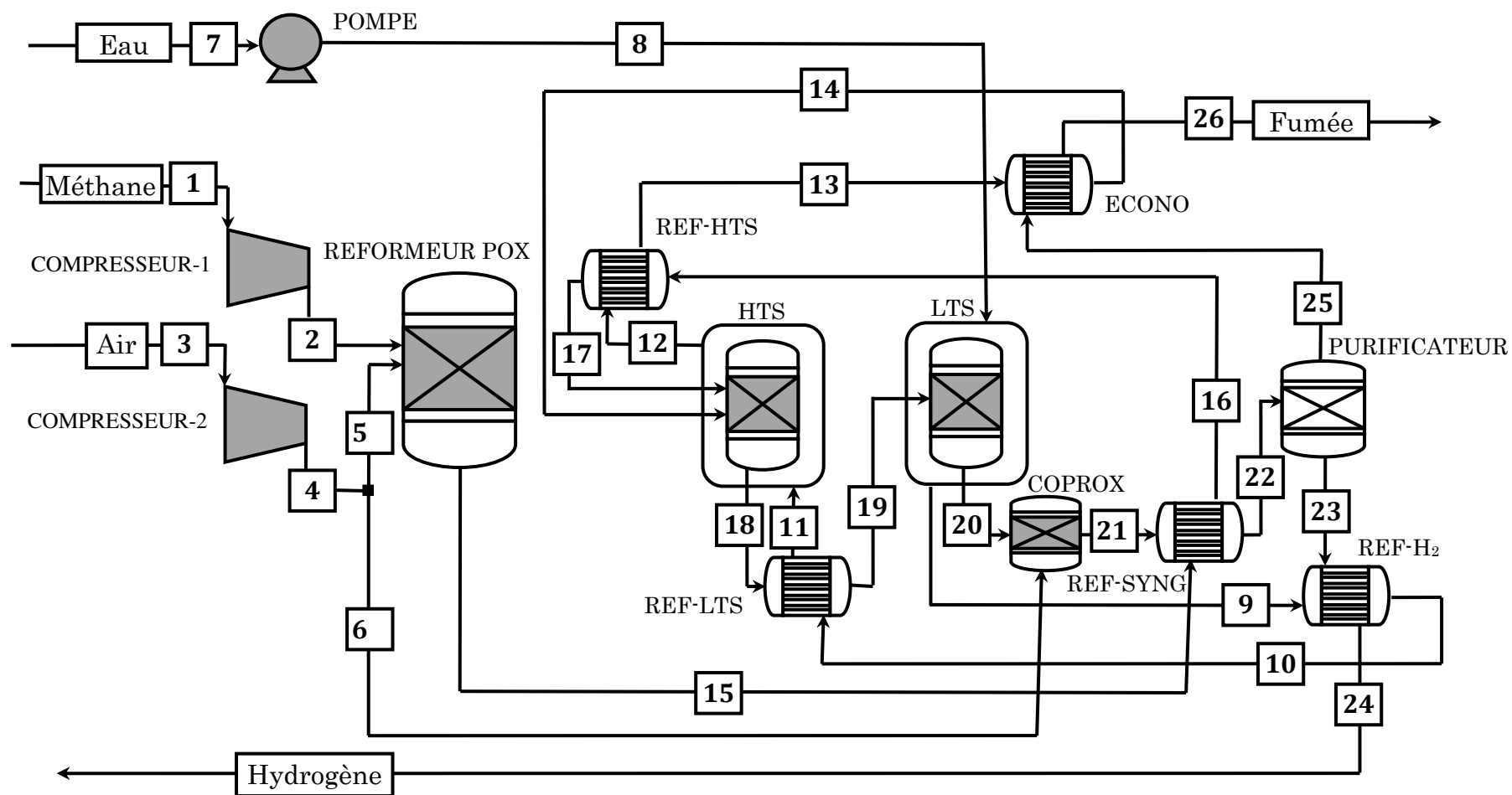


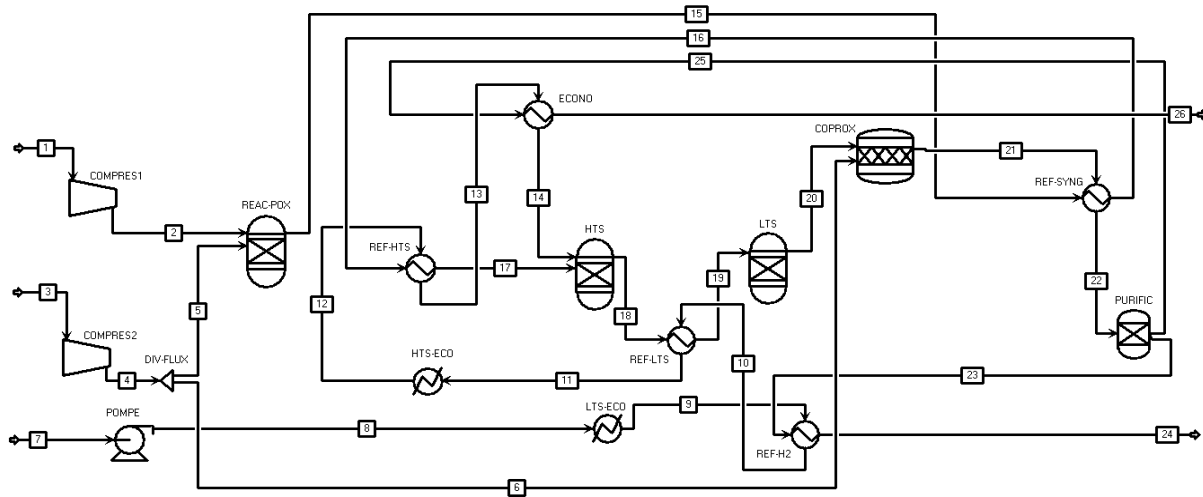
Figure II.30 : Schéma du procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane

### III.2 Simulation de l'unité d'oxydation partielle du méthane

#### III.2.1 Démarche suivie

La démarche appliquée pour la simulation de l'unité d'oxydation partielle du méthane est exactement similaire à celle opté lors de la simulation l'unité de RMV. Elle comporte les étapes résumées par la Figure II.3.

Le schéma du procédé de POX selon le logiciel Aspen Plus™ est donné par la Figure II.31.



**Figure II.31 :** Procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane selon le logiciel Aspen Plus™

Les modules Aspen Plus™ choisis pour décrire les différents équipements de l'unité de POX méthane sont donnés par le Tableau II.36.

**Tableau II.36 :** Les appareils de l'unité d'oxydation partielle du méthane et les modules correspondants selon Aspen Plus™

Appareil	Repère sur la Figure II.31	Module Aspen Plus™
Compresseur du méthane	COMPRES1	COMPR
Compresseur d'air	COMPRES2	COMPR
Pompe d'alimentation	POMPE	PUMP
Réacteur POX	REAC-POX	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 1 <sup>ère</sup> étage	HTS	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 2 <sup>ème</sup> étage	LTS	RGIBBS
Réacteur d'oxydation préférentielle du CO	COPROX	RStoic
Economiseur	ECONO	HEATEX
Refroidisseur du gaz entrant HTS	REF-HTS	HEATEX
Refroidisseur du gaz entrant LTS	REF-LTS	HEATEX
Refroidisseur du réacteur HTS	HTS-ECO	HEATER
Refroidisseur du réacteur LTS	LTS-ECO	HEATER
Refroidisseur du gaz de synthèse	REF-SYNG	HEATEX
Refroidisseur d'hydrogène	REF-H2	HEATEX
Purificateur	PURIFIC	SEP
Diviseur de flux	DIV-FLUX	FS-PLIT

Les paramètres opératoires des différents appareils de l'unité d'oxydation partielle du méthane sont présentés dans le Tableau II.37.

**Tableau II.37** : Paramètres opératoires des appareils de l'unité de POX méthane

Appareil	T(K)	P(atm)	Autres spécifications
COMPRES1	-	-	Taux de compression = 10 $\eta_{\text{isentropique de compression}} = 70\%$
COMPRES2	-	-	Taux de compression = 10 $\eta_{\text{isentropique de compression}} = 70\%$
POMPE	-	-	Rapport de pression=10 Efficacité=85%
REF-ATR	-	10	Adiabatique
HTS	673,15	10	-
LTS	523,15	10	-
COPROX	-	10	Adiabatique
ECONO	-	-	$T_{\text{sortie fluide froid}} = 644,8\text{K}$
REF-HTS	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 673,15\text{K}$
REF-LTS	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 523,15\text{K}$
REF-SYNG	-	-	$T_{\text{sortie fluide froid}} = 723,15\text{K}$
REF-H2	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 346,15\text{K}$
PURIFIC	-	-	Hydrogène récupéré à 99,9%
DIV-FLUX	-	-	Fractionnement du flux

### III.2.2 Résultats et interprétation

Le Tableau II.39 présente les caractéristiques des différents flux du procédé POX obtenues après simulation par Aspen Plus™. L'examen de ces résultats nous permet de dégager les remarques suivantes :

- Le débit molaire de l'air alimentant le réacteur d'oxydation partielle (flux5) est de  $3,4\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est en fait une valeur d'entrée obtenue lors de l'étude du système réactionnel d'oxydation partielle présentée ci-dessus.

- L'alimentation du réacteur d'oxydation partielle est assurée par les flux2 (à  $T_2 = 549,30\text{K}$ ) et le flux5 (à  $T_5 = 682,13\text{K}$ ). La température de la charge d'alimentation (notée ci-dessus  $T_{\text{préch.}}$ ) est la température à l'équilibre du mélange adiabatique du flux2 et du flux5. Cette valeur peut être déduite en résolvant l'égalité donnée par l'Equation II.25.

$$\sum_{i=1}^n D_2 \times \int_{T_2}^{T_{\text{préch.}}} x_i \cdot C_{p_i} \cdot dT + \sum_{i=1}^n D_5 \times \int_{T_5}^{T_{\text{préch.}}} x_i \cdot C_{p_i} \cdot dT = 0 \quad (\text{II.25})$$

Avec :  $D_j$  : Débit molaire du flux "j".

$x_i$  : Fraction molaire de l'élément "i" du flux.

n : nombre du constituant du flux "j".

$C_{pi}$  : Capacité calorifique molaire de l'élément "i" qui dépend de la température.

Cette valeur de température ( $T_{préch.}$ ) peut être déterminée en utilisant le logiciel Aspen Plus™. Il suffit, ainsi, de considérer un mélangeur (Mixer selon Aspen Plus™) dans lequel les flux 2 et 5 sont mélangés et de spécifier les valeurs des températures, des pressions et des compositions correspondantes. La figure II.32 schématise le « Mixer » d'Aspen Plus™.



**Figure II.32 :** Schéma d'un système Aspen Plus™ permettant d'estimer la température du mélange réactionnel

- Les résultats de simulation donnent une température de la charge d'alimentation ( $T_{préch.}$ ) de 636,87K. Cette valeur demeure proche de la valeur recommandée par l'étude du système réactionnel d'oxydation partielle qui est de 640 K. La température du gaz de synthèse (flux15) est de 1361 K, cette valeur est prévue, par l'étude préliminaire du système réactionnel POX, du fait que le rapport (O/C) = 0,715 et que la température de la charge d'alimentation est proche de 640K.

- La teneur du monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse issu du réacteur POX (flux15) est de 15,96 %. Cette valeur est de très loin supérieure à la norme imposée pour l'alimentation en  $H_2$  doses piles à combustibles (20ppm). Ce gaz ne peut en aucun cas être émis dans l'atmosphère après la séparation de l'hydrogène. Ainsi, le recours aux réactions Water Gas Shift demeure obligatoire. Ainsi le flux15 est en premier lieu refroidi à  $T = 673,15K$  puis introduit dans le réacteur HTS. Ce refroidissement est assuré par deux échangeurs de chaleur à savoir REF-SYNG et REF-HTS. A la sorti du réacteur HTS, la teneur du monoxyde de carbone est de 0,58%. Pour diminuer cette valeur de la teneur en CO, le gaz issu du HTS (flux18) est refroidi à 523,15K (flux19) puis injecté dans le réacteur LTS. Les teneurs du monoxyde de carbone et du méthane (échappant des réactions WGS) dans le flux20 sont de 0,09% et 0,01% respectivement. Le flux20 est renvoyé dans le réacteur COPROX pour supprimer toute trace de CO et de  $CH_4$ . Le gaz riche en hydrogène (flux22) est renvoyé dans

le purificateur. Le gaz issu du purificateur (Off-gas) est refroidi dans l'économiseur (ECONO) pour récupérer une partie de son contenu énergétique avant d'être émis en cheminée (flux26) à 500K.

Les échanges d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité d'oxydation partielle du méthane sont regroupés dans le Tableau II.38.

**Tableau II.38:** Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de d'oxydation partielle du méthane (hydrogène produit est de 2,53 mol/s)

Appareil	Forme d'énergie	
	Thermique	Mécanique
	Valeur (kW)	
COMPRES1	0	10,57
COMPRES2	0	40,18
POMPE	0	0,08
REF-ATR	0	0
HTS	-31,82	0
HTS-ECO	31,82	0
LTS	-1,87	0
LTS-ECO	1,87	0
COPROX	0	0
ECONO	58,25	0
REF-HTS	71,03	0
REF-LTS	49,52	0
REF-SYNG	57,91	0
PURIFIC	0	0
REF-H2	27,98	0

On remarque que les quantités de chaleur échangées par les réacteurs WGS (HTS et LTS) sont égales en valeur absolue à celles récupérées par leurs économiseurs correspondants (HTS-ECO et LTS-ECO). Ceci s'explique par le fait que le rôle de l'économiseur est d'évacuer, en totalité et sans pertes thermiques, la quantité de chaleur dégagée par la réaction exothermique WGS.

**Tableau II.39** : Caractéristiques des différents flux de l'unité de POX méthane

FLUX	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	D (kg.h <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)						
							CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	1	298,15	1	57,75	-74,54	-80,64	100	0	0	0	0	0	0
2	10	549,30	1	57,75	-63,97	-74,49	100	0	0	0	0	0	0
3	1,00	298,15	3,49	362,36	-0,01	4,25	0	21,00	79,00	0	0	0	0
4	10,00	682,13	3,49	362,36	11,51	9,78	0	21,00	79,00	0	0	0	0
5	10,00	682,13	3,40	353,13	11,51	9,78	0	21,00	79,00	0	0	0	0
6	10,00	682,13	0,09	9,23	11,51	9,78	0	21,00	79,00	0	0	0	0
7	1,00	298,15	4,00	259,42	-289,04	-171,21	0	0	0	0	0	100	0
8	10,00	298,22	4,00	259,42	-289,02	-171,20	0	0	0	0	0	100	0
9	10,00	303,59	4,00	259,42	-288,55	-169,65	0	0	0	0	0	100	0
10	10,00	383,70	4,00	259,42	-281,56	-149,21	0	0	0	0	0	100	0
11	10,00	454,03	4,00	259,42	-269,18	-120,74	0	0	0	0	0	100	0
12	10,00	454,03	4,00	259,42	-261,22	-103,22	0	0	0	0	0	100	0
13	10,00	454,03	4,00	259,42	-243,47	-64,11	0	0	0	0	0	100	0
14	10,00	673,15	4,00	259,42	-228,90	-35,36	0	0	0	0	0	100	0
15	10,00	1361,21	5,68	410,88	-4,37	50,32	0,02	0	47,26	1,62	15,96	5,93	29,22
16	10,00	1061,80	5,68	410,88	-14,56	41,88	0,02	0	47,26	1,62	15,96	5,93	29,22
17	10,00	673,15	5,68	410,88	-27,06	27,26	0,02	0	47,26	1,62	15,96	5,93	29,22
18	10,00	673,15	9,68	670,30	-113,72	3,32	0,01	0	27,74	9,74	0,58	36,00	25,94
19	10,00	523,15	9,68	670,30	-118,83	-5,27	0,01	0	27,74	9,74	0,58	36,00	25,94
20	10,00	523,15	9,68	670,30	-119,02	-5,59	0,01	0	27,74	10,23	0,09	35,51	26,43
21	10,00	550,68	9,76	679,54	-118,04	-3,97	0	0,02	28,26	10,24	0	35,51	25,97
22	10,00	723,15	9,76	679,54	-112,10	5,40	0	0,02	28,26	10,24	0	35,51	25,97
23	1,00	723,15	2,53	18,39	12,43	25,89	0	0	0	0	0	0	100
24	1,00	346,15	2,53	18,39	1,39	4,31	0	0	0	0	0	0	100
25	10,00	723,15	7,22	661,15	-155,83	-1,54	0	0,02	38,18	13,83	0	47,97	0
26	10,00	499,46	7,22	661,15	-163,90	-14,86	0	0,02	38,18	13,83	0	47,97	0



#### IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE D'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE

La performance énergétique de l'unité d'oxydation partielle du méthane peut s'exprimer par le rendement thermique. Ce rendement traduit la fraction d'énergie récupérée dans le vecteur hydrogène produit par rapport à celle entrante au procédé. L'expression générale du rendement thermique de l'unité de POX méthane est donnée par l'Equation II.26 (Lutz et al., 2003 ; Simpson et Lutz, 2007).

$$\eta_{\text{Thermique}} = \frac{M_{\text{H}_2} \cdot \text{PCI}_{\text{H}_2}}{M_{\text{CH}_4} \cdot \text{PCI}_{\text{CH}_4} + W_{\text{compres1}} + W_{\text{compres2}} + W_{\text{pompe}}} \quad (\text{II.26})$$

Avec  $M_{\text{H}_2}$  : Débit de l'hydrogène produit par le procédé ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$M_{\text{CH}_4}$  : Débit du méthane alimentant le procédé ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\text{PCI}_{\text{H}_2}$  : Pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$\text{PCI}_{\text{CH}_4}$  : Pouvoir calorifique inférieur du méthane ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

$W_{\text{compres1}}$  : Travail mécanique du compresseur du méthane (kW)

$W_{\text{compres2}}$  : Travail mécanique du compresseur d'air (kW)

$W_{\text{pompe}}$  : Puissance mécanique consommée par la pompe (kW)

Le Tableau II.40 présente les données nécessaires pour le calcul du rendement thermique de l'unité POX méthane.

**Tableau II.40:** Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité de POX méthane

Grandeur	$M_{\text{H}_2}$	$M_{\text{CH}_4}$	$W_{\text{compres1}}$	$W_{\text{compres2}}$	$W_{\text{pompe}}$
Unité	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$			kW	
Valeur	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$16,04 \cdot 10^{-3}$	10,569	40,177	0,078

Le calcul du rendement thermique donne  $\eta_{\text{Thermique}} = 71,83\%$

La valeur de ce rendement indique que 71,83% de l'énergie entrante dans l'unité d'oxydation partielle du méthane a été récupérée dans le vecteur hydrogène produit. Cette valeur est en réalité le taux de conversion énergétique méthane → hydrogène assuré par le procédé POX méthane. La partie restante de l'énergie, représentant 28,17%, a été rejetée dans les fumées issues de la purification (flux26).

Pour l'étude exergetique, la même démarche que celle présentée dans la *Partie A* de chapitre a été appliquée. Cette démarche comporte trois étapes:

- Détermination des différentes formes d'exergie (physique, chimique et de mélange) de l'unité de POX méthane.
- Evaluation des différentes formes d'exergie mises en jeu par le procédé (exergie entrante, sortante, non utilisée...) puis calcul de rendement exergetique de l'unité.
- Etablissement des bilans exergetiques pour chaque équipement du procédé.

Le Tableau II.41 présente les différentes formes d'exergie des flux de matière de l'unité de POX méthane.

**Tableau II.41:** Valeurs des différentes formes d'exergie des flux de matière du procédé de POX méthane (hydrogène produit est de 2,53 mol/s)

n° flux	Ex <sub>phy</sub> (kW)	Ex <sub>chim</sub> (kW)	$\Delta_{mél}Ex$ (kW)	Ex <sub>tot</sub> (kW)
1	0	836,51	0	836,51
2	8,74	836,51	0	845,246
3	0	4,89	-4,45	0,45
4	34,42	4,89	-4,44	34,87
5	33,55	4,77	-4,33	33,98
6	0,88	0,12	-0,11	0,89
7	0,00	12,48	0	12,48
8	0,09	12,48	0	12,57
9	0,10	12,48	0	12,58
10	3,70	12,48	0	16,18
11	19,27	12,48	0	31,75
12	30,19	12,48	0	42,67
13	54,58	12,48	0	67,06
14	78,54	12,48	0	91,02
15	147,15	652,67	-17,48	782,34
16	103,54	652,67	-17,47	738,74
17	57,25	652,67	-17,44	692,48
18	128,73	648,37	-31,57	745,54
19	103,89	648,37	-31,45	720,82
20	103,47	647,43	-31,07	719,83
21	108,292	639,34	-31,22	716,41
22	139,07	639,34	-31,34	747,07
23	11,94	604,26	0	616,21
24	0,26	604,26	0	604,52
25	113,18	34,58	-17,65	130,10
26	83,51	34,58	-17,55	100,54

Pour calculer le rendement exergetique de l'unité POX méthane, on doit déterminer les différentes formes d'exergie échangée par le procédé. Le Tableau II.42 présente les résultats des calculs.

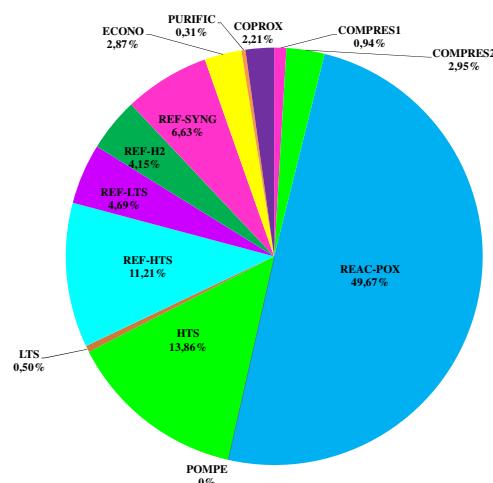
**Tableau II.42:** Valeurs des formes d'exergie mises en jeu par le procédé de POX méthane (hydrogène produit est de 2,53 mol/s)

Grandeur	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )
EX <sub>entrante</sub>	355,32
EX <sub>sortante</sub>	278,33
EX <sub>détruite</sub>	76,99
EX <sub>rejetée</sub>	39,68
EX <sub>non utilisée</sub>	116,67

Le calcul du rendement exergetique du procédé donne :

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 1 - \frac{116,67}{355,32} = 67,16\%$$

La valeur de ce rendement exergetique indique que seulement 67,16% de l'exergie entrante au procédé POX méthane a été récupérée dans le produit utile du procédé : l'hydrogène. L'exergie non utilisée représente 32,84% de l'exergie entrante au procédé : 21,67% de l'exergie entrante est détruite et 11,17% est rejetée par le procédé. L'exergie détruite, synonyme des irréversibilités des opérations, représente la fraction d'énergie non récupérable (exergie dégradée). Pour bien se rendre compte de la répartition de l'exergie détruite entre les appareils de l'unité POX, on présente dans le Tableau II.43 les résultats des bilans exergetiques par équipement. La Figure II.33 présente la répartition de l'exergie détruite entre les différents appareils de l'unité de POX méthane.



**Figure II.33 :** Répartition de l'exergie détruite de l'unité de POX méthane

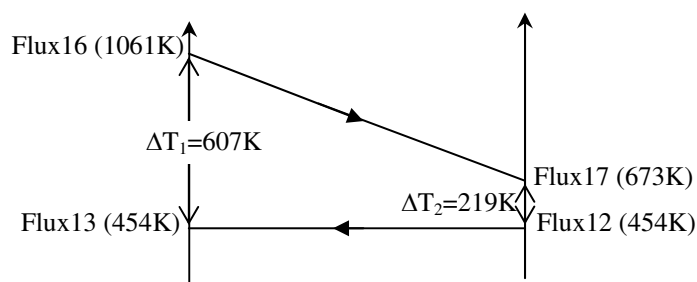
**Tableau II.43:** Résultats des bilans exergetiques par équipements du procédé de POX méthane (hydrogène produit est de 2,53 mol/s)

Appareil	Ex <sub>entrante</sub>	Ex <sub>sortante</sub>	Ex <sub>détruite</sub>	$\phi_{\text{appareil}}$	Pourcentage de l'exergie totale détruite	
	kJ/mol H <sub>2</sub>				(%)	
Réacteurs	REAC-POX	347,01	308,77	38,24	88,98	49,67
	HTS	321,76	311,09	10,67	96,68	13,86
	LTS	289,45	289,07	0,38	99,87	0,50
	COPROX	284,45	282,75	1,70	99,40	2,21
Echangeurs	REF-HTS	308,41	299,78	8,63	97,20	11,21
	REF-LTS	300,63	297,02	3,61	98,80	4,69
	REF-H2	248,17	244,98	3,19	98,71	4,15
	REF-SYNG	591,53	586,42	5,11	99,14	6,63
	ECONO	77,82	75,60	2,21	97,16	2,87
Purificateur	294,85	294,61	0,24	99,92	0,31	
Compresseur 1	334,32	333,60	0,72	99,78	0,94	
Compresseur 2	16,03	13,76	2,27	85,84	2,95	
Pompe	4,96	4,96	0,00	99,94	0	
Total	3419,42	3342,43	76,99		100	

La Figure II.33 montre qu'environ la moitié de l'exergie détruite dans le procédé se localise dans le réacteur principal d'oxydation partielle REAC-POX. Ceci est imputé directement aux irréversibilités des réactions chimiques ayant lieu dans ce réacteur. Le réacteur HTS contribue à environ 14% de l'exergie détruite. Ceci s'explique par le grand débit du monoxyde de carbone, réactif principal WGS, dans le gaz de synthèse flux17 alimentant le réacteur HTS (environ 16% molaire de CO). En effet l'exergie détruite est proportionnelle à la quantité de CO converti (le débit molaire de CO réagissant dans le réacteur HTS est de 85,11 mole/s correspondant à un taux de conversion de 93,8%). La quantité du monoxyde de carbone ayant réagi dans le réacteur LTS est de 18 fois inférieure à celle du HTS. Elle est seulement de 4,75 mole/s avec un taux de conversion de 85%. De ce fait la contribution du réacteur LTS dans l'exergie détruite est de seulement 0,5% de l'exergie détruite dans le procédé. L'ensemble des réacteurs de l'unité de POX méthane (REACT-POX, HTS, LTS et COPROX) contribuent à 66,24% de l'exergie totale détruite. L'ordre de grandeur de cette exergie détruite est typique pour ce type de procédés. En effet, plusieurs études ont montré qu'entre 65% et 90% de l'exergie détruite dans les procédés de transformation d'hydrocarbures se localise dans les systèmes réactionnels (Dunbar et Lior, 1994 ; Simpson et Lutz, 2007).

L'échangeur de chaleur REF-HTS contribue à 11,21% de l'exergie détruite dans le procédé de POX méthane. Ceci s'explique par les gradients de température aux extrémités de cet

échangeur (voir Figure II.34) qui rendent l'opération d'échange thermique totalement irréversible. Autrement dit, au cours de l'opération d'échange thermique la vapeur d'eau humide (à 36,57% de vapeur) flux12 reçoit une quantité de chaleur du flux16 pour passer (à température constante de 454K) à un titre en vapeur de 82,94%. L'irréversibilité de la transformation stipule qu'on ne peut jamais produire, d'une manière spontanée, un gaz à une température de 1061K (flux16) à partir du flux17 (à 673K) par échange thermique avec une vapeur humide à la température de 454K.



**Figure II.34 :** Gradients de température aux extrémités de l'échangeur de chaleur REF-HTS

L'ensemble des échangeurs de chaleur de l'unité POX méthane contribuent à 29,6% de l'ensemble de l'exergie détruite dans le procédé. Cette inévitable perte de valeur d'énergie est due aux gradients de températures requis pour l'échange thermique. Le Tableau II.44 synthétise les principaux résultats obtenus lors de la simulation et de l'étude énergétique et exergétique de l'unité de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane.

**Tableau II.44 :** Récapitulatif des principaux résultats de l'étude du procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane

		Valeur	Unité
Rendement thermique		71,83	%
Rendement exergétique		67,16	%
Méthane		0,395	mol/mol H <sub>2</sub>
Eau		1,579	mol/mol H <sub>2</sub>
Air		1,377	mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseurs	20,03	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,03	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	20,060	kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission fumée	CO <sub>2</sub>	0,395	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total (CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> )	2,850	mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée		116,67	kJ /mol H <sub>2</sub>
Hydrogène produit		2,53	mol/s

## **V. CONCLUSION**

Au terme de l'étude du procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane on peut retenir ces principales conclusions :

- Le réacteur principal d'oxydation partielle du méthane REAC-POX constitue la principale source des imperfections thermodynamiques ; il contribue à environ la moitié de l'exergie détruite du procédé de POX méthane.
- Vu la grande teneur du monoxyde de carbone à son entrée, le réacteur HTS contribue aussi à une part importante d'exergie détruite de l'unité de POX méthane (14%).
- L'ensemble des réacteurs de l'unité de POX méthane (REACT-POX, HTS, LTS et COPROX) contribuent à 66,24% de la totalité d'exergie détruite. L'ordre de grandeur de cette exergie détruite est typique pour ce type de procédé. En effet plusieurs études ont montré qu'entre 65% et 90% de l'exergie détruite dans les procédés de transformation d'hydrocarbures se situe dans les systèmes réactionnels (Dunbar et Lior, 1994 ; Simpson et Lutz, 2007).

## **C. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE AUTOTHERME DU METHANE (ATR)**

### **I. INTRODUCTION**

Cette partie est consacrée à l'étude de la troisième technique thermochimique de production d'hydrogène à partir du méthane à savoir le reformage autotherme (ATR méthane). En effet, ces dernières années, la technologie de reformage autotherme a connu un grand succès notamment dans les applications de petites tailles ainsi que dans les applications embarquées (Aasberg-Petersen et al., 2003 ; Heinzl et al., 2002 ; Halabi et al., 2008).

L'approche appliquée dans cette partie est exactement la même que celle utilisée lors de l'étude d'oxydation partielle (POX méthane). On va essayer, par conséquent, de remplacer le système réactionnel de l'unité RMV par un système de reformage autotherme du méthane (ATR). Le but est de voir quels sont les effets de cette modification sur les performances du procédé RMV. Ces performances vont être mesurées en termes de:

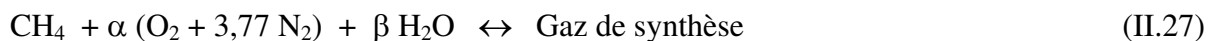
- Productivité en hydrogène.
- Rendements thermique et exergetique.
- Performances environnementales via l'approche Analyse de Cycle de Vie Exergetique (ACVE).

Pour mener à bien cette étude on va commencer par une étude du système réactionnel ATR puis une simulation d'un procédé ATR suivie d'une étude énergétique et exergetique du procédé pour finir par une analyse de cycle de vie d'un système de production d'hydrogène par ATR méthane (CHAPITRE IV (§ C)).

### **II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL DE REFORMAGE AUTOTHERME DU METHANE**

Le reformage autotherme du méthane est un procédé particulièrement intéressant. Il est basé sur l'association au sein d'un même réacteur d'une oxydation partielle à l'oxygène, suivie d'une zone catalytique de vaporeformage (Séo et al., 2002). Sa conception permet de compenser les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques

de l'oxydation partielle. En effet, une fraction du méthane alimentant le réacteur subit un reformage à la vapeur (réaction endothermique) alors que l'autre fraction passera en oxydation par l'oxygène servant comme source d'appoint de chaleur (réaction exothermique). On rappelle que, dans le cas de reformage du méthane à la vapeur (réaction globale endothermique), l'appoint de chaleur est assuré par un système externe d'échange thermique. Ceci augmente considérablement la taille des installations et par suite le coût d'achat et de maintenance des équipements. La réaction globale mise en jeu lors du reformage autotherme du méthane est la suivante (Séo et al., 2002):



Comme présenté dans le CHAPITRE I (§ A/ II.1.3), la composition du gaz de synthèse d'un système d'ATR méthane dépend essentiellement (Séo et al., 2002 ; Avila-Neto et al., 2009 ; Dias et Assaf, 2004):

- du rapport molaire (Vapeur d'eau/ Méthane) noté (S/C) ;
- de la température du réacteur de reformage ( $T_{\text{ref}}$ ) ;
- du rapport molaire (Oxygène ( $\text{O}_2$ )/ Méthane) noté (O/C) ;
- de la température de la charge alimentant le reformeur ( $T_{\text{préch.}}$ ) ;
- de la pression du réacteur de reformage ( $P_{\text{ref}}$ ) ;

L'influence de ces paramètres sur la composition à l'équilibre du gaz de synthèse va être étudiée. On rappelle que le but de cette étude est d'identifier les paramètres opératoires du système réactionnel autotherme qui seront ensuite adoptés lors de l'étude d'un procédé ATR. Les critères de choix de ces paramètres opératoires sont exactement les mêmes que ceux préconisés lors de l'oxydation partielle du méthane.

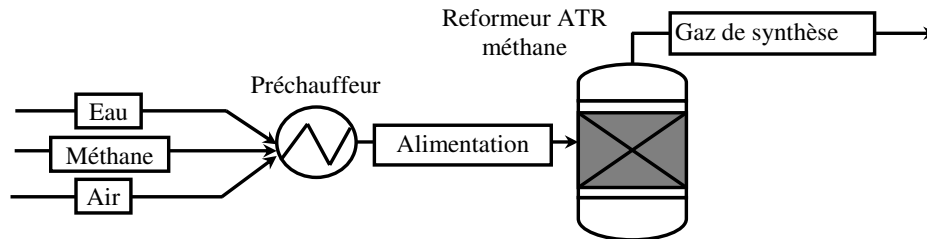
Grâce aux fonctionnalités du logiciel Aspen Plus™, un réacteur de reformage autotherme est d'abord simulé, ensuite l'influence de ces paramètres opératoires est étudiée.

## II.1 Simulation du réacteur d'ATR méthane

Le système conçu, dans le logiciel Aspen Plus™, permettant l'étude d'un système réactionnel de reformage autotherme du méthane est présenté sur la Figure II.35. Il comporte le réacteur principal de reformage autotherme et un échangeur de chaleur (préchauffeur) permettant de préchauffer la charge d'alimentation. Pour décrire le comportement thermodynamique du



réacteur de reformage autotherme du méthane on utilise le modèle RGibbs. Ce choix se justifie par les mêmes arguments que lors de l'étude du système réactionnel POX méthane du présent chapitre (§ B/ II.1). Pour le préchauffage de la charge d'alimentation on utilise, également, le modèle Aspen Plus™ HEATER.



**Figure II.35:** Réacteur de reformage autotherme du méthane

Pour justifier notre choix du modèle RGibbs, comme outil de calcul des compositions de gaz de synthèse à l'équilibre, on va comparer ses résultats avec des valeurs bibliographiques. On considère, par conséquent, un réacteur d'ATR méthane type RGibbs fonctionnant en régime isotherme à pression atmosphérique pour lequel les conditions opératoires identifiées dans la bibliographie sont considérées. La composition de la charge d'alimentation est présentée dans le Tableau II.45.

**Tableau II.45:** Composition de la charge d'alimentation du réacteur d'ATR méthane (Avila-Neto et al., 2009 ; Zhu et al., 2001)

Eléments	mole/s
CH <sub>4</sub>	1
H <sub>2</sub> O	2,5
O <sub>2</sub>	0,1
N <sub>2</sub>	2,4

On définit :

$\tau_{CH_4}$  : Le taux de conversion du méthane, il est donné par l'Equation II.28 (Avila-Neto et al., 2010):

$$\tau_{CH_4} = 100 \left( 1 - \frac{(n_{CH_4})_{Gaz\ de\ synthèse}}{(n_{CH_4})_{initial}} \right) \quad (II.28)$$

$\phi_{H_2}$  : La sélectivité donnée par l'Equation II.29 (Avila-Neto et al., 2009):

$$\phi_{H_2} = \frac{(n_{H_2})_{Gaz\ de\ synthèse}}{(n_{CO})_{Gaz\ de\ synthèse} + (n_{CO_2})_{Gaz\ de\ synthèse}} \quad (II.29)$$

Les résultats de comparaison sont présentés dans le Tableau II.46.

**Tableau II.46:** Résultats de la simulation par Aspen Plus™ d'un reformeur d'ATR méthane et ceux obtenus par d'autres auteurs à différentes températures de reformage

	T <sub>ref</sub> =573K			673K			773K			873K			1073K		
	RG.	Réf.1	Réf.2	RG.	Réf.1	Réf.2	RG.	Réf.1	Réf.2	RG.	Réf.1	Réf.2	RG.	Réf.1	Réf.2
$\tau_{CH_4}$	11,55	11,53	11,8	25,46	25,38	26,1	50,12	49,92	50,1	82,35	82,09	81,6	99,85	99,85	99,7
$\phi_{H_2}$	2,27	2,26	2,27	3,19	3,18	3,15	3,44	3,44	3,40	3,33	3,34	3,32	3,12	3,13	3,11

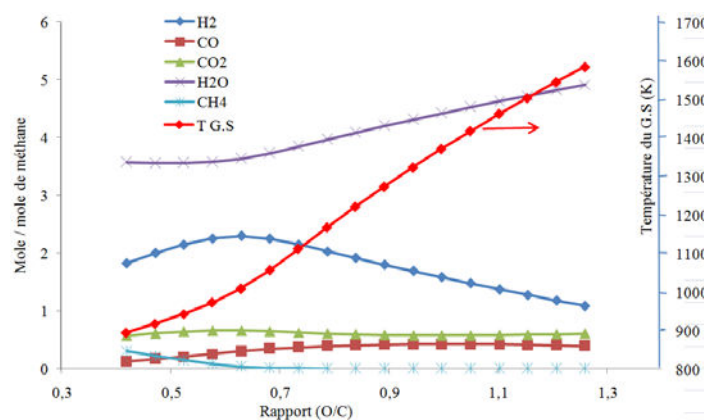
RG. : Modèle RGibbs du logiciel Aspen Plus™. Réf.1 : Avila-Neto et al., 2010. Réf.2 : Zhu et al., 2001.

On remarque que les résultats donnés par le modèle RGibbs sont très proches de ceux cités par la bibliographie. Ceci justifie notre choix du modèle (RGibbs du logiciel Aspen Plus™) pour la prédiction du comportement du réacteur de reformage autotherme du méthane. Il sera par conséquent retenu pour l'étude d'un système réactionnel de reformage autotherme et ensuite pour l'étude d'un procédé ATR méthane.

## II.2 Effet du rapport Oxygène/Méthane (O/C)

Dans cette étude, on a fixé la pression du reformage à  $P_{ref}=10\text{atm}$ , le rapport (S/C)=4, la température de la charge d'alimentation  $T_{préch.}=640\text{K}$  et le rapport (O/C) est varié. Pour chaque configuration, une simulation est effectuée avec Aspen Plus™ et la composition du gaz de synthèse est déterminée.

La Figure II.36 illustre l'évolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport (O/C). On remarque que la production d'hydrogène passe par un maximum pour des valeurs du rapport (O/C) voisines de 0,7. En effet pour des faibles valeurs du rapport (O/C), la quantité d'oxygène renvoyée au réacteur est insuffisante pour approvisionner en chaleur, via la réaction de combustion du méthane, la réaction de reformage.

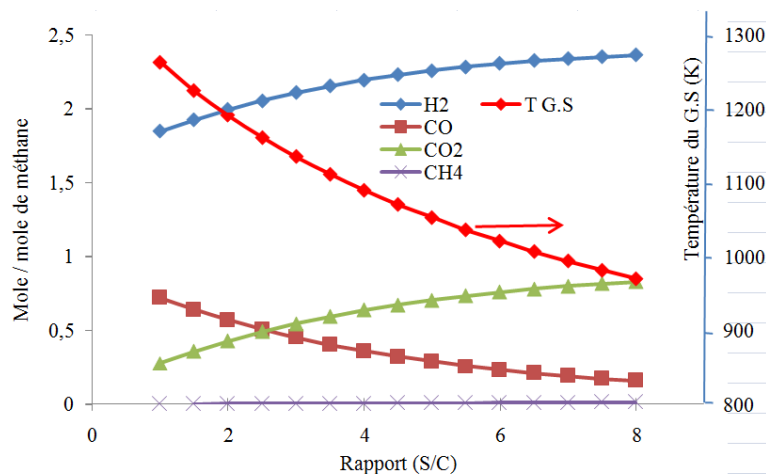


**Figure II.36:** Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse (G.S) en fonction du rapport (O/C) ; réacteur en régime adiabatique ; (S/C)=4 ;  $T_{préch.}=640\text{K}$  et  $P_{ref}=10\text{atm}$

La température du réacteur demeure par conséquent basse et la teneur en méthane du gaz de synthèse est relativement élevée. Pour des valeurs du rapport (O/C) supérieures à 0,7 la production d'hydrogène décroît. Ceci s'explique par le fait que le système réactionnel est à forte teneur en oxygène ce qui augmente la fraction du méthane dédié à la combustion et par conséquent diminue la fraction dédiée au reformage. On remarque, d'une part, une augmentation considérable de la température du réacteur et d'autre part un accroissement de la teneur de la vapeur d'eau dans le gaz de synthèse compte tenu qu'elle échappe à la réaction de reformage. La détermination de la valeur exacte du rapport (O/C) passe par un balayage de sensibilité, par Aspen Plus™, en tenant en compte des mêmes critères de choix présentés lors de l'étude du système réactionnel de POX méthane du présent chapitre (§ B/ II). La valeur du rapport (O/C) ainsi obtenu est de 0,715 donnant un rapport molaire (Air/méthane) de l'ordre de 3,4. Cette valeur du rapport (O/C) donnera une température du réacteur (en régime adiabatique) de l'ordre de 1090K.

### II.3 Effet du rapport Vapeur/Méthane (S/C)

Pour l'étude de l'effet du rapport Eau/Méthane (S/C) sur la composition du gaz de synthèse ; on fixe la pression du reformage à  $P_{ref} = 10\text{atm}$ , le rapport (O/C)=0,715, la température de la charge d'alimentation  $T_{préch.} = 640\text{K}$  et le rapport (S/C) est varié. Pour chaque configuration, une simulation avec Aspen Plus™ permet de calculer les caractéristiques du gaz de synthèse. La Figure II.37 présente l'évolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport (S/C).

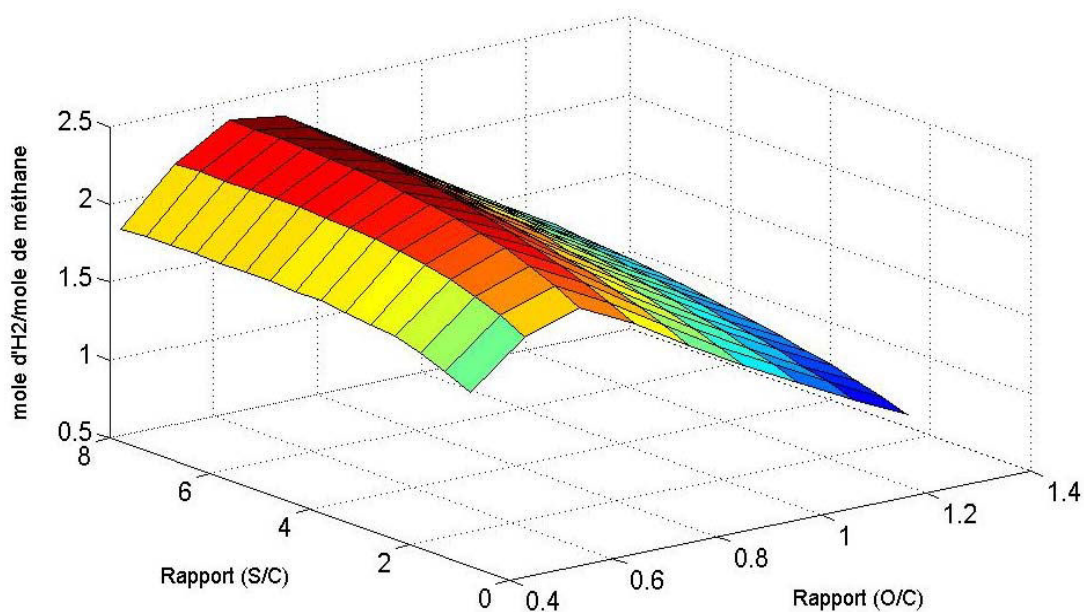


**Figure II.37 :** Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport Eau/méthane (S/C) ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)=0,715 ;  $T_{préch.}=640\text{K}$  et  $P_{ref} = 10\text{atm}$

L'augmentation du rapport (S/C) augmente la production d'hydrogène, diminue la teneur du monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse et abaisse la température du réacteur du

reformage. Cet effet n'est pas très net pour des valeurs de (S/C) supérieures à 4. En effet passer la valeur du rapport (S/C) de 4 à 8 ne fait augmenter la production d'hydrogène que de 7,5%. Par contre l'augmentation du rapport (S/C) augmente la consommation du système en eau et par suite augmente la puissance mécanique de systèmes de pompage (dans le cas d'un procédé entier) ce qui diminue le rendement thermique du procédé. Par conséquent une valeur de (S/C)= 4 sera retenue pour la suite du travail.

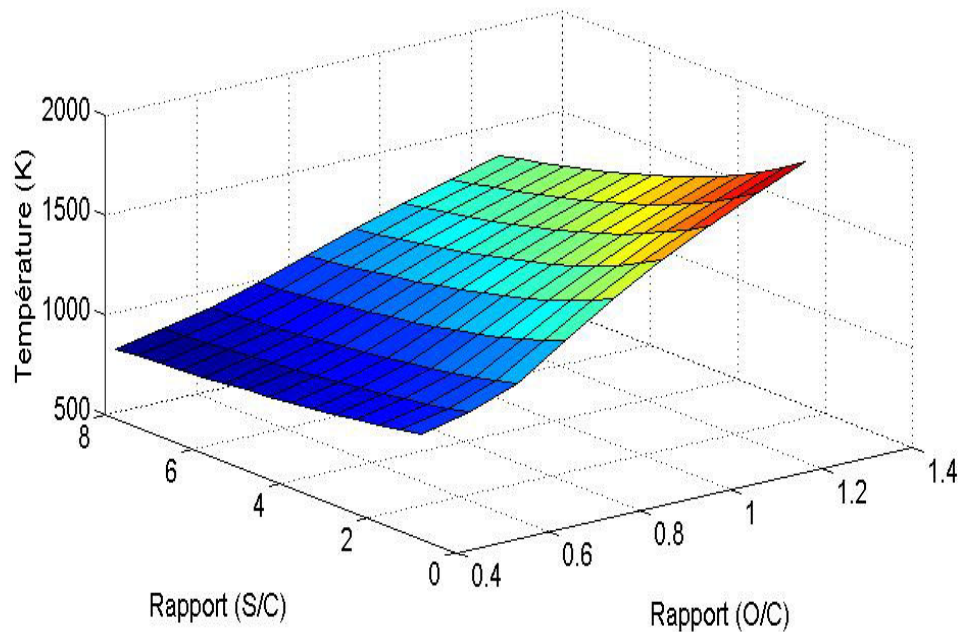
Lors de l'étude de l'effet du rapport (O/C) on a fixé la valeur du rapport (S/C) à 4 et inversement lors de l'étude de l'effet du rapport (S/C) on a fixé la valeur du rapport (O/C) à 0,715. Pour étudier les effets simultanés de ces paramètres, (S/C) et (O/C), sur la production d'hydrogène on présente, sur la Figure II.38, la surface de réponses correspondante. Cette figure confirme les interprétations ci-dessus. En effet, l'inclinaison à gauche de la courbe montre que l'augmentation du rapport (S/C) améliore la production d'hydrogène. L'augmentation du rapport (O/C) fait passer la production de l'hydrogène par un pic (maximum). La position de ce pic, dépendant du rapport (S/C), se situe entre des valeurs (O/C) allant de 0,65 et 0,8.



**Figure II.38:** Surface de réponses de la production d'hydrogène du réacteur ATR méthane en fonction des rapports (S/C) et (O/C) à  $T_{\text{préch.}} = 640\text{K}$  et  $P_{\text{ref}} = 10\text{atm}$

On présente sur la Figure II.39 la surface de réponse montrant l'évolution de la température du gaz de synthèse par variation simultanées des rapports (S/C) et (O/C). Cette figure confirme, ce qui a été mentionné précédemment : l'augmentation du rapport (S/C) diminue la température du réacteur de reformage autotherme du méthane alors que l'augmentation du

rapport (O/C) augmente considérablement la température du gaz de synthèse. La température est ainsi à son maximum (de l'ordre de 1700K) pour de faibles valeurs du rapport (S/C) et des grandes valeurs du rapport (O/C).



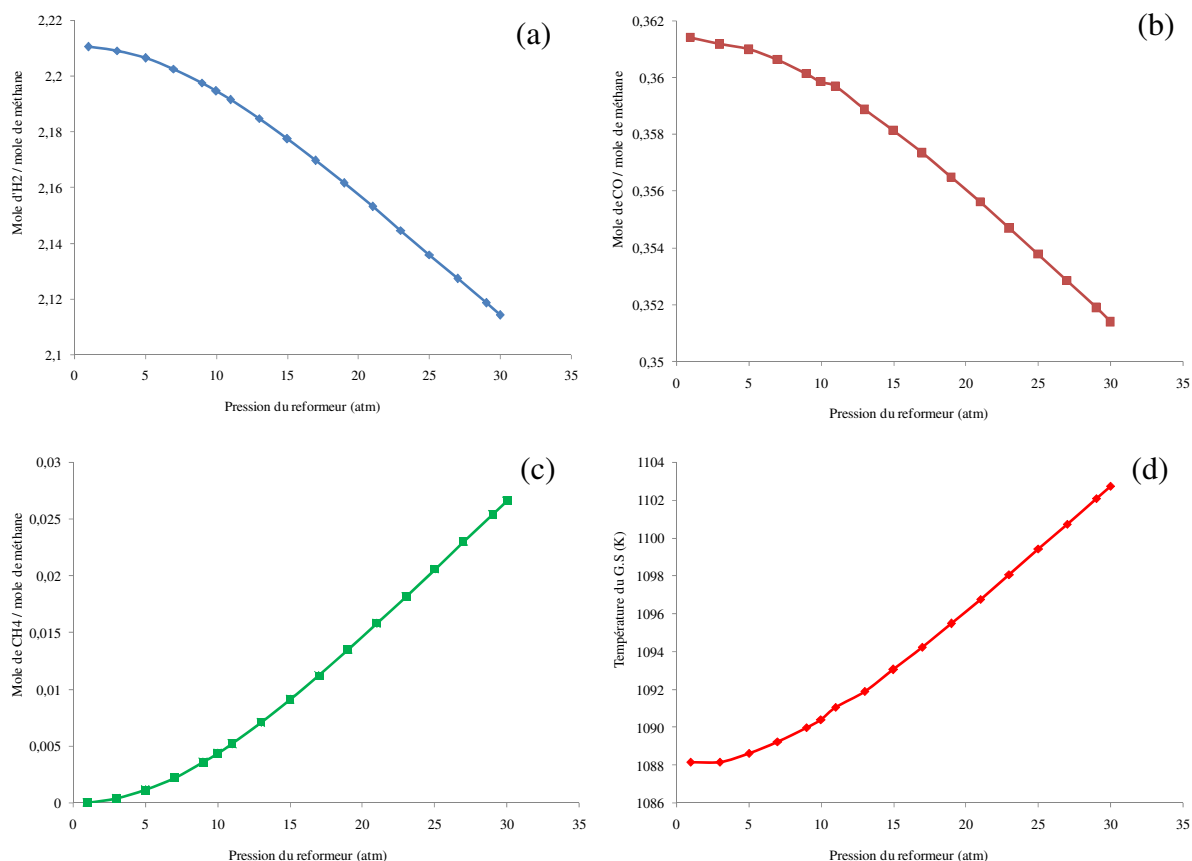
**Figure II.39:** Surface de réponses donnant la température du gaz de synthèse issu du réacteur ATR méthane en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ;  $T_{\text{préch}} = 640\text{K}$  et  $P_{\text{ref}} = 10\text{atm}$

#### II.4 Effet de la pression du réacteur de reformage

Pour étudier l'effet de la pression du reformage on a fixé les valeurs des autres paramètres opératoires :

- Rapport (oxygène / Méthane) égal à 0,715.
- Rapport (S/C) égal à 4.
- Température de préchauffe des réactifs de 640K.

Pour bien se rendre compte de l'effet de la pression de reformage sur les caractéristiques du gaz de synthèse on présente sur la Figure II.40, d'une manière séparée, la température et teneur en éléments clés du gaz de synthèse.



**Figure II.40 :** Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur ; Réacteur en régime adiabatique ; (O/C) = 0,715 ; (S/C) = 4 et  $T_{\text{préch.}} = 640\text{K}$   
 (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Température du reformeur

On remarque, d'après la Figure II.40(a), que l'augmentation de la pression diminue la production de l'hydrogène. En effet la réaction globale de reformage du méthane augmente le nombre de mole gazeux du système réactionnel. Ainsi l'augmentation de la pression déplace l'équilibre de reformage dans le sens de formation du méthane (à gauche : sens indirect de reformage). On remarque, par conséquent, une augmentation de la fraction du méthane, échappant de la réaction de reformage, dans le gaz de synthèse Figure II.40(c). La diminution du taux de conversion du méthane diminue la chaleur nécessaire pour le reformage. Ainsi la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion du méthane (contrôlée par le rapport O/C), servant à approvisionner la réaction de reformage en chaleur et à augmenter la température du réacteur, servira à chauffer davantage le gaz de synthèse. La Figure II.40(d) illustre bien l'augmentation de la température du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur.

Les faibles valeurs de pression de reformage favorisent la formation d'hydrogène et minimisent la teneur du méthane dans le gaz de synthèse. En contre partie elles augmentent la

teneur du monoxyde de carbone et abaissent la température du réacteur. On optera pour la suite du travail une valeur de pression de reformage de 10atm. Cette valeur coïncide avec la pression utilisée par le procédé de RMV. Ceci évitera toutes modifications technologiques (système de compression et de pompage, choix des organes d'étanchéité des équipements, fonctionnement du catalyseur....) si un jour on souhaite modifier le système réactionnel. Il suffit, par conséquent, de modifier le réacteur de reformage (SMR→ATR) tout en gardant intact les autres équipements du procédé.

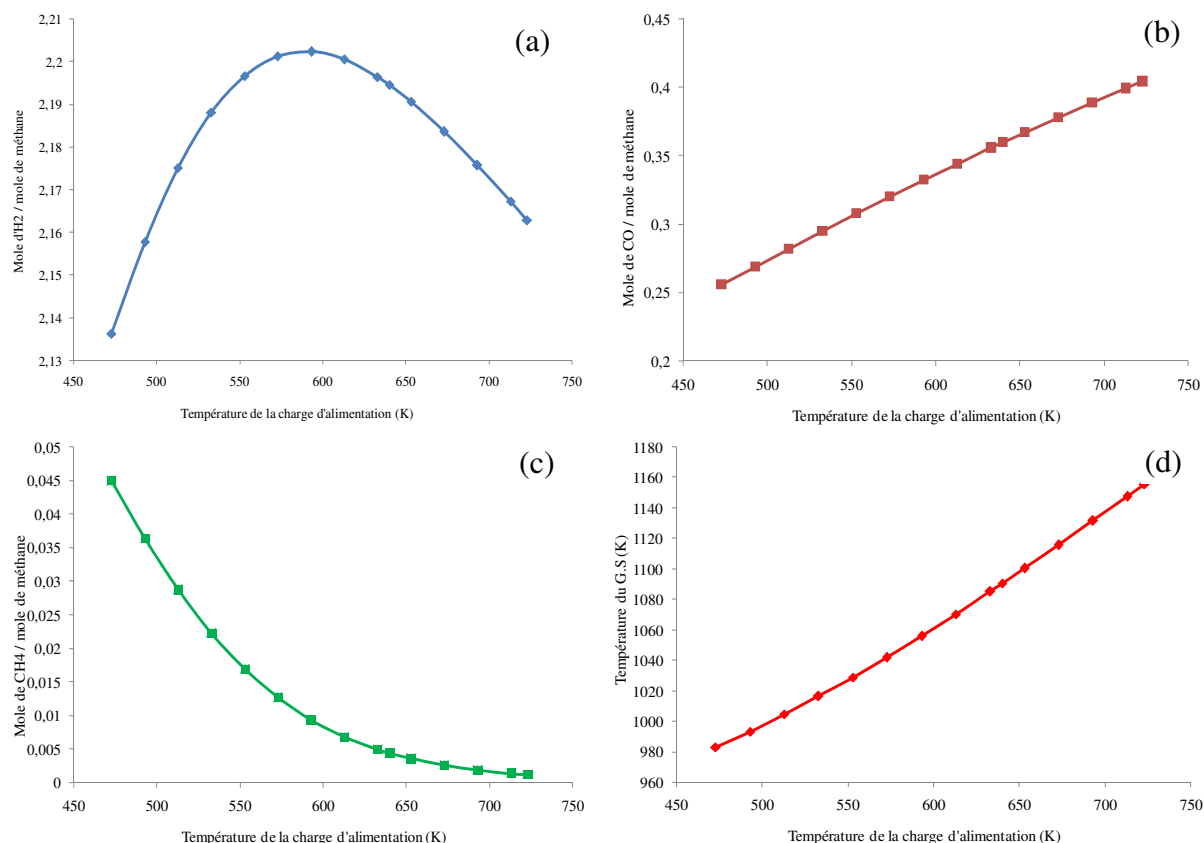
## **II.5 Effet de la température de la charge d'alimentation**

Afin étudier l'effet de la température de la charge d'alimentation, les valeurs des autres paramètres opératoires sont fixées :

- Rapport (oxygène / Méthane) égale à 0,715.
- Rapport (Eau / méthane) égale à 4.
- Pression du reformeur de 10atm.

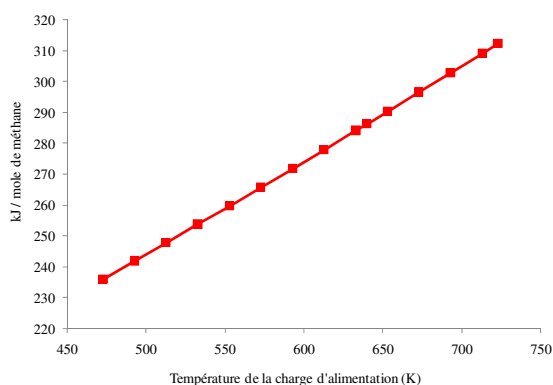
Les caractéristiques du gaz de synthèse sont présentées sur la Figure II.41. La température du système réactionnel est contrôlée essentiellement, pour une température de la charge bien déterminée, par le rapport (O/C) reflétant la fraction du méthane dédiée à la combustion. Inversement pour un rapport (O/C) fixé, la température de la charge d'alimentation influe sur les caractéristiques du réacteur du reformage. En effet l'augmentation progressive de la température de la charge d'alimentation augmente la température du réacteur (Figure II.41(d)) et améliore la teneur de l'hydrogène dans le gaz de synthèse (Figure II.41(a)).

Par ailleurs, la Figure II.41(a) montre que teneur de l'hydrogène dans le gaz de synthèse passe par un maximum pour des températures de la charge d'alimentation voisines de 600K. Au delà de cette valeur on remarque une diminution de la teneur en hydrogène dans le gaz de synthèse. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la température du système réactionnel engendrant un déplacement de l'équilibre Water Gas Shift (réaction exothermique) dans le sens de consommation de l'hydrogène produit et donc de la formation du monoxyde de carbone. On remarque, par conséquent, une augmentation de la teneur du monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse (Figure II.41(b)).



**Figure II.41** : Variation des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la température de la charge d'alimentation ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C) = 0,715 ; (S/C) = 4 et  $P_{ref} = 10\text{atm}$  (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Température du reformeur

A une température de la charge d'alimentation de 600K la teneur du méthane dans le gaz de synthèse est relativement élevée de l'ordre de 1%. D'autre part l'augmentation de température de la charge d'alimentation augmente la puissance thermique requise pour préchauffage (Figure II.42). Pour diminuer la teneur du méthane dans le gaz de synthèse tout en ayant des puissances de préchauffe relativement modérées, on suggère des températures de la charge d'alimentation voisine de 640K.



**Figure II.42** : Evolution de la puissance de préchauffe en fonction de la température de la charge d'alimentation ; (S/C) = 4 et  $P_{ref.} = 10\text{atm}$



### **III. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE AUTOTHERME DU METHANE (ATR METHANE)**

#### **III.1 Description de l'unité de reformage autotherme (ATR méthane)**

L'unité de reformage autotherme du méthane étudiée, présentée sur la Figure II.43, comporte également trois sections :

- Une section de reformage comportant le réacteur principal de reformage autotherme du méthane.
- Une section Water Gas Shift : comportant les deux réacteurs WGS montés en série HTS et LTS
- Une section de purification comportant un réacteur d'oxydation préférentielle COPROX et un purificateur.

Le procédé commence par une compression du gaz naturel par le compresseur 1, un pompage de l'eau par la pompe d'alimentation et une compression de l'air par le compresseur 2. Pour simplifier l'étude la phase de désulfuration du gaz naturel n'est pas prise en considération. Toutefois le gaz naturel doit être désulfuré avant d'alimenter le reformeur pour ne pas empoisonner le système catalytique. L'eau d'alimentation se transforme en vapeur après avoir traversé une série d'échangeurs thermiques avant d'alimenter le reformeur (flux14). En premier lieu l'eau récupère les calories dégagées par le réacteur LTS, passe ensuite dans le refroidisseur d'hydrogène (REF-H2), traverse le refroidisseur intermédiaire WGS (REF-LTS), récupère les calories dégagées par le réacteur HTS, alimente le deuxième refroidisseur du gaz de synthèse (REF-HTS) et enfin un passage dans l'économiseur (ECONO). Le gaz de synthèse (flux15) est refroidi après passage dans deux échangeurs de chaleur REF-SYNG et REF-HTS avant d'alimenter le réacteur HTS. A l'issue de ce réacteur (HTS), le gaz de synthèse est refroidi une deuxième fois dans l'échangeur REF-LTS avant d'alimenter le réacteur LTS (flux19). Le gaz riche en hydrogène provenant du réacteur LTS (flux20) passe dans le réacteur d'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone (COPROX). Dans ce réacteur, le monoxyde de carbone échappant des réacteurs WGS (HTS et LTS) est oxydé en dioxyde de carbone par injection de l'air (flux6). Ce réacteur opère généralement par un catalyseur sélectif pour éviter l'oxydation de l'hydrogène formé en eau. Dans la pratique, une faible quantité d'hydrogène s'oxyde dans le COPROX qui sera négligée lors de l'étude.

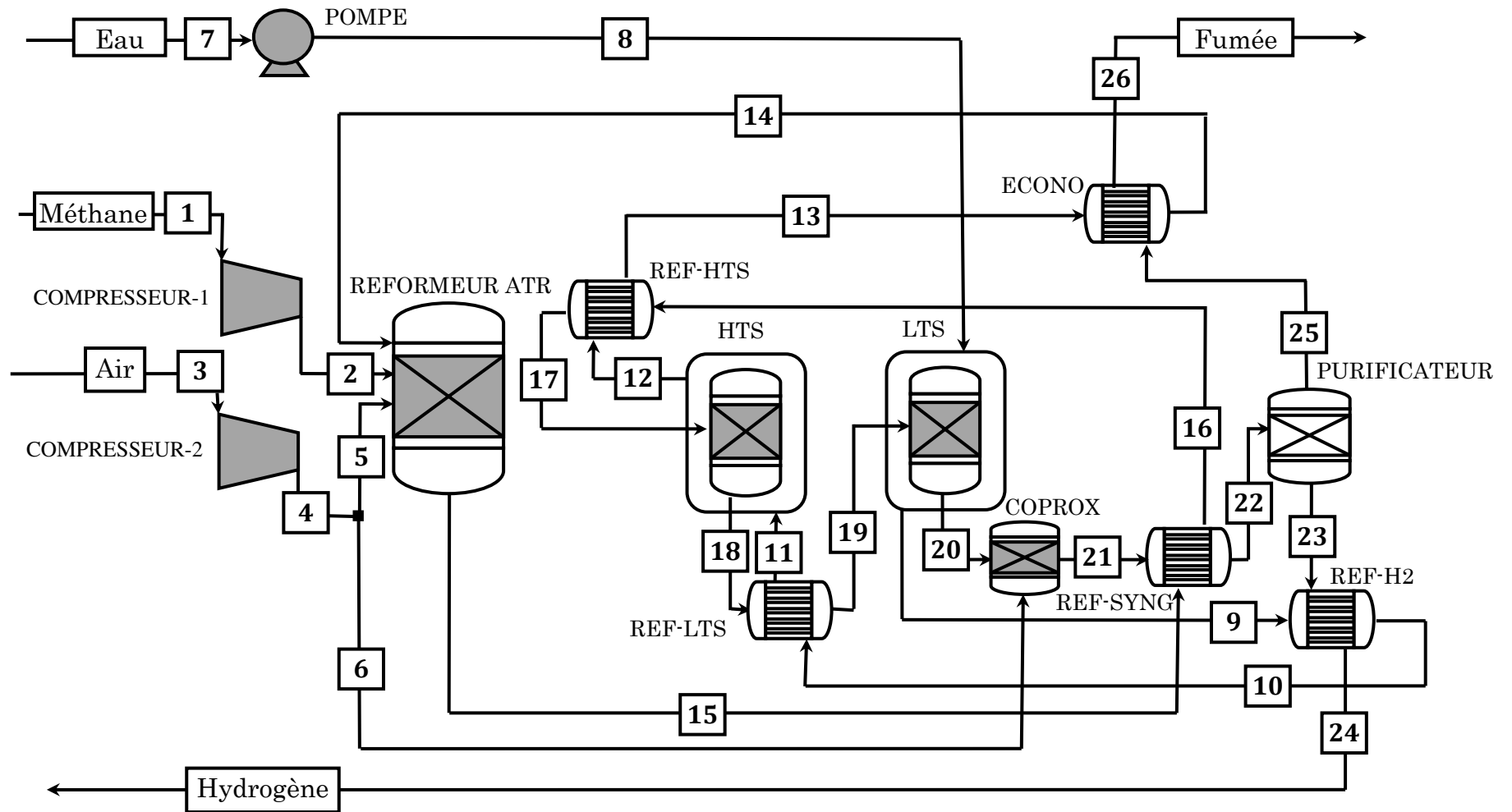


Figure II.43 : Procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane

Le gaz dépourvu du monoxyde de carbone (flux21) est chauffé à son tour à  $T = 773\text{K}$  (température nécessaire pour la séparation) dans le premier refroidisseur du gaz de synthèse REF-SYNG. L'hydrogène purifié (à 99,99%) est refroidi après passage dans un échangeur (REF-H2) flux24. Alors que le flux gazeux issu de la purification (flux25) est refroidi dans l'économiseur (ECONO) avant d'échapper dans la cheminée (flux26).

### III.2 Simulation de l'unité de reformage autotherme du méthane

#### III.2.1 Démarche suivie

La démarche suivie pour simuler l'unité d'ATR méthane est celle décrite par la Figure II.3. La simulation de l'unité de reformage autotherme du méthane nous permettra de déterminer les caractéristiques (débit, température, pression, composition, enthalpie, entropie...) en chaque point du procédé.

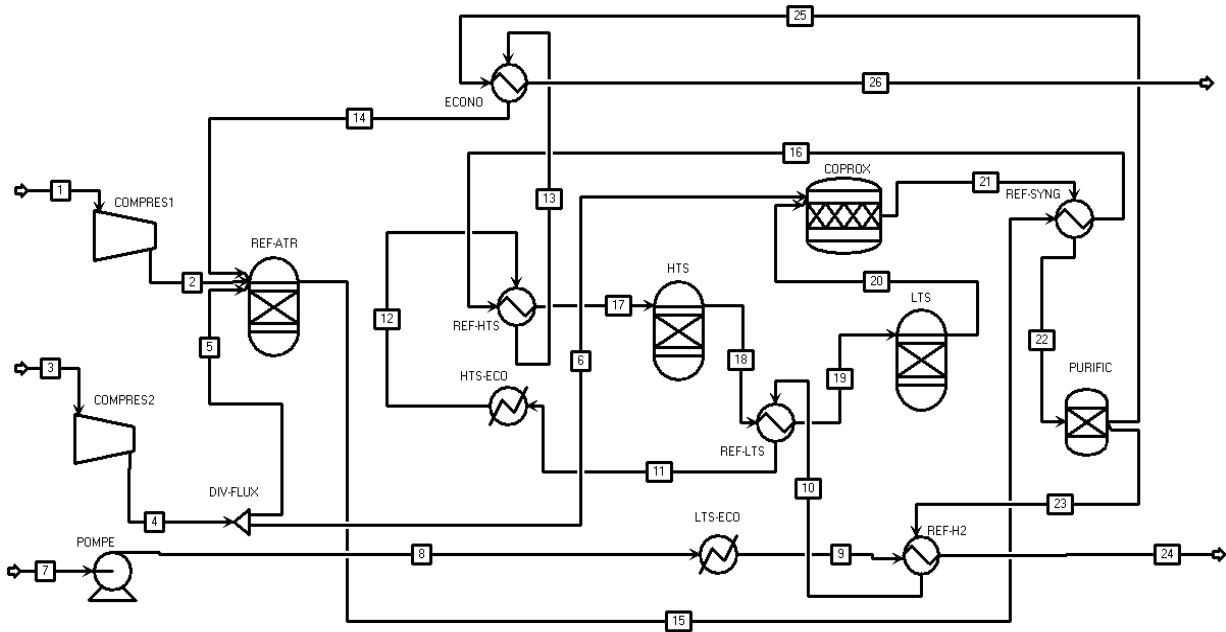
Les résultats de simulation seront exploités ensuite pour l'étude énergétique et exergetique ainsi qu'au cours de l'analyse du cycle de vie de système de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane.

Le schéma de l'unité de reformage autotherme du méthane selon le logiciel Aspen Plus™ est présenté par la Figure II.44.

Le modèle thermodynamique utilisé pour estimer les propriétés physico-chimiques de l'unité est celui de Redlich-Kwong-Soave. Les paramètres opératoires des flux d'entrés, indispensables pour la simulation, sont donnés par le Tableau II.47.

**Tableau II.47 :** Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité de reformage autotherme du méthane

Flux	Caractéristique			Fraction molaire (%)			
	D ( $\text{mol.s}^{-1}$ )	T (K)	P (atm)	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
(1)	1	298,15	1	0	100	0	0
(3)	3,494	298,15	1	0	0	79	21
(7)	4	298,15	1	100	0	0	0



**Figure II.44 :** Procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane selon le logiciel Aspen Plus™

Les modules Aspen Plus™ optés pour décrire les différents équipements sont donnés par le Tableau II.48.

**Tableau II.48 :** Les appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane et les modules correspondants pour Aspen Plus™

Appareil	Repère sur la figure II.44	Module Aspen Plus™
Compresseur du méthane	COMPRES1	COMPR
Compresseur d'air	COMPRES2	COMPR
Pompe d'alimentation	POMPE	PUMP
Reformeur ATR	REF-ATR	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 1 <sup>ère</sup> étage	HTS	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 2 <sup>ème</sup> étage	LTS	RGIBBS
Réacteur d'oxydation préférentielle du CO	COPROX	RStoic
Economiseur	ECONO	HEATEX
Refroidisseur du gaz entrant HTS	REF-HTS	HEATEX
Refroidisseur du gaz entrant LTS	REF-LTS	HEATEX
Refroidisseur du réacteur HTS	HTS-ECO	HEATER
Refroidisseur du réacteur LTS	LTS-ECO	HEATER
Refroidisseur du gaz de synthèse	REF-SYNG	HEATEX
Refroidisseur d'hydrogène	REF-H2	HEATEX
Purificateur	PURIFIC	SEP
Diviseur de flux	DIV-FLUX	FS-PLIT

Les paramètres opératoires des différents appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane sont présentés dans le Tableau II.49.

**Tableau II.49:** paramètres opératoires des appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane

Appareil	T(K)	P(atm)	Autres spécifications
COMPRES1	-	-	Taux de compression=10 $\eta_{\text{isentropique de compression}}=70\%$
COMPRES2	-	-	Taux de compression=10 $\eta_{\text{isentropique de compression}}=70\%$
POMPE	-	-	Rapport de pression=10 Efficacité=85%
REF-ATR	-	10	Adiabatique
HTS	673,15	10	-
LTS	523,15	10	-
COPROX	-	10	Adiabatique
ECONO	-	-	$T_{\text{sortie fluide froid}}= 644,8\text{K}$
REF-HTS	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}}= 673,15\text{K}$
REF-LTS	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}}= 523,15\text{K}$
REF-SYNG	-	-	$T_{\text{sortie fluide froid}}= 723,15\text{K}$
REF-H2	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}}= 346,15\text{K}$
PURIFIC	-	-	Hydrogène récupéré à 99,9%
DIV-FLUX	-	-	Fractionnement du flux

### III.2.2 Résultats et interprétation

Les caractéristiques des différents flux de l'unité d'ATR méthane sont présentées dans le Tableau II.50. L'examen des résultats nous permet de dégager les remarques suivantes :

- Le flux molaire de l'air alimentant le réacteur de reformage autotherme (flux5) est de 3,4 mol/s. Cette valeur est en fait une valeur d'entrée obtenue lors de l'étude du système réactionnel autotherme présentée ci-dessus. Cette valeur a ensuite été introduite comme paramètre d'entrée au logiciel Aspen Plus™.
- L'alimentation du réacteur de reformage autotherme est assurée par le flux2 (méthane à  $T_2 = 549,30\text{K}$ ), le flux5 (air à  $T_5 = 682,13\text{K}$ ) et le flux14 (vapeur d'eau à  $T_{14} = 644,80\text{K}$ ). Le calcul de la valeur de la température de la charge d'alimentation, notée  $T_{\text{préch.}}$ , peut s'effectuer en faisant appel au logiciel Aspen Plus™ et conformément à la méthode présentée dans le présent chapitre (§ B/ III.2.1). Le résultat donne une température  $T_{\text{préch}} = 639,56\text{K}$ . Cette valeur est proche de celle recommandée lors de l'étude du système réactionnel ATR méthane (qui est de 640K).

- La température du gaz de synthèse est de 1091,71K, cette valeur est, également, proche de celle obtenue lors de l'étude du système réactionnel d'ATR méthane qui est de 1090K.
- La teneur du méthane dans le gaz de synthèse est de 0,04%. Cette faible valeur traduit le bon choix des paramètres opératoires du réacteur de reformage ATR établi lors de l'étude du système réactionnel.
- Le monoxyde de carbone représente 3,72% molaire du gaz de synthèse. Cette valeur est bien inférieure à la teneur du CO dans le gaz de synthèse du système POX méthane (16% molaire). En effet, les procédés POX sont connus par l'inconvénient des grandes valeurs de teneurs du monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse. Comme pour le procédé POX, le gaz de synthèse est refroidi avant d'être renvoyé dans les réacteurs HTS puis LTS.
- Le gaz de synthèse issu du réacteur LTS (flux20), refermant 0,04% du méthane et 0,09% de monoxyde de carbone, est renvoyé dans le réacteur COPROX pour brûler toute trace de CO et de CH<sub>4</sub> par injection d'air comprimé comme comburant (flux6).
- Après purification, l'hydrogène produit (2,52 mole/s) est refroidi dans le REF-H2 avant d'être renvoyé vers utilisation et/ou stockage.
- La fumée issue de la purification (Off-Gas) est refroidie (pour valoriser ses calories) avant d'être évacuée dans la cheminée à température de 503K (flux26).

Les échanges d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane sont regroupés dans le Tableau II.51.

**Tableau II.50** : Caractéristiques des différents flux de l'unité de reformage autotherme du méthane

FLUX	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	D (kg.h <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)						
							CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	1	298,15	1,00	57,75	-74,54	-80,64	100	0	0	0	0	0	0
2	10	549,30	1,00	57,75	-63,97	-74,49	100	0	0	0	0	0	0
3	1	298,15	3,49	362,88	-0,01	4,25	0	21,00	79,00	0	0	0	0
4	10	682,13	3,49	362,88	11,51	9,78	0	21,00	79,00	0	0	0	0
5	10	682,13	3,41	353,65	11,51	9,78	0	21,00	79,00	0	0	0	0
6	10	682,13	0,09	9,23	11,51	9,78	0	21,00	79,00	0	0	0	0
7	1	298,15	4,00	259,42	-289,04	-171,21	0	0	0	0	0	100	0
8	10	298,22	4,00	259,42	-289,02	-171,20	0	0	0	0	0	100	0
9	10	303,53	4,00	259,42	-288,56	-169,67	0	0	0	0	0	100	0
10	10	383,19	4,00	259,42	-281,60	-149,33	0	0	0	0	0	100	0
11	10	454,03	4,00	259,42	-269,22	-120,84	0	0	0	0	0	100	0
12	10	454,03	4,00	259,42	-266,33	-114,46	0	0	0	0	0	100	0
13	10	454,03	4,00	259,42	-244,31	-65,98	0	0	0	0	0	100	0
14	10	644,80	4,00	259,42	-229,98	-36,99	0	0	0	0	0	100	0
15	10	1091,71	9,68	670,82	-97,57	22,00	0,04	0	27,78	6,56	3,72	39,24	22,64
16	10	930,33	9,68	670,82	-103,56	16,07	0,04	0	27,78	6,56	3,72	39,24	22,64
17	10	673,15	9,68	670,82	-112,66	4,64	0,04	0	27,78	6,56	3,72	39,24	22,64
18	10	673,15	9,68	670,82	-113,85	3,26	0,04	0	27,78	9,71	0,57	36,09	25,80
19	10	523,15	9,68	670,82	-118,97	-5,33	0,04	0	27,78	9,71	0,57	36,09	25,80
20	10	523,15	9,68	670,82	-119,16	-5,64	0,04	0	27,78	10,20	0,09	35,60	26,28
21	10	550,49	9,75	680,05	-118,18	-4,04	0	0,02	28,34	10,21	0	35,60	25,83
22	10	723,15	9,75	680,05	-112,23	5,35	0	0,02	28,34	10,21	0	35,60	25,83
23	1	723,15	2,52	18,28	12,43	25,89	0	0	0	0	0	0	100
24	1	346,15	2,52	18,28	1,39	4,31	0	0	0	0	0	0	100
25	10	723,15	7,23	661,77	-155,68	-1,57	0	0,03	38,21	13,76	0	48,00	0
26	10	503,39	7,23	661,77	-163,60	-14,61	0	0,03	38,21	13,76	0	48,00	0

**Tableau II.51** : Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)

Appareil	Forme d'énergie	
	Thermique	Mécanique
	Valeur (kW)	
COMPRES1	0	10,57
COMPRES2	0	40,23
POMPE	0	0,08
REF-ATR	0	0
HTS	-11,57	0
HTS-ECO	11,57	0
LTS	-1,85	0
LTS-ECO	1,85	0
COPROX	0	0
ECONO	57,35	0
REF-HTS	88,06	0
REF-LTS	49,52	0
REF-SYNG	57,98	0
PURIFIC	0	0
REF-H2	27,82	0

#### IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE DE REFORMAGE AUTOOTHERME DU METHANE

Le calcul du rendement thermique s'effectue en appliquant l'Equation II.26. Le Tableau II.52 présente les données nécessaires pour le calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR méthane.

**Tableau II.52** : Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR méthane

Grandeur	$D_{H_2}$	$D_{CH_4}$	$W_{\text{compresseur1}}$	$W_{\text{compresseur2}}$	$W_{\text{pompe}}$
Unité	$kg.s^{-1}$		kW		
Valeur	$5,08.10^{-3}$	$16,04.10^{-3}$	10,569	40,235	0,078

Le calcul du rendement thermique donne  $\eta_{\text{Thermique}} = 71,41\%$ .

Le rendement thermique reflète la consommation d'énergie pour la production d'une quantité bien déterminée d'hydrogène. La valeur du rendement indique que 71,41% de l'énergie entrante à l'unité de reformage ATR méthane a été récupérée dans le vecteur hydrogène produit. La partie restante de l'énergie, représentant 28,59%, a été rejetée dans les fumées issues de la purification (flux26).



Pour l'étude exergetique de l'unité de reformage autotherme, les trois étapes décrites précédemment (pour les procédés de RMV et POX) ont y été à nouveau suivies. Le Tableau II.53 présente les valeurs des différentes formes d'exergie des différents flux de l'unité d'ATR méthane.

**Tableau II.53 :** Valeurs des différentes formes d'exergie des flux de matière du procédé d'ATR méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)

n° flux	Ex <sub>phy</sub> (kW)	Ex <sub>chim</sub> (kW)	Δ <sub>mél</sub> Ex (kW)	Ex <sub>tot</sub> (kW)
1	0	836,51	0	836,51
2	8,74	836,51	0	845,25
3	0,00	4,90	-4,45	0,45
4	34,47	4,90	-4,45	34,92
5	33,60	4,78	-4,34	34,03
6	0,88	0,125	-0,11	0,89
7	0,000	12,48	0	12,48
8	0,09	12,48	0	12,57
9	0,10	12,48	0	12,58
10	3,66	12,48	0	16,14
11	19,21	12,48	0	31,69
12	23,18	12,48	0	35,66
13	53,42	12,48	0	65,90
14	76,19	12,48	0	88,67
15	227,43	653,47	-32,52	848,38
16	186,52	653,47	-32,47	807,53
17	131,32	653,47	-32,34	752,45
18	128,80	647,45	-31,60	744,65
19	103,96	647,45	-31,48	719,93
20	103,53	646,52	-31,10	718,95
21	108,33	638,49	-31,25	715,56
22	139,14	638,49	-31,38	746,25
23	11,87	600,79	0	612,67
24	0,25	600,79	0	601,05
25	113,39	37,20	-17,72	132,87
26	84,08	37,20	-17,625	103,66

Le Tableau III.54 présente les valeurs des formes d'exergie mises en jeu par le procédé de reformage autotherme du méthane.

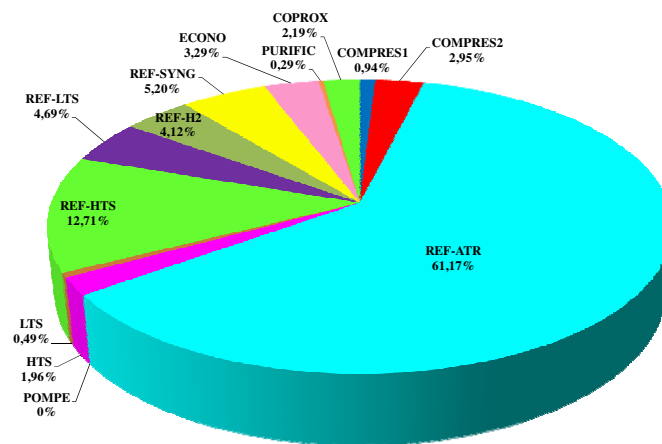
**Tableau II.54:** Les valeurs des formes d'exergie mises en jeu dans le procédé d'ATR méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)

Grandeur	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )
Ex <sub>entrante</sub>	357,40
Ex <sub>sortante</sub>	279,80
Ex <sub>détruite</sub>	77,60
Ex <sub>rejetée</sub>	41,15
Ex <sub>non utilisée</sub>	118,75

Le calcul du rendement exergetique du procédé donne :  $\eta_{\text{Exergetique}} = 66,77\%$ .

Cette valeur indique que 66,77% de l'exergie entrante au procédé a été exploitée dans le vecteur hydrogène produit. L'exergie détruite représente 21,71% de l'exergie entrante au procédé. Cette exergie, reflétant les imperfections thermodynamiques des différentes opérations de l'unité ATR méthane, traduit la fraction d'énergie non récupérable du procédé.

Le Tableau II.55 présente les résultats des bilans exergetiques par équipement de l'unité d'ATR méthane. La Figure II.45 montre la répartition de cette exergie détruite.



**Figure II.45:** Répartition de l'exergie détruite entre les différents équipements de l'unité d'ATR méthane

**Tableau II.55:** Résultats des bilans exergetiques par équipements du procédé d'ATR méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)

	Appareil	$Ex_{\text{entrante}}$	$Ex_{\text{sortante}}$	$Ex_{\text{détruite}}$	$\phi_{\text{appareil}}$	Pourcentage de l'exergie totale détruite
		kJ/mol H <sub>2</sub>				(%)
Réacteurs	REF-ATR	384,23	336,77	47,46	87,65	61,17
	HTS	311,27	309,75	1,52	99,51	1,96
	LTS	290,77	290,39	0,38	99,87	0,49
	COPROX	285,75	284,05	1,70	99,41	2,19
Echangeurs	REF-HTS	334,71	324,85	9,86	97,05	12,71
	REF-LTS	302,00	298,36	3,64	98,79	4,69
	REF-H2	248,20	245,00	3,20	98,71	4,12
	REF-SYNG	620,82	616,78	4,04	99,35	5,20
	ECONO	78,90	76,34	2,56	96,76	3,29
	PURIFIC	296,23	296,00	0,23	99,92	0,29
	COMPRES1	336,26	335,53	0,73	99,78	0,94
	COMPRES2	16,15	13,86	2,29	85,84	2,95
	POMPE	4,99	4,99	0,00	99,94	0
	<i>Total</i>	3510,27	3432,67	77,60		100

Le réacteur de reformage contribue à 61,17% de l'ensemble de l'exergie détruite du procédé. Cette grande valeur est imputée essentiellement aux irréversibilités des réactions chimiques ayant lieu. Les réacteurs chimiques de l'unité ATR méthane (reformeur, HTS, LTS et COPROX) contribuent à 65,81% de l'ensemble de l'exergie détruite. L'ordre de grandeur de cette exergie détruite est typique pour ce type de procédé. En effet plusieurs études ont montré que 65% à 90% de l'exergie détruite se localise dans les systèmes réactionnels.

Les échangeurs de chaleur de l'unité ATR méthane contribuent à environ 30% de l'exergie détruite. Cette exergie détruite est due aux gradients de température, aux extrémités de ces échangeurs de chaleur, nécessaires pour le transfert thermique.

Le Tableau II.56 synthétise l'ensemble des résultats obtenus lors de la simulation et de l'étude énergétique et exergetique de l'unité d'ATR méthane.

**Tableau II.56:** Récapitulatif des principaux résultats de l'étude du procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane

	Valeur	Unité
Rendement thermique	71,41	%
Rendement exergetique	66,77	%
Méthane	0,397	mol/mol H <sub>2</sub>
Eau	1,588	mol/mol H <sub>2</sub>
Air	1,387	mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseurs	20,167 kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,037 kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	20,205 kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission Fumée	CO <sub>2</sub>	0,397 mol/mol H <sub>2</sub>
	Total (CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	2,872 mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée	118,75	kJ /mol H <sub>2</sub>
Hydrogène produit	2,52	mol/s

## V. CONCLUSION

L'étude du procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane nous a permis de dégager ces principales conclusions:

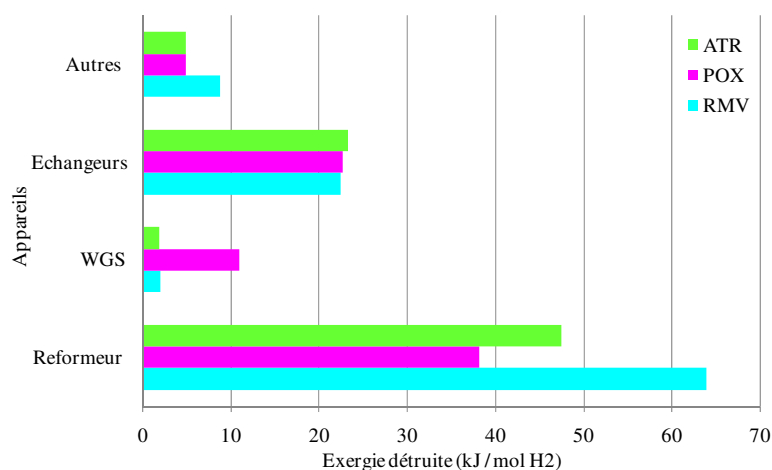
- L'ordre de grandeur du rendement thermique du procédé d'ATR méthane (71,41%) est typique pour ce type de procédé (Lutz et al., 2003 ; Rosen, 1991 ; Simpson et Lutz, 2007).
- Le réacteur de reformage autotherme du méthane est la principale source des imperfections thermodynamiques du procédé d'ATR méthane.

Pour comparer les trois procédés de production d'hydrogène à partir du méthane, on regroupe dans le Tableau II.57 les principaux résultats obtenus lors de notre étude.

**Tableau II.57** : Comparaison des procédés de production d'hydrogène à partir du méthane

	Unité	RMV	POX	ATR	
Rendement thermique	%	70,03	71,83	71,41	
Rendement exergetique		65,47	67,16	66,77	
Consommation	Méthane	0,426	0,395	0,397	
	Eau	mol/mol H <sub>2</sub>	1,427	1,579	1,588
	Air		1,840	1,377	1,387
	Energie mécanique	kJ /mol H <sub>2</sub>	3,796	20,060	20,205
Emission de CO <sub>2</sub>	mol/mol H <sub>2</sub>	0,426	0,395	0,397	
Exergie non utilisée	kJ /mol H <sub>2</sub>	125,90	116,67	118,75	

L'examen du Tableau II.57 montre qu'une molécule du méthane alimentant le procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle est la plus productrice en hydrogène. Cette production est de 2,53 moles d'hydrogène par mole de méthane consommé contre 2,35 moles pour le procédé de RMV et 2,52 moles pour le procédé d'ATR. Le procédé de POX méthane est le moins émetteur de CO<sub>2</sub> dans les fumées. Ces deux résultats sont bien confirmés par les travaux de Séo et al. (2002). Le procédé de POX détient, la meilleure performance énergétique. Il présente la moindre consommation d'énergie primaire pour la production d'une quantité bien déterminée d'hydrogène. Le procédé de POX méthane présente, en plus, l'utilisation la plus rationnelle de son exergie entrante. Ainsi il possède le plus grand rendement exergetique et la plus faible exergie non utilisée. La Figure II.46 montre que, pour les trois procédés, les systèmes réactionnels de reformage du méthane sont les plus contributeurs aux exergies détruites. Les réacteurs WGS du procédé de POX méthane contribuent à davantage d'exergie détruite que les procédés de RMV et d'ATR. Cette exergie détruite, proportionnelle au nombre de moles de CO converties dans les réacteurs WGS, est imputée à la grande teneur en monoxyde de carbone (réactif du WGS) dans le gaz de synthèse issu du reformeur. En effet, la teneur du CO dans le gaz de synthèse du procédé de POX méthane (flux15) est de 15,96% contre 3,92% pour le procédé de RMV (flux9) et 3,72% pour le procédé d'ATR (flux15). Les échangeurs de chaleurs contribuent à 25 à 30% de l'exergie détruite des trois procédés. Cette contribution est imputée aux gradients de températures aux extrémités des échangeurs de chaleur engendrant une dégradation de la qualité de l'énergie thermique.



**Figure II.46 :** Contribution des différents appareils des unités de reformage du méthane à l'exergie détruite

Le Tableau II.57 montre que le procédé de POX méthane consomme environ cinq fois plus d'énergie mécanique que le procédé de RMV. Sachant que cette énergie mécanique est d'origine électrique (compresseurs et pompes alimentés en électricité), le procédé de POX méthane consomme, par conséquent, approximativement cinq fois plus d'énergie électrique que celui de RMV. Sachant que la production d'électricité consomme des ressources abiotiques et génère des émissions polluantes, il est nécessaire de tenir compte de ces consommations de ressources et des émissions associées pour une comparaison objective des trois procédés. A titre d'exemple, une comparaison des émissions de CO<sub>2</sub> des trois filières ne doit pas se contenter seulement des phases de procédés (comme on l'a fait) mais plutôt tenir compte de tous les processus associés à la production d'hydrogène (production d'électricité, production et distribution du gaz naturel, etc.). Ainsi une comparaison objective de ces trois alternatives doit être plus générale et plus pragmatique pour prendre en compte tous les processus impliqués dans la production d'hydrogène. L'approche Analyse de Cycle de Vie Exergétique (ACVE) apparaît comme la solution la plus aboutie à ce type de problème. L'ACVE, combinant l'approche normalisée ACV et le concept exergie, nous fournira des outils de comparaison des scénarios depuis l'extraction de la matière première jusqu'à la production d'hydrogène en considérant tous les processus intermédiaires. Cet outil a été retenu dans la CHAPITRE I (§ C/ V) pour l'étude des scénarios de production d'hydrogène. Il va nous renseigner, en particulier, sur quel scénarios est le plus éco-efficace. Ainsi le procédé de POX méthane, qualifié ci-dessus de meilleur par une simple étude énergétique et exergétique du procédé de transformation du méthane en hydrogène, gardera-t-il les meilleures performances environnementales lors d'une ACVE, c'est ce que nous verrons dans le CHAPITRE IV de ce travail.

***Chapitre III:***

**PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE L'ETHANOL**

## **A. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE DE L'ETHANOL A LA VAPEUR (REV)**

### **I. INTRODUCTION**

Le bioéthanol est le principal biocarburant qui fait l'objet aujourd'hui d'un développement industriel important. L'éthanol peut être produit par synthèse chimique à partir des hydrocarbures, ou par fermentation à partir de la biomasse. Cette deuxième technique de production donne ce qu'on appelle « le bioéthanol ». Sa production serait plus respectueuse de l'environnement et sa combustion est « plus propre » que celle de l'essence ou du diesel. La production de bioéthanol par les moyens traditionnels ou Bioéthanol de 1<sup>ère</sup> génération se base sur les cultures d'amidon comme le maïs ou le blé et des cultures de sucre comme la canne à sucre ou la betterave sucrière. Cependant, le développement de technologies basées sur la lignocellulose implique que non seulement les cultures riches en amidon et en sucre peuvent être utilisées mais également la biomasse à base de bois et les résidus forestiers ou agricoles (paille). Ce développement est connu sous le nom de biocarburant de 2<sup>ème</sup> génération. Ce procédé est encore coûteux en comparaison à la production traditionnelle de bioéthanol.

Le bioéthanol produit, considéré comme renouvelable, trouve des applications dans plusieurs secteurs industriels et dans le transport. La transformation du bioéthanol en hydrogène, en vue d'alimenter une pile à combustible (PAC), est un sujet actuellement très étudié (Klouz et al., 2002). L'hydrogène produit est considéré, à priori, comme biologique du fait qu'il a pour origine une source renouvelable « la biomasse ». Actuellement, on recense trois types de techniques de production d'hydrogène à partir du bioéthanol à savoir : le reformage à la vapeur (REV), l'oxydation partielle (POX) et les procédés autothermes (ATR) (Giunta et al., 2007 ; Perna, 2007 ; Rabenstein et Hacker, 2008). Alors que des dispositifs réels ont vu le jour mettant en application les techniques de REV et d'ATR éthanol (Aicher, 2009), des handicaps techniques et technologiques (liés à la méconnaissance des vrais mécanismes réactionnels d'oxydation partielle, de la teneur élevée en monoxyde de carbone dans le gaz de synthèse, etc.) ont rendu la troisième technique (POX) peu étudiée et difficile à appliquer.

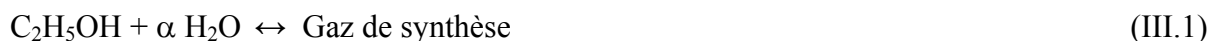
Dans ce qui suit, les deux techniques maîtrisées pour la production d'hydrogène à partir de l'éthanol à savoir le REV et l'ATR éthanol seront étudiées. Le travail réalisé dans ce cadre comporte :

- Une étude du système réactionnel pour comprendre les mécanismes mis en jeu et ensuite pour identifier les conditions thermodynamiquement optimales pour une meilleure production d'hydrogène.
- Etudier un procédé entier de production d'hydrogène à partir de l'éthanol en vue de se rendre compte de ses performances énergétique et exergetique.
- Enfin, une Analyse de Cycle de Vie Exergetique (ACVE) va nous renseigner sur les impacts environnementaux des scénarios de production d'hydrogène à partir du bioéthanol.

## II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL DE REFORMAGE DE L'ETHANOL A LA VAPEUR (REV)

La réaction globale de reformage de l'éthanol, donnée par l'Equation III.1, est endothermique et les principaux paramètres influant sur la composition du gaz de synthèse sont (Vasudeva, 1995 ; Comas et al., 2004 ; Mas et al., 2006 ; Rabenstein et Hacker, 2008 ; Li, 2009 ; Silva et al., 2009):

- Le rapport molaire eau-éthanol dans la charge (S/C).
- La température du réacteur de reformage ( $T_{ref}$ ).
- La pression du reformeur ( $P_{ref}$ )



Dans ce qui suit nous allons étudier l'influence de ces paramètres sur la composition du gaz de synthèse à l'équilibre thermodynamique de la réaction. Cette étude est effectuée en utilisant un logiciel de simulation : Aspen Plus™. Elle servira en premier lieu pour prédire le comportement du système réactionnel et en second lieu pour identifier les paramètres opératoires adéquats au bon fonctionnement du procédé de production d'hydrogène.

### II.1 Simulation du réacteur de reformage de l'éthanol

Comme pour les réacteurs de POX et d'ATR méthane, le modèle Aspen Plus™ retenu pour prédire le comportement du réacteur de reformage de l'éthanol est celui RGibbs (Aspen Plus™, 1988a ; Aspen Plus™, 1988b). Pour justifier le choix du modèle, on compare ses résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs. On considère ainsi un réacteur de reformage



de l'éthanol à la vapeur opérant à pression atmosphérique avec un rapport (S/C=8) (Rossi et al., 2009). Le Tableau III.1 présente la productivité en hydrogène (nombre de mole d'hydrogène produit par mole d'éthanol dans la charge d'alimentation), à différentes températures du réacteur de reformage, calculée par le modèle RGibbs et celles obtenues par d'autres auteurs (Rossi et al., 2009 ; Biswas et Kunzru, 2007).

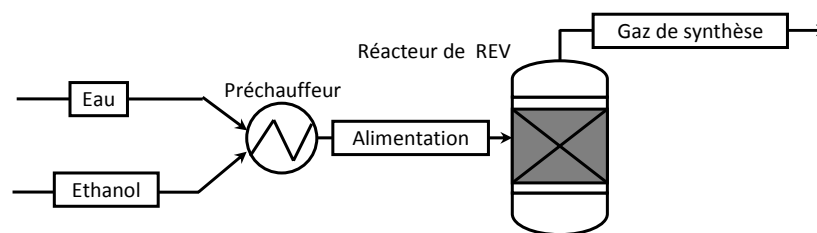
**Tableau III.1:** Productivité en hydrogène, d'un réacteur de reformage de l'éthanol à la vapeur opérant en régime isotherme, obtenue par Aspen Plus™ et celles citées par d'autres auteurs ;  $P_{ref} = 1 \text{ atm}$  et  $(S/C) = 8$

Température du reformeur (K)	673	723	773	823	873	923
Réf.1	1,50	2,30	3,32	4,25	4,90	5,20
Réf.2	2,10	3,20	3,85	4,40	5,12	5,80
RG.	1,50	2,30	3,35	4,33	5,00	5,22

*RG. : Modèle RGibbs du logiciel Aspen Plus™. Réf.1 : Rossi et al., 2009. Réf.2 : Biswas et Kunzru, 2007*

Le Tableau III.1 montre que les résultats donnés par le modèle RGibbs du logiciel Aspen Plus™ sont proches des valeurs obtenues par d'autres auteurs (en particulier des travaux de Rossi et al. 2009). Par conséquent, ce modèle est retenu pour décrire le comportement du réacteur de reformage de l'éthanol à la vapeur.

La Figure III.1 présente le système réactionnel, conçu dans Aspen Plus™, pour l'étude d'un système réactionnel de reformage de l'éthanol à la vapeur.

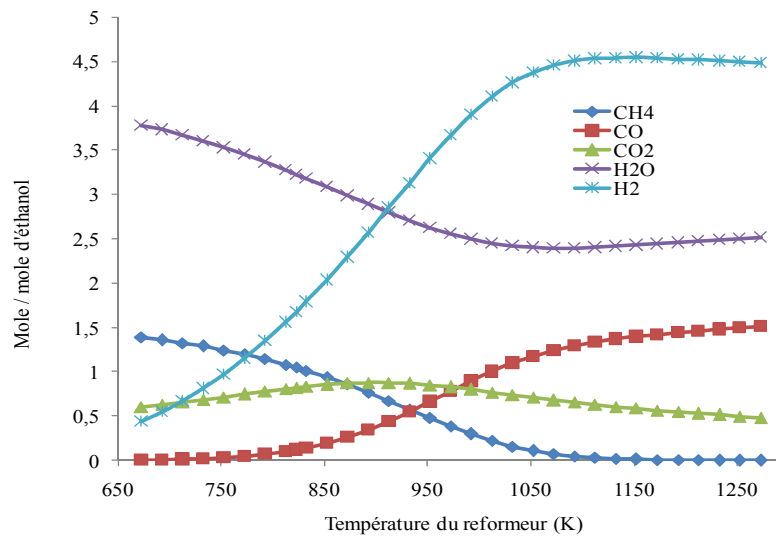


**Figure III.1 :** Réacteur de reformage de l'éthanol à la vapeur (REV)

## II.2 Effet de la température de reformage

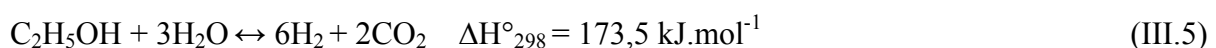
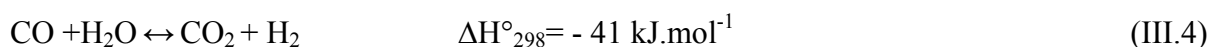
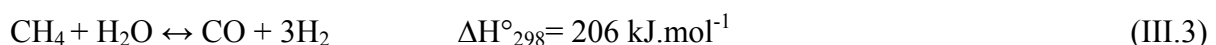
Pour étudier l'effet de la température on a fixé la pression du reformage à  $P_{ref}=4,5 \text{ atm}$ , le rapport  $(S/C)=4$  et on a fait varier la température du reformeur ( $T_{ref}$ ). Pour chaque configuration on lance une simulation par Aspen Plus™ et on relève la composition du gaz de synthèse.

La Figure III.2 illustre l'évolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la température du reformeur.

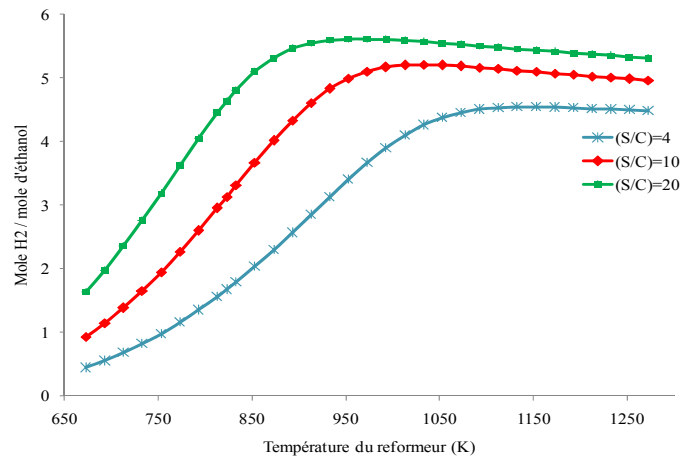


**Figure III.2:** Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la température du reformeur ( $T_{ref}$ ) ;  $(S/C) = 4$  et  $P_{ref} = 4,5 \text{ atm}$

L'augmentation de la température accroît la production de l'hydrogène. Ceci s'explique par l'endothermicité de la réaction globale de reformage (réaction favorisée à haute température). Cette production atteint un palier (4,5 mol  $H_2$ /mol d'éthanol) à partir des températures voisines de 1100K. En effet, dans le reformeur les trois réactions se déroulent simultanément (Equations III.2, III.3 et III.4). La première réaction est instantanée (rapide) et génère une mole d'hydrogène, la deuxième est endothermique et favorisée par l'augmentation de la température peut produire trois moles d'hydrogène alors que la troisième réaction est exothermique et donc défavorisée par les hautes températures. Ainsi à haute température, la troisième réaction (Equation III.4) est déplacée dans le sens de formation du monoxyde de carbone. Ceci explique l'augmentation de la teneur du monoxyde de carbone lors de l'augmentation de la température de reformage.



Pour augmenter la production d'hydrogène, on ne doit pas se contenter de modifier seulement la température ( $T_{ref}$ ) mais il faut aussi augmenter, en même temps, la valeur du rapport (S/C). La Figure III.3 montre un déplacement vertical du palier de production d'hydrogène par augmentation simultanée du rapport (S/C) et de la température du reformeur. Cette augmentation aura également une limite, limite thermodynamique dictée par la réaction globale de reformage (Equation III.5), qui est de 6 moles d'hydrogène par mole d'éthanol.



**Figure III.3 :** Evolution de la productivité en hydrogène en fonction de la température du reformeur pour différentes valeurs du rapport (S/C) ;  $P_{ref} = 4,5atm$

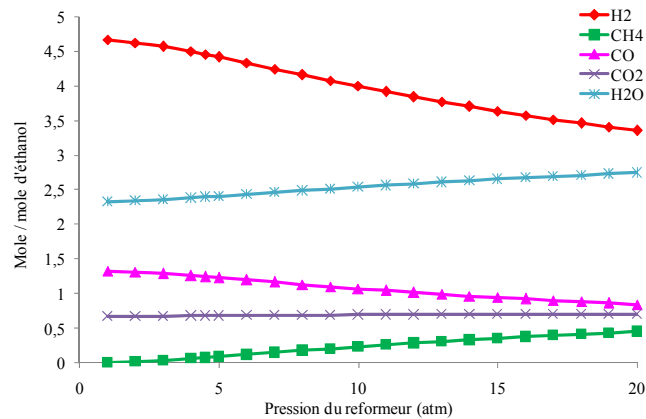
La Figure III.2 montre la disparition quasi totale du méthane, par reformage à la vapeur (Equation III.3), à partir des températures de l'ordre de 1100K. Toutefois, l'augmentation de la température de reformage entraîne un appoint considérable de chaleur au système réactionnel ce qui peut altérer le rendement thermique du procédé. D'autre part, des hautes températures peuvent présenter un risque pour le reformeur et le système catalytique de reformage de l'éthanol. On considère, pour la suite de travail, une température du reformeur de 1073K. Ce choix se justifie par la production maximale d'hydrogène avec une faible teneur en méthane (échappant à la réaction Water Gas Shift) dans le gaz de synthèse. Le problème reste au niveau de la teneur élevée en monoxyde de carbone. Désormais, ce CO sera traité dans la série des réacteurs « WGS » lors de l'étude d'un procédé de production d'hydrogène.

### II.3 Effet de la pression de reformage

Pour étudier l'effet de la pression de reformage, la température du reformeur est fixée à  $T_{ref}=1073K$ , et le rapport S/C à 4 tandis que la pression ( $P_{ref}$ ) du reformeur est variée. Comme

précédemment, une simulation est lancée pour chaque configuration pour laquelle on relève la composition du gaz de synthèse.

La Figure III.4 illustre l'évolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur.



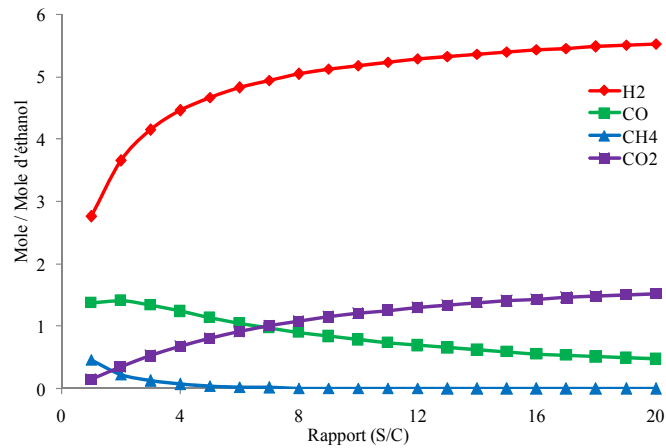
**Figure III.4 :** Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur ;  $(S/C) = 4$  et  $T_{ref} = 1073K$

On remarque une diminution de la production d'hydrogène par augmentation de la pression du reformeur. Ceci est prévisible du fait que la réaction globale est génératrice de gaz et donc défavorisée à haute pression (loi de Le Chatelier). De même la formation du méthane par réaction du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (sens indirect de l'Equation III.3 favorisé à hautes pressions) fait augmenter sa teneur dans le gaz de synthèse. L'augmentation de la pression augmente également la consommation de l'énergie mécanique (pour compression et pompage) du procédé de production d'hydrogène, ce qui diminue son rendement thermique. Pour la suite de travail on adoptera la valeur de pression proposée par Giunta et al. (2007) lors de l'étude du procédé de REV qui est de 4,5atm.

#### II.4 Effet de la composition de la charge : rapport Eau/Ethanol (S/C)

Pour étudier l'effet de la composition de la charge (le rapport eau-éthanol dans le mélange réactionnel), la température du reformeur est fixée à  $T_{ref}=1073K$  et la pression  $P_{ref}$  à 4,5atm et on a fait varier le rapport (S/C). Une simulation est lancée pour chaque configuration pour laquelle la composition du gaz de synthèse est relevée.

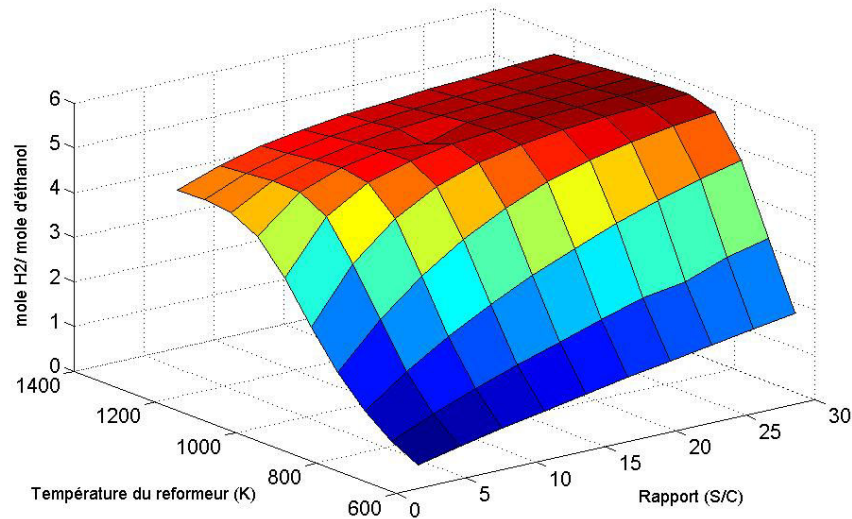
La Figure III.5 présente l'évolution de la composition du gaz de synthèse en fonction du rapport (S/C).



**Figure III.5 :** Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction du rapport Eau/Ethanol (S/C) ;  $P_{ref}= 4,5 \text{ atm}$  et  $T_{ref}= 1073\text{K}$

L'augmentation du rapport améliore la production d'hydrogène qui peut atteindre, pour les grandes valeurs du rapport S/C, la valeur limite thermodynamique de reformage (6 moles H<sub>2</sub>/mole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (Rabenstein et Hacker, 2008). Toutefois l'augmentation de rapport (S/C) augmente la puissance de pompage ainsi que la quantité de chaleur pour la vaporisation de la charge (chaleur sensible + chaleur latente). Ceci diminuera évidemment le rendement thermique du procédé. En plus un grand excès d'eau par rapport à la stœchiométrie de la réaction augmente le débit du gaz de synthèse ce qui pénalise l'opération de purification. L'augmentation du rapport (S/C) diminue la teneur en méthane du gaz de synthèse et défavorise la formation du carbone (selon l'équilibre de Boudouard) désactivant catalytique (Seo et al., 2002). Par ailleurs, la Figure III.5 montre qu'à partir d'un rapport de (S/C) = 4 le gain en production d'hydrogène n'est pas considérable. Cette valeur sera retenue pour l'étude du procédé de production d'hydrogène par REV.

Pour étudier l'effet simultané de la température de reformage et du rapport (S/C) sur la productivité en hydrogène, on présente sur la Figure III.6 la surface de réponse correspondante. On remarque que la production maximale d'hydrogène s'obtient par une augmentation simultanée de la température du reformage et du rapport (S/C).



**Figure III.6:** Surface de réponses de la production d'hydrogène en fonction du rapport (S/C) et de la température du reformeur à  $P_{ref} = 4,5$  atm

### III. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE DE L'ETHANOL A LA VAPEUR (REV)

#### III.1 Description de l'unité de REV

La Figure III.7 illustre le schéma du procédé de reformage de l'éthanol à la vapeur (REV) tel qu'il a été conçu par Giunta et al. (2007).

- Première étape : Production d'un gaz de synthèse lors du reformage de l'éthanol à la vapeur d'eau dans le reformeur.
- Deuxième étape : Conversion du monoxyde de carbone du gaz de synthèse en présence de la vapeur d'eau pour produire plus d'hydrogène. Cette opération s'effectue dans les réacteurs Water Gas Shift.
- Troisième étape : Purification pour produire de l'hydrogène à grande pureté. Cette opération commence par une oxydation préférentielle du monoxyde de carbone (COPROX) suivie d'une purification proprement dite.

Lors de la première étape, les réactions ayant lieu sont décrites par les Equations III.2, III.3 et III.4. La réaction globale (Equation III.5) est endothermique et généralement catalysée par un catalyseur à base de nickel à des températures allant de 823 à 1073K à des pressions de 1 à 20

bars (Giunta et al., 2007). L'appoint de chaleur pour cette réaction est, généralement, assuré par une réaction auxiliaire de combustion.

La deuxième étape est consacrée à la réaction Water Gas Shift. Cette réaction a pour but de convertir le monoxyde de carbone du gaz de synthèse en dioxyde de carbone et en hydrogène en présence de la vapeur d'eau. C'est une réaction exothermique équilibrée favorisée à basses températures. Pour déplacer l'équilibre de conversion du monoxyde de carbone dans le sens de production d'hydrogène, la réaction WGS est réalisée en deux étages (HTS et LTS) avec refroidissement intermédiaire. Le monoxyde de carbone échappant de la réaction WGS est oxydé dans une série de réacteurs COPROX (CO Preferential Oxydation). Il s'agit d'une réaction de combustion du monoxyde de carbone, en présence de l'air atmosphérique, en présence d'un catalyseur sélectif pour éviter l'oxydation de l'hydrogène formé (Giunta et al., 2007). Le nombre d'étage WGS et COPROX dépend essentiellement de la teneur en monoxyde de carbone initial et de la pureté d'hydrogène souhaitée. La teneur en monoxyde de carbone dépend à son tour des conditions d'opération du reformeur ( $T_{ref}$ ,  $P_{ref}$  et du rapport (S/C)).

Le procédé de production d'hydrogène par reformage de l'éthanol à la vapeur, proposé par Giunta et al. (2007), commence par un pompage de la charge (flux1, mélange eau éthanol). Avant d'alimenter le reformeur (flux7), cette charge se vaporise après passage à travers une série d'échangeurs de chaleur : le refroidisseur du réacteur COPROX (REF-CO) puis les deux refroidisseurs intermédiaires des réacteurs WGS (REF-WGS2 et REF-WGS1) et ensuite le refroidisseur du gaz de synthèse REF-SYNG et enfin un passage dans refroidisseur des fumées de combustion ECONO1. Le gaz de synthèse issu du reformeur (flux9) est refroidi par le REF-SYNG avant d'être injecté dans les réacteurs WGS (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> étage). Pour le bon fonctionnement des réacteurs WGS1 et WGS2, leurs températures d'entrée sont prises de l'ordre de 453K (température de sortie fluide chaud de l'échangeur REF-SYNG flux11 et température de sortie fluide chaud de l'échangeur REF-WGS1 flux13) (Giunta et al., 2007). En effet, les hautes températures désactivent à long terme le catalyseur et défavorisent la thermodynamique de la réaction (WGS). Cependant le catalyseur est inactif lorsque les températures sont trop basses (Giunta et al., 2007 ; Marino et al., 2004 ; Marino et al., 2005). Le monoxyde de carbone échappant de la réaction WGS ainsi que le méthane résiduelle contenu dans le flux14 sont traités dans le réacteur COPROX par une injection de l'air comprimé à 4,5atm (flux21) assurant leurs oxydations en dioxyde de carbone et en eau.

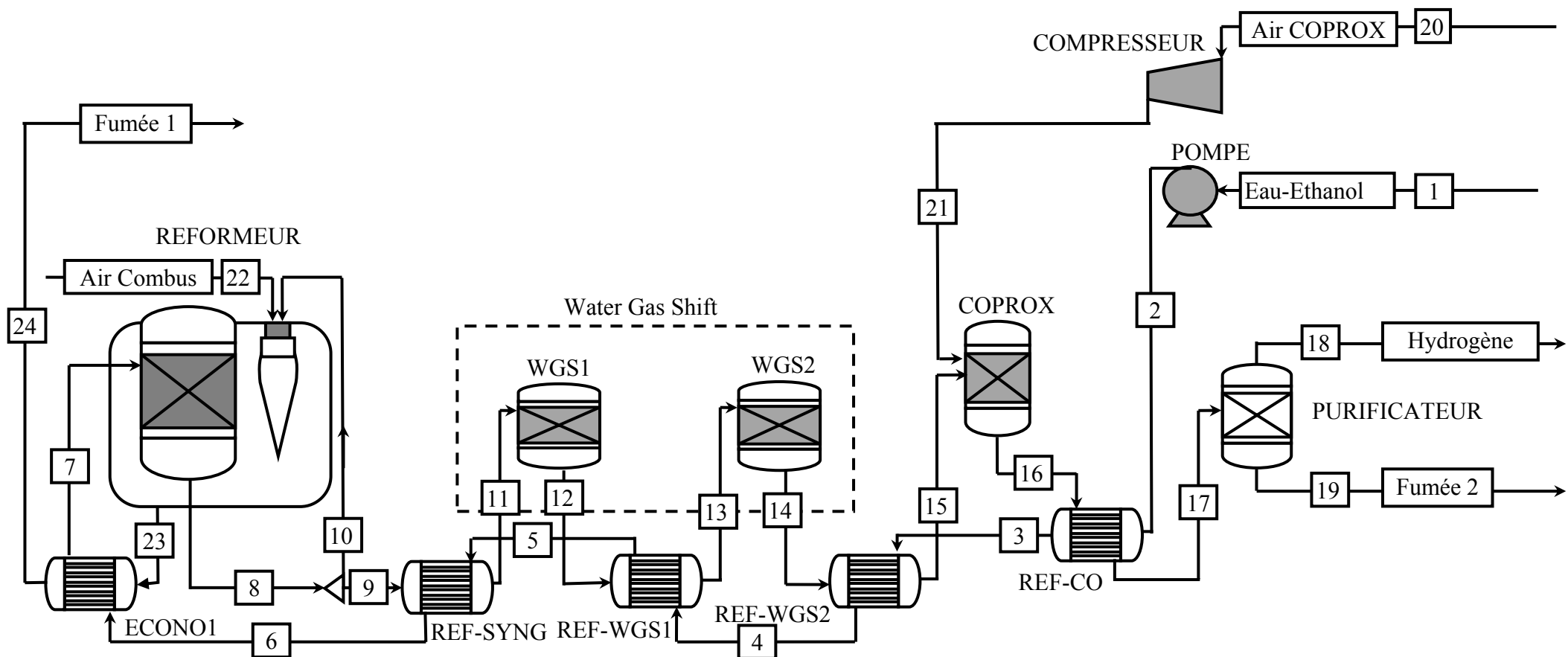


Figure III.7: Schéma du procédé de production d'hydrogène par REV (Giunta et al., 2007)



Le gaz issu du réacteur COPROX (flux16) est refroidi avant d'être purifié en vu d'obtenir de l'hydrogène à 99,9%. Les fumées issues de l'opération de purification (flux19) sont évacuées dans la cheminée.

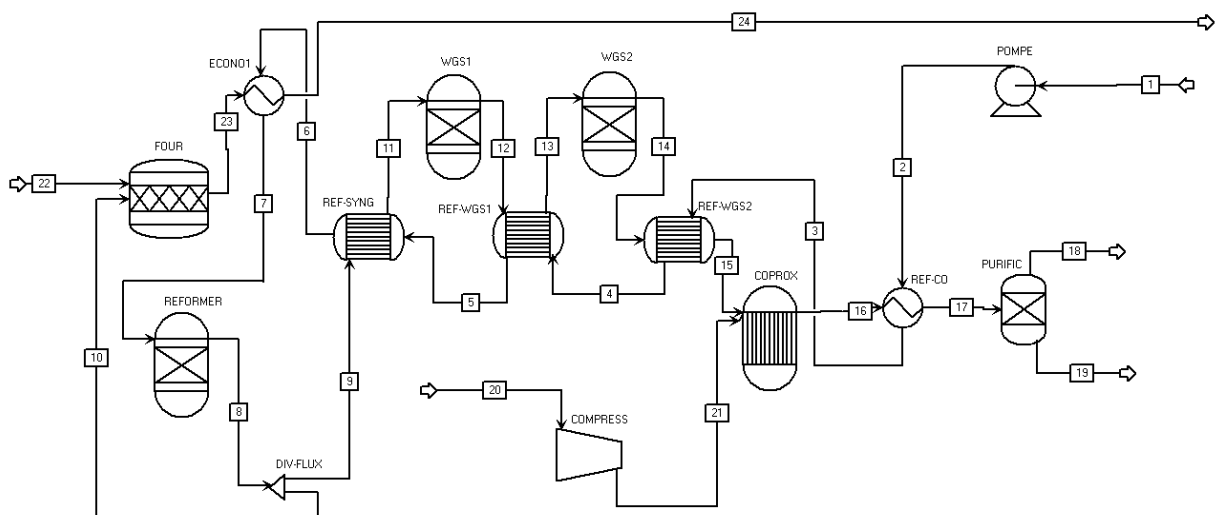
L'approvisionnement du reformeur en chaleur (siège d'une réaction endothermique) est assuré par une réaction auxiliaire de combustion au cours de laquelle une partie du gaz de synthèse (flux10, carburant) est oxydé avec l'oxygène de l'air (flux22, comburant). Les fumées de combustion sont refroidies dans l'économiseur 1 (ECONO1) avant de s'échapper dans la cheminée (flux24).

### III.2 Démarche suivie pour la simulation de l'unité de REV

Pour simuler l'unité de reformage de l'éthanol à la vapeur (REV), nous avons fait appel aux fonctionnalités du logiciel Aspen Plus™. La démarche suivie est résumée dans la Figure II.3.

#### III.2.1 Etablissement du schéma en blocs

L'établissement du schéma en blocs constitue la première étape pour simuler le procédé de REV par le logiciel Aspen Plus™. Ce schéma, présenté sur la Figure III.8, comporte les différents appareils du procédé codifiés selon Aspen Plus™. Le Tableau III.2 comporte une liste des appareils du procédé et les modules d'Aspen Plus™ correspondants.



**Figure III.8:** Schéma du procédé de REV selon le logiciel Aspen Plus™

**Tableau III.2:** Les appareils de l'unité de REV et les modules correspondants pour Aspen Plus™

Appareil	Repère sur la Figure III.8	Module Aspen Plus™
Compresseur	COMPRESS	COMPR
Pompe	POMPE	PUMP
Reformeur	REFORMER	RGIBBS
Four	FOUR	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 1 <sup>ère</sup> étage	WGS1	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 2 <sup>ème</sup> étage	WGS2	RGIBBS
Réacteur COPROX	COPROX	RGIBBS
Economiseur 1	ECONO1	HEATEX
Refroidisseur du gaz WGS1	REF-WGS1	HEATEX
Refroidisseur du gaz WGS2	REF-WGS2	HEATEX
Refroidisseur du gaz de synthèse	REF-SYNG	HEATEX
Refroidisseur du gaz COPROX	REF-CO	HEATEX
Purificateur	PURIFIC	SEP
Diviseur de flux	DIV-FLUX	FS-PLIT

Le modèle thermodynamique choisi pour prédire et calculer les propriétés thermodynamiques des différents composés est l'équation d'état cubique de Redlich-Kwong-Soave (R-K-S) (voir ANNEXE II.2).

### III.2.2 Saisie des paramètres opératoires

#### III.2.2.1 Caractéristiques des flux

La simulation par Aspen Plus™ exige la saisie d'un certain nombre de paramètres opératoires. Le Tableau III.3 regroupe les données nécessaires pour la simulation de l'unité de REV.

**Tableau III.3 :** Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité de REV

Flux	Caractéristiques			Composition molaire (%)			
	D (mol.s <sup>-1</sup> )	T (K)	P (atm)	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
1	1,39	298,15	1	80	20	0	0
20	0,08	298,15	1	0	0	79	21
22	1,31	298,15	1	0	0	79	21

#### III.2.2.2 Paramètres opératoires des appareils

Pour chaque module de calcul relatif à un appareil donné, le logiciel Aspen Plus™ demande un certain nombre de paramètres opératoires que l'utilisateur doit saisir dans les fiches d'entrées correspondantes. Ces données sont regroupées dans le Tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Paramètres opératoires des appareils de l'unité de REV

Appareil	T(K)	P(atm)	Autres spécifications
Compresseur	-	-	Taux de compression = 4,5 $\eta_{\text{isentropique de compression}} = 70\%$
Pompe	-	-	Rapport de pression = 4,5 Efficacité = 85%
Reformeur	1073	4,5	
Four de combustion	-	1	
Réacteur Water Gas Shift WGS1	-	4,5	Adiabatique
Réacteur Water Gas Shift WGS2	-	4,5	Adiabatique
Réacteur d'oxydation préférentielle du CO	-	4,5	Adiabatique
Economiseur 1	-	-	$T_{\text{sortie fluide froid}} = 582\text{K}$
Refroidisseur du gaz WGS1	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 453\text{K}$
Refroidisseur du gaz WGS2	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 408\text{K}$
Refroidisseur du gaz de synthèse	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 453\text{K}$
Refroidisseur du gaz COPROX	-	-	$T_{\text{sortie fluide chaud}} = 423\text{K}$
Purificateur	-	-	Hydrogène récupéré 99,9%
Diviseur de flux	-	-	Fractionnement du flux

### III.2.3 Résultats de la simulation

La simulation effectuée par le logiciel Aspen Plus™ nous permet d'avoir :

- Les énergies échangées au niveau des appareils de l'unité de REV (Tableau III.5).
- Les caractéristiques des différents flux de matières (débit, température, pression, composition, enthalpie, entropie,...) qui sont regroupées dans le Tableau III.6.

**Tableau III.5 :** Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de REV

Appareil	Forme d'énergie	
	Thermique	Mécanique
	Valeur (kW)	
Compresseur	0	0,53
Pompe	0	0,016
Reformeur	105,47	0
Four	-105,47	0
Réacteur Water Gas Shift WGS1	0	0
Réacteur Water Gas Shift WGS1	0	0
Réacteur COPROX	0	0
Economiseur 1	24,62	0
Refroidisseur du gaz de synthèse	36,53	0
Refroidisseur REF-WGS1	7,96	0
Refroidisseur REF-WGS2	3,97	0
Refroidisseur REF-CO	5,93	0
Purificateur	0	0
Séparateur SEP-FLUX	0	0

**Tableau III.6** : Caractéristiques des différents flux de l'unité de REV

Fl.	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	D (kg.h <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)							
							C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	1	298,15	1,39	118,13	-284,89	-201,34	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
2	4,5	298,18	1,39	118,13	-284,88	-201,34	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
3	4,5	335,87	1,39	118,13	-280,61	-187,75	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
4	4,5	363,88	1,39	118,13	-277,74	-179,56	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
5	4,5	379,77	1,39	118,13	-272,01	-164,51	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
6	4,5	412,25	1,39	118,13	-245,71	-98,59	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
7	4,5	582	1,39	118,13	-227,98	-58,94	20,00	80,00	0	0	0	0	0	0
8	4,5	1073,1	2,46	118,13	-85,90	40,00	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
9	4,5	1073,1	1,72	82,69	-85,90	40,00	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
10	4,5	1073,1	0,738	35,44	-85,90	40,00	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
11	4,5	453,15	1,72	82,69	-107,13	10,75	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
12	4,5	591,11	1,72	82,69	-107,12	13,60	0	15,55	61,85	0,85	2,55	19,20	0	0
13	4,5	453,15	1,72	82,69	-111,75	4,69	0	15,55	61,85	0,85	2,55	19,20	0	0
14	4,5	478,23	1,72	82,69	-111,74	4,96	0	13,50	63,90	0,85	0,50	21,25	0	0
15	4,5	408,15	1,72	82,69	-114,05	-0,26	0	13,50	63,90	0,85	0,50	21,25	0	0
16	4,5	521,98	1,81	91,24	-108,03	8,81	0	12,82	62,12	0	0	21,37	0,00	3,59
17	4,5	423,15	1,81	91,24	-111,30	1,87	0	12,82	62,12	0	0	21,37	0	3,59
18	4,5	423,15	1,13	8,17	3,59	-2,46	0	0	100	0	0	0	0	0
19	4,5	423,15	0,686	83,08	-299,83	-5,70	0	33,85	0	0	0	56,43	0	9,48
20	1	298,15	0,08	8,55	-0,01	4,25	0	0	0	0	0	0	21,00	79,00
21	4,5	516,83	0,08	8,55	6,46	7,97	0	0	0	0	0	0	21,00	79,00
22	1	298,15	1,31	136,01	-0,01	4,25	0	0	0	0	0	0	21,00	79,00
23	4,5	914,38	1,81	171,45	-93,41	18,86	0	32,24	0	0	0	9,21	1,38	57,17
24	4,5	525,55	1,81	171,45	-107,01	-0,43	0	32,24	0	0	0	9,21	1,38	57,17

Le Tableau III.5 montre que le système (reformeur et four de combustion) fonctionne d'une manière adiabatique. En effet le rôle du four est d'approvisionner le reformeur (siège de réaction endothermique) en chaleur. Ainsi, pour un système sans pertes thermiques, la quantité de chaleur cédée par le four est égale en valeur absolue à celle reçue par le reformeur.

#### IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE DE REV

Afin d'effectuer l'étude énergétique et exergetique de l'unité de REV, les mêmes hypothèses simplificatrices que dans le CHAPITRE II (§ A/ III.1) sont considérées. La démarche suivie est exactement celle utilisée lors de l'étude de l'unité de RMV (CHAPITRE II (§ A/ III.2)). La vérification des bilans de matière et d'énergie pour les différents appareils de l'unité de REV, étape à considérer avant toute étude exergetique, est présentée dans l'ANNEXE III.1.

##### IV.1 Calcul du rendement thermique de l'unité de REV

La performance énergétique d'un procédé de reformage de l'éthanol est généralement quantifiée par un rendement thermique. Le rendement thermique, déterminé d'après le premier principe de la thermodynamique, exprime la production énergétique par rapport à la consommation. Dans notre cas, la production sera dans le contenu énergétique de l'hydrogène produit alors que la consommation est le contenu énergétique de l'éthanol entrant au procédé auquel s'ajoutent les consommations d'énergie mécanique de la pompe et du compresseur. L'expression du rendement thermique est donnée par l'Equation III.6 (Lutz et al., 2003 ; Simpson et Lutz, 2007 ; Perna, 2007 ; Benito et al., 2007). Les grandeurs nécessaires pour le calcul du rendement thermique de l'unité de REV sont présentées dans le Tableau III.7.

$$\eta_{\text{Thermique}} = \frac{M_{\text{H}_2} \cdot \text{PCI}_{\text{H}_2}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{PCI}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + W_{\text{compresseur}} + W_{\text{pompe}}} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$M_{\text{H}_2}$  : Débit de l'hydrogène produit par le procédé ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$  : Débit d'éthanol alimentant le procédé ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$\text{PCI}_{\text{H}_2}$  : Pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

$\text{PCI}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$  : Pouvoir calorifique inférieur de l'éthanol ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

$W_{\text{compresseur}}$  : Puissance mécanique consommée par le compresseur (kW).

$W_{\text{pompe}}$  : Puissance mécanique consommée par la pompe (kW).

**Tableau III.7 :** Grandeurs pour le calcul du rendement thermique

Grandeur	$M_{H_2}$	$M_{C_2H_5OH}$	$W_{\text{compresseur}}$	$W_{\text{pompe}}$	$PCI_{H_2}$	$PCI_{C_2H_5OH}$
Unité	$kg.s^{-1}$		kW		$kJ.kg^{-1}$	
Valeur	$2,27.10^{-3}$	$12,78.10^{-3}$	0,532	0,016	120000	26800

Le rendement thermique ainsi obtenu est  $\eta_{\text{Thermique}} = 79,38 \%$ .

## IV.2 Etude exergetique de l'unité de REV

### IV.2.1 Calcul des exergies associées aux flux de matière de l'unité de REV

Pour le calcul des exergies associées aux flux de matière de l'unité de REV, la méthode proposée par Hinderink et al. (1996) est appliquée. Les résultats obtenus sont présentés dans Le Tableau III.8. Les données nécessaires pour le calcul des différentes formes d'exergie associées à la matière de l'unité de REV sont présentées dans l'ANNEXE III.2.

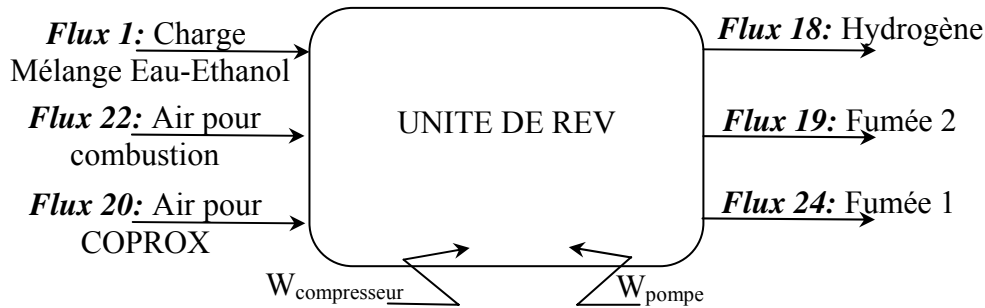
**Tableau III.8:** Valeurs des formes d'exergie des flux de matière du procédé de REV (hydrogène produit est de 1,13 mol/s)

n° flux	$Ex_{\text{phy}}$ (kW)	$Ex_{\text{chim}}$ (kW)	$\Delta_{\text{mél}}Ex$ (kW)	$Ex_{\text{tot}}$ (kW)
1	0,01	382,51	0,54	383,06
2	0,02	382,51	0,54	383,07
3	0,32	382,51	0,54	383,37
4	0,91	382,51	0,55	383,97
5	3,18	382,51	0	385,70
6	12,42	382,51	0	394,93
7	22,70	382,51	-2,08	403,13
8	48,00	414,04	-7,55	454,48
9	33,60	289,83	-5,29	318,14
10	14,40	124,21	-2,27	136,34
11	12,10	289,83	-5,32	296,61
12	13,67	285,92	-4,56	295,03
13	10,26	285,92	-4,56	291,63
14	10,45	285,23	-4,19	291,49
15	6,34	285,23	-1,37	290,19
16	11,60	278,68	-4,34	285,94
17	9,48	278,68	-4,39	283,77
18	1,37	268,44	0	269,81
19	5,13	10,02	-1,72	13,43
20	0	0,12	-0,10	0,01
21	0,44	0,12	-0,10	0,45
22	0	1,84	-1,67	0,17
23	29,53	6,27	-4,44	31,
24	15,32	6,27	-4,43	17,15

## IV.2.2 Bilan d'exergie de l'unité de REV

### IV.2.2.1 Méthode globale

Dans cette méthode le procédé de REV est considéré comme une boîte noire et les échanges de matière et d'énergie se font aux frontières du système. La Figure III.9 présente les échanges d'énergie et de matière au sein de l'unité de REV.



**Figure III.9:** Schéma du procédé de REV considéré comme une boîte noire

On définit : L'exergie entrante au procédé de REV par :

$$EX_{entrante} = EX_{Charge} + EX_{Air\ Comb.} + EX_{Air\ COPROX} + W_{compresseur} + W_{pompe} \quad (III.7)$$

$$\text{Soit aussi } EX_{entrante} = EX_{Flux1} + EX_{Flux22} + EX_{Flux20} + W_{compresseur} + W_{pompe} \quad (III.8)$$

L'exergie sortante :

$$EX_{sortante} = EX_{H_2} + EX_{Fumée\ 1} + EX_{Fumée\ 2} \quad (III.9)$$

$$EX_{sortante} = EX_{Flux18} + EX_{Flux19} + EX_{Flux24} \quad (III.10)$$

Ainsi l'exergie détruite sera:

$$EX_{détruite} = EX_{entrante} - EX_{sortante} \quad (III.11)$$

et celle non utilisée :

$$EX_{non\ utilisée} = EX_{détruite} + EX_{rejetée} \quad (III.12)$$

$$\text{soit } EX_{non\ utilisée} = EX_{détruite} + EX_{Flux19} + EX_{Flux24} \quad (III.13)$$

Le rendement exergétique du procédé :

$$\eta_{Exergétique} = 1 - \frac{EX_{non\ utilisée}}{EX_{entrante}} \quad (III.14)$$

Les valeurs obtenues de toutes ces formes d'exergie sont présentées dans le Tableau III.9.

**Tableau III.9 :** Valeurs des formes d'exergie mises en jeu par le procédé de REV ( $H_2$  produit est de 1,13 mol/s)

Forme d'exergie	Valeur (kJ/mol $H_2$ )
$Ex_{entrante}$	340,98
$Ex_{sortante}$	266,88
$Ex_{détruite}$	74,10
$Ex_{rejetée}$	27,17
$Ex_{non\ utilisée}$	101,27

Le calcul du rendement exergetique du procédé donne :

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 1 - \frac{101,27}{340,98} = 70,30\%$$

#### IV.2.2.2 Méthode détaillée

La méthode globale nous donne l'exergie détruite dans le procédé sans aucune indication sur sa répartition entre les différents appareils de l'unité de REV. Pour se rendre compte de la contribution de chaque appareil à l'exergie détruite, la méthode détaillée est employée. Dans cette méthode, on applique des bilans d'exergie pour chaque équipement du procédé de REV. Le Tableau III.10 présente les résultats obtenus. Les détails de calcul sont donnés dans l'ANNEXE III.3.

**Tableau III.10 :** Résultats des bilans exergetiques par équipement du procédé de REV (hydrogène produit est de 1,13 mol/s)

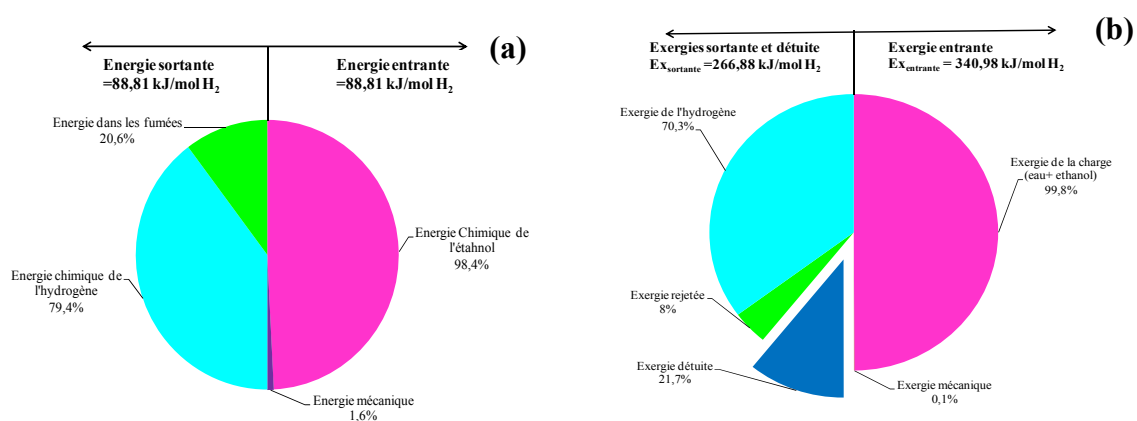
Appareil	$Ex_{entrante}$	$Ex_{sortante}$	$Ex_{détruite}$	$\phi_{\text{appareil}}$	Pourcentage de l'exergie totale détruite (%)	
	kJ/mol $H_2$					
Réacteurs	Reformeur	479,44	431,64	47,80	90,03	64,51
	Shifter1	263,52	262,11	1,41	99,47	1,90
	Shifter2	259,09	258,97	0,13	99,95	0,17
	COPROX	258,22	254,04	4,18	98,38	5,63
Echangeurs	Ref-Syng	625,31	614,38	10,92	98,25	14,74
	Ref-WGS1	603,24	601,76	1,48	99,75	2,00
	Ref-WGS2	599,57	598,94	0,62	99,90	0,84
	ECONO1	378,73	373,39	5,33	98,59	7,20
	Ref-CO	594,37	592,71	1,66	99,72	2,24
Autres	Purificateur	252,11	251,63	0,49	99,81	0,65
	Pompe	340,33	340,33	0	100	0
	Compresseur	0,48	0,4	0,08	83,14	0,11

### IV.3 Interprétation des résultats

Le premier principe de la thermodynamique stipule la conservation de l'énergie de tout système. Ainsi, les valeurs de toutes les formes d'énergie entrante au procédé de REV sont



récupérées à la sortie. La Figure III.10(a) montre qu'environ 79,4% de l'énergie entrante est récupérée dans le vecteur hydrogène produit alors que 20,6% de l'énergie est rejetée dans les effluents gazeux du procédé. Ce principe de conservation de l'énergie ne s'applique pas au bilan d'exergie. La Figure III.10(b) montre que seulement 78,3% de l'exergie entrante au procédé se retrouve en sortie de l'unité de REV ; la partie restante représentant 21,7% se trouve détruite (dégradée et disparue). L'exergie sortante de l'unité de REV n'est pas en totalité de l'exergie utile. En effet seulement 89,8% de l'exergie sortante de l'unité de REV est exploitée dans le vecteur hydrogène produit alors que 10,2% est rejetée dans les effluents gazeux du procédé.



**Figure III.10 :** Résultats de l'étude énergétique et exergétique de l'unité de REV

(a) Energie mise en jeu par le procédé (b) Exergie mise en jeu par le procédé

Afin d'améliorer les performances exergétiques de l'unité de REV, il est envisageable de récupérer une partie de l'exergie rejetée. Le raisonnement est analogue à celui appliqué à l'unité de RMV. Pour ce faire, on installe un deuxième économiseur des calories des fumées échappant du four de combustion. On dénomme REV1 notre procédé de reformage de l'éthanol et REV2 le procédé initial auquel est ajouté un échangeur de chaleur servant à préchauffer l'air de combustion. Les résultats de comparaison sont regroupés dans le Tableau III.11. Les détails de l'étude du nouveau procédé de reformage de l'éthanol à la vapeur (REV2) sont donnés dans l'ANNEXE III.4.

Les améliorations des performances énergétique et exergétique prouvent que le deuxième procédé permet une utilisation plus rationnelle de l'énergie primaire. L'ajout d'un économiseur permet d'augmenter la productivité en hydrogène de 2,31%. Ainsi une mole d'éthanol dans le deuxième procédé est plus productive en hydrogène que celle du premier procédé (4,05 moles d'hydrogène par mole d'éthanol pour le premier procédé contre 4,15 moles d'hydrogène par mole d'éthanol pour le deuxième procédé).

**Tableau III.11:** Les principales grandeurs caractéristiques des procédés REV1 et REV2

	REV1	REV2	Unité
Rendement thermique	79,38	81,22	%
Rendement exergetique	70,30	71,74	%
Ethanol	0,247	0,241	mol/mol H <sub>2</sub>
Eau	0,987	0,965	mol/mol H <sub>2</sub>
Fraction molaire du gaz de synthèse renvoyée vers combustion	30,00	28,38	%
Air	Combustion	1,163	1,076 mol/mol H <sub>2</sub>
	COPROX	0,073	0,073 mol/mol H <sub>2</sub>
	Total	1,236	1,149 mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseur	0,473	0,473 kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,014	0,014 kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	0,487	0,487 kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission Fumée	CO <sub>2</sub>	0,492	0,481 mol/mol H <sub>2</sub>
	Total (CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	2,217	2,096 mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée	101,27	94,18	kJ /mol H <sub>2</sub>
Hydrogène produit	1,13	1,15	mol/s

D'autre part à production égale d'hydrogène, le deuxième procédé consomme 2,23% moins d'eau et émet 5,46% moins de fumée. On constate également une diminution de 2,24% des émissions du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>).

La grande partie de l'exergie détruite de notre unité de REV est localisée dans le reformeur. Il contribue à raison de 64,51% dans l'exergie détruite dans l'ensemble du procédé. Pour se rendre compte de l'origine de ses imperfections thermodynamiques, on va le subdiviser en deux parties à savoir le four de combustion et le réacteur du reformage de l'éthanol. Le Tableau III.12 montre la contribution de chaque partie du reformeur à l'exergie détruite.

**Tableau III.12 :** Répartition de l'exergie détruite dans le reformeur

Unité	Ex <sub>entrante</sub>	Ex <sub>sortante</sub>	Ex <sub>détruite</sub>	Φ <sub>appareil</sub>	Contri. à l'Ex <sub>détruite</sub>
	kJ/mol H <sub>2</sub>				%
Réacteur de reformage	425,83	403,78	22,05	94,82	46,13
Four de combustion	53,61	27,86	25,75	51,97	53,87
Total			47,80		100

L'exergie détruite est répartie d'une manière quasi égale entre le four de combustion et le réacteur de reformage de l'éthanol. Toutefois, le four présente plus de potentiel d'amélioration. En effet, en observant son efficacité on remarque qu'environ 48% de son exergie entrante a été détruite alors que pour le réacteur elle n'est que de 5% seulement. Le refroidisseur du gaz de synthèse REF-SYNG occupe la seconde place en termes de destruction de l'exergie avec une contribution de 14,74% soit 10,92 kJ/mol H<sub>2</sub>. Cette valeur

est imputée au gradient de température des flux entrant et sortant de cet échangeur. Ces gradients de température sont de :  $\Delta T = 661\text{K}$  coté fluide chaud et  $\Delta T = 73\text{K}$  coté fluide froid.

## **V. CONCLUSION**

L'étude énergétique du procédé de reformage de l'éthanol nous a permis de calculer le rendement thermique. La valeur de ce rendement (79,38%) indique qu'un cinquième (1/5) de l'énergie entrante dans le procédé est non exploitée. Elle est rejetée au niveau des effluents gazeux. L'étude exergetique nous a permis de déterminer le rendement exergetique du procédé. La valeur du rendement exergetique (70,30%) montre qu'environ un tiers (1/3) de l'exergie entrante au procédé est non utilisée, portion supérieure à celle d'énergie non exploitée (1/5). En effet l'exergie non utilisée comporte à la fois un terme d'exergie relatif à l'énergie non utilisée en plus d'un terme d'exergie détruite due aux irréversibilités des transformations thermodynamiques. Si maintenant, dans un cas limite de fonctionnement, le rendement thermique tend vers 100%, c'est-à-dire un procédé sans pertes thermiques à travers les parois de ses composants (appareils, conduites, etc.) et sans rejets d'énergie, peut-on dire que le procédé est parfait ? Même avec cette perfection énergétique (impossible en pratique), le procédé comporte des transformations irréversibles engendrant une création d'entropie synonyme d'une destruction d'exergie, ce qui implique son imperfection thermodynamique. C'est-à-dire que même dans un procédé, à 100% de rendement thermique, la quantité d'énergie entrante serait conservée en totalité dans le produit utile mais non pas sa qualité.

L'amélioration du rendement exergetique du procédé peut s'effectuer par une amélioration de l'efficacité énergétique des équipements, en vue de diminuer l'exergie détruite, et/ou par une diminution de l'exergie rejetée. Cette deuxième solution a été envisagée, lors de notre étude, en installant un récupérateur de chaleur au niveau des fumées échappant du procédé servant à préchauffer l'air de combustion. Désormais, on a pu montrer, à travers un cas pratique comment on peut améliorer les performances d'un procédé industriel en se basant sur des recommandations d'une étude exergetique. Il reste à vérifier l'intérêt technique (augmentation de la maintenance et baisse de flexibilité du procédé) et économique de l'ajout d'un tel échangeur.

## **B. PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE AUTOTHERME DE L'ETHANOL**

### **I. INTRODUCTION**

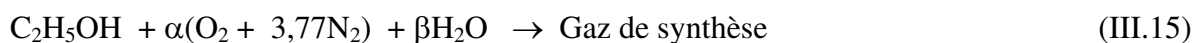
Le reformage autotherme (ATR) appelé également le reformage oxydatif à la vapeur est une combinaison du reformage à la vapeur (REV) et de l'oxydation partielle. La charge d'alimentation du réacteur de reformage renferme de l'éthanol, de la vapeur d'eau et de l'oxygène. Une fraction de l'éthanol passe en combustion (réaction exothermique) servant à approvisionner la réaction de reformage, de la partie restante de l'éthanol, en chaleur (réaction endothermique). Vue le succès que connaît cette technique, comme source de production d'hydrogène, le reformage autotherme de l'éthanol constitue un sujet scientifique très étudié ces dernières années (Wang et Wang, 2009 ; Rossi et al., 2009 ; Aicher et al., 2009 ; Rabenstein et Hacker, 2008 ; Giunta et al., 2007). Elle représente une voie «à priori renouvelable» de production d'hydrogène du moment que le bioéthanol peut être produit par voie biologique (bioéthanol). Elle constitue, par conséquent, le sujet de notre étude dans cette partie du travail.

Le travail effectué dans ce cadre comporte quatre volets :

- Volet 1 : Une étude du système réactionnel de reformage autotherme de l'éthanol.
- Volet 2 : Une simulation d'un procédé d'ATR éthanol.
- Volet 3 : Une étude énergétique et exergetique de l'unité d'ATR éthanol.
- Volet 4 : Une ACVE d'un scénario de production d'hydrogène par ATR éthanol sera abordé dans le CHAPITRE IV.

### **II. ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL DE REFORMAGE AUTOTHERME DE L'ETHANOL (ATR ETHANOL)**

Le reformage autotherme de l'éthanol qui s'effectue en présence de l'air et de la vapeur d'eau suit l'Equation III.15 :



$\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients stœchiométriques de l'oxygène (air) et de l'eau respectivement.

La composition du gaz de synthèse dépend essentiellement de (Rabenstein et Hacker, 2008; Perna, 2007a ; Perna, 2007b ; Aicher et al., 2009) :

- La quantité d'oxygène dans la charge exprimée par le rapport molaire (Oxygène/Ethanol): noté (O/C).
- La quantité d'eau dans la charge exprimée par le rapport molaire (Eau / Ethanol) : noté (S/C).
- La température de préchauffe de la charge d'alimentation:  $T_{\text{préch}}$ .
- La pression de reformage :  $P_{\text{ref}}$ .

Dans ce qui suit, on va essayer d'étudier l'influence de ces paramètres sur la composition du gaz de synthèse et de suggérer les conditions opératoires qui maximisent la production d'hydrogène. Cette étude va être effectuée en utilisant le logiciel Aspen Plus™ comme outil de simulation.

## II.1 Simulation du réacteur d'ATR

La Figure III.11 présente le système réactionnel, créé dans Aspen Plus™, permettant d'étudier la réaction de reformage autotherme de l'éthanol. Pour prédire le comportement du réacteur, on a retenu le modèle Aspen Plus™ RGibbs. Pour étudier le préchauffage de la charge d'alimentation on utilise le modèle Aspen Plus™ HEATER.

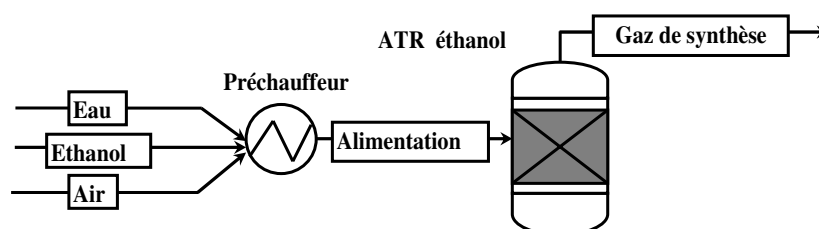


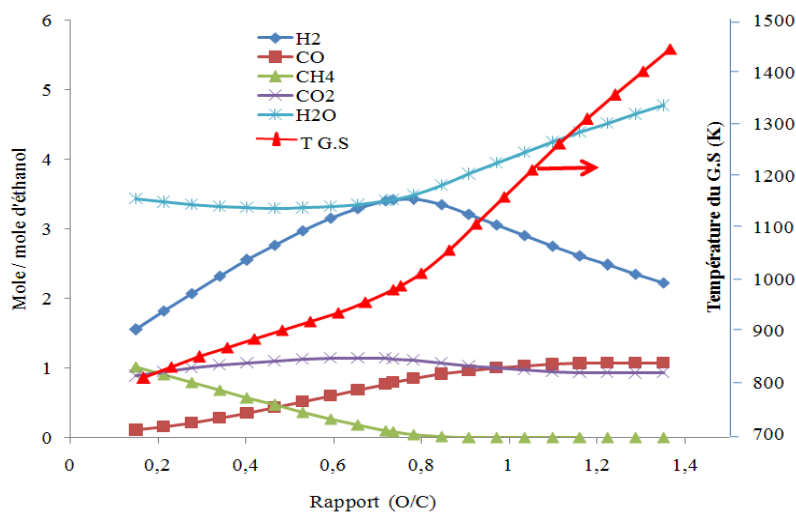
Figure III.11 : Réacteur de reformage autotherme de l'éthanol

Le choix du modèle RGibbs se justifie par le fait que plusieurs auteurs préconisent de minimiser l'enthalpie libre de Gibbs lors du calcul de la composition du gaz de synthèse issu d'un reformage autotherme de l'éthanol (Wang et Wang, 2009 ; Rossi et al., 2009 ; Aicher et al., 2009 ; Rabenstein et Hacker, 2008 ; Perna, 2007 ; Jankhah et al., 2008). On rappelle que le modèle RGibbs d'Aspen Plus™ minimise l'énergie libre de Gibbs dans le système réactionnel pour le calcul de la composition à l'équilibre thermodynamique.

## II.2 Effet du rapport Oxygène/Ethanol (O/C)

Pour étudier l'effet du rapport (O/C), on fixe les autres paramètres thermodynamiques du réacteur à savoir le rapport (S/C), la température de préchauffe de la charge ( $T_{préch}$ ) et la pression du reformage ( $P_{réf}$ ). Pour chaque configuration (O/C), on lance une simulation par Aspen Plus<sup>TM</sup> et on relève les propriétés (composition et température) du gaz de synthèse.

La Figure III.12 montre que la production d'hydrogène passe par un maximum pour des valeurs du rapport (O/C) voisines de 0,8. Au-delà de cette valeur la quantité d'oxygène supplémentaire va oxyder le gaz de synthèse (G.S) ce qui diminuera la production d'hydrogène. Ceci explique également le changement de la pente de l'évolution de la température du reformage en fonction du rapport (O/C). En effet pour des faibles valeurs (O/C), l'exothermicité de la réaction de combustion va servir, d'une part, pour approvisionner la réaction de reformage en chaleur et d'autre part pour augmenter la température du gaz de synthèse. Alors pour de grandes valeurs du rapport (O/C) l'éthanol va s'oxyder au lieu d'être reformé et par conséquent cela engendre une augmentation importante de la température. On remarque également que la teneur de  $CH_4$  s'affaiblie à des valeurs (O/C) supérieures à 0,8. Le méthane s'échappe par la suite dans la réaction Water Gas Shift (WGS) et sa présence dans le gaz de synthèse est synonyme de pertes en production d'hydrogène. Pour déterminer la valeur exacte du rapport (O/C) minimisant, d'une part, les teneurs de monoxyde de carbone et du méthane dans le gaz de synthèse et maximisant, d'autre part, la production d'hydrogène on a procédé à un balayage de sensibilité en utilisant Aspen Plus<sup>TM</sup>. La valeur du rapport (O/C) ainsi obtenu est de 0,84. Pour cette valeur la température du gaz de synthèse sera de l'ordre de 1073K.

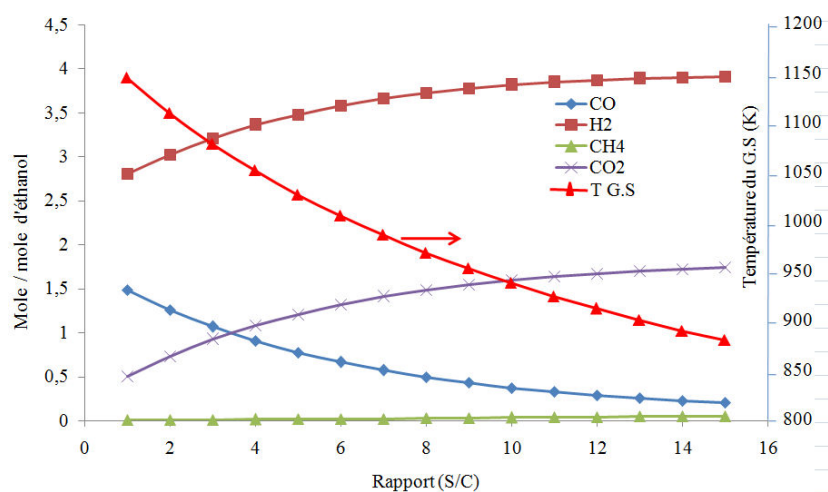


**Figure III.12 :** Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport Oxygène/Ethanol (O/C) ; réacteur en régime adiabatique ; (S/C)=4 ;  $T_{préch}$ =623K et  $P_{réf}$ =4,5atm

### II.3 Effet du rapport Eau/Ethanol (S/C)

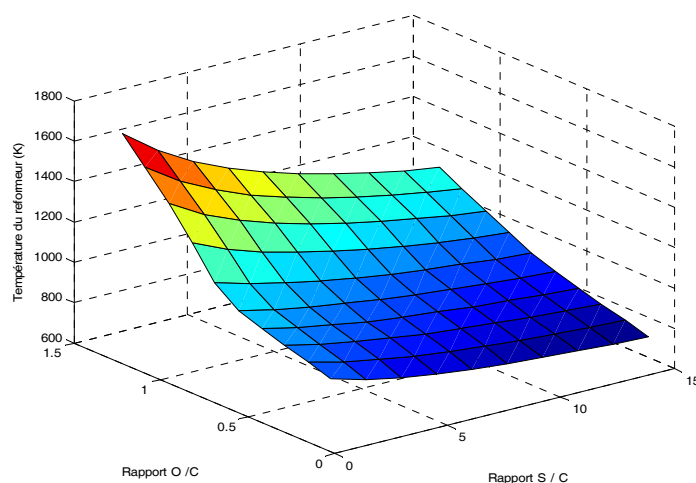
Pour cette étude on fixe les autres paramètres thermodynamiques de reformage ( $(O/C)$ ,  $T_{préch}$ ,  $P_{ref}$ ) et on varie le rapport (S/C). La composition et la température du gaz de synthèse ont été déterminées à la suite d'une simulation par le logiciel Aspen Plus™.

La Figure III.13 montre l'évolution de la composition et de la température du gaz de synthèse (G.S) en fonction du rapport (S/C). On remarque que l'augmentation de ce rapport améliore légèrement la production d'hydrogène diminuant ainsi la teneur du monoxyde de carbone de manière quasi équivalente. En effet la production d'hydrogène provient essentiellement de la réaction Water Gas Shift (production d'hydrogène et du dioxyde de carbone à partir du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau). Par ailleurs, l'augmentation du rapport (S/C) diminue la température du gaz de synthèse et augmente son débit pénalisant l'opération de purification. A partir du rapport (S/C)=4, le gain en production d'hydrogène n'est pas très significatif alors qu'il engendre une consommation supplémentaire d'énergie mécanique pour le pompage en plus d'une opération de vaporisation de la charge thermiquement lourde. Ainsi, on recommande une valeur du rapport (S/C)=4 pour l'étude du procédé d'ATR éthanol.



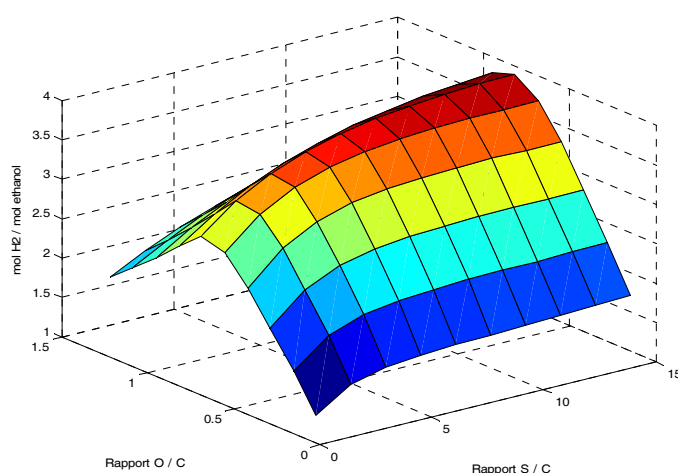
**Figure III.13 :** Evolution des Caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport Eau/Ethanol (S/C) ; réacteur en régime adiabatique ;  $(O/C)=0,84$  ;  $T_{préch}=623K$  et  $P_{ref}=4,5atm$

Pour étudier l'effet simultané des rapports (S/C) et (O/C) sur la température de reformage, on présente sur la Figure III.14 la surface de réponses correspondante. On remarque que le profil de température présente un maximum pour de faibles valeurs du rapport (S/C) et de grandes valeurs du rapport (O/C). Ceci s'explique par le fait que dans ces conditions opératoires la quantité d'éthanol renvoyée au reformeur serait sujette plutôt à une combustion qu'à un reformage pour la production d'hydrogène.



**Figure III.14** : Surface de réponses donnant la température du gaz de synthèse en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ; réacteur en régime adiabatique et  $P_{ref}=4,5$  atm.

La Figure III.15 montre l'effet simultané des rapports (S/C) et (O/C) sur la productivité en hydrogène. On confirme la présence d'un pic de production d'hydrogène (montré par la Figure III.12). Ce pic montre que, pour chaque valeur du rapport (S/C), la production d'hydrogène passe par un maximum pour un rapport (O/C) bien déterminé. On peut observer, également, que la production maximale d'hydrogène par ce système d'ATR (réacteur en régime adiabatique et à  $P_{ref}=4,5$ atm) est de l'ordre de 3,9 moles d'hydrogène/ mole d'éthanol dans la charge d'alimentation. Cette valeur reste bien inférieure à la production maximale théorique d'un système de REV qui est de 6 moles d'hydrogène / mole d'éthanol. Par contre le système REV nécessite un apport de chaleur de l'extérieur (pour approvisionner la réaction de reformage en chaleur) qui peut altérer ses performances énergétique et exergetique. Ceci en plus de la taille considérable des procédés de REV engendre des investissements supplémentaires lors de l'achat et d'entretien de ses équipements.



**Figure III.15** : Surface de réponses donnant la production d'hydrogène en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ; réacteur en régime adiabatique et  $P_{ref}=4,5$ atm

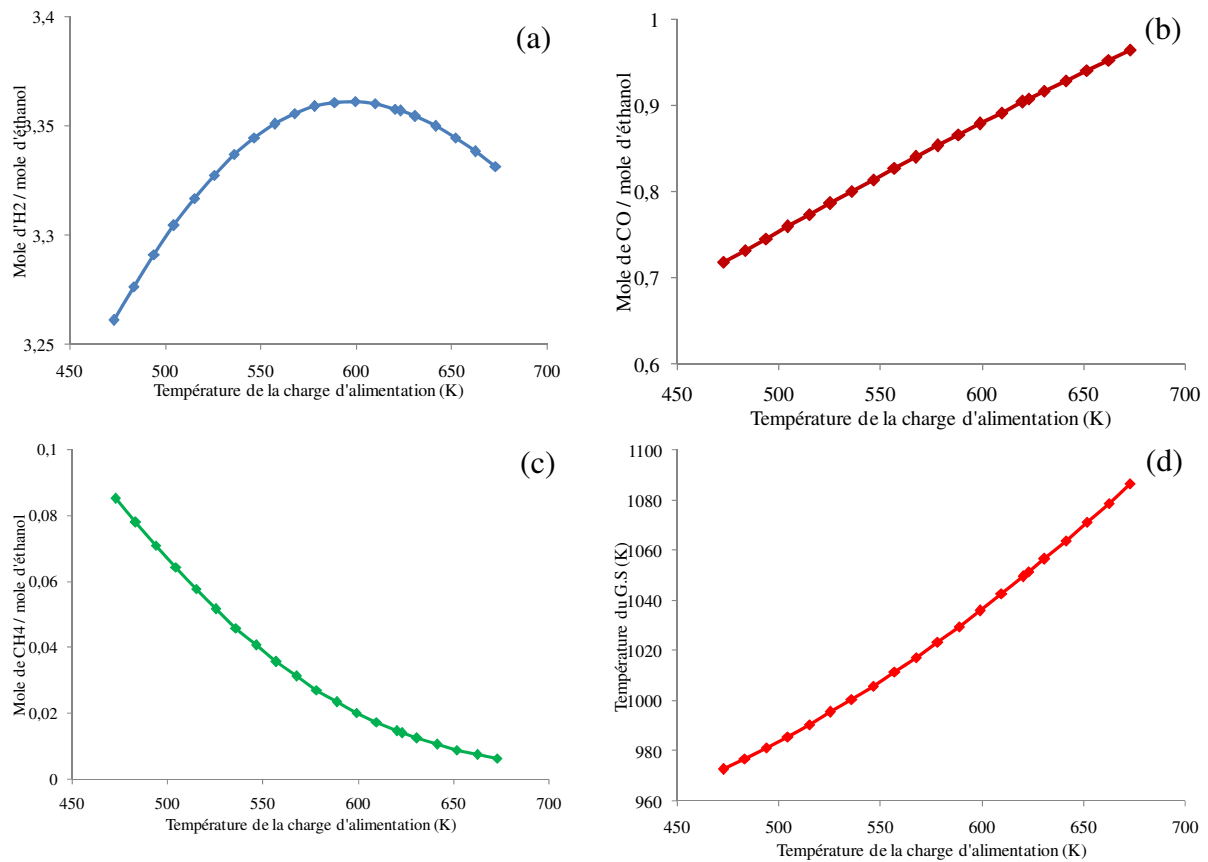


#### II.4 Effet de la température de préchauffe de la charge ( $T_{\text{préch.}}$ )

Pour des valeurs fixées de ((O/C), (S/C) et  $P_{\text{ref}}$ ) on fait varier la température de préchauffe. La composition du gaz de synthèse ainsi que la température du réacteur sont relevées pour chaque configuration.

On trace sur la Figure III.16 l'évolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la température de préchauffe ( $T_{\text{préch.}}$ ) pour un réacteur en régime adiabatique. L'augmentation de la température de préchauffe de la charge d'alimentation augmente la température du système réactionnel qui à son tour influe sur les caractéristiques du gaz de synthèse. Ainsi l'augmentation de la température du système réactionnel accroît la température du gaz de synthèse (Figure III.16(d)) et favorise une réaction particulière ayant lieu au cours du reformage autotherme de l'éthanol à savoir le reformage du méthane. En effet, le méthane est un constituant du gaz de synthèse et sa réaction de reformage ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) est endothermique favorisée à haute température. On remarque, ainsi, une diminution de la teneur du méthane dans le gaz de synthèse (Figure III.16(c)) contre une augmentation des teneurs d'hydrogène (Figure III.16(a)) et du monoxyde de carbone (Figure III.16(b)). La Figure III.16(a) montre, également, que la production d'hydrogène passe par un maximum pour une température de la charge voisine de 600K. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la température du système réactionnel engendre un déplacement de l'équilibre Water Gas Shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  : réaction exothermique) dans le sens de la consommation de l'hydrogène produit pour la formation du monoxyde de carbone et de l'eau.

D'autre part pour un système réactionnel isotherme, l'augmentation de la température de la charge d'alimentation diminue la quantité d'éthanol dédiée à la combustion dans le réacteur, augmente celle consacrée au reformage ce qui améliore la productivité en hydrogène. Toutefois, pour ne pas entraîner le craquage de l'éthanol en amont du réacteur de reformage, les températures de préchauffe ne doivent pas en aucun cas dépasser 680-690K (Aicher et al., 2009). En tenant compte de tout cela, on recommande des valeurs de température de préchauffe voisine de 623K.



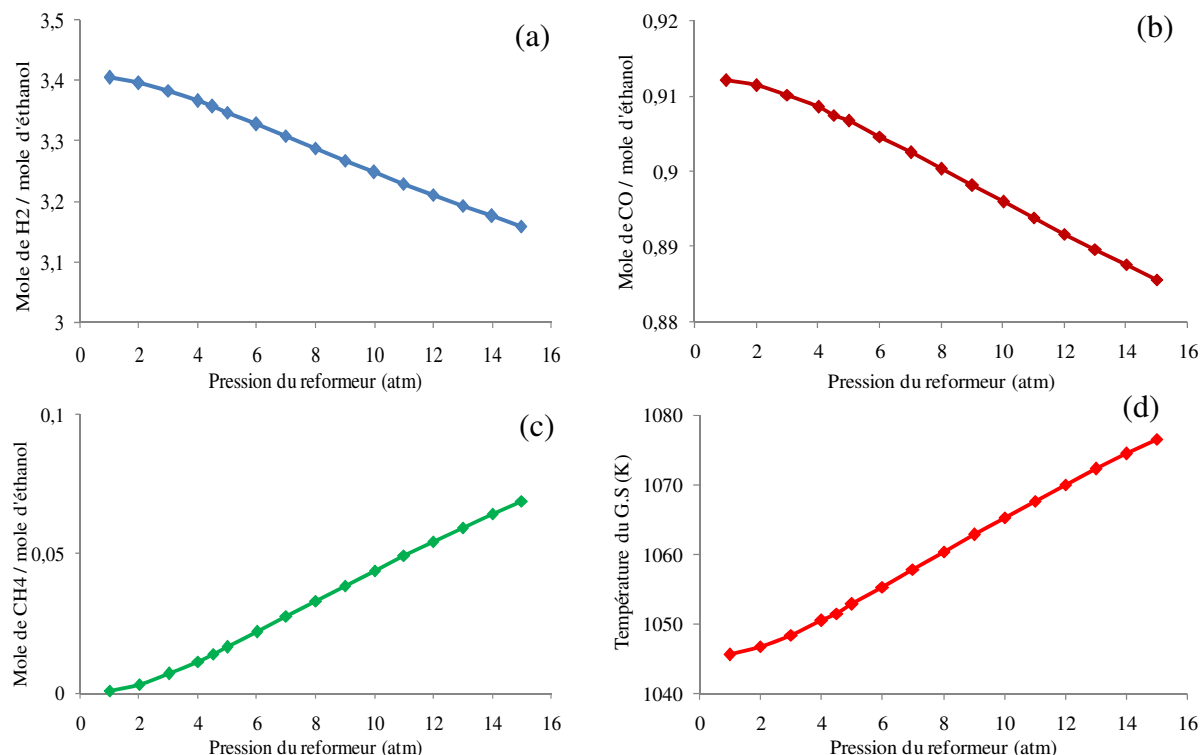
**Figure III.16** : Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la température de préchauffe de la charge ; réacteur en régime adiabatique ;  $(O/C)=0,84$  ;  $(S/C)=4$  et  $P_{ref}=4,5\text{atm}$

### II.5 Effet de la pression de reformage ( $P_{ref}$ )

Afin d'étudier l'effet de la pression de reformage ( $P_{ref}$ ) sur les caractéristiques du gaz de synthèse (G.S), on fixe les valeurs des autres paramètres ( $(O/C)=0,84$  ;  $(S/C)=4$ ,  $T_{préch}=623\text{K}$ ). La composition et la température du gaz de synthèse sont relevées, pour chaque valeur de  $P_{ref}$ , à la suite d'une simulation par Aspen Plus™.

Les résultats obtenus, présentés par la Figure III.17, montrent l'évolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la pression du système de reformage ( $P_{ref}$ ). On observe une diminution des teneurs d'hydrogène (Figure III.17(a)) et de monoxyde de carbone (Figure III.17(b)) dans le gaz de synthèse contre une augmentation de la teneur de méthane (Figure III.17(c)). En effet l'augmentation de la pression déplace l'équilibre de reformage du méthane, constituant du gaz de synthèse, ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) dans le sens de la

diminution du nombre de moles de gaz du système soit le sens de consommation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Le déplacement à gauche de l'équilibre de reformage du méthane étant exothermique cela augmente, par suite, la température du gaz de synthèse ce qui est confirmé dans la (Figure III.17(d)). La valeur de pression retenue pour la suite de travail est de 4,5atm.



**Figure III.17 :** Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)=0,84 ; (S/C)=4 et  $T_{p\acute{e}rch}=623K$ .

### III. SIMULATION DE L'UNITE DE REFORMAGE AUTOTHERME DE L'ETHANOL (ATR ETHANOL)

#### III.1 Description de l'unité de reformage autotherme de l'éthanol (ATR éthanol)

Le schéma simplifié de l'unité de reformage autotherme de l'éthanol (ATR éthanol) est présenté par la Figure III.18. Cette unité comporte deux réacteurs clés à savoir le reformeur autotherme et le Shifter. Le premier réacteur, le reformeur, est le siège d'un ensemble de réactions chimiques notamment la réaction de reformage de l'éthanol (réaction endothermique produisant de l'hydrogène) et des réactions de combustion (réactions exothermiques) pour approvisionner la réaction de reformage en chaleur. Le deuxième réacteur est le Shifter, en

réalité des réacteurs Water Gas Shift, servant à convertir le monoxyde de carbone (du gaz de synthèse) en présence de la vapeur d'eau en dioxyde de carbone et en hydrogène additionnel.

Le procédé ATR éthanol ressemble en grande partie à celui de REV ; la principale différence réside dans le système réactionnel. En effet, pour l'ATR l'apport de chaleur pour l'approvisionnement de la réaction de reformage se fait à l'intérieur du réacteur lui-même alors que pour le REV un four de combustion assure l'apport de chaleur par voie d'échange thermique externe. Le réacteur de reformage autotherme est alimenté par la charge eau-éthanol (Flux6) et de l'air comprimé à 4,5atm (Flux8). L'air atmosphérique (Flux7) est comprimé après passage dans un compresseur. La charge d'alimentation (mélange eau-éthanol) est pompée par une pompe d'alimentation (Flux1-Flux2), préchauffée puis vaporisée (Flux1→Flux6) après passage dans une série d'échangeurs thermiques : le refroidisseur du réacteur COPROX (REF-CO) puis les deux refroidisseurs intermédiaires des réacteurs WGS (REF-WGS2 et REF-WGS1) enfin dans le refroidisseur du gaz de synthèse REF-SYNG. Le gaz de synthèse issu de reformeur (Flux9) est refroidi par le REF-SYNG avant d'être injecté dans les réacteurs WGS (1<sup>er</sup> puis 2<sup>ème</sup> étage). Le monoxyde de carbone s'échappant de la réaction WGS (contenu dans le Flux14) ainsi que le méthane résiduel sont traités dans le réacteur COPROX par une injection de l'air comprimé à 4,5atm (Flux20) assurant leurs oxydations. Le gaz issu du réacteur COPROX (Flux16) est refroidi avant d'être purifié en vue d'obtenir de l'hydrogène à 99,9%. Les fumées issues de l'opération de purification (Flux19) sont évacuées dans la cheminée.

### **III.2 Simulation de l'unité d'ATR éthanol**

Le schéma de l'unité d'ATR éthanol selon le logiciel Aspen Plus™ est donné par la Figure III.19. Les caractéristiques des flux d'entrée sont données dans le Tableau III.13.

Les caractéristiques des différents appareils de l'unité d'ATR et leurs paramètres opératoires sont présentées dans l'ANNEXE III.5.

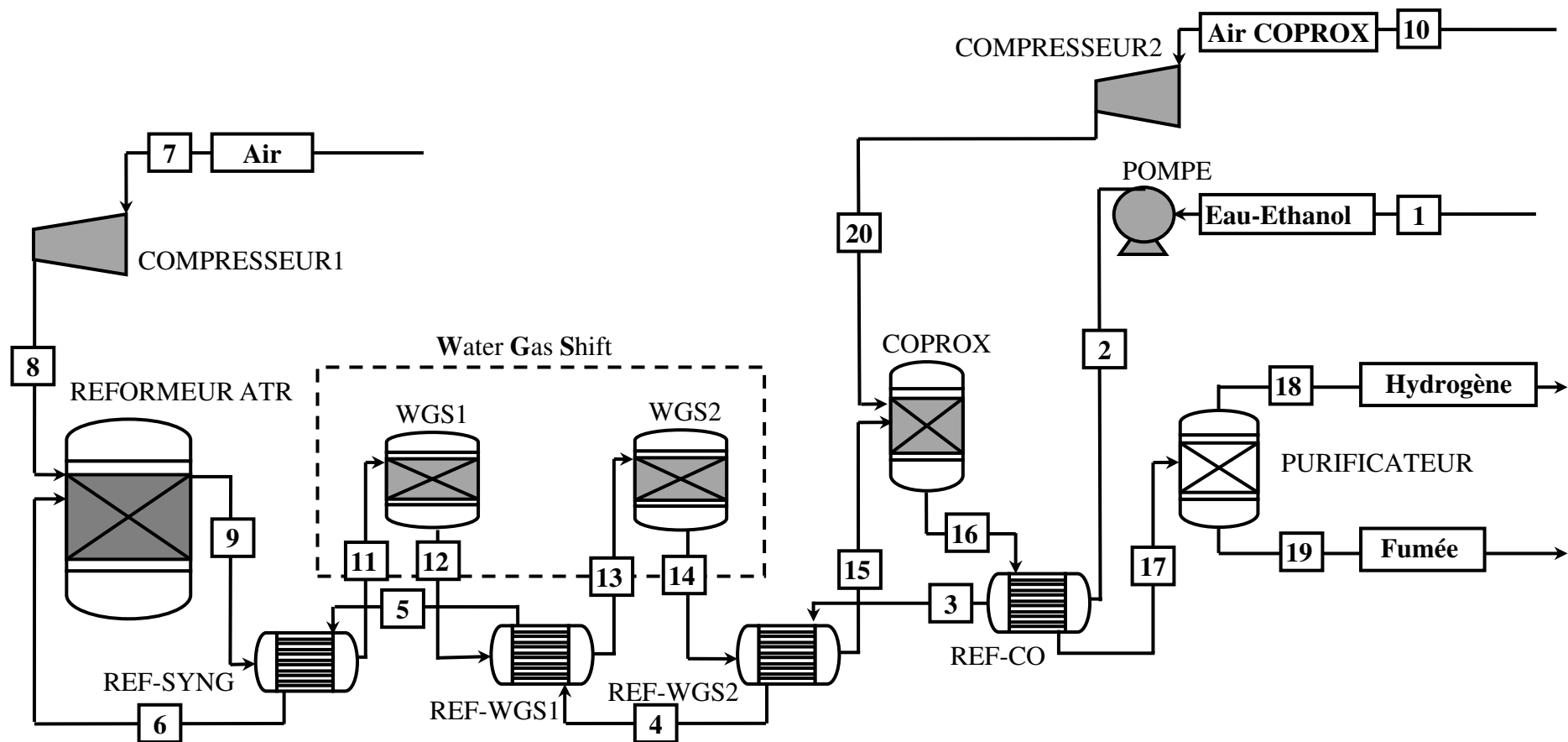
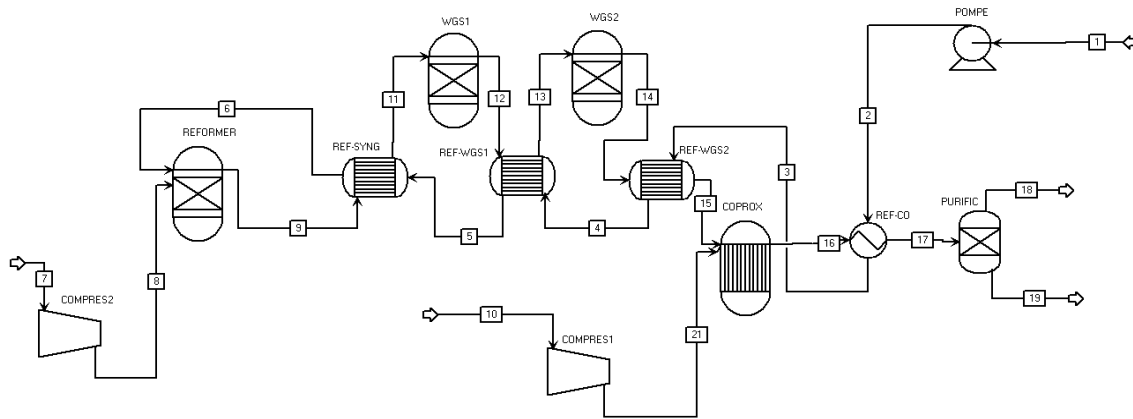


Figure III.18 : Procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme de l'éthanol



**Figure III.19 :** Schéma du procédé d'ATR éthanol selon le logiciel Aspen Plus™

**Tableau III.13 :** Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité d'ATR éthanol

Flux	Caractéristiques			Composition molaire (%)			
	D (mol.s <sup>-1</sup> )	T (K)	P (atm)	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
1	1,39	298,15	1	80	20	0	0
7	1,11	298,15	1	0	0	79	21
10	0,03	298,15	1	0	0	79	21

### III.3 Résultats de la simulation

Le Tableau III.14 présente les échanges d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de reformage autotherme de l'éthanol. Les caractéristiques de tous les flux du procédé d'ATR éthanol sont rassemblées dans le Tableau III.15.

**Tableau III.14 :** Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de reformage autotherme de l'éthanol

Appareil	Forme d'énergie	
	Thermique	Mécanique
	Valeur (kW)	
Compresseur1	0	7,18
Compresseur2	0	0,19
Pompe	0	0,016
Reformeur	0	0
Réacteur Water Gas Shift WGS1	0	0
Réacteur Water Gas Shift WGS2	0	0
Réacteur COPROX	0	0
Refroidisseur REF-SYNG	65,91	0
Refroidisseur REF-WGS1	17,11	0
Refroidisseur REF-WGS2	6,09	0
Refroidisseur REF-CO	1,06	0

**Tableau III.15 :** Caractéristiques des différents flux de l'unité d'ATR éthanol

Flux	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)							
						C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	1	298,15	1,39	-284,89	-201,34	20	80	0	0	0	0	0	0
2	4,50	298,18	1,39	-284,88	-201,34	20	80	0	0	0	0	0	0
3	4,50	300,84	1,39	-284,12	-198,78	20	80	0	0	0	0	0	0
4	4,50	344,49	1,39	-279,73	-185,18	20	80	0	0	0	0	0	0
5	4,50	386,30	1,39	-267,41	-152,34	20	80	0	0	0	0	0	0
6	4,50	734,01	1,39	-219,96	-46,71	20	80	0	0	0	0	0	0
7	1	298,15	1,11	-0,01	4,25	0	0	0	0	0	0	21	79
8	4,50	516,84	1,11	6,46	7,98	0	0	0	0	0	0	21	79
9	4,50	1081,18	3,37	-88,43	36,75	0	30,05	27,47	0,06	7,87	8,54	0	26,02
10	1	298,15	0,03	-0,01	4,25	0	0	0	0	0	0	21	79
11	4,50	523,15	3,37	-107,96	11,53	0	30,05	27,47	0,06	7,87	8,54	0	26,02
12	4,50	604,61	3,37	-107,96	12,99	0	23,10	34,42	0,06	0,92	15,49	0	26,02
13	4,50	453,15	3,37	-113,03	3,34	0	23,10	34,42	0,06	0,92	15,49	0	26,02
14	4,50	463,23	3,37	-113,03	3,46	0	22,27	35,24	0,06	0,09	16,32	0	26,02
15	4,50	408,15	3,37	-114,84	-0,69	0	22,27	35,24	0,06	0,09	16,32	0	26,02
16	4,50	422,68	3,40	-113,75	0,46	0	22,07	35,04	0	0	16,32	0,08	26,48
17	4,50	413,15	3,40	-114,07	-0,28	0	22,07	35,04	0	0	16,32	0,08	26,48
18	4,50	413,15	1,19	3,30	-3,16	0	0	100	0	0	0	0	0
19	4,50	413,15	2,21	-177,42	-7,07	0	33,98	0	0	0	25,12	0,13	40,77
20	4,50	516,83	0,03	6,46	7,97	0	0	0	0	0	0	21	79

#### IV. ETUDE ENERGETIQUE ET EXERGETIQUE DE L'UNITE D'ATR ETHANOL

##### IV.1 Calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR éthanol

L'expression du rendement thermique de l'unité d'ATR éthanol est donnée par l'Equation III.16 (Lutz et al., 2003 ; Simpson et Lutz, 2007 ; Perna, 2007 ; Benito et al., 2007). Les grandeurs nécessaires pour le calcul de ce rendement sont regroupées dans le Tableau III.16.

$$\eta_{\text{Thermique}} = \frac{M_{\text{H}_2} \cdot \text{PCI}_{\text{H}_2}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{PCI}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + W_{\text{compresseur1}} + W_{\text{compresseur2}} + W_{\text{pompe}}} \quad (\text{III.16})$$

**Tableau III.16 :** Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR éthanol

Grandeur	$M_{\text{H}_2}$	$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	$W_{\text{compr1}}$	$W_{\text{compr2}}$	$W_{\text{pompe}}$	$\text{PCI}_{\text{H}_2}$	$\text{PCI}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
Unité		$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$		$\text{kW}$			$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Valeur	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$12,78 \cdot 10^{-3}$	7,182	0,194	0,016	120000	26800

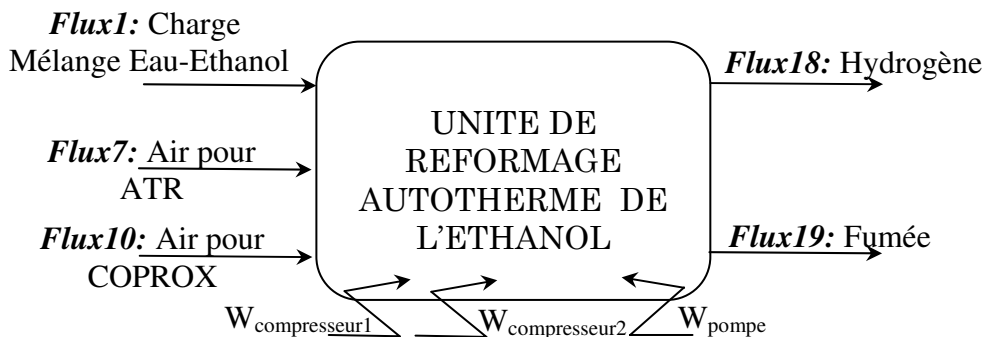
Le calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR éthanol donne :

$$\eta_{\text{Thermique}} = 82,49\%$$

##### IV.2 Etude exergetique de l'unité d'ATR éthanol

Les résultats de calcul des exergies des différents flux de matière de l'unité d'ATR éthanol sont regroupés dans le Tableau III.17.

En ce qui concerne le bilan d'exergie de l'unité d'ATR éthanol, par la méthode globale, la Figure III.20 présente les voies d'échanges exergetiques du procédé considéré comme une boîte noire.



**Figure III.20 :** Schéma du procédé d'ATR éthanol considéré comme une boîte noire



**Tableau III.17** : Valeurs des formes d'exergie des flux de matière du procédé d'ATR éthanol  
 (hydrogène produit est de 1,19 mol/s)

n° flux	Ex <sub>phy</sub> (kW)	Ex <sub>chim</sub> (kW)	Δ <sub>mél</sub> Ex (kW)	Ex <sub>tot</sub> (kW)
1	0,01	382,51	0,54	383,06
2	0,02	382,51	0,54	383,07
3	0,32	382,51	0,54	383,07
4	0,90	382,51	0,13	383,53
5	4,54	382,51	0,00	387,05
6	28,43	382,51	-1,73	409,21
7	0,00	1,56	-1,42	0,14
8	5,95	1,56	-1,42	6,09
9	67,95	305,83	-12,36	361,43
10	0,00	0,04	-0,04	0,00
11	27,37	305,83	-12,30	320,90
12	29,64	301,21	-11,58	319,27
13	22,22	301,21	-11,56	311,87
14	22,35	300,66	-11,28	311,73
15	20,43	300,66	-11,29	309,80
16	21,01	299,23	-11,33	308,90
17	20,70	299,23	-11,37	308,57
18	1,56	284,51	0,00	286,07
19	12,90	14,48	-5,93	21,45
20	0,16	0,04	-0,04	0,16

On définit :

$$Ex_{entrante} = Ex_{Charge} + Ex_{Air\ ATR} + Ex_{Air\ COPROX} + W_{compresseur1} + W_{compresseur2} + W_{pompe} \quad (III.17)$$

$$Ex_{entrante} = Ex_{Flux1} + Ex_{Flux7} + Ex_{Flux10} + W_{compresseur1} + W_{compresseur1} + W_{pompe} \quad (III.18)$$

$$Ex_{sortante} = Ex_{H_2} + Ex_{Fumée} \quad (III.19)$$

$$Ex_{sortante} = Ex_{Flux18} + Ex_{Flux19} \quad (III.20)$$

$$Ex_{détruite} = Ex_{entrante} - Ex_{sortante} \quad (III.21)$$

$$Ex_{non\ utilisée} = Ex_{détruite} + Ex_{rejetée} \quad (III.22)$$

$$Ex_{non\ utilisée} = Ex_{détruite} + Ex_{Flux19} \quad (III.23)$$

$$\eta_{exergétique} = 1 - \frac{Ex_{non\ utilisée}}{Ex_{entrante}} \quad (III.24)$$

Les différentes formes d'exergie calculées par les Equations (III.17-III.23) et présentées par le Tableau III.18 permettent de calculer le rendement exergetique du procédé d'ATR éthanol, soit :

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 1 - \frac{87,63}{327,43} = 73,24\%$$

**Tableau III.18 :** Valeurs des formes d'exergie mises en jeu par le procédé d'ATR éthanol (hydrogène produit est de 1,19 mol/s)

Forme d'exergie	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )
EX <sub>entrante</sub>	327,43
EX <sub>sortante</sub>	257,78
EX <sub>détruite</sub>	69,65
EX <sub>rejetée</sub>	17,98
EX <sub>non utilisée</sub>	87,63

D'une manière détaillée (bilan par équipements), le Tableau III.19 présente les résultats des bilans exergetiques pour chaque équipement de l'unité d'ATR éthanol. Les détails de calcul sont donnés dans l'ANNEXE III.6.

**Tableau III.19 :** Résultats du bilan exergetique de l'unité d'ATR éthanol (hydrogène produit est de 1,19 mol/s)

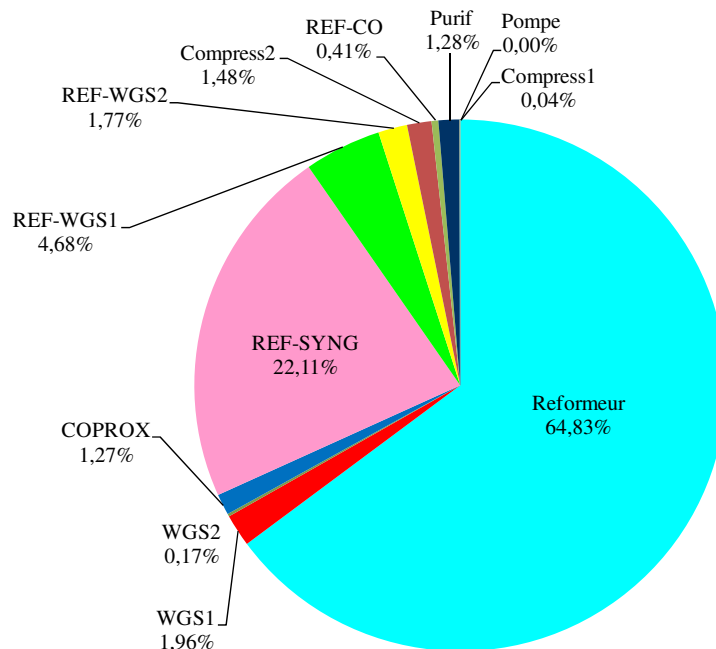
	EX <sub>entrante</sub>	EX <sub>sortante</sub>	EX <sub>détruite</sub>	φ <sub>appareil</sub>	Pourcentage de l'exergie totale détruite
	(kW)				%
Reformeur	415,30	361,43	53,87	87,03	64,83
WGS1	320,90	319,27	1,63	99,49	1,96
WGS2	311,87	311,73	0,14	99,96	0,17
COPROX	309,96	308,90	1,06	99,66	1,27
REF-SYNG	748,48	730,11	18,37	97,55	22,11
REF-WGS1	702,80	698,92	3,89	99,45	4,68
REF-WGS2	694,80	693,33	1,47	99,79	1,77
Compress1	7,32	6,09	1,23	83,16	1,48
REF-CO	691,98	691,64	0,34	99,95	0,41
Purif	308,57	307,50	1,06	99,66	1,28
Pompe	383,07	383,07	0,00	100,00	0,00
Compress2	0,20	0,16	0,03	83,16	0,04
<i>Total</i>	4895,25	4812,16	83,09		100,00

### IV.3 Interprétation des résultats

Le rendement thermique du procédé ATR est de 82,49%. Ceci indique qu'environ quatre cinquièmes de l'énergie entrante au procédé est conservée dans le produit utile du procédé (le

vecteur hydrogène). L'autre partie (un cinquième) est rejetée (non exploitée et contenue dans les effluents gazeux). Le rendement exergetique de l'unité en question est de 73,24%, inférieur d'environ 9% au rendement thermique, car il comporte, en plus d'un terme d'exergie associée aux rejets thermiques (chiffable par le premier principe), un terme d'exergie détruite (identifiable et quantifiable uniquement par le second principe).

La répartition de l'exergie détruite, présenté par la Figure III.21, montre que le réacteur de reformage autotherme constitue la principale zone d'imperfections thermodynamiques de l'unité d'ATR éthanol. En effet, il est responsable d'environ 65% de l'exergie détruite du procédé. Ceci est imputé aux irréversibilités des réactions chimiques et aux différences des températures des flux entrant et sortant dans cet appareil.



**Figure III.21 :** Répartition de l'exergie détruite entre les appareils de l'unité d'ATR éthanol

Le Tableau III.20 présente la répartition de l'exergie non utilisée. On peut constater que les imperfections thermodynamiques des appareils de l'unité d'ATR éthanol sont responsables de la plus grande proportion de l'exergie non utilisée. Désormais, le reformeur contribue seul d'environ 51% de l'exergie non utilisée de l'unité. Cet appareil constitue, par conséquent, le lieu du grand potentiel d'amélioration des performances thermodynamiques de l'unité d'ATR éthanol.

**Tableau III.20** : Répartition de l'exergie non utilisée au sein de l'unité d'ATR éthanol

	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Pourcentage (%)
Exergie détruite	69,65	79,48
Exergie rejetée	17,98	20,52
Exergie non utilisée	87,63	100

## V. COMPARAISON DES DEUX PROCÉDES DE REFORMAGE DE L'ETHANOL

Dans le Tableau III.21 on regroupe les principaux résultats obtenus lors de l'étude des procédés de production d'hydrogène à partir de l'éthanol (REV et ATR éthanol).

On remarque que le procédé d'ATR éthanol possède les meilleures performances énergétiques et exergetiques. A production égale d'hydrogène, le procédé ATR consomme moins d'éthanol. Autrement dit, une molécule d'éthanol alimentant le procédé d'ATR est plus productive en hydrogène que dans celle de REV. En effet, pour le procédé d'ATR la productivité en hydrogène est de 4,29 moles d'H<sub>2</sub>/mole d'éthanol contre 4,05 moles d'H<sub>2</sub>/mole d'éthanol pour le REV. Cependant, le procédé d'ATR consomme environ 13 fois plus d'énergie mécanique et par suite plus d'énergie électrique, à cause de la présence du compresseur d'air d'appoint du réacteur de reformage autotherme.

**Tableau III.21** : Comparaison des procédés de production d'hydrogène à partir de l'éthanol

		REV	ATR	Unité
Rendement thermique		79,38	82,49	%
Rendement exergetique		70,30	73,24	%
Ethanol		0,247	0,233	mol/mol H <sub>2</sub>
Eau		0,987	0,931	mol/mol H <sub>2</sub>
Air	Combustion	1,163	0,931	mol/mol H <sub>2</sub>
	COPROX	0,073	0,025	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total	1,236	0,957	mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseur	0,473	6,183	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,014	0,013	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	0,487	6,196	kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission fumée	CO <sub>2</sub>	0,494	0,466	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total (CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> )	2,217	1,854	mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée		101,27	87,63	kJ /mol H <sub>2</sub>
Hydrogène produit		1,126	1,193	mol/s

## **VI. CONCLUSION**

On a montré, dans le CHAPITRE II (§ C/ V), qu'on ne doit pas se contenter des résultats des études énergétiques et exergetiques pour pouvoir comparer des systèmes industriels. Une telle comparaison peut induire facilement à l'erreur. On a discuté également que si on intègre, par exemple, le système de production d'électricité dans la comparaison on peut modifier les performances environnementales des scénarios sujet d'étude.

Par ailleurs, on désigne, généralement, l'hydrogène produit à partir du bioéthanol (source qualifiée de biologique et renouvelable) de biohydrogène. L'affectation du préfixe « biologique : bio » a été faite en se basant sur la nature de la première utilisée lors de sa production. Cette qualification est très répandue dans le domaine de marketing. En effet, pour attirer les consommateurs et pour stimuler leurs attrait d'achat on ajoute, d'une manière parfois déraisonnée, ce fameux préfixe « bio ». On passe souvent sous silence devant un point crucial du sujet : un bioproduit doit être manufacturé, conditionné, transporté, stocké... Ces étapes consomment des ressources abiotiques et génèrent des émissions polluantes. Ainsi un véritable suffixe « bio » doit mettre en relief l'ensemble des étapes du cycle de vie du produit. Ce raisonnement touche notre sujet d'étude. Ainsi la qualification de l'hydrogène de biologique doit se baser sur des critères plus généraux et plus objectifs. Ces critères doivent tenir compte de tous les processus associés à sa chaîne de production. En effet, avant d'être utilisé pour produire l'hydrogène, le bioéthanol doit être en premier lieu produit, transporté, stocké... Ensuite vient le procédé de production proprement dit ayant, impliquant également, des processus associés (production de l'électricité, production de la matière première, etc.). Devant cette situation, l'approche Analyse de Cycle de Vie (ACV) de l'hydrogène ex-bioéthanol apparaît l'outil universel le plus approprié répondant à ces questions. Elle va nous doter d'outils très performants jugeant et quantifiant l'ensemble des impacts environnementaux de tout le scénario de production d'hydrogène en passant évidemment par la phase de production du bioéthanol. Ainsi on va se doter d'outils objectifs permettant de qualifier l'hydrogène par différentes qualifications : bio, éco-efficace, éco-conçue, renouvelable, durable, propre, etc.

***Chapitre IV :***

**ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE DE SYSTEMES DE  
PRODUCTION D'HYDROGENE**

## **A. ANALYSE DE CYCLE DE VIE D'UN SYSTEME DE PRODUCTION DU BIOETHANOL**

### **I. INTRODUCTION**

Comme présenté dans le CHAPITRE I (§ A/ III.2.2.2), l'hydrogène peut être produit à partir du bioéthanol via des réactions de reformage. Cette technique est répertoriée dans les voies indirectes de production d'hydrogène à partir de la biomasse. Vu la maturité des étapes mises en jeu (production du bioéthanol puis son reformage pour la production d'hydrogène) la production d'hydrogène à partir du bioéthanol est actuellement un sujet très étudié (Vasudeva, 1995 ; Comas et al., 2004 ; Mas et al., 2006 ; Rabenstein et Hacker, 2008 ; Li, 2009 ; Silva et al., 2009 ; Giunta et al., 2007 ; Perna, 2007 ). L'hydrogène ainsi produit peut, a priori, être considéré comme biologique (ex-biomasse).

Dans ce présent travail, le bioéthanol n'est pas un produit fini proprement dit mais plutôt un intermédiaire réactionnel qu'il faut, en premier lieu, produire et par la suite utiliser pour produire de l'hydrogène. Alors que le profil environnemental de la chaîne de production du méthane fossile est disponible dans la bibliothèque SimaPro<sup>®</sup>, celle du bioéthanol ne l'est pas. Par conséquent pour effectuer une ACV de procédés de production d'hydrogène, ex-bioéthanol, on doit disposer de tous les impacts environnementaux d'un scénario de production du bioéthanol. Ceci peut s'effectuer à travers une analyse de cycle de vie d'un système de production du bioéthanol. L'application de l'approche ACV pour une filière de production de bioéthanol nous permet de regrouper dans une seule analyse, d'une part, les différentes catégories d'impacts environnementaux (changement climatique, destruction de la couche d'ozone, acidification, eutrophisation des eaux, etc.), d'autre part, l'ensemble des étapes du cycle de vie du bioéthanol (l'extraction, la transformation, la fabrication, la distribution, l'utilisation, le recyclage éventuel, le traitement des déchets). Les données nécessaires pour effectuer l'Analyse de Cycle de Vie de notre scénario de base pour la production du bioéthanol sont d'origine bibliographique. Toutefois une ACV d'une chaîne de production du bioéthanol est un travail à part entier, nécessitant des études plus approfondies et qui n'est pas le sujet du présent travail. Il fera éventuellement l'objet de travaux ultérieurs de recherche. La variabilité de scénarios de production du bioéthanol peut constituer une base de comparaison des profils environnementaux de l'hydrogène produit. Ceci servira

évidemment à identifier le système de production du bioéthanol le plus éco-efficace pour la production d'hydrogène.

Le bioéthanol, considéré dans le présent travail est produit à partir du blé. Le choix de cette technique se justifie par :

- C'est une technique mûre utilisée dans plusieurs pays et en particulier en France. Par exemple, l'éthanolerie BENP Lillebonne, filiale du groupe Tereos et située près du port céréalier de Rouen, transforme 820000 tonnes de blé pour produire 300000 m<sup>3</sup> d'éthanol par an et 300000 tonnes de drèches pour l'alimentation animale (Tereos, 2010).
- La matière première « blé » est disponible comme produit agricole dans plusieurs pays du monde, en particulier en Tunisie et en France.
- La disponibilité des données nécessaires pour l'ACV.

Le procédé de production du bioéthanol à partir du blé comporte les étapes suivantes (Tereos, 2010 ; Gnansounou et al., 2009 ; Malça et Freire, 2006) :

- broyage du blé ;
- liquéfaction et saccharification ;
- fermentation ;
- distillation ;
- déshydratation par tamis moléculaire ;
- concentration de vinasses appelées drèches humides ;
- séchage et compactage des drèches sous forme de granules.

L'outil utilisé pour effectuer l'ACV est le logiciel SimaPro<sup>®</sup> 7.1. Ce logiciel permet de modéliser toutes les étapes d'une analyse du cycle de vie et offre la possibilité de comparer et d'analyser plusieurs produits. Il comporte plusieurs bases de données et dispose de plusieurs méthodes d'évaluation des impacts (Goedkoop et al., 2001). SimaPro<sup>®</sup> est vraisemblablement le logiciel le plus usité et le mieux adapté à une présentation simple des résultats d'inventaire et d'analyse d'impacts, permettant d'examiner rapidement les contributions détaillées de chaque processus unitaire (Jolliet et al., 2005).

## **II. ACV D'UN SYSTEME DE PRODUCTION DU BIOETHANOL A PARTIR DES GRAINS DE BLE**

### **II.1. Définition des objectifs et du champ de l'étude**



### II.1.1. Définition des objectifs de l'étude

L'objectif de cette étude est d'effectuer une analyse globale du cycle de vie d'un système de production du bioéthanol à partir des grains de blé en présentant ses conséquences sur l'environnement.

### II.1.2. Définition du champ de l'étude et hypothèses retenues

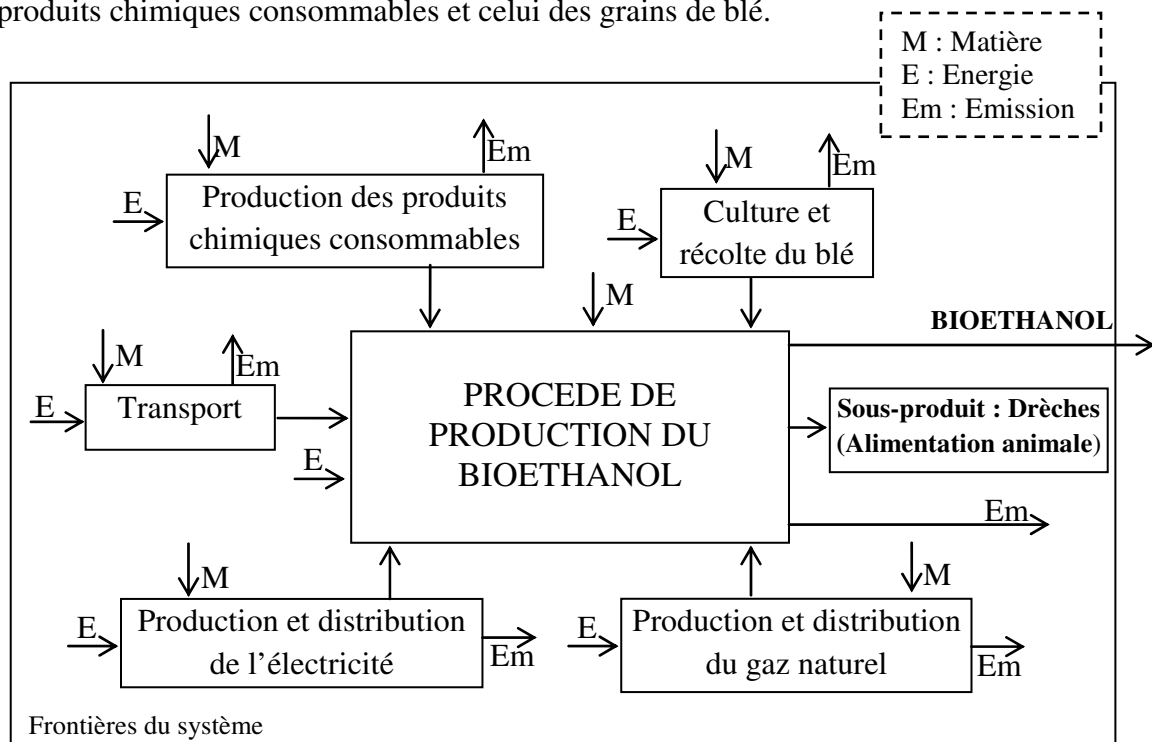
L'unité fonctionnelle UF, optée dans cette étude, est « Un kg du bioéthanol produit ». Les données nécessaires pour effectuer une ACV du procédé de production du bioéthanol ont été récupérées après une étude bibliographique (Auer et al., 2006 ; Gnansounou et al., 2009 ; Luo et al., 2009 ; Papong et Malakul, 2010 ; Reijnders et Huijbregts, 2007 ; Seungdo et Bruce, 2005). Les frontières du système sont présentées sur la Figure IV.1. Notre étude inclut :

- La phase agricole de culture et de récolte de blé.
- Le transport de la matière première (grains de blé) des champs de blé vers l'usine du bioéthanol.
- Le procédé de production du bioéthanol.
- La production de la chaleur et de l'électricité nécessaires pour le fonctionnement du procédé.
- Le transport des engrais chimiques nécessaires dans les champs de blé.
- Le transport des produits chimiques consommables dans le procédé de production du bioéthanol.

En vue d'une bonne exploitation des résultats, le scénario étudié a été scindé en six modules :

- Le procédé de production du bioéthanol.
- Production et distribution de l'électricité.
- Production et distribution du gaz naturel pour la production de la chaleur.
- Production du blé.
- Production des produits chimiques consommables.

- Transport : ce module englobe, comme précisé précédemment, le transport des engrais, celui des produits chimiques consommables et celui des grains de blé.



**Figure IV.1 :** Frontières du système de production du bioéthanol étudié

Module : Transport

Pour bien se rendre compte des impacts environnementaux de tous les termes de transport du scénario étudié, on les a regroupés dans un même module appelé "Transport". L'impact environnemental d'un véhicule de transport dépend essentiellement des émissions lors de la combustion de carburants. Dans les bases de données du logiciel SimaPro®, ces impacts dépendent de :

- type de véhicule,
- quantité du produit transporté,
- distance parcourue,

Ces deux derniers paramètres sont regroupés dans un seul indicateur, le nombre de tonnes kilomètre (t.km), qui est le produit de la masse transporté en (t) par le nombre de kilomètres parcourus (km). Dans notre scénario, les valeurs des distances du transport (transport des engrais chimiques, des grains de blé et des produits chimiques consommables) sont prises égales chacun à 50 km. Une analyse de sensibilité sera réalisée au cours de l'étude.

Compte tenu des tonnages et de la nature des produits transportés, on propose dans le Tableau IV.1 les moyens de transports correspondant à chaque opération.

**Tableau IV.1 : Moyens de transport routiers (scénario d'étude)**

<i>Opération</i>	Types de véhicule
<i>Transport du blé</i>	Camion "poids lourd" 40 tonnes
<i>Transport des engrais</i>	Camion 28 tonnes
<i>Transport des produits consommables chimiques</i>	Camion de marchandises (<3,5 tonnes)

Module : Procédé de production du bioéthanol

La production du bioéthanol à partir du blé possède deux produits, à savoir l'éthanol comme produit principal, et un sous-produit qui sont les drèches communément utilisés comme alimentation animale. L'utilisation du drèche, dont le transport est exclu de l'étude, suppose une masse équivalente d'alimentation animale comme produit évité. Les phases de construction et de démantèlement du procédé n'ont pas été prises en considération dans l'étude.

Module : Culture et récolte du blé

Les données de bases pour la production de la matière première (grains de blé) sont prises dans la base de données de SimaPro<sup>®</sup>. Ce processus de production englobe les phases de semence, culture, fertilisation et récolte des grains de blé. Faute de disponibilité des données, dans la base de SimaPro<sup>®</sup>, se ramenant au contexte français ou tunisien, on a eu recours au modèle de production du blé danois. Ce modèle fait appel aux données moyennes pondérées de la production marginale de 28 types de fermes situées au Danemark (bases de données du logiciel SimaPro<sup>®</sup>). A notre avis, l'utilisation de ce modèle ne va pas modifier en grande partie les résultats du moment où les procédés agricoles de production du blé à grande échelle (grande surface avec utilisation d'outils mécaniques) sont très largement uniformisés. Les impacts environnementaux de la production du blé sont plus ou moins équivalents.

Par ailleurs, les sous-produits agricoles (pailles, résidus...) sont exclus de l'étude. On suppose qu'ils sont stockés puis valorisés (litière pour animaux, etc).

Module : Production des produits chimiques consommables

Le procédé de production du bioéthanol nécessite des produits chimiques consommables dont on doit en tenir compte que ce soit pour leur production ou lors du transport. La production d'un réactif nécessite des ressources et génère des émissions polluantes. SimaPro<sup>®</sup> dispose de bases de données concernant la fabrication de nombreux réactifs. Les flux en ressources et en émissions contenus dans ces bases sont proportionnels à la quantité du produit fabriqué. Dans notre cas, ces réactifs sont essentiellement de l'acide sulfurique et de la soude caustique. Vu leurs faibles masses, les enzymes et les levures utilisées au cours de la fermentation ont généralement des impacts négligeables (Auer et al., 2006).

#### Module : Production et distribution de l'électricité

La production et la distribution de l'électricité nécessitent des ressources (charbon, gaz naturel, uranium,...) et génèrent des émissions polluantes. Les bases de données de SimaPro<sup>®</sup> comportent un module de production et de distribution de l'électricité répertoriés par voltage (basse, moyenne ou haute tension) et par type du carburant (gaz naturel, charbon, fuel, ...). On peut trouver également des productions électriques répertoriées par pays (mix Français, Italien, Suisse..). Dans cette étude, on considère que la production et la distribution de l'électricité utilisée est évaluée selon le mix-énergétique français. Elle fera par la suite l'objet d'une analyse de sensibilité pour voir l'effet du mix électrique sur les émissions des gaz à effet de serre (GES).

#### Module : Production et distribution de la chaleur

L'éthanolerie consomme une grande quantité de chaleur (au cours de la fermentation, distillation, séchage, déshydratation...). L'appoint de cette chaleur (sous forme de vapeur et de l'eau chaude) est assuré par une chaudière fonctionnant avec du gaz naturel de rendement thermique 80% consommant ainsi des ressources et générant des émissions.

### **II.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie**

Le Tableau IV.2 présente les résultats de l'inventaire de cycle de vie mis en forme selon le format du logiciel SimaPro<sup>®</sup>. Ces données sont ramenées à l'unité fonctionnelle à savoir un kg du bioéthanol produit.

**Tableau IV.2** : Résultats de l'ICV pour la production d'un kg de bioéthanol à partir du blé  
 (Auer et al., 2006 ; Gnansounou et al., 2009)

<b>Production d'un kg du bioéthanol</b>	<b>Ressources</b>
Eau, origine non spécifiée /kg	10 kg
	Matériaux/ carburants
Blé, conventionnel, de ferme	3,186 kg
→Transport, camion 40t B250 <sup>a</sup>	159,3 kg.km
Engrais (N)	90,4 g
Engrais (P)	9,69 g
Engrais (K)	28,6 g
→Transport, camion 28t B250 <sup>a</sup>	6,43 kg.km
Acide sulfurique B250 <sup>a</sup>	29,1 g
NaOH	44,22 g
→ Camion de marchandises <3,5t B250 <sup>a</sup>	3,67 kg.km
	Electricité/chaleur
Electricité France B250 <sup>a</sup>	1,676 MJ
Chaleur, Gaz B250 <sup>a</sup>	8 MJ
	Produit évité
Alimentation animale produite du blé	1,141 kg
	Emission vers l'air
CO <sub>2</sub> , biogénique	971 g
	Emission vers l'eau
Eau usée/m <sup>3</sup>	9,942 litres

<sup>a</sup>: BUWAL 250 : base de données de la ministère de l'environnement Suisse (SimaPro<sup>®</sup>)

### II.3 Impacts évalués

Dans cette étude, nous avons choisi d'évaluer le scénario de production du bioéthanol sur cinq impacts à savoir :

- Effet de serre.
- Eutrophisation.
- Acidification.
- Epuisement des ressources abiotiques.
- Occupation de l'espace.

Ces impacts seront, par la suite, discutés impact par impact dans l'ordre établi. En conséquence, on va en premier lieu présenter les résultats des différentes méthodes d'évaluation des impacts dans le but d'analyser la pertinence et l'influence de leur choix. Ensuite on va commenter ces résultats pour finir avec une analyse de sensibilité.

### II.4 Résultats et interprétations

#### II.4.1 Effet de serre

La production du bioéthanol s'accompagne par des émissions de gaz à effet de serre. Le logiciel SimaPro<sup>®</sup> dispose de plusieurs méthodes d'évaluation de l'impact effet de serre : CML, EDIP, Eco-indicateur, etc. On va, en premier lieu, comparer les résultats de l'impact effet de serre évalué par ces différentes méthodes, ensuite effectuer une analyse de sensibilité en vue de se rendre compte de l'effet des paramètres du système sur les résultats d'étude.

#### II.4.1.1 Comparaison des méthodes d'évaluation de l'impact effet de serre

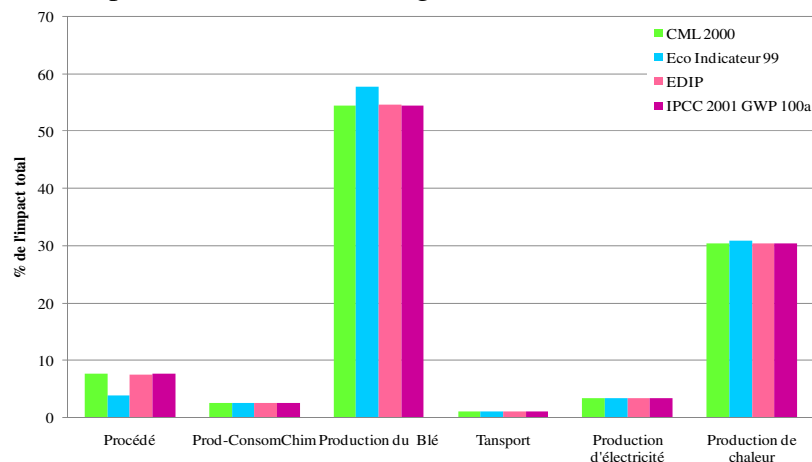
Le Tableau IV.3 présente la contribution de chaque processus du système à l'effet de serre déterminé par différentes méthodes d'évaluation des impacts.

**Tableau IV.3 :** Contribution des modules à l'effet de serre évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts

Méthode	CML 2000	Eco Indicateur 99	EDIP	IPCC 2001 GWP 100a
Module	% de l'impact total de la filière			
Procédé	7,68	3,97	7,56	7,68
Prod-Consom Chim.	2,59	2,62	2,59	2,59
Production du Blé	54,60	57,80	54,70	54,60
Transport	1,16	1,18	1,18	1,16
Production d'électricité	3,50	3,54	3,50	3,50
Production de chaleur	30,50	30,90	30,50	30,50

La Figure IV.2 montre que les quatre méthodes d'évaluation des impacts, testées, donnent des résultats proches. Ceci s'explique par le fait qu'elles utilisent toute la méthode et les facteurs d'émissions proposées par le GIEC. Ceci nous permet de dégager deux constatations importantes :

- Le choix de la méthode d'évaluation de l'impact effet de serre n'a pas d'effet sur le résultat.
- L'évaluation de cet impact est suffisamment rigoureuse.



**Figure IV.2 :** Contributions des différents modules à l'impact effet de serre : influence de méthodes d'évaluation des impacts

Le bilan des émissions des GES du scénario étudié donne 1,6 kg éq. CO<sub>2</sub> / kg du bioéthanol produit. Cette valeur est comparable avec celles données par la bibliographie. En effet une étude effectuée par ADEME donne une valeur de l'ordre de 1,24 kg éq. CO<sub>2</sub> alors qu'une deuxième étude évoquant la production du bioéthanol à partir de grains de blé donne une valeur de 1,18 kg éq. CO<sub>2</sub> (Mortimer et al, 2004). La production du blé est la principale source des GES avec une contribution d'environ 55% de l'ensemble des émissions des GES de la filière. Ceci s'explique par les grandes émissions du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) lors de la phase de production du blé. On rappelle que le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) est un gaz à effet de serre ayant un très fort potentiel de réchauffement climatique à 100 ans (296 fois plus que le CO<sub>2</sub>). Le secteur de l'agriculture est l'un des principaux émetteurs de ce gaz, conséquence de l'utilisation d'engrais azotés. On distingue généralement deux types d'émissions de N<sub>2</sub>O : directes et indirectes (Ademe, 2010):

-Emissions directes : issues directement des sols auxquels l'azote est ajouté.

-Emissions indirectes : issues de la volatilisation de NH<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub> des sols cultivés, et du lessivage d'azote des sols cultivés, principalement sous la forme de NO<sup>3-</sup>.

L'utilisation des engins mécaniques lors des phases agricoles (labourage, ensemencement, fertilisation, récolte ...), consommant de l'énergie fossile, constitue également une source des GES.

Le processus transport contribue de 1,2% de l'ensemble des GES de scénario d'étude. Cette valeur négligeable est imputée aux faibles valeurs des distances de parcours. Ce processus sera mis en relief lors de l'analyse de sensibilité. L'utilisation du mix-électrique français, à prédominance nucléaire (environ 75% de nucléaire, 15% hydroélectrique, 7% de charbon), comme source d'énergie électrique donne de faibles contributions à l'effet de serre (environ 3,5%). L'influence du mode de production électrique sera testée, également, en analyse de sensibilité.

#### *II.4.1.2 Analyse de sensibilité*

##### a-Influence de la distance pour les transports

Les distances effectuées dans le scénario actuel (de base), relativement courtes, se traduisent par de faibles émissions des GES. Pour évaluer l'influence des distances effectuées sur les

émissions des GES on propose dans le Tableau IV.4 des simulations considérant d'autres valeurs de parcours. Pour chaque simulation un nouveau bilan est effectué quantifiant la contribution du processus transport par rapport au scénario correspondant.

**Tableau IV.4 :** Hypothèses sur les distances de transport

Produit transporté		Simulation 1 *	Simulation 2	Simulation 3	Simulation 4	Simulation 5
Blé	km	50	100	150	200	400
	kg.km	159,30	318,60	477,90	637,20	1274,40
Prod. consom. chimiques	km	50	150	300	400	1000
	kg.km	3,67	11,00	22,00	29,33	73,32
Engrais	km	50	150	300	500	1000
	kg.km	6,43	19,30	38,61	64,35	128,69

\* Valeurs du scénario de base

Les éthanoleries du blé sont généralement installées dans des régions agricoles pour des considérations économiques (minimisation du coût du transport de blé). Par conséquent, on propose des distances maximales effectuées pour transporter le blé de 400 km (simulation 5). Pour les engrais et les consommables chimiques, les distances effectuées peuvent atteindre 1000 km.

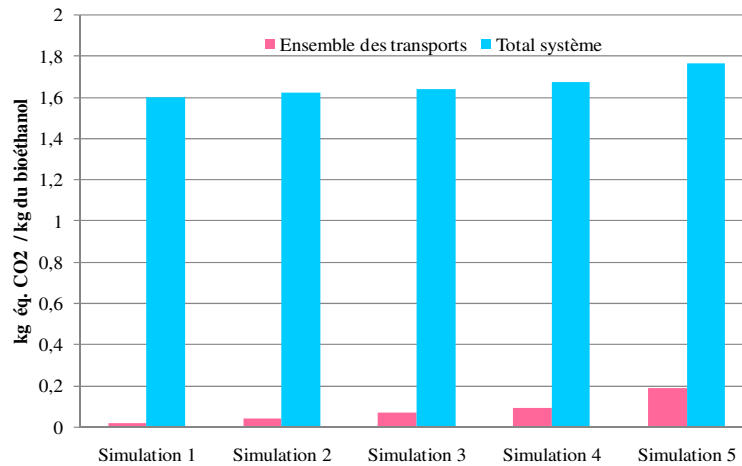
Le Tableau IV.5 présente la contribution du transport dans les émissions des GES pour différentes distances parcourues.

**Tableau IV.5 :** Contribution du transport dans les émissions des GES pour différentes configurations des distances de parcours

	Simulation	1	2	3	4	5
Emissions du transport	kg éq. CO <sub>2</sub> / kg bioéth.	0,02	0,04	0,07	0,09	0,19
Emissions du système		1,60	1,62	1,64	1,67	1,76
Contribution du transport		%	1,16	2,48	3,98	5,31

La Figure IV.3 montre que l'effet de serre de l'ensemble des transports augmente avec les distances parcourues mais reste relativement faible par rapport à l'impact total du système. En effet, même pour des grandes distances effectuées (simulation 5) la contribution du transport reste de l'ordre de 11% de l'ensemble des émissions du système.





**Figure IV.3 :** Evolution des émissions des GES en fonction des configurations de distances de parcours

En guise de conclusion on peut dire que dans la plupart des situations, les transports peuvent être considérés comme négligeables dans le bilan effet de serre du scénario de production du bioéthanol.

#### b-Influence du mode de production de l'énergie électrique

Dans notre étude le mode de production de l'énergie électrique est le mode français. On rappelle que ce mode est un mix à tendance nucléaire (environ 75% nucléaire, 15 hydroélectrique, 7% charbon). Ces valeurs sont des moyennes nationales qui peuvent varier d'une région à une autre. La nature de l'électricité approvisionnant une éthanolerie dépend, au sein d'un même pays, de son emplacement géographique. Elle dépend également du pays où se trouve l'installation. Par exemple en Tunisie, une éthanolerie sera alimentée par le bouquet électrique de la STEG qui est produit à base du gaz naturel (97%) et par hydroélectricité (2,1%). Cette divergence de modes de production électrique peut induire une variabilité des émissions des GES. On va par conséquent essayer, dans cette analyse de sensibilité, de voir quels impacts du mix électrique sur les émissions des GES pour le scénario de base étudié.

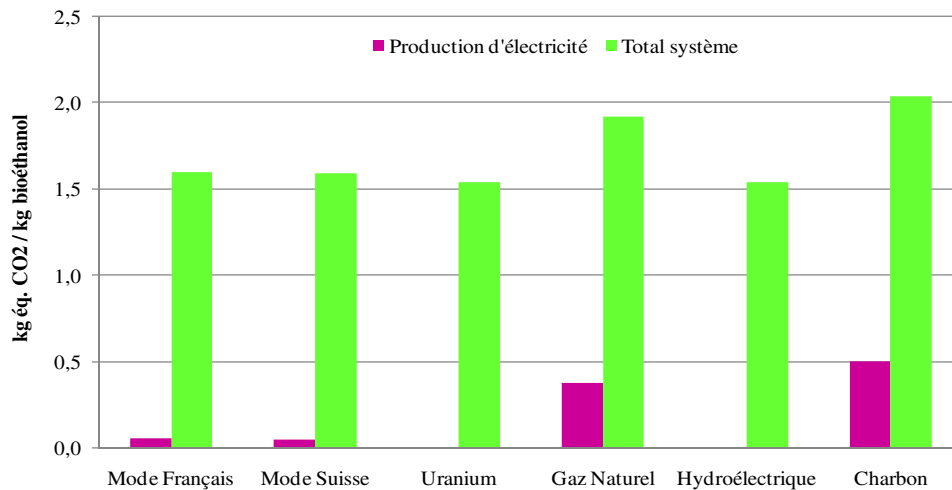
Le Tableau IV.6 présente les résultats obtenus.

**Tableau IV.6 :** Effet du mode de production d'électricité sur les émissions des GES

Mode de production d'électricité	Mode français	Mode suisse*	Uranium	Gaz Naturel	Hydr.	Charbon
Emission prod. élect. kg eq.CO <sub>2</sub> /	0,06	0,05	0	0,38	0	0,50
Emission système kg bioéth.	1,60	1,59	1,54	1,92	1,54	2,04
Contr. prod. élect. %	3,49	3,09	0,18	19,64	0	24,61

\*Le mode électrique suisse est : 4,7% charbon, 50% nucléaire, 40,1 Hydro., 1,5 pétrole

La Figure IV.4 montre que les modes à base de ressources fossiles (non renouvelables) de production d'électricité (à partir du charbon, gaz naturel...) ont un effet significatif sur les émissions des gaz à effet de serre de la filière de production du bioéthanol. Le recours à des mix électriques à tendances renouvelables ou nucléaires est caractérisé par des faibles contributions à l'effet de serre des systèmes de production du bioéthanol.



**Figure IV.4 :** Evolution des émissions des GES en fonction du mode de production d'électricité

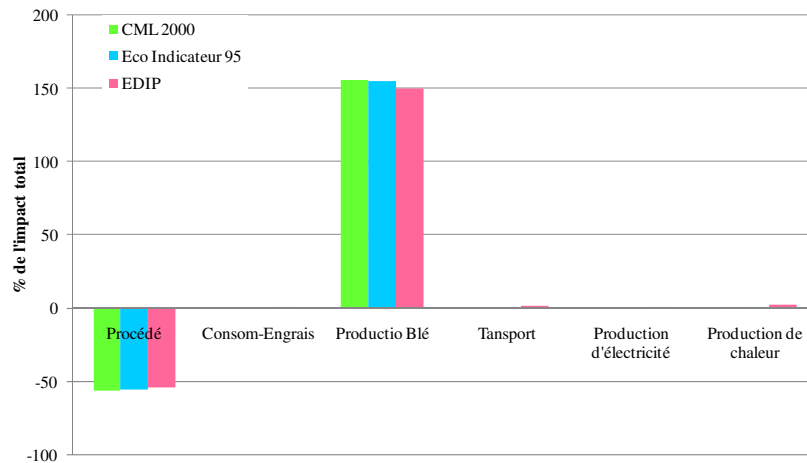
#### II.4.2 Eutrophisation

Pour évaluer l'impact « eutrophisation » on a utilisé trois méthodes à savoir : CML 2000, Eco Indicateur 95 et EDIP. Le Tableau IV.7 présente la contribution de chaque module du système de production du bioéthanol à l'impact eutrophisation.

**Tableau IV.7 :** Contribution des modules à l'impact eutrophisation évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts

Module	Méthode CML 2000	Eco Indicateur 95	EDIP
	% de l'impact total de la filière		
Procédé	-56,60	-55,90	-54,50
Prod-Consom. Chim.	0,12	0,12	0,49
Production du Blé	155,50	155,00	150,00
Transport	0,32	0,31	1,40
Production d'électricité	0,16	0,16	0,61
Production de chaleur	0,51	0,50	2,25

La Figure IV.5 montre la contribution de chaque module de la filière de production du bioéthanol à l'impact eutrophisation évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts.



**Figure IV.5 :** Contributions des différents modules à l'impact eutrophisation : influence de méthodes d'évaluation des impacts

Les résultats d'évaluation de cet impact sont proches. Par conséquent, les méthodes de calcul peuvent être considérées comme convergentes. L'impact eutrophisation du système étudié est équivalent à 12,3 g éq. PO<sub>4</sub>. Le module "Production du blé" en est responsable dans la quasi totalité. Ceci s'explique par l'utilisation des engrais chimiques pour la fertilisation des sols. L'utilisation de ces engrais peut engendrer un apport excessif de nutriments dans le milieu entraînant un déséquilibre des cycles biogéochimiques. L'utilisation des drèches suppose une masse équivalente d'alimentation animale comme produit évité. Ceci fait que l'impact « eutrophisation » du processus "procédé" est négatif. Sans exploitation des drèches l'impact « eutrophisation » sera 19,1 g éq. PO<sub>4</sub> au lieu de 12,3 g éq. PO<sub>4</sub> (une augmentation de 55%).

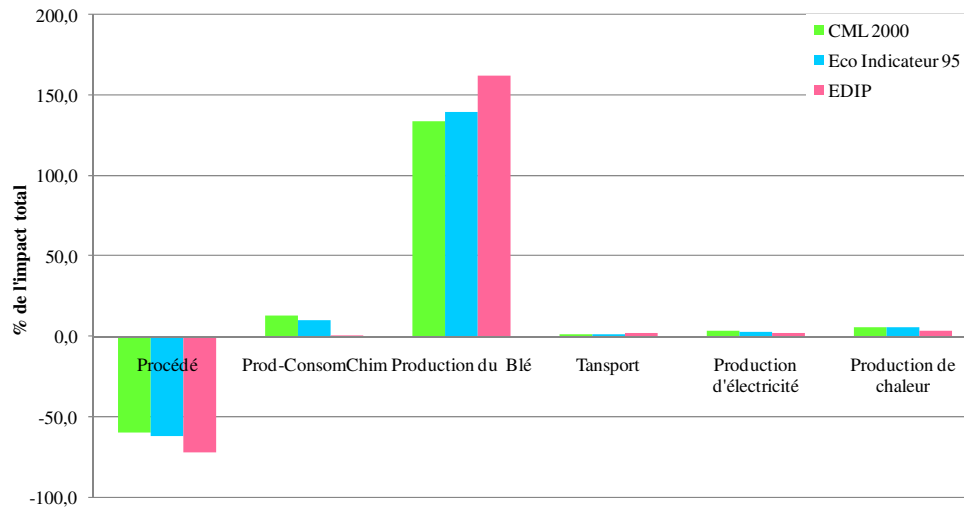
#### II.4.3 Acidification

L'impact acidification a été évalué par trois méthodes : CML 2000, Eco Indicateur 95 et EDIP. Le Tableau IV.8 présente les résultats obtenus.

**Tableau IV.8 :** Contribution des modules à l'impact acidification évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts

Module	Méthode CML 2000	Eco Indicateur 95	EDIP
	% de l'impact total de la filière		
Procédé	-59,00	-61,40	-71,60
Prod-ConsomChim	13,40	10,20	1,31
Production du Blé	133,57	140,00	162,00
Transport	1,97	1,99	2,31
Production d'électricité	4,04	3,44	2,07
Production de chaleur	6,02	5,77	3,91

La Figure IV.6 visualise la contribution des modules de la filière de production du bioéthanol à l'impact acidification évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts.



**Figure IV.6 :** Contributions des différents modules à l'impact acidification : influence de méthodes d'évaluation des impacts

La Figure IV.6 montre que les trois méthodes utilisées sont convergentes. La valeur de l'impact « acidification » est de 8,98 g éq. SO<sub>2</sub> par kilogramme de bioéthanol produit. Les processus liés aux activités agricoles de production du blé participent en a grande part à cet impact. Ceci s'explique par l'utilisation des engrais chimiques contribuant à l'acidification que ce soit lors de leur production ou au cours de leur utilisation. L'exploitation des drèches permet d'améliorer de 60% cet impact faisant ainsi passer le système de 14,3g éq. SO<sub>2</sub> à 8,98 g éq. SO<sub>2</sub> (état actuel du système).

#### II.4.4 Epuisement des ressources abiotiques

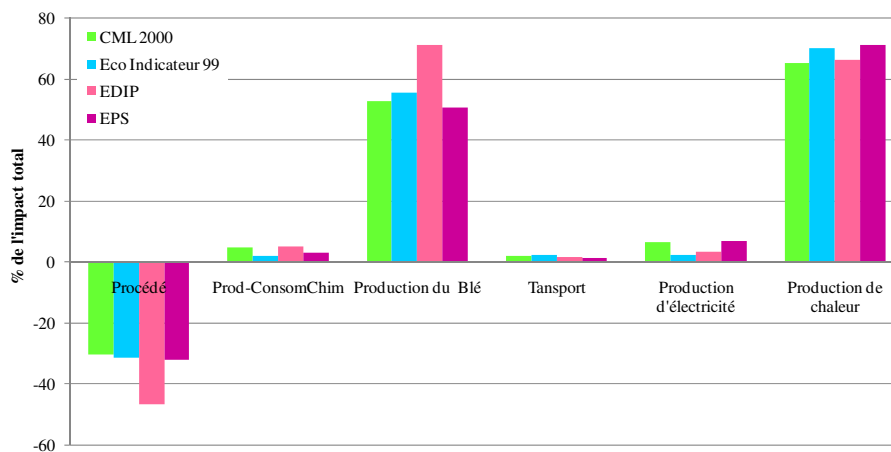
La production du bioéthanol consomme des ressources naturelles minières et énergétiques qui sont par définition finies. La détermination de cet impact dépend essentiellement de la matière consommée (nature, quantité...) et les réserves disponibles.

Dans ce qui suit on va déterminer l'impact épuisement des ressources abiotiques par quatre méthodes à savoir : CML 2000, Eco Indicateur 99, EDIP et EPS. Le Tableau IV.9 présente les résultats de l'investigation.

La Figure IV.7 visualise la contribution des modules, du système étudié, à l'épuisement des ressources abiotiques évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts.

**Tableau IV.9 :** Contribution des modules à l'impact épuisement des ressources abiotiques évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts

Méthode	CML 2000	Eco Indicateur 99	EDIP	EPS
Module	% de l'impact total de la filière			
Procédé	-30,30	-31,40	-46,90	-32,10
Prod-ConsomChim	4,51	1,92	4,93	2,96
Production du Blé	52,60	55,30	71,10	50,52
Transport	1,73	2,04	1,51	1,18
Production d'électricité	6,37	2,14	3,25	6,64
Production de chaleur	65,10	70,00	66,10	70,80



**Figure IV.7 :** Contributions des différents modules à l'impact épuisement des ressources abiotiques : influence de méthodes d'évaluation des impacts

Les modules “Production du blé” et “Production de chaleur” détiennent la grande part de la consommation des ressources. En effet, le processus de production de blé comporte la production des engrais chimiques consommateur des ressources naturelles (phosphate, fuel, ...) auquel s'ajoute la consommation des carburants nécessaires pour fonctionner les engins mécaniques dans les champs. Le procédé de production du bioéthanol est consommateur d'une grande quantité de chaleur notamment lors de la fermentation, distillation, séchage, déshydratation... Cette quantité de chaleur est fournie au procédé via une chaudière à gaz consommant, en conséquence, des ressources fossiles non renouvelables. Le recours à l'utilisation des drèches pour alimentation animale permet d'éviter la consommation d'une quantité équivalente des ressources naturelles. Ceci fait que l'impact ressource du module “Procédé” est négatif. Ainsi l'exploitation des drèches fait passer la consommation de ressources abiotiques du procédé de production du bioéthanol de 8,98 g éq. Sb à 6,6 g éq. Sb.

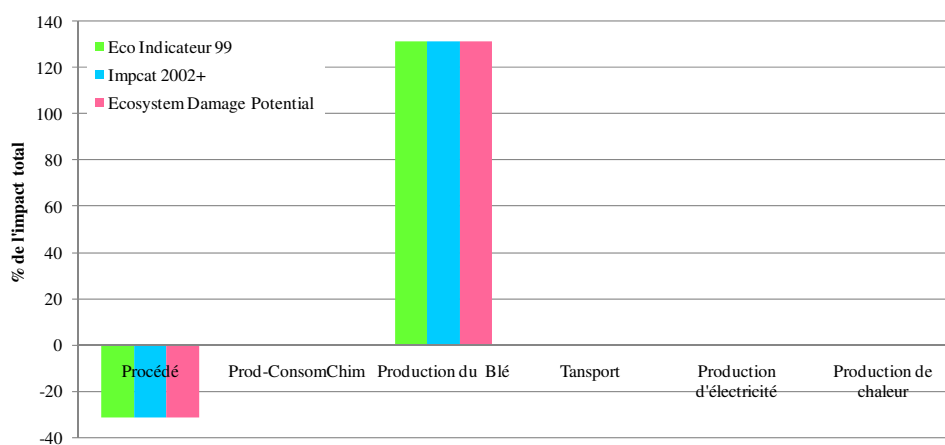
#### II.4.5 Occupation de l'espace

L'utilisation des terres cultivables pour les activités agricoles font que l'impact « occupation de l'espace » est intéressant à prendre en compte. Ceci va nous indiquer le poids que va peser la production d'un kg de bioéthanol en termes d'utilisation de surface terrestre. Cet élément peut présenter un outil d'aide à la décision notamment dans la comparaison entre éthanoleries utilisant différentes matières premières agricoles. Les méthodes d'évaluation des impacts utilisées pour la détermination de l'impact occupation de l'espace sont : Eco Indicateur 99, Impact 20002+ et Ecosystem Damage Potential (EDP). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.10.

**Tableau IV.10 :** Contribution des modules dans l'impact occupation de l'espace évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts

Méthode	Eco Indicateur 99	Impact 2002+	Ecosystem Damage Potential
Module	% de l'impact total de la filière		
Procédé	-31,40	-31,40	-31,40
Prod-ConsomChim	0,03	0,03	0
Production du Blé	131,38	131,38	131,40
Transport	0	0	0
Production d'électricité	0	0	0
Production de chaleur	0	0	0

La Figure IV.8 montre que les résultats donnés par les différentes méthodes sont identiques. Elles indiquent que le module de production de blé est le seul responsable de l'impact occupation de l'espace. L'exploitation des drèches permet d'éviter l'exploitation des terres cultivables pour la production d'une masse équivalente d'alimentation animale. Ceci induit un impact occupation de l'espace du module "Procédé" négatif.



**Figure IV.8 :** Contributions des différents modules à l'impact occupation de l'espace : influence de méthodes d'évaluation des impacts

## **B. ANALYSE DE CYCLE DE VIE D'UN SYSTEME DE PRODUCTION DU BIOMETHANE**

### **I. INTRODUCTION**

Comme pour le cas du bioéthanol, le biométhane doit être en quelque sorte « déclaré » dans la bibliothèque de SimaPro® en vue d'être utilisé par la suite comme flux d'entrée (lors de l'inventaire) pour la production d'hydrogène. Cette « déclaration » est effectuée à travers une ACV d'un procédé de production du biométhane. Cela nous permettra, en premier lieu, de nous rendre compte de tous les impacts environnementaux accompagnant le processus de production du biométhane et en second lieu de bâtir un fondement pour une ACV d'hydrogène ex-biométhane. La méthode de production du biométhane choisie se base sur la digestion anaérobie. C'est une technique mûre, à coût raisonnable, offrant une souplesse de matière première (lisier, fumier, ordures ménagères, déchets agricoles, boues de STEP....) (Moletta, 2006 ; Palmisano et Barlaz, 1996).

La digestion anaérobie d'un produit organique complexe comporte quatre métabolismes différents à savoir : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse (Mosey, 1983 ; Boone et al., 1989 ; Hall et al., 1992 ; Moletta, 2006 ; Braun, 2007 ; MC Carty et Mosey, 1991). Les détails de ces étapes sont présentés dans le CHAPITRE I (§ A/ III.2.2.1).

Le biométhane considéré dans notre étude est produit à partir du lisier de bovins. Le choix de ce substrat se justifie par :

- La disponibilité de cette matière première.
- Un bon potentiel méthanogène de l'ordre de 20 Nm<sup>3</sup>/tonne de matière première.
- La disponibilité des données nécessaires pour la réalisation de l'ACV notamment celles relatives à la composition chimique du digestât digéré et son équivalence en engrais chimique lors de la fertilisation des sols.

### **II. ACV D'UN SYSTEME DE PRODUCTION DU BIOMETHANE**

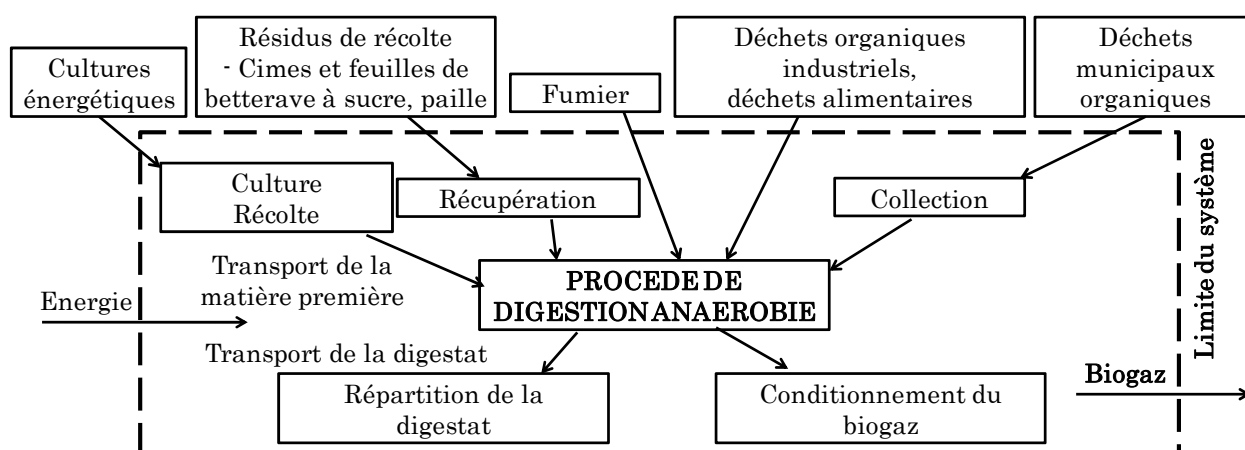
#### **II.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude**

##### **II.1.1 Définition des objectifs de l'étude**

L'objectif de cette ACV est d'effectuer une analyse globale du cycle de vie d'une filière de production de biogaz en présentant ses conséquences sur l'environnement.

### II.1.2 Définition du champ de l'étude et hypothèses retenues

L'unité fonctionnelle, choisie dans cette étude, est la production d'un kg de biométhane. La Figure IV.9 présente l'arbre de procédé de systèmes de production du biogaz dans le cas le plus général. Notre étude concerne un système de production de biogaz dans une ferme à partir du lisier de bovins. Le digesteur est installé dans une ferme productrice de lisier de bovins (substrat). Par conséquent le terme « transport » du substrat de la ferme vers le digesteur n'est pas pris en considération. On suppose, d'autre part, que le digestat produit est utilisé comme fumier dans les champs. Ceci exclut le transport du digestat hors du territoire de la ferme. Les termes « transport » du substrat et du digestat seront discutés, par la suite, lors d'une analyse de sensibilité en vue de voir leur effet sur le bilan environnemental de la filière. La chaleur et l'électricité nécessaires pour faire fonctionner le procédé sont produites sur site par un cogénérateur alimenté par environ 46% du biométhane produit (Murphy, 2004). L'électricité nécessaire pour délivrer du méthane à 200 bars (pression des citernes pour le transport du méthane : exportation) consomme 17% du biométhane alimentant le cogénérateur. On suppose que les pertes en méthane, durant toutes les étapes de production, est de 3% (Berglund, 2006). Les phases de construction et de démantèlement du digesteur et ses accessoires n'ont pas été prises en compte. L'outil utilisé pour effectuer l'ACV est le logiciel SimaPro® 7.1.



**Figure IV.9 :** Arbre de procédé de systèmes de production du biogaz : cas général (Berglund et Borjesson, 2006 ; Borjesson et Berglund, 2006).



Pour doter notre étude d'une souplesse de manipulation des résultats, on propose de subdiviser le scénario de production du biométhane en deux modules à savoir:

#### Module : Digesteur

Comportant les entrées-sorties du système de digestion anaérobie étudié.

#### Module : Transport

Ce module n'est actif que lors de l'analyse de sensibilité vu que les termes « transport » sont exclus de l'étude dans le scénario de base. Il comporte le transport du substrat et du digestat digéré. On appellera D1 la distance parcourue de la ferme jusqu'au digesteur et D2 la distance parcourue du digesteur jusqu'aux champs. La différence de masse entre le substrat et le digestat n'est pas très significative (Auer et al., 2006). On considérera, par conséquent, que la même masse du lisier de bovin (digestat non digéré) amené au digesteur est par la suite transporté sous forme digérée vers les champs. Pour des raisons économiques, on suppose que les transports du substrat et du digestat sont assurés d'une manière simultanée par des camions de capacités de 28 tonnes. Cela veut dire qu'un camion amenant le lisier quittera le digesteur en direction des champs avec un substrat digéré.

## **II.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie**

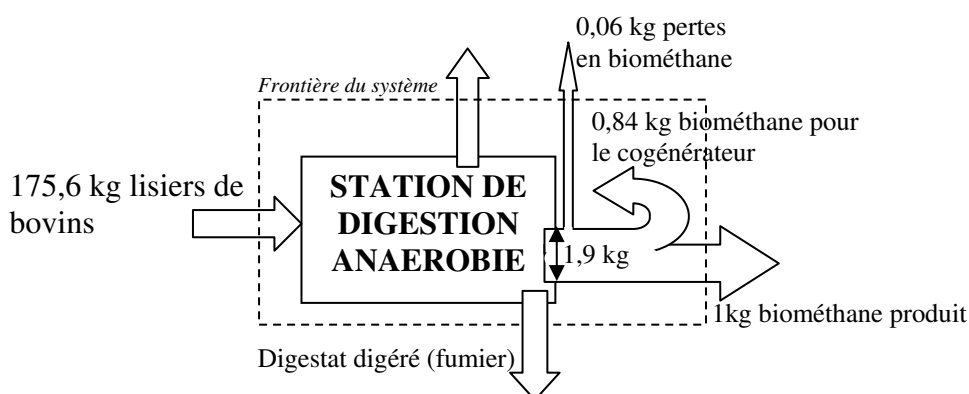
Les données nécessaires pour l'étude sont déduites d'une synthèse bibliographique (Auer et al., 2006 ; Berglund, 2006 ; Berglund et Borjesson, 2006 ; Borjesson et Berglund, 2006 ; Murphy, 2004 ; Yu et Tao, 2009 ; Kim et Dale, 2005 ; Gnansounou et al., 2009 ; Chevalier et Meunier, 2005). Ces données sont, par la suite, adaptées à un contexte correspondant aux caractéristiques d'une ferme située en France dans laquelle on s'intéresse à valoriser le lisier de bovins en vue de produire du biogaz.

La production du biométhane possède deux sorties de produit à savoir le biométhane et le digestat digéré (fumier digéré). Le lisier de bovin est exploité pour la production du biométhane plutôt que sur les sites d'enfouissement. Ainsi les émissions se produisant lors d'enfouissement de la matière première sont des produits évités ou tout au moins réduits (les gaz sont principalement capturés ou transformés), entraînant des émissions de signe négatif dans le modèle SimaPro<sup>®</sup>. Lors de la digestion anaérobie la teneur d'ammonium dans le lisier (élément fertilisant du sol) augmente de 70% à 85% (Auer et al., 2006). Ceci conduit à la

considération d'une masse équivalente d'engrais chimique comme produit évité. En plus, l'utilisation du digestat digéré au lieu de lisier comme fumier dans les champs entraînent moins d'émissions d'azote et de nitrate dans le sol (ils sont de signe négatif).

Les émissions gazeuses lors de la combustion du biogaz dans le cogénérateur, en vue de produire de l'électricité et de la chaleur au digesteur, sont prises en considération par l'étude.

La Figure IV.10 présente les flux de matières échangés aux frontières du système étudié. Les résultats de l'inventaire de cycle de vie mis en forme selon le logiciel SimaPro® sont présentés dans le Tableau IV.11.



**Figure IV.10** : Flux de matière échangés aux frontières du système

**Tableau IV.11** : Résultats de l'ICV du système de production du biométhane

Matériaux / carburants	
Lisier de bovins	175,6 kg
Produits évités (g)	
Engrais (N) <sup>a</sup>	89,3
Engrais (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>b</sup>	201,2
Emissions vers l'air (g)	
CH <sub>4</sub> (biogénique)	75,4 <sup>c</sup>
Ammoniac	-7,0
Nitrite	-2,6
Azote	-43,8
Nitrate	-192,7
CO (biogénique)	0,7
HC	19,2
NO <sub>x</sub>	1,0
NMCOV	0,6
Particules	0,1
CO <sub>2</sub> (biogénique)	2294

<sup>a</sup>: IDEMAT 2001

<sup>b</sup>: LCA food DK

<sup>c</sup>: Somme du CH<sub>4</sub> perdu lors de la combustion du biogaz dans le cogénérateur (Auer et al., 2006) et du CH<sub>4</sub> perdu au cours de la digestion anaérobie (3%).

### II.3 Impacts évalués

Dans cette étude nous avons choisi d'évaluer le scénario de production du biométhane sur cinq impacts calculés par la méthode CML 2000. Les impacts étudiés sont :

- Effet de serre.
- Acidification.
- Eutrophisation.
- Toxicité humaine.
- Epuisement des ressources abiotiques.
- Destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

### II.4 Résultats et interprétation

Les résultats d'étude d'impacts obtenus sont présentés dans le Tableau IV.12.

**Tableau IV.12** : Résultats d'évaluation des impacts (méthode CML 2000)

Impact	Valeur par kg du biométhane produit
Effet de serre	1,36 kg éq. CO <sub>2</sub>
Acidification	-1,4 10 <sup>-2</sup> kg éq. SO <sub>2</sub>
Eutrophisation	-2,2 10 <sup>-2</sup> kg éq. PO <sub>4</sub>
Toxicité Humaine	-0,7 10 <sup>-2</sup> kg éq. 1,4-DB <sup>a</sup>
Ressources non renouvelables	-0,3 10 <sup>-2</sup> kg éq. Sb <sup>b</sup>
Destruction de la couche d'ozone stratosphérique	-2,5.10 <sup>-10</sup> kg éq. CFC11

<sup>a</sup>: kg équivalent Dichlorobenzène

<sup>b</sup>: kg équivalent d'Antimoine (Sb)

A l'exception de l'effet de serre, tous les impacts évalués sont de signes négatifs. Ceci montre que la filière étudiée permet d'engendrer un ensemble de bénéfices environnementaux. Par ailleurs le scénario de base, tel qu'il a été conçu, est écologiquement intéressant. Ceci s'explique par les faits suivants:

- Filière énergétiquement autonome (en électricité et chaleur) grâce à la cogénération sur site (cogénérateur alimenté par une fraction du biogaz produit).
- Pas de consommation de ressource proprement dite : la matière première est une déjection animale.

-Pas de consommation d'énergie pour le transport : tout est exploité sur site (lisier provenant de la ferme et digestat exploité sur place dans les champs).

-L'utilisation du digestat au lieu de lisier comme fertilisant du sol permet d'obtenir un ensemble d'avantages environnementaux liés à ce changement de composition chimique. L'augmentation de la teneur d'ammonium dans le digestat par rapport au lisier est traduite en un gain d'équivalent engrais chimique. Ceci se traduira également en un ensemble de bénéfices environnementaux liés à la chaîne complète de production de l'équivalent engrais.

La production d'un kg de biométhane s'accompagne par une émission de 1,36 kg équivalent de CO<sub>2</sub>. Ceci provient essentiellement des émissions du méthane, gaz 25 fois plus à effet de serre que le CO<sub>2</sub>, au cours de la digestion anaérobie (sous forme des pertes estimées à 3%).

### **Analyse de sensibilité : Influence de la distance pour les transports**

Dans le scénario de base on a supposé que toutes les opérations s'effectuent au sein de la ferme elle-même. On n'a pas, par conséquent, tenu en compte des transports du lisier de la ferme jusqu'au digesteur et du digestat depuis le digesteur jusqu'aux champs. On a démontré, dans ce cas de base, que la filière est écologiquement efficace (à impacts négatifs).

Toutefois le lisier de bovins peut être, pour une raison ou une autre, ramené au digesteur à travers une opération de collecte du lisier des fermes voisines. Le digestat peut être, dans certaines configurations, réparti dans des champs à proximité en utilisant des moyens de transport.

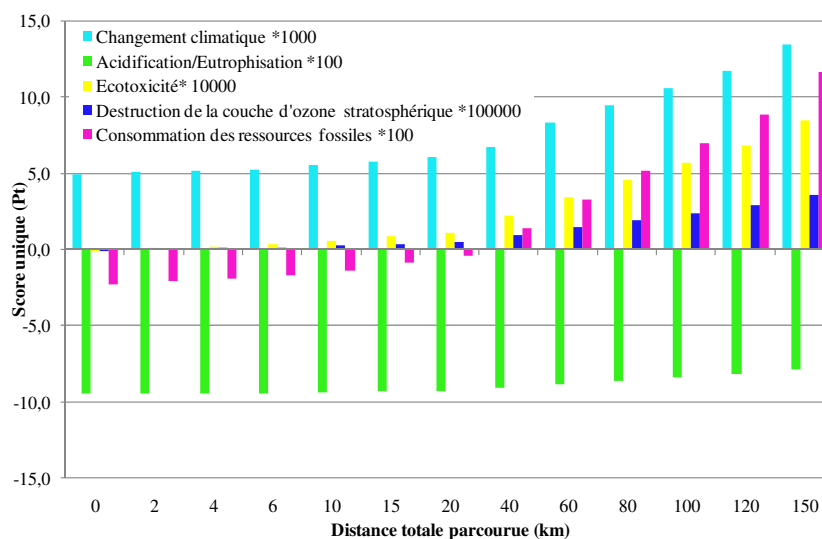
Pour voir les effets de ces éventualités sur le profil environnemental de la filière de production du biogaz, on se propose de les étudier dans une analyse de sensibilité. Ainsi, on considère une opération de collecte de lisier des fermes voisines vers le digesteur et/ou une opération de distribution du digestat du digesteur vers les champs.

On calcule la distance totale parcourue comme la somme des distances parcourues lors de la collecte du lisier et celle pour la distribution du digestat vers les champs. On fait varier la distance totale parcourue et on note les valeurs d'impacts (GES, acidification, eutrophisation, toxicité humaine et consommation des ressources non renouvelables) mis en jeu par le système pour chaque configuration. Le Tableau IV.13 présente les résultats obtenus.

**Tableau IV.13 :** Effet de la distance pour les transports sur les impacts environnementaux exprimés en score unique (Pt) pour la production d'un kg du biométhane (Méthode Eco-Indicateur 99 (H))

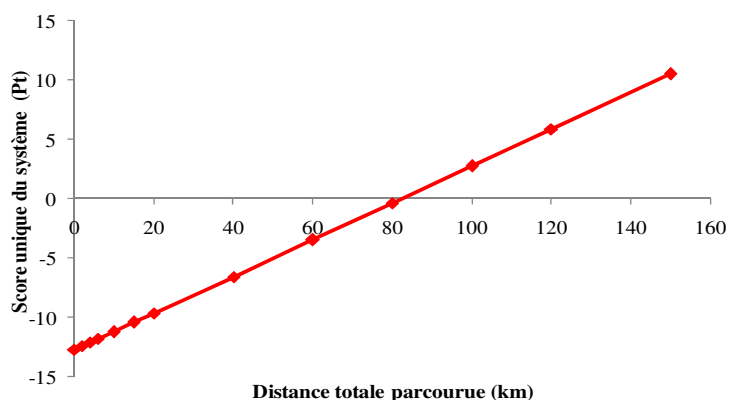
Distance totale parcourue	0*	4	6	10	20	40	60	80	100	120	150
Changement climatique x 10 <sup>3</sup>	4,9	5,2	5,3	5,5	6,1	7,2	8,3	9,5	10,6	11,7	13,4
Acidif./Eutroph. x 10 <sup>2</sup>	-9,5	-9,5	-9,4	-9,4	-9,4	-9,3	-9,3	-9,0	-8,8	-8,6	-8,4
Ecotoxicité x 10 <sup>4</sup>	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,1	2,2	3,4	4,5	5,7
Destr. couche d'oz. strato. x10 <sup>5</sup>	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	1,0	1,4	1,9	2,4
Source fossile x 10 <sup>2</sup>	-2,3	-2,1	-1,9	-1,7	-1,4	-0,9	-0,4	1,4	3,3	5,1	7,0
Score unique x 10 <sup>2</sup>	-12,7	-12,1	-11,8	-11,2	-9,6	-6,5	-3,5	-0,3	2,8	5,9	10,5

\* Scénario de base



**Figure IV.11:** Evolution des impacts environnementaux du système exprimés en score unique (Pt) en fonction de la distance totale parcourue (méthode Eco-Indicateur 99 (H))

L'augmentation progressive de la distance totale parcourue transforme le système d'un état à impacts négatifs à un autre à effet néfaste sur l'environnement. En effet, le recours aux moyens de transport consomme des carburants (ressource non renouvelable) et émet des gaz polluants. Ainsi le bilan environnemental de la filière s'alourdit progressivement avec la distance totale parcourue. La Figure IV.11 montre qu'à partir de 40km, à l'exception de l'impact acidification/eutrophisation, tous les impacts sont de signes positifs. Les économies de ressources fossiles obtenues par le système de base sont contrebalancées progressivement par la consommation des carburants dans les moyens de transport (camions pour la collecte et la distribution du digestat). La Figure IV.12 montre l'évolution du score unique de la filière de production du biogaz, calculé par la méthode Eco-Indicateur 99 (H), en fonction de la distance totale parcourue.



**Figure IV.12 :** Evolution du score unique du système (Pt) en fonction de la distance totale parcourue (méthode Eco-Indicateur 99 (H))

On remarque qu'au delà de 80km du parcours total le système inverse totalement sa tendance environnementale (d'un effet négatif à un effet positif). Ainsi pour l'intérêt environnemental de la filière de production du biogaz, un digesteur anaérobie doit être installé dans un rayon maximal de 40km (donnant un parcours total d'aller-retour de 80km). Plusieurs études de système de production du biogaz recommandent, pour l'intérêt écologique des systèmes de production du biogaz, des distances critiques pour le transport. A titre d'exemple Chevalier et Meunier (2005), préconisent des valeurs de distances de 50km alors que Auer et al. (2006) recommandent des valeurs de distances de l'ordre de 30km. Ceci prouve l'intérêt écologique d'installer des digesteurs au sein (ou à la limite à proximité) des fermes. Les considérations économiques viennent appuyer cette constatation. En effet, ajouter un composant transport au système alourdira le prix de revient d'un kg de biométhane produit. Ainsi l'intérêt écolo-économique d'un système de production du biogaz réside dans sa mise en place au sein même de la ferme.

## **C. ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE DES SCENARIOS DE PRODUCTION D'HYDROGENE**

### **I. INTRODUCTION**

Nous avons montré dans le CHAPITRE I (§ C/ IV.3) la subjectivité des approches qui proposent d'utiliser l'exergie comme un indicateur d'impact environnemental ou comme une unité uniforme de base pour l'analyse et l'optimisation multicritère. En effet, il n'existe pas de relations linéaires entre l'impact potentiel des émissions et leur contenu exergétique (Belhani, 2008 ; Neelis et al., 2004). D'autres travaux de Stougie et al. (1994) ont montré qu'il existe seulement une relation qualitative entre irréversibilités et impacts environnementaux et que plus de recherches sont nécessaires pour déterminer une relation qualitative entre eux. Ceci s'explique par le fait que les impacts environnementaux sont les résultats d'une exposition à une émission qui résulte des interactions éco-physiologiques et biochimiques qui ne sont prises en compte par aucune analyse thermodynamique (Dewulf et al., 2008). On a démontré, également, les limites des méthodes d'ACV dans la quantification de l'épuisement des ressources naturelles. En effet, le terme irréversibilité des transformations, synonyme de consommation des ressources naturelles, n'est pas perceptible par une simple ACV. Ceci nous amène à suggérer l'incorporation de l'exergie dans l'approche normalisée ACV permettant ainsi de bien quantifier l'impact épuisement des ressources naturelles. En conséquence l'exergie dotera une ACV d'outils plus adéquats quantifiant les irréversibilités du cycle de vie d'un produit ou d'un service. Toutefois, la quantification de toutes les irréversibilités du cycle de vie constitue un obstacle pour la combinaison de ces deux approches. En effet, la quantification de toutes les irréversibilités thermodynamiques d'un système englobant ses processus associés (ex. production d'électricité, transport de la matière premières, production des consommables....) est difficile voire impossible à réaliser. Devant ces situations les praticiens des ACV préconisent d'utiliser quatre solutions (Belhani, 2008) :

-N'utiliser l'analyse exergétique que pour le système principal et ignorer les autres processus du cycle de vie. Dans ce cas, on parle d'une approche de type « site-spécifique ». L'irréversibilité ne peut pas être considérée comme un indicateur de l'épuisement des ressources naturelles du système proprement dit. Elle ne constitue qu'un indicateur d'épuisement des ressources naturelles du système principal. Toutefois cette approche peut constituer, pour des ACVE de comparaison, sous certaines hypothèses, un outil performant

reflétant une vraie quantification de la consommation des ressources naturelles non renouvelables.

-Calculer l'irréversibilité du cycle de vie à partir de la somme des irréversibilités des sous-systèmes séparément. Cette approche est plus objective que la première mais nécessite une très grande masse d'informations relatives au fonctionnement de chaque sous-système. Ceci se répercutera, évidemment, sur les délais et les coûts d'une ACVE.

-Utiliser le concept de l'analyse de CExC (Cumulative Exergy Consumption) des ressources naturelles utilisées dans les trois étapes de construction, opération et démantèlement.

-Calculer l'irréversibilité du cycle de vie par soustraction de l'exergie sortante du système entier à l'exergie des ressources naturelles entrante. Cette approche est simple à imaginer, difficile et dans certains cas impossible à mettre en œuvre. En effet, elle nécessite la décortication de chaque sous-système en vue d'obtenir ses simples entrées de ressources naturelles ainsi que ses sorties de produits, de coproduits et ainsi que ses émissions. Ensuite, il faut déterminer les contenus exergétiques de chaque flux inventorié. Ceci peut, également, renfermer des difficultés vue la complexité de ces flux élémentaires (biomasse, lisier, fumier, boue, goudron, etc.)

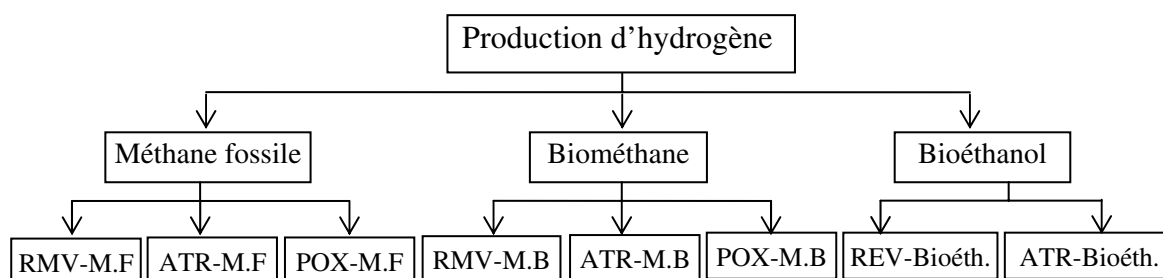
Comme cela a été présenté dans le CHAPITRE I (§ A), les procédés de production d'hydrogène sont multiples. Il en existe plusieurs, existants et en cours de développement, comme ceux basés sur les combustibles fossiles, le nucléaire, ou encore les énergies renouvelables. Cependant, dans toutes les situations, il faut dépenser de l'énergie pour isoler et produire l'hydrogène. Le choix d'une technologie de production d'hydrogène est parfois très difficile à faire du fait qu'il peut dépendre de plusieurs paramètres : économique, technologique, environnemental et même dans certain cas politique. Actuellement, l'Analyse de Cycle de Vie est l'outil le plus approprié pour mesurer les performances environnementales d'un procédé, d'un produit ou d'un service. Cet outil va être utilisé dans cette étude pour comparer, d'un point de vue environnemental, des filières de production d'hydrogène. L'ACV sera perçue comme outil d'aide à la décision indiquant lequel des procédés de production d'hydrogène est le plus éco-efficace sur l'ensemble des classes d'impacts étudiés. Pour doter cette étude d'ACV de moyens décisionnels plus pertinents, notamment pour la consommation des ressources naturelles, on propose de l'intégrer ou de la coupler avec une analyse exergétique. Cette dimension exergétique de l'ACV (ACVE),



faisant appel aux principes de la thermodynamique, rendra la comparaison des filières de production d'hydrogène plus complète.

Les procédés étudiés, dans ce présent travail, se basent sur des techniques de reformage du méthane (fossile et biologique) et du bioéthanol. La Figure IV.13 illustre les différents scénarios que nous envisageons d'étudier:

- Le reformage du méthane fossile (RMV, ATR et POX).
- Le reformage du biométhane (RMV, ATR et POX).
- Le reformage du bioéthanol (REV et ATR).



**Figure V.13** : Scénarios de production d'hydrogène sujet d'étude  
(M.F : Méthane Fossile ; M.B : Biométhane)

Ce travail est effectué en faisant appel aux fonctionnalités du logiciel SimaPro<sup>®</sup>. Ce logiciel suit exactement les étapes dictées par la norme ISO lors de la mise en place des démarches d'ACV.

## II. ANALYSE DE CYCLE DE VIE EXERGETIQUE DES SCENARIOS DE PRODUCTION D'HYDROGENE

Les étapes suivies lors de l'étude d'ACV sont exactement celles dictées par le cadre méthodologique établi par la SETAC (Society of Environmental Toxicology And Chemistry) et l'Organisation Internationale de Standardisation (ISO) à travers les séries des normes ISO (14040, 14041, 14042 et 14043). On rappelle que ce cadre comporte quatre phases à savoir :

- Définition des objectifs et du champ de l'étude.
- Analyse de l'inventaire.
- Evaluation des impacts environnementaux.
- Interprétation.

### II.1 Définition des objectifs et du champ de l'étude

#### II.1.1 Définition des objectifs de l'étude

L'objectif de notre ACVE est de comparer des scénarios de production d'hydrogène, présentés ci-dessus, dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace. On va également essayer de se doter d'outils pertinents de comparaison des étapes du cycle de vie de scénarios de production d'hydrogène ainsi que de détermination des émissions qui contribuent le plus à l'environnement.

## II.1.2 Définition du champ de l'étude

### II.1.2.1 Unité fonctionnelle (UF)

Pour permettre une comparaison entre les différents procédés de production d'hydrogène, on doit choisir une unité fonctionnelle. La bibliographie révèle qu'une multitude d'unités fonctionnelles est utilisée pour des ACV de procédés de production d'hydrogène (1 kg d'H<sub>2</sub>, 1 MJ d'énergie thermique produit par l'hydrogène, 1 mole d'H<sub>2</sub>..). A un facteur multiplicatif près, ces unités fonctionnelles sont équivalentes. Le Tableau IV.14 présente les coefficients de conversion d'une unité fonctionnelle à une autre.

**Tableau IV.14 :** Facteurs de conversion des UF usuelles (production d'hydrogène)

UF	kg	MJ*	mole	Nm <sup>3</sup>
kg	1	120	500	11,2
MJ	0,008	1	4,167	0,093
mole	0,002	0,240	1	0,022
Nm <sup>3</sup>	0,089	10,71	45,45	1

\* Exprimé par rapport au PCI d'hydrogène

Pour des études d'ACV de comparaison entre systèmes, le choix de l'UF n'affecte pas les résultats de l'étude du moment où tous les flux de procédé sont ramenés à cette UF. Pour notre étude on va opter, comme UF, « un kg d'hydrogène » produit par chaque procédé.

### II.1.2.2 Frontières du système

La définition des frontières du système permet de déterminer les étapes prises en compte dans l'ACV. Les frontières physiques du système à étudier doivent être définies afin d'inclure tous les processus qui influent significativement sur les résultats de l'analyse. Les scénarios étudiés, présentés sur la Figure IV.14, comportent :

- Le procédé de production d'hydrogène
- La production du reformat (méthane, biométhane, bioéthanol).

-La distribution du reformat.

-La production et la distribution de l'électricité utilisée.

-La phase de construction et de démantèlement de procédés ainsi que la fabrication et le recyclage des catalyseurs ne sont pas pris en compte pour les raisons suivantes :

▪ La part de ces phases dans l'ensemble des impacts du cycle de vie de procédés s'est avérée négligeable (Neelis et al, 2004 ; Wagner et al, 1998 ; Spath et Mann, 2000 ; Dufour et al., 2009 ; Dufour et al., 2010).

▪ L'objectif de cette ACV est de comparer des scénarios de production d'hydrogène. Les quantités employées de béton, d'acier, de catalyseurs et d'autres matériaux sont en quelques sortes équivalentes pour les systèmes étudiés. Les impacts de construction, du démantèlement ainsi que la fabrication et le recyclage des catalyseurs sont donc jugés similaires. Ainsi ces phases n'apportent rien à l'étude et elles seront par conséquent omises.

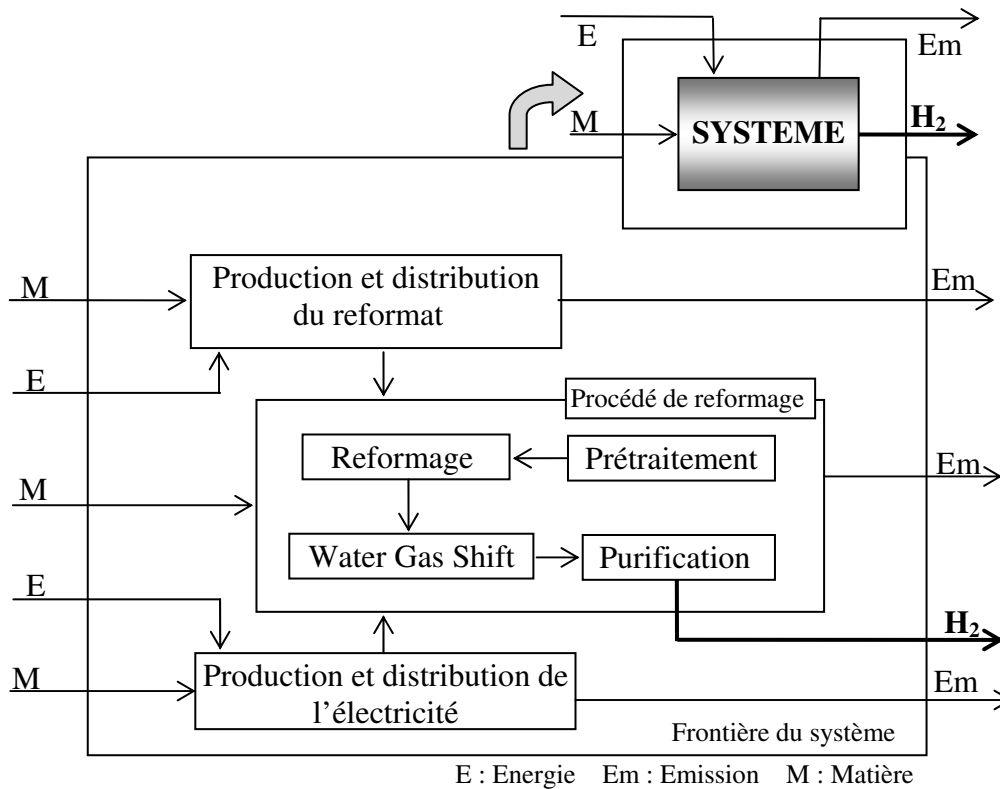
▪ Faute de données suffisamment robustes pour ces étapes de cycle de vie.

Ces simplifications semblent être acceptées par les normes ISO du fait que ces phases ne modifient pas significativement les conclusions de l'étude.

L'approche optée pour l'étude exergétique, des différents scénarios de production d'hydrogène, est de type « site-spécifique », c'est-à-dire que l'étude exergétique ne concernera que le système principal de production d'hydrogène donc le procédé de reformage. Ainsi les frontières du système, pour l'étude exergétique, seront restreintes aux procédés de production d'hydrogène. On exclut, ainsi, de l'étude exergétique les modules suivants :

- Modules de production et transport de reformats (méthane fossile, biométhane et bioéthanol) ainsi que les processus associés (ex : transport, production du blé, production des engrais, ...).

- Module de production et distribution de l'électricité.



**Figure IV.14 :** Frontières du système

### II.1.2.3 Les données et les hypothèses

Les études ACV des scénarios de production d'hydrogène ont été effectuées en faisant appel aux fonctionnalités du logiciel SimaPro<sup>®</sup>. La structure du projet SimaPro<sup>®</sup> établie adopte une approche modulaire. Cette approche consiste à subdiviser un système de production d'hydrogène en un ensemble de modules. Ces modules, agrégeant les données par catégorie (type, nature, origine...), peuvent contenir, à leurs tours, des sous-modules (emboîtés). Pour notre étude, chaque scénario de production d'hydrogène est scindé en quatre modules, à savoir :

- *Module 1:* Procédé de production d'hydrogène.
- *Module 2:* Production et transport du reformat.
- *Module 3:* Production et distribution de l'électricité.

Le travail modulaire retenu dans notre travail nous conduira, en particulier, à :

- Une simplification du problème par agrégation des données par nature.

-Une identification des étapes de cycle de vie des scénarios de production d'hydrogène ayant le plus d'effet sur l'environnement.

-Une meilleure comparaison des scénarios (en plus d'une comparaison globale une comparaison modulaire).

-Une meilleure analyse de sensibilité.

Ces modules sont par suite assemblés (Assembly selon SimaPro<sup>®</sup>) pour décrire les scénarios de production d'hydrogène. Le projet SimaPro<sup>®</sup>, pour la production d'hydrogène, gère, également, tous les modules associés à la production du reformat (biométhane et bioéthanol). Cette structure dotera le projet d'une meilleure exploitabilité des résultats en plus d'une souplesse lors de l'analyse de sensibilité.

#### Module 1 : Procédé de production d'hydrogène

Le module « Procédé de production d'hydrogène » comporte toutes les données (matière, énergie et émissions) relatives au fonctionnement du procédé proprement dit. Ce module est asservi par les autres modules et il constitue, par conséquent, le noyau du projet SimaPro<sup>®</sup>. Les données de bases pour ce module sont obtenues par simulation avec Aspen Plus<sup>™</sup>.

#### Module 2 : Production et distribution du reformat

Pour étudier la charge environnementale de cette étape de cycle de vie sur l'ensemble du système de production d'hydrogène, on l'a regroupé dans un module appelé « Production du reformat ». En effet, la production du reformat (méthane fossile, biométhane ou bioéthanol), nécessite des ressources (matière et énergie) et génère des émissions polluantes. Alors que le profil environnemental de la production du méthane fossile existe dans les bases de données du logiciel SimaPro<sup>®</sup>, ceux du biométhane et du bioéthanol ont été incorporés « manuellement » via ACV (CHAPITRE IV (§ A et B)). Le poids (pondération) de ce module dans l'ensemble de cycle de vie du système global est dicté par les résultats de l'analyse de l'inventaire.

Une fois produit, le reformat est transporté vers les unités de reformage en vue de produire de l'hydrogène. Le transport du reformat nécessite des ressources (carburants...) et génère des émissions polluantes. Il faut signaler que les bases de données du logiciel SimaPro<sup>®</sup> offrent des processus de production et de distribution du gaz naturel fossile directement exploitables.

Ces processus englobent tous les impacts environnementaux de la chaîne complète du gaz naturel depuis l'extraction jusqu'à sa mise à la disposition chez les utilisateurs. Cependant, pour le bioéthanol et du biométhane l'opération du transport doit être déclarée « manuellement ». Vu la spécificité du problème (transport du bioéthanol depuis une éthanolerie et transport du biométhane depuis une ferme), on adoptera des moyens de transport routier. La déclaration d'un module de transport routier dans le logiciel SimaPro® nécessite la définition de trois paramètres, à savoir :

- type de véhicule utilisé ;
- quantité du produit transporté ;
- distance parcourue.

Le Tableau IV.15 présente les types de véhicules optés pour le transport du biométhane et du bioéthanol.

**Tableau IV.15 :** Moyens de transport routiers du reformat

<i>Opération</i>	Types de véhicule
<i>Transport du biométhane</i>	Camion 16 tonnes
<i>Transport du bioéthanol</i>	Camion 28 tonnes

Les masses du biométhane transportées qui sont dictées par les résultats de l'inventaire dépendent de la technique de reformage utilisée. La distance de transport depuis le procédé de production du reformat jusqu'à l'usine de reformage est considérée, dans le cas de base, égale à 100km. Cette valeur ne semble pas représentative et elle fera l'objet d'une analyse de sensibilité par la suite. Dans notre étude on ne tient pas en compte des pertes du biométhane et du bioéthanol lors de l'opération du transport.

### Module 3: Production et distribution de l'électricité

Dans les bases de données du logiciel SimaPro®, on dispose des processus de production et de distribution de l'électricité. Ces processus comportent les impacts environnementaux accompagnant la chaîne complète de production et de distribution de l'électricité répertoriés par voltage (basse, moyenne ou haute tension), par types de carburants (gaz naturel, charbon, fuel, ...) ou par pays (mix Français, Italien, Suisse..).

Dans cette étude, on considère que la production et la distribution de l'électricité utilisée est évaluée selon le mix-énergétique français. On rappelle que ce mix est composé d'environ 75% de nucléaire, 15% hydroélectrique, 7% de charbon. L'influence de la nature de l'électricité mise en jeu fera, par la suite, l'objet d'une analyse de sensibilité. Le modèle du mix électrique tunisien, comportant 97% gaz naturel, sera également discuté.

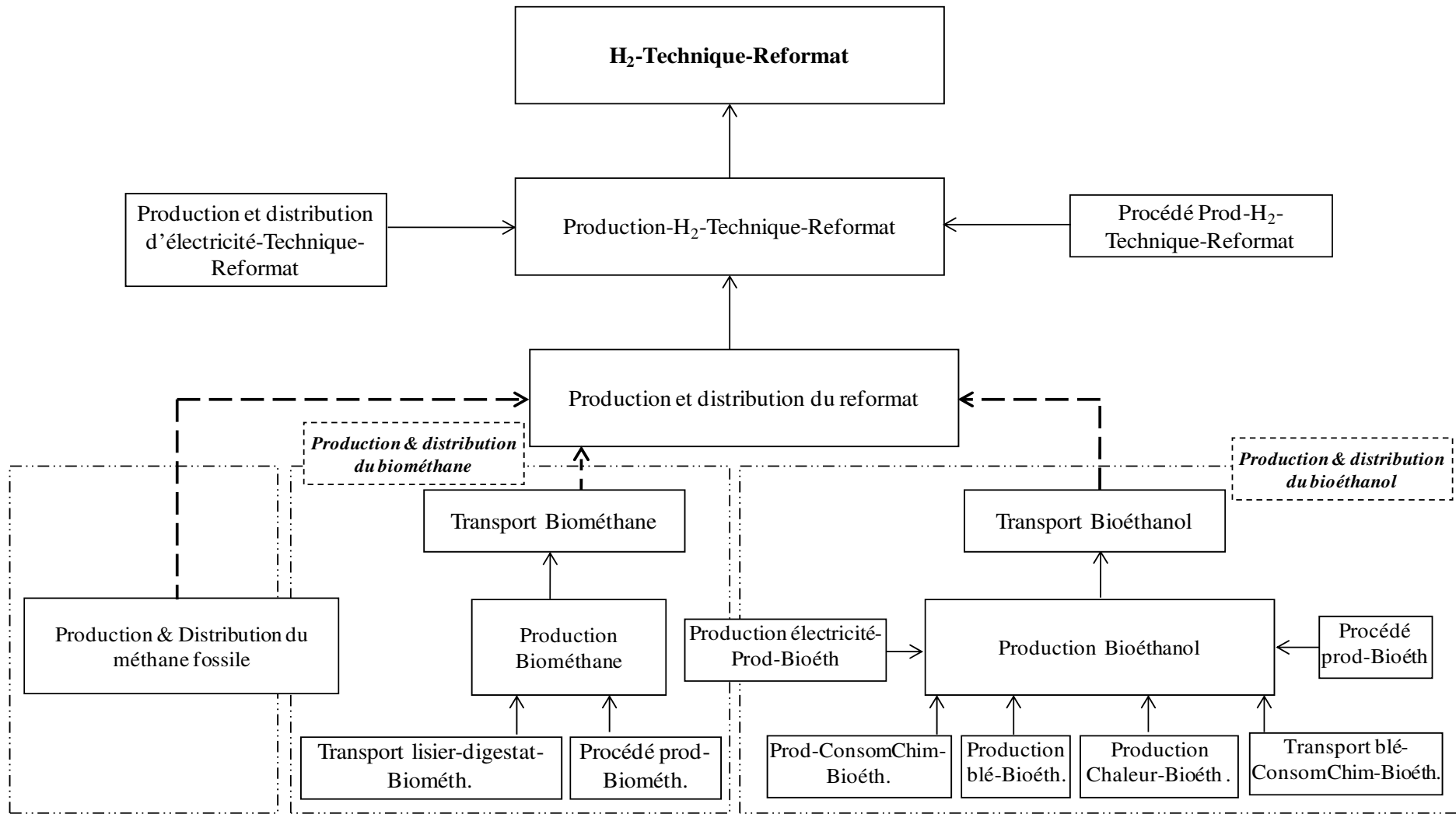
Le projet SimaPro<sup>®</sup> établi comporte huit scénarios de production d'hydrogène. Chaque scénario est un assemblage de trois modules associés. Le module peut comporter, également, des sous-modules. Par exemple, le scénario de production d'hydrogène à partir du bioéthanol est un assemblage de trois modules associés (procédé de production d'hydrogène, production et distribution du bioéthanol, production et distribution d'électricité). Le module production et distribution du bioéthanol comporte des sous-modules (transport du bioéthanol, production du blé, production des consommables chimiques de la bioéthanolerie...).

Ainsi le projet SimaPro<sup>®</sup> doit pouvoir gérer, simultanément, tous les scénarios (modules et modules associés) par type de reformat (méthane fossile, biométhane et bioéthanol) avec différentes techniques (reformage à la vapeur, oxydation partielle et reformage autotherme). L'architecture du projet SimaPro<sup>®</sup> ainsi établi est présentée par la Figure IV.15. Lors de la mise en place de ce projet SimaPro<sup>®</sup>, on a pris en considération les éléments suivants:

- Une cohérence de conception.
- Une simplicité lors de la manipulation.
- Une bonne exploitabilité des résultats.
- Une souplesse d'études de variables lors de l'analyse de sensibilité.
- Une éventuelle extrapolation du projet : par ajout d'autres techniques de production d'hydrogène, par une éventuelle substitution de reformat, etc.

## **II.2 Analyse de l'inventaire de cycle de vie**

Pour simplifier la présentation des inventaires, on va les lister par type de reformat (méthane, bioéthanol). En effet l'origine du reformat fossile ou biologique, à composition constante, n'a pas d'effet sur les bilans de matière et d'énergie du procédé correspondant.



**Figure IV.15 :** Architecture du projet SimaPro<sup>®</sup> pour l'étude des scénarios de production d'hydrogène  
 (Technique : RMV, ATR, POX, REV Reformat : Méthane fossile (M.F), Biométhane (M.B) ou bioéthanol(Bioéth))



Par conséquent, qu'il soit méthane fossile ou biométhane les paramètres de fonctionnement de l'unité de reformage ne seront pas altérés par cette modification.

Par ailleurs, le dioxyde de carbone émis est considéré biogénique pour les procédés fonctionnant avec du biométhane et bioéthanol alors qu'il est fossile dans le cas du méthane fossile.

### II.2.1 Inventaires des procédés de production d'hydrogène à partir du méthane

On rappelle que la production de l'hydrogène à partir du méthane peut s'effectuer en utilisant trois techniques à savoir : le reformage à la vapeur (RMV), l'oxydation partielle (POX) et le reformage autotherme (ATR). Chaque technique de reformage du méthane possède ses propres données d'inventaires. Le Tableau IV.16 présente les résultats de l'analyse de l'inventaire, obtenus par simulation par Aspen Plus™. Ils ont été par la suite ramenés à l'unité fonctionnelle considérée (1kg d'hydrogène produit).

Il est à signaler que la valeur de l'énergie électrique nécessaire pour le fonctionnement du procédé a été déduite en tenant en compte d'un terme de rendement électromécanique. Ce rendement traduit le taux de conversion de l'énergie électrique consommée par un équipement (en kW électrique) en énergie mécanique développée (en kW mécanique calculée par Aspen Plus™). Dans les scénarios étudiés, on ne tient compte que des consommations électriques des pompes et les compresseurs et on considère négligeable les consommations des autres équipements et des accessoires. On ne tient pas compte, non plus, des consommations électriques auxiliaires (éclairage, chauffage des locaux, climatisation...).

Les valeurs de rendement ont été récupérées auprès d'un fournisseur des moteurs électriques Leroy Somer (Bourgeois et Cogniel, 1996). On considère que l'alimentation électrique des équipements des procédés est assurée par un courant électrique triphasé à 50Hz. On considère, d'autre part, que les rendements électromécaniques des pompes et des compresseurs sont de l'ordre de 60% et 70% respectivement (Bourgeois et Cogniel, 1996). Le rendement d'un moteur synchrone triphasé dépend, essentiellement, de la puissance nominale développée sur l'arbre (Bourgeois et Cogniel, 1996).

**Tableau IV.16:** Résultats de l'ICV des procédés de production d'hydrogène à partir du méthane

			Procédé		
			<i>RMV</i>	<i>POX</i>	<i>ATR</i>
Entrée	Matière (kg)	Méthane	3,41	3,16	3,18
		Eau	12,85	14,21	14,29
	Energie (MJ)	Electrique	2,72	14,33	14,44
	Transport (kg.km)		341	316	318
Sortie	Emission dans l'air (kg)	CO <sub>2</sub>	9,37	8,69	8,74
	Exergie non utilisée (MJ)		62,95	58,33	59,37

### II.2.2 Inventaires des procédés de production d'hydrogène à partir du bioéthanol

De même, les données nécessaires pour utiliser SimaPro<sup>®</sup>, dans le cas du reformage du bioéthanol, sont présentées dans le Tableau IV.17 par technique de reformage.

**Tableau IV.17 :** Résultats de l'ICV des systèmes de production d'hydrogène à partir du bioéthanol

			Procédé	
			<i>REV</i>	<i>ATR</i>
Entrée	Matière (kg)	Bioéthanol	5,68	5,36
		Eau	8,89	8,38
	Energie (MJ)	Electrique	0,24	3,10
	Transport (kg.km)		568	536
Sortie	Emission dans l'air (kg)	CO <sub>2</sub>	10,83	10,25
	Exergie non utilisée (MJ)		50,64	43,82

### II.3 Evaluation des impacts sur l'environnement

L'objectif de l'étude d'ACVE est de comparer, en se basant sur des impacts sur l'environnement et de l'exergie, des filières de production d'hydrogène. Cette étude va nous indiquer lequel de ces procédés est le plus éco-efficace. Elle nous dotera d'outils d'identification des étapes de cycle de vie les plus polluantes pour chaque scénario étudié et, par conséquent, les phases présentant le plus grand potentiel d'amélioration environnemental. Elle nous permettra, également, de déterminer le coût « exergétique » de production d'hydrogène tout en identifiant les zones d'imperfections thermodynamiques des procédés.

Les impacts considérés, constituant la base de comparaison des profils environnementaux des scénarios étudiés, sont les suivants :

-Effet de serre.

- Eutrophisation.
- Acidification.
- Epuisement des ressources abiotiques.
- Toxicité humaine.
- Ecotoxicité.
- Exergie.

Pour chacun des impacts, les résultats traiteront des éléments suivants :

- Les résultats de l'évaluation des impacts proprement dite.
- Une discussion des résultats : les résultats seront interprétés, les étapes du cycle de vie du scénario seront comparées.
- Une analyse de sensibilité (si nécessaire) : dans le cas où une donnée serait particulièrement sensible, le calcul de l'impact pourra être effectué en fonction de la variabilité probable de ce paramètre. Ceci permet de vérifier l'influence du paramètre sur le résultat et dans certains cas de valider des hypothèses retenues.

## II.4 Résultats et interprétation

Les résultats sont présentés puis discutés impact par impact dans l'ordre d'apparition dans le texte ci-dessus.

### II.4.1 Effet de serre

#### II.4.1.1 Résultats et interprétations

Lors du calcul de l'impact « effet de serre », on ne comptabilise pas le CO<sub>2</sub> biogène émis par les produits renouvelables ou biodégradables car il fait partie du cycle naturel du carbone (Gnansounou et al., 2009 ; Joshi et al., 2004 ; Vink et al., 2003 ; Zhao et al., 2009). Le Tableau IV.18 présente les résultats de l'étude d'impact « effet de serre » exprimé en (kg éq. CO<sub>2</sub> / kg H<sub>2</sub> produit) évalués par la méthode CML 2000.

**Tableau IV.18** : Emission des GES des différents scénarios étudiés (kg éq. CO<sub>2</sub>/ kg H<sub>2</sub>)  
(méthode CML 2000)

ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
8,8	9,2	4,9	10,8	4,8	10,7	4,8	11,2

Pour appuyer nos résultats obtenus pour les émissions des GES, on présente dans le Tableau IV.19 les valeurs trouvées par d'autres auteurs. Cette comparaison est effectuée pour la technique la plus utilisée et la plus étudiée à savoir le reformage du méthane fossile à la vapeur (RMV-M.F).

**Tableau IV.19 :** Comparaison des résultats des émissions des GES obtenus avec ceux cités par d'autres auteurs (technique RMV-M.F)

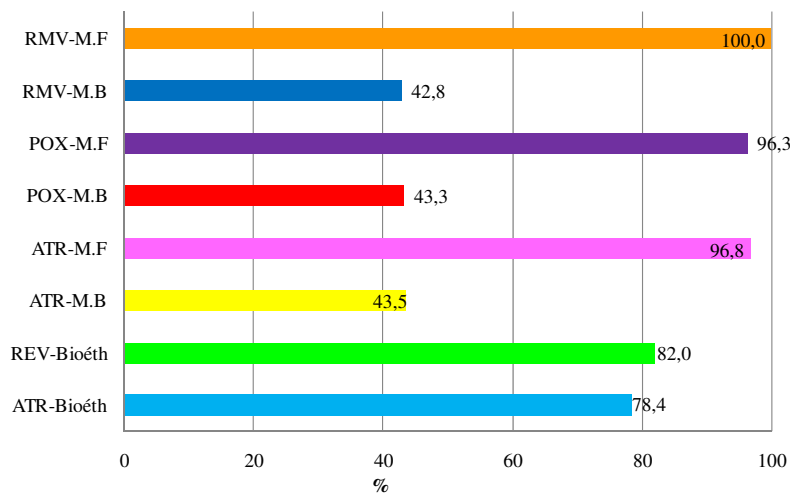
	Notre étude	Réf.1	Réf.2
kg éq. CO <sub>2</sub> /kg d'H <sub>2</sub>	11,2	13,7	9,7

Réf.1 : Spath et Mann, 2000

Réf.2 : Scholz, 1993

On remarque que l'ordre de grandeur des émissions des GES obtenue, dans la présente étude, est en accord avec ceux cités par d'autres auteurs. La différence provient des hypothèses retenues, des modes de production d'électricité (nécessaire dans le procédé de production d'hydrogène)...

La Figure IV.16 compare les émissions relatives des GES lors de la production d'une UF (un kg d'hydrogène). Dans toute l'étude une valeur de 100 est attribuée au scénario pour lequel l'impact est le plus élevé.



**Figure IV.16 :** Comparaison des scénarios en termes d'émissions des GES

On peut remarquer que les scénarios de production d'hydrogène à partir du méthane fossile sont les plus émetteurs de gaz à effet de serre. Ces émissions sont attribuées à deux sources :

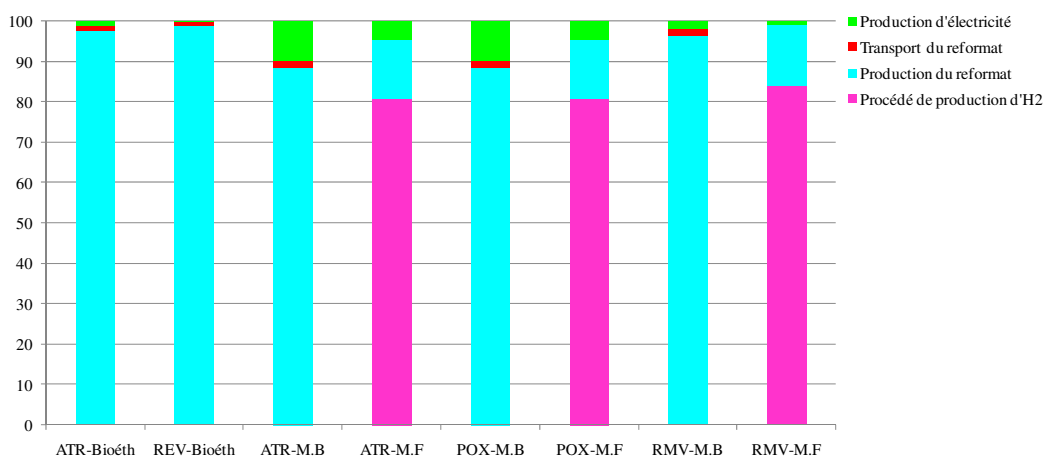
-Emission du CO<sub>2</sub> dans le procédé de reformage du méthane (ex. CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ CO<sub>2</sub> +3H<sub>2</sub>) représentant environ 84% des émissions des GES des filières.

-Emission des GES au cours de la phase de production, transport et distribution du gaz naturel avec une contribution d'environ 15% de l'ensemble des GES émis.

Les procédés de production d'hydrogène à partir du bioéthanol (REV-bioéth et ATR-Bioéth) émettent des quantités considérables des GES (environ 9 kg/kg H<sub>2</sub>). La Figure IV.17 montre que la quasi-totalité des émissions des GES des filières à bioéthanol (environ 99%) est attribuée à la filière de production du reformat (bioéthanol). 55% des émissions lors de la production du bioéthanol sont dues aux activités agricoles de production du blé (matière première pour la production du bioéthanol) et 31% proviennent de la combustion du gaz naturel pour la production de chaleur (nécessaire pour les différentes opérations unitaires dans l'éthanolerie : distillation, séchage...). Pour diminuer les émissions des GES d'une filière de production d'hydrogène à partir du bioéthanol on peut penser à:

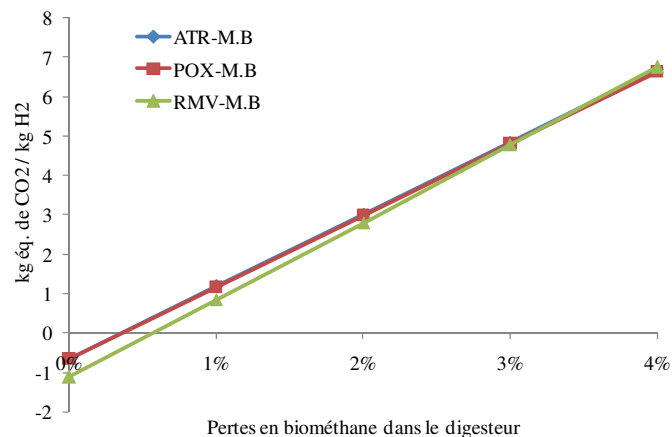
-Substituer la matière première de production du bioéthanol (blé) par des effluents industriels agroalimentaires (de sucrerie,...) ou envisager d'utiliser du bioéthanol deuxième génération. Bien que cette technique soit très séduisante (production du bioéthanol à partir de substrats ligno-cellulosiques) elle nécessite encore des efforts de recherche avant la mise en place de cette technologie.

-Remplacer le système de production de chaleur par combustion du gaz naturel par d'autres systèmes utilisant, par exemple, une fraction du bioéthanol produit ou par combustion des drèches. Dans cette configuration le dioxyde de carbone (provenant de la combustion) peut être considéré comme inoffensif (en termes d'effet de serre) du moment où il entre dans le cycle naturel du carbone.



**Figure IV.17 :** Contribution des différents processus aux émissions des GES des filières de production d'hydrogène

Les émissions des GES des scénarios de reformage du biométhane sont attribuées, essentiellement, à la production du reformat (biométhane). Ceci est imputé aux pertes du méthane au cours de la digestion anaérobie (estimé à 3% CHAPITRE IV (§ B/ II.1.2)). On rappelle que le méthane est plus nocif en termes d'effet de serre car il possède 25 fois plus de pouvoir de réchauffement planétaire que le CO<sub>2</sub>. Pour diminuer les émissions des GES des filières de production d'hydrogène à partir du biométhane, on peut jouer sur les performances du digesteur en termes des pertes en biogaz. La Figure IV.18 montre que la diminution des pertes en biométhane dans le digesteur diminue considérablement les émissions des GES dans la filière de production d'hydrogène. On peut constater, également, que pour un digesteur sans pertes du biométhane le système est même à effet de serre négatif. Ceci s'explique par les impacts évités dus au changement de composition du digestât, au cours de la digestion anaérobie, qui est traduit en équivalent engrais chimique (CHAPITRE IV (§ B/II.2)).



**Figure IV.18 :** Influence des pertes en biométhane dans le digesteur sur les émissions des GES des filières de production d'hydrogène

On peut également diminuer les émissions des GES des filières de production d'hydrogène ex-biométhane par reformage sur site. Dans cette configuration, le reformeur est installé au sein de la ferme dans laquelle une fraction du biométhane est renvoyée dans un cogénérateur pour la production de l'électricité et de la chaleur nécessaires pour fonctionner le digesteur et le reformeur. L'autre partie du biométhane sera renvoyée dans le reformeur en vue de produire du biohydrogène. Ceci évitera, également, l'utilisation de moyens de transport du biométhane vers le reformeur (moins de consommation des carburants et moins d'émission des GES). Le Tableau IV.20 présente les émissions, dans le cas de base, des filières de production d'hydrogène par reformage du biométhane sur site.

**Tableau IV.20 :** Emissions des GES (kg éq. CO<sub>2</sub> /kg H<sub>2</sub>) lors du reformage du biométhane sur site

	ATR-M.B	POX-M.B	RMV-M.B
Scénario de base	4,9	4,8	4,8
Reformage sur site	4,3	4,3	4,6
% d'amélioration	11,5	11,5	3,6

#### II.4.1.2 Analyse de sensibilité

##### a-Influence du mode de production de l'énergie électrique

La production de l'énergie électrique, nécessaire pour faire fonctionner un système de production d'hydrogène, consomme des ressources (pétrole, gaz naturel, uranium,...) et génère des émissions polluantes. Ces émissions, en particulier les GES, sont en étroite relation avec les ressources utilisées. Ainsi le mode de production de l'énergie électrique adopté dans une étude influe sur les émissions des GES de systèmes de production d'hydrogène. Dans le cas de base de notre étude, le mode de production de l'énergie électrique opté est celui utilisant le mix français à moyenne tension. Ce mode n'est pas vraiment représentatif de tous les mix électriques et il peut varier même au sein d'un seul pays. Pour étudier l'influence des modes de production de l'énergie électrique sur les émissions des GES des scénarios de production d'hydrogène on a considéré trois modes :

-Mode Français : cas de base.

-Mode gaz naturel : Ce mode ressemble beaucoup au mode tunisien de la Société Tunisienne d'Electricité et du Gaz (STEG) (97% gaz naturel) (non disponible dans les bases de données de SimaPro<sup>®</sup>).

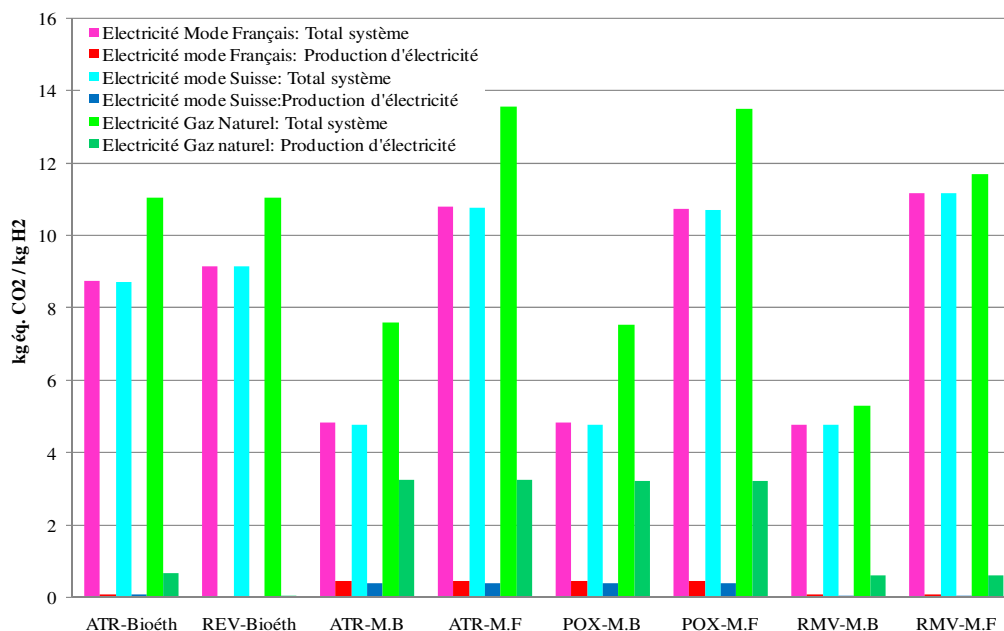
-Mode suisse : mix de quatre types d'électricité (4,7% charbon, 50% nucléaire, 40,1 Hydro., 1,5% pétrole).

L'étude de sensibilité effectuée pour le système de production du bioéthanol (CHAPITRE IV (§ A/II.4.1.2) a montré que le mix électrique peut influencer sur les émissions des GES du système. Ainsi la variation du mode de production de l'énergie électrique va toucher deux parties à savoir :

-Le procédé de production d'hydrogène (reformage du méthane, bioéthanol...).

-Le procédé de production du bioéthanol (lorsqu'on traite le reformage du bioéthanol).

Pour simplifier l'étude on suppose que le même mix électrique alimentant l'éthanolerie alimentera également l'unité de reformage.



**Figure IV.19 :** Effet du mode de production de l'énergie électrique sur les émissions des GES des scénarios de production d'hydrogène

La Figure IV.19 montre que les systèmes de production d'hydrogène utilisant le mode gaz naturel pour la production de l'énergie électrique sont les plus émetteurs de GES. Ceci s'explique par les fortes émissions de CO<sub>2</sub> lors de la combustion du gaz naturel dans les centrales thermiques (turbines à gaz). La contribution du processus de production de l'énergie électrique est relativement importante pour les systèmes d'oxydation partielle et de reformage autotherme du méthane (fossile ou biologique). Ceci s'explique par la grande consommation de l'énergie électrique dans ces procédés. Ces procédés utilisent des systèmes de compression, grands consommateurs d'énergie électrique, pour approvisionner le reformeur et le réacteur COPROX en air comprimé.

#### b-Influence de la distance pour les transports

Dans les scénarios de base on a choisi des camions citernes de capacité 16 tonnes pour le transport du biométhane et des camions de 28 tonnes pour le transport du bioéthanol. On a considéré également des distances pour le transport de 100km. Les résultats obtenus montrent que les modules transport du reformat n'ont pas d'effet significatif sur les émissions des GES des systèmes étudiés. Dans ce qui suit on va essayer d'augmenter les distances parcourues



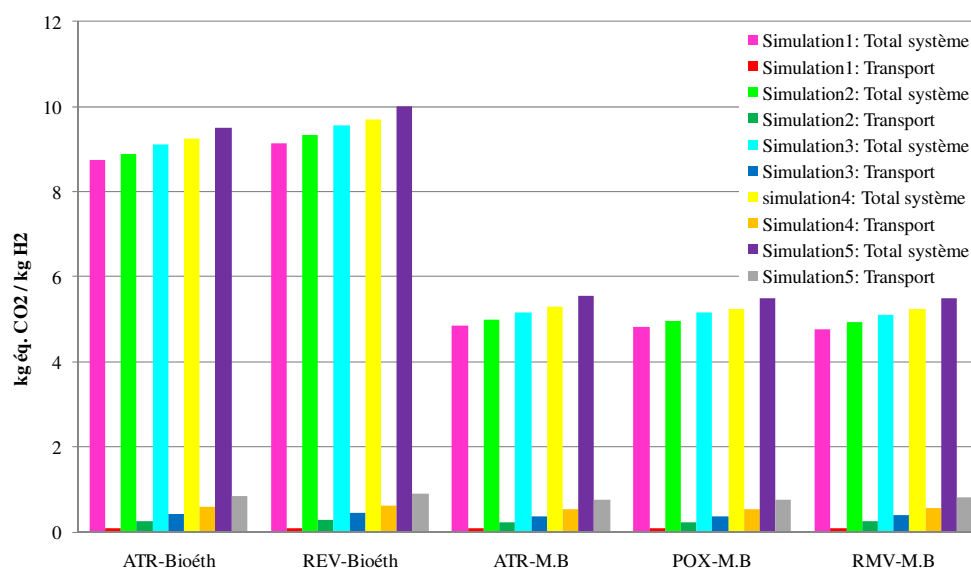
pour le transport de reformats et de noter les émissions des filières. On considérera, par conséquent, des simulations dans lesquelles on varie les distances parcourues pour le transport du reformat (voir Tableau IV.21).

**Tableau IV.21:** Hypothèses sur les distances pour le transport

		Simulation1*	Simulation2	Simulation3	Simulation4	Simulation5
Produit transporté	Distance (km)	100	300	500	700	1000
Biométhane	RMV	0,68	2,04	3,41	4,77	6,82
	POX	0,63	1,90	3,16	4,42	6,32
	ATR	0,64	1,91	3,18	4,45	6,35
Bioéthanol	REV	1,14	3,41	5,68	7,95	11,36
	ATR	1,07	3,22	5,36	7,50	10,72

\* Valeurs du scénario de base étudié

La Figure IV.20 illustre l'effet des distances parcourues pour le transport du reformat sur les émissions des GES des scénarios de production d'hydrogène. On peut remarquer que la contribution du processus transport du reformat demeure non significatif même pour des grandes distances parcourues 1000km (simulation 5). Toutefois l'intérêt économique de ces filières réside dans le recours à des faibles distances pour le transport du reformat.



**Figure IV.20 :** Effet des distances pour le transport du reformat sur les émissions des GES des scénarios de production d'hydrogène

#### II.4.2 Eutrophisation

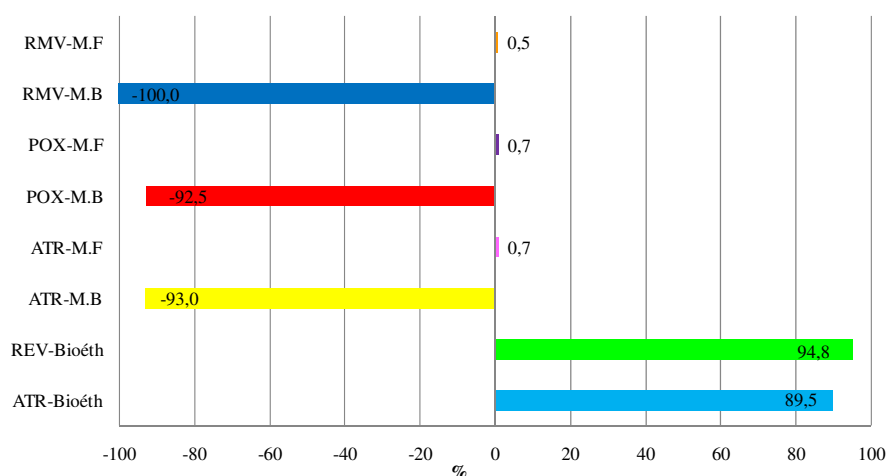
La production d'hydrogène peut s'accompagner d'émission de substances entraînant un déséquilibre des cycles biogéochimiques des écosystèmes à travers un apport excessif de nutriments, dans un milieu (aquatique, sol et sédiments) (eutrophisation). Ainsi cet impact

est un facteur important à prendre en considération lors de l'étude de système de production d'hydrogène. Le Tableau IV.22 présente la valeur de l'impact « eutrophisation » exprimée en (g éq.  $\text{PO}_4^{3-}$ ) accompagnant la production d'un kg d'hydrogène évaluée par la méthode CML 2000.

**Tableau IV.22 :** Impact eutrophisation pour les différents scénarios étudiés (g éq.  $\text{PO}_4^{3-}$ /kg  $\text{H}_2$ ) (méthode CML 2000)

ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
66,25	70,17	-68,81	0,50	-68,49	0,49	-74,01	0,39

La Figure IV.21 compare l'impact eutrophisation des scénarios de production d'hydrogène.



**Figure IV.21:** Comparaison des scénarios en termes de l'impact eutrophisation

L'examen de la Figure IV.21 nous permet de dégager les constatations suivantes :

-Les procédés de production d'hydrogène par reformage du bioéthanol sont les plus responsables de cet impact. La production de blé contribue à elle seule à environ 99,7% de l'impact « eutrophisation ». Ceci est imputé essentiellement à l'utilisation des engrais azotés et phosphorés au cours de la production du blé.

-L'impact « eutrophisation » des procédés de reformage du biométhane sont des impacts évités (de signes négatifs). Il est lié directement au système de production du biométhane (système à impact « eutrophisation » évité). Ceci provient du changement de la composition du digestat par comparaison à celle du lisier (augmentation de la teneur d'ammonium) qui a été traduite en équivalent engrais chimiques comme produits évités (CHAPITRE IV (B/II.2)).

-Par opposition à l'effet de serre, les procédés de reformage du méthane fossile sont caractérisés par de faibles impacts en termes d'eutrophisation.

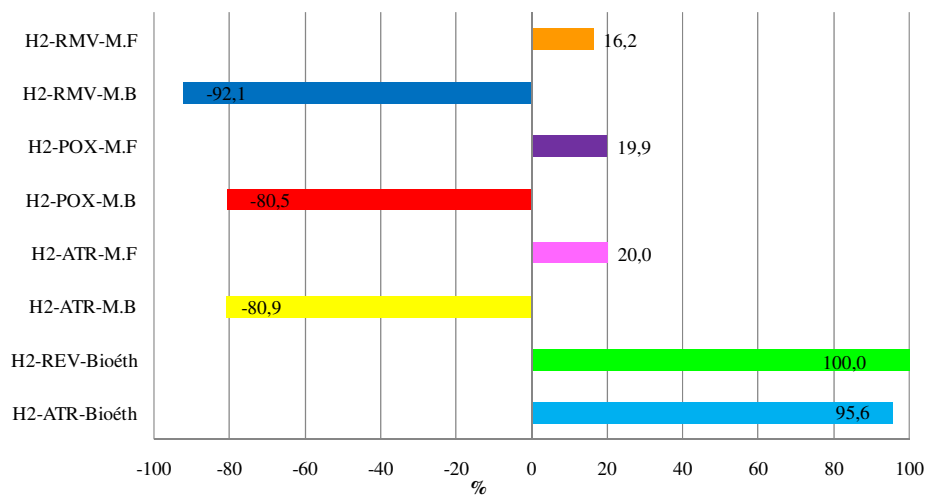
### II.4.3 Acidification

Par analogie à l'eutrophisation, la production de l'hydrogène peut s'accompagner d'émissions acidifiantes. Le Tableau IV.23 présente l'impact « acidification » exprimé en (g éq. SO<sub>2</sub> /kg H<sub>2</sub> produit), pour les différents scénarios étudiés, donné par la méthode (CML 2000).

**Tableau IV.23 :** Impact acidification pour les différents scénarios étudiés (g éq. SO<sub>2</sub>/ kg H<sub>2</sub>) (méthode CML 2000)

	REV- Bioéth	ATR- M.B	ATR- M.F	POX- M.B	POX- M.F	RMV- M.B	RMV- M.F
	49,7	-42,0	10,4	-41,9	10,4	-47,9	8,4

La Figure IV.22 compare l'impact acidification des différents scénarios de production d'hydrogène.



**Figure IV.22 :** Comparaison des scénarios en termes de l'impact acidification

On remarque que les procédés de reformage du bioéthanol sont caractérisés par un grand pouvoir acidifiant. La phase agricole de production du blé est responsable de 97,5% de l'impact « acidification » des scénarios de production d'hydrogène à partir du bioéthanol. Ceci est imputé essentiellement à l'utilisation des engrais chimiques, des pesticides et des insecticides au cours de la production agricole du blé. L'utilisation du biométhane pour la production d'hydrogène permet une forte amélioration de cet impact.

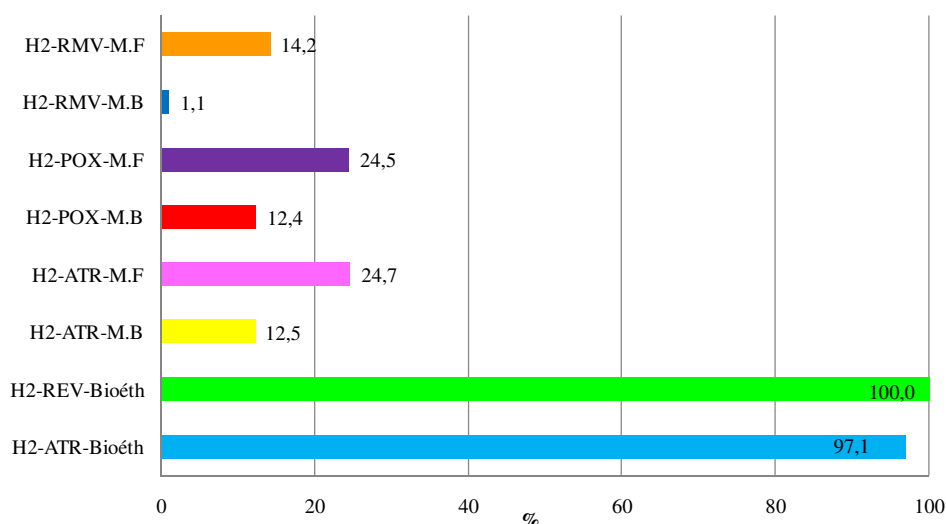
### II.4.4 Toxicité humaine

La production d'hydrogène peut s'accompagner d'émissions toxiques engendrant des effets néfastes sur la santé humaine. Le Tableau IV.24 présente l'impact toxicité humaine lors de la production d'hydrogène exprimé en (g 1,4-Dichlorobenzène : g 1,4-DB) évalué par la méthode CML 2000.

**Tableau IV.24 :** Impact toxicité humaine pour les différents scénarios étudiés (g éq. 1,4-DB/ kg H<sub>2</sub>) (méthode CML 2000)

ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
694,5	715,1	89,5	176,5	88,6	175,4	7,8	101,4

Pour comparer les scénarios étudiés en termes de l'impact toxicité humaine on présente sur la Figure IV.23 l'histogramme de comparaison.



**Figure IV.23 :** Comparaison des scénarios en termes de l'impact toxicité humaine

L'utilisation des engrais chimiques, des pesticides et des insecticides lors des activités agricoles font des procédés de production d'hydrogène par reformage du bioéthanol les plus toxiques pour la santé humaine.

#### II.4.5 Ecotoxicité

La toxicité humaine concerne seulement une espèce (l'homme) alors que le critère de l'écotoxicité touche l'ensemble de la faune et la flore. On distingue l'écotoxicité pour les milieux aquatiques (eau douce ou bien eau de mer) et pour les milieux terrestres. Le Tableau IV.25 présente les valeurs de l'impact écotoxicité, lors de la production d'une UF d'hydrogène, exprimé en (g éq. 1,4-DB/ kg H<sub>2</sub>) classées par milieu récepteur.

**Tableau IV.25 :** Impact écotoxicité pour les différents scénarios étudiés (g éq. 1,4-DB / kg H<sub>2</sub>) (méthode CML 2000)

	ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
Aq. eau douce	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Aq. marine	284,9	293,9	38,4	59,7	38,1	59,4	7,4	30,3
Terrestre	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Pour tous les scénarios étudiés, l'impact le plus fort est d'origine aquatique marine. Pour les systèmes de reformage du bioéthanol, cet impact est réparti de la manière suivante :

- Environ 82% de cet impact est attribué à la phase agricole de production du blé ;
- 11% lors de la production des consommables chimiques de l'éthanolerie ;
- 6% au cours de la production d'électricité pour la production du bioéthanol.

Pour les scénarios de reformage du méthane l'impact « écotoxicité » est attribué à la production et distribution du reformat et à la production de l'électricité. Les systèmes RMV sont caractérisés par leurs faibles consommations électriques correspondent ainsi aux plus faibles valeurs d'impact écotoxicité.

#### II.4.6 Epuisement des ressources abiotiques

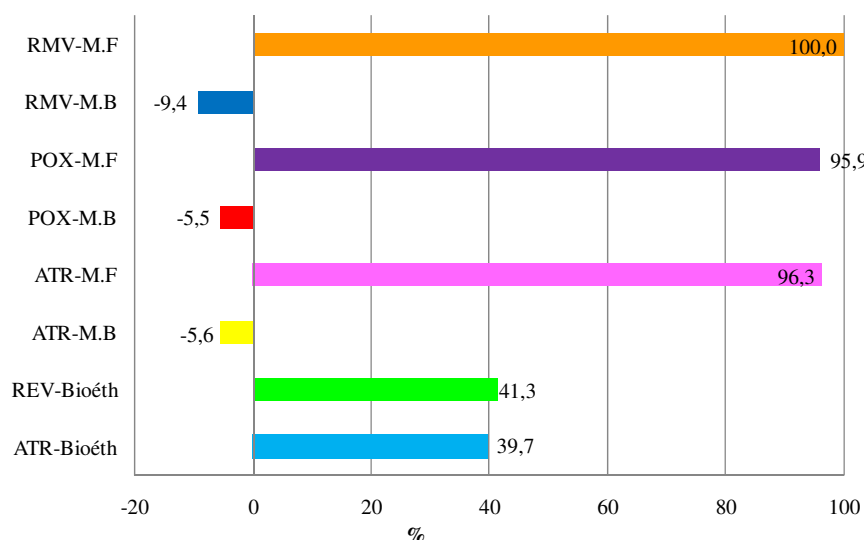
##### II.4.6.1 Résultats et interprétation

Dans notre étude, l'impact « épuisement des ressources abiotiques » quantifie les ressources non renouvelables consommées tout au long du scénario de production d'hydrogène. Il peut constituer un indicateur pertinent indiquant l'aspect renouvelable de l'hydrogène produit. Le Tableau IV.26 présente les résultats de l'étude d'impact « épuisement des ressources abiotiques » exprimés en (g éq. Sb) évalué par la méthode CML 2000.

**Tableau IV.26 :** Impact épuisement des ressources abiotiques pour les différents scénarios étudiés (g éq. Sb/ kg H<sub>2</sub>) (méthode CML 2000)

	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
ATR-Bioéth	36,66	38,09	-5,12	88,87	-5,11	88,44	-8,71
							92,24

L'histogramme donné par la Figure IV.24 présente les résultats de comparaison entre les scénarios de production d'hydrogène en termes de l'impact épuisement des ressources abiotiques.



**Figure IV.24 :** Comparaison des scénarios en termes de l'impact épauement des ressources abiotiques

L'examen de la Figure IV.24 nous permet de dégager les commentaires suivants :

-Les procédés de reformage du méthane fossile sont les plus consommateurs des ressources abiotiques. Ceci provient essentiellement de la consommation du méthane fossile pour la production de l'hydrogène. A titre indicatif la production d'un kg d'hydrogène par RMV-M.F nécessite 3,41 kg du méthane pour la réaction de reformage seulement (Tableau IV.16). A cette valeur on doit ajouter la consommation des ressources abiotiques pour le transport et la distribution du méthane sans oublier la consommation des ressources pour la production de l'électricité.

-La consommation des ressources abiotiques des procédés de reformage du bioéthanol est non négligeable. Ceci est imputé à 96% aux consommations des ressources abiotiques lors des activités agricoles (engins mécaniques, production d'engrais chimiques, production des insecticides, etc.).

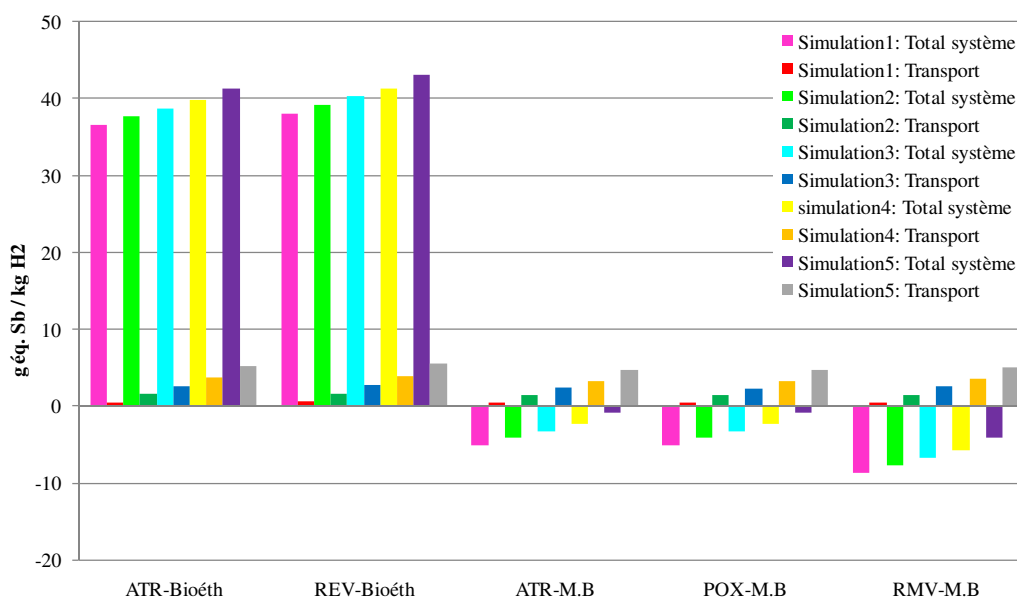
-La production d'hydrogène par reformage du biométhane permet d'engendrer des économies des ressources abiotiques. Ceci est dû à l'utilisation du digestat comme substituant des engrais chimiques (CHAPITRE IV (B/II.2)).

#### II.4.6.1 Analyse de sensibilité

##### a-Influence de la distance pour les transports

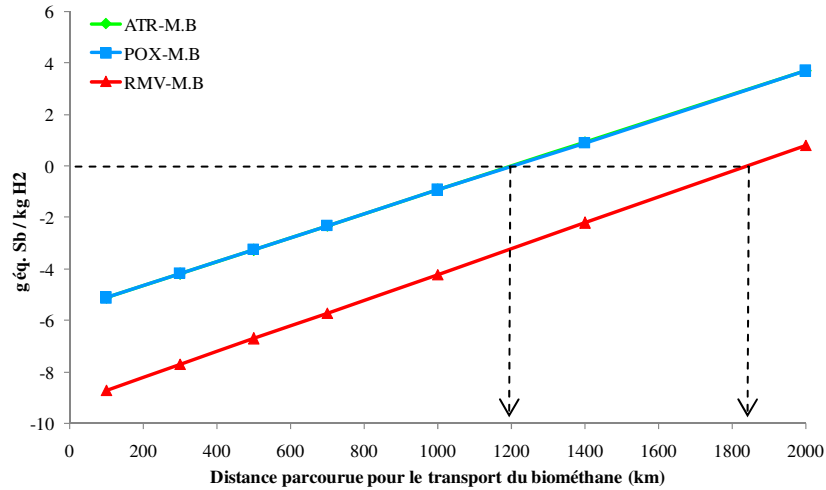
Le recours aux moyens de transport de reformat est responsable d'une consommation des ressources abiotiques (carburant). Dans les scénarios de base les distances parcourues pour transporter les reformats sont de 100km. Cette valeur semble ne pas être représentative et elle peut changer suivant les configurations d'étude. Pour étudier l'effet de la distance parcourue elle fera l'objet d'une analyse de sensibilité.

Ainsi on considère, comme présenté ci-dessus, des simulations faisant varier les distances de transport de reformat parcourues (voir Tableau IV.21) pour lesquelles on note la variation des consommations de ressources abiotiques. La Figure IV.25 présente les résultats obtenus. On remarque que l'impact épuisement des ressources abiotiques augmente avec les distances parcourues pour le transport du reformat.



**Figure IV.25 :** Effet des distances pour le transport du reformat sur l'impact épuisement des ressources abiotiques

La contribution du module transport du reformat est non significative dans l'impact « épuisement des ressources abiotiques » dans le cas de reformage du bioéthanol (ne dépassant pas les 10% pour des grandes distances). Par contre, l'impact du module transport est progressivement significatif pour les procédés de production d'hydrogène par reformage du biométhane. Il a tendance à transformer progressivement les filières économiques en ressources (impact de signe négatif) en des filières consommatrices de ressources abiotiques (ceci par consommation excessive du carburant : filières à impact positif). La Figure IV.26 montre les variations de l'impact « épuisement des ressources abiotiques » des scénarios de reformage du biométhane en fonction des distances pour le transport du reformat.



**Figure IV.26 :** Evolution de l'impact épauement des ressources abiotiques en fonction de la distance parcourue pour le transport du biométhane

On remarque que les courbes donnant l'évolution de l'impact « épauement des ressources abiotiques » des scénarios (ATR-M.B et POX-M.B) sont quasiment confondues. Ceci est dû à la grande ressemblance des données de l'inventaire (surtout la consommation du biométhane: 3,16 kg pour POX et 3,17 kg pour ATR). Pour les scénarios ATR-M.B et POX-M.B, la distance inversant la tendance du système est de l'ordre de 1200km, alors que pour le scénario RMV-M.B elle est de l'ordre de 1850km. Cette différence provient essentiellement de la différence de masse du digestat (pour la production du biométhane et par suite hydrogène) issu de chaque technique. En effet pour produire un kg d'hydrogène par RMV-M.B on a besoin environ de 600 kg de lisier de bovin (et par la suite une production d'environ 600 kg de digestat digéré) alors que pour le POX-M.B et ATR-M.B elle n'est que d'environ 555kg. On rappelle que la masse de digestat est proportionnelle à l'équivalent en engrais chimique comme produit évité. Ainsi le scénario RMV-M.B procure plus de gain d'équivalent engrais chimiques que les scénarios ATR-M.B et POX-M.B. Et par suite le scénario RMV-M.B aura besoin de plus de distance de parcours (et de ce fait plus de consommation des ressources abiotiques) pour compenser ce gain que pour les scénarios POX-M.B et ATR-M.B

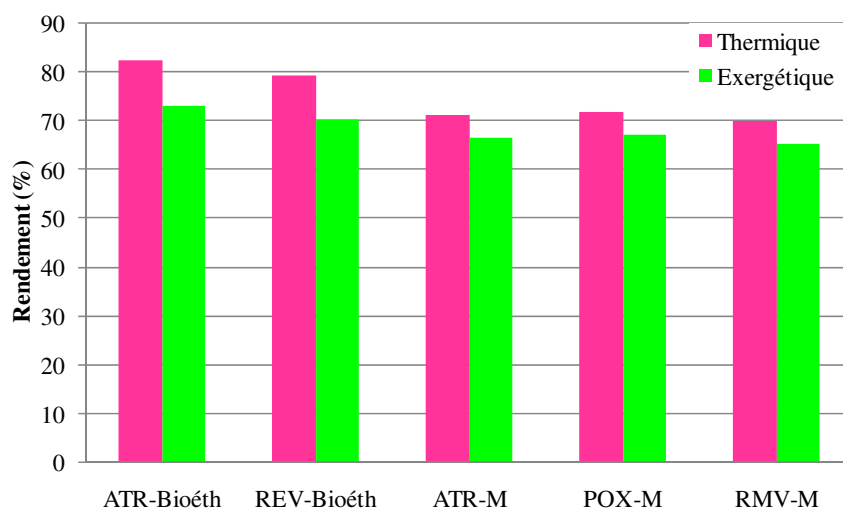
#### II.4.7 Exergie

L'approche retenue pour l'étude exergétique, des différents scénarios de production d'hydrogène, est de type « site-spécifique ». Par conséquent, les commentaires et les interprétations évoquant l'aspect exergie ne concerne que le système principal de production d'hydrogène (procédé de reformage). D'autre part, vu la ressemblance des systèmes de reformage du méthane fossile et du biométhane (ex. le procédé RMV-M.F est exactement le



même que celui du RMV-M.B) on supprimera les suffixes (F et B) servant à la qualification des systèmes correspondants.

Les performances énergétiques et exergétiques d'un procédé de production d'hydrogène sont généralement traduites par les rendements. La Figure IV.27 compare les performances énergétiques et exergétiques des différents procédés étudiés.



**Figure IV.27 :** Rendements énergétique et exergétique des procédés de production d'hydrogène

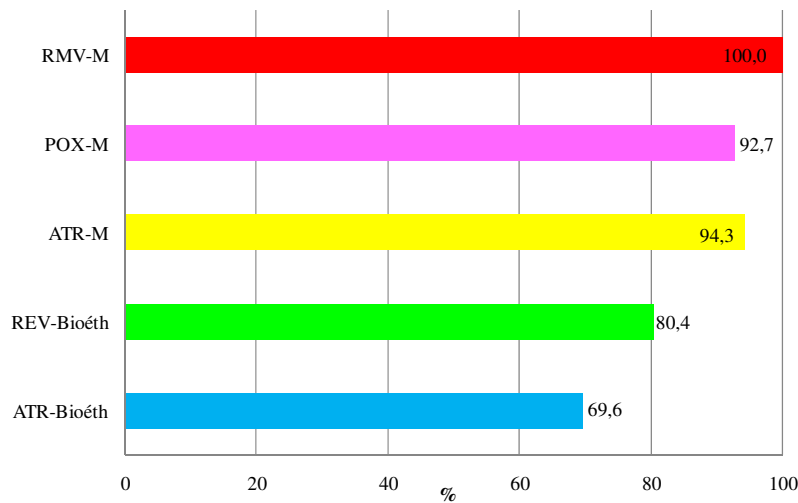
On remarque que les procédés de reformage du bioéthanol détiennent les meilleures performances énergétique et exergétique. Ceci indique que ces procédés nécessitent moins d'énergie primaire pour produire une quantité donnée d'hydrogène. Autrement dit, l'exergie introduite au procédé de reformage du bioéthanol est plus rationnellement exploitée pour la production d'hydrogène. Ceci correspond à une moindre quantité d'exergie non utilisée dans le procédé. Le Tableau IV.27 présente l'exergie non utilisée dans les procédés de production d'hydrogène.

**Tableau IV.27:** Exergie non utilisée dans les procédés de production d'hydrogène(MJ/kg H<sub>2</sub>)

	ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M	POX-M	RMV-M
Exergie détruite	34,83	37,05	38,80	38,50	48,62
Exergie rejetée	8,99	13,59	20,58	19,84	14,33
Exergie non utilisée	43,82	50,64	59,38	58,34	62,95

L'exergie non utilisée (exprimé en MJ/ kg H<sub>2</sub>) représente la fraction d'exergie entrante au procédé non rationnellement exploitée pour produire une quantité bien déterminée

d'hydrogène. La Figure IV.28 présente une comparaison des différents procédés sur la base de l'énergie non utilisée pour produire un kg d'hydrogène (UF).



**Figure IV.28 :** Comparaison des différents procédés sur la base de l'exergie non utilisée

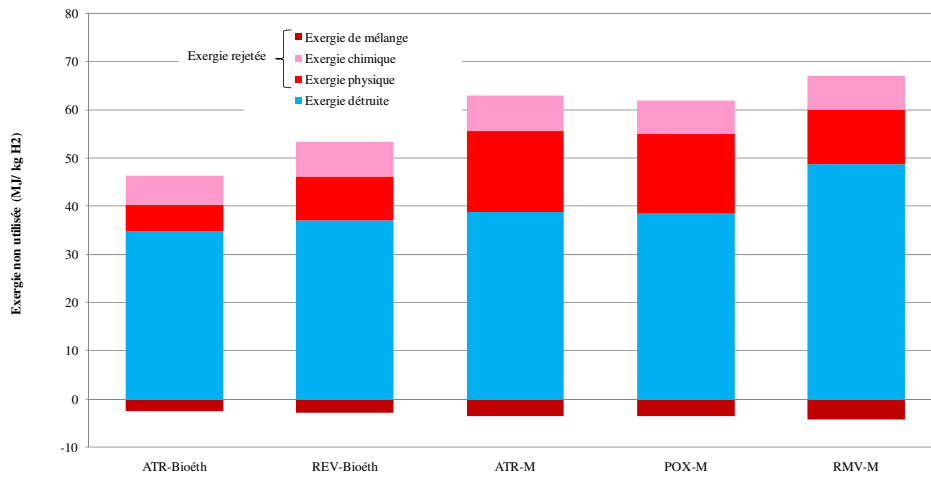
Le procédé de reformage du méthane à la vapeur comporte la plus grande valeur de l'exergie non utilisée. Ceci fait que le rendement exergétique du procédé RMV-M est le plus faible. Le procédé ATR-bioéth présente l'utilisation la plus rationnelle de son exergie entrante (voir Tableau IV.28).

**Tableau IV.28 :** Exergies entrantes aux procédés de production d'hydrogène non réellement exploitées pour la production d'hydrogène

	ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M	POX-M.F	RMV-M.F
Fraction de l'exergie entrante non utilisée (%)	26,76	29,7	33,23	32,84	34,53

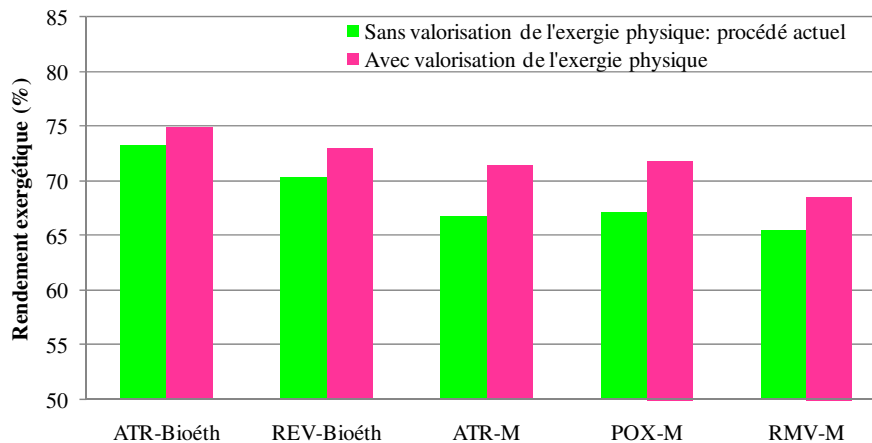
On rappelle que l'exergie non utilisée comporte deux composantes :

L'exergie détruite mesure les imperfections thermodynamiques des opérations ayant lieu dans un procédé (système). Elle correspond au terme d'exergie non récupérable d'où le qualificatif « détruite ». L'exergie rejetée, traduisant le contenu exergétique des effluents des procédés (fumées), comporte trois formes : Exergie chimique, exergie de mélange et exergie physique. La Figure IV.29 présente la contribution de ces différentes formes d'exergie dans l'exergie non utilisée.



**Figure IV.29 :** Contribution des différentes formes d'exergie dans l'exergie non utilisée

Les deux premières formes d'exergie ( $Ex_{chim}$  et  $Ex_{mél}$ ), sont pratiquement irrécupérables dans notre cas (fumée issue de la combustion, mélange en équilibre avec lui-même contenant des éléments constitutifs de l'état mort). Par contre l'exergie physique est théoriquement récupérable (flux de matière ayant des températures supérieures à celle de l'état de référence). Cette récupération peut être effectuée par exemple via des systèmes de valorisation des calories des fumées des procédés. La Figure IV.30 présente les gains théoriques en termes de rendements exergétiques des procédés lors de la valorisation de la totalité de l'exergie physique des fumées rejetées.



**Figure IV.30 :** Améliorations théoriques des rendements exergétiques lors de la valorisation de l'exergie physique des fumées rejetées

La valorisation de l'exergie physique augmente le rendement exergétique tout en diminuant la fraction d'exergie non rationnellement exploitée pour produire de l'hydrogène. Cette opération se traduit par une diminution du coût exergétique (MJ) d'un kg d'hydrogène

produit. Elle est également synonyme d'économie des ressources abiotiques et par suite diminution des émissions polluantes accompagnant la production d'un kg d'hydrogène.

### **III. SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSION**

L'objectif de notre étude est de comparer, d'un point de vue environnemental, huit scénarios de production d'hydrogène comportant huit variantes de procédés. Il est clairement difficile de faire un choix de scénarios à partir des consommations en matières premières ou en énergie. On a démontré que le choix doit se faire selon une vision plus globale en prenant en considération toute la chaîne de production (par considération de tous les processus impliqués dans le système de production d'hydrogène). On a démontré également que l'approche globale ACVE est la solution la plus efficace pour ces types de problème. Les scénarios étudiés comportent des voies pouvant, a priori, être considérées comme non abiotiques (reformage du biométhane et du bioéthanol) et des voies abiotiques (reformage du méthane fossile).

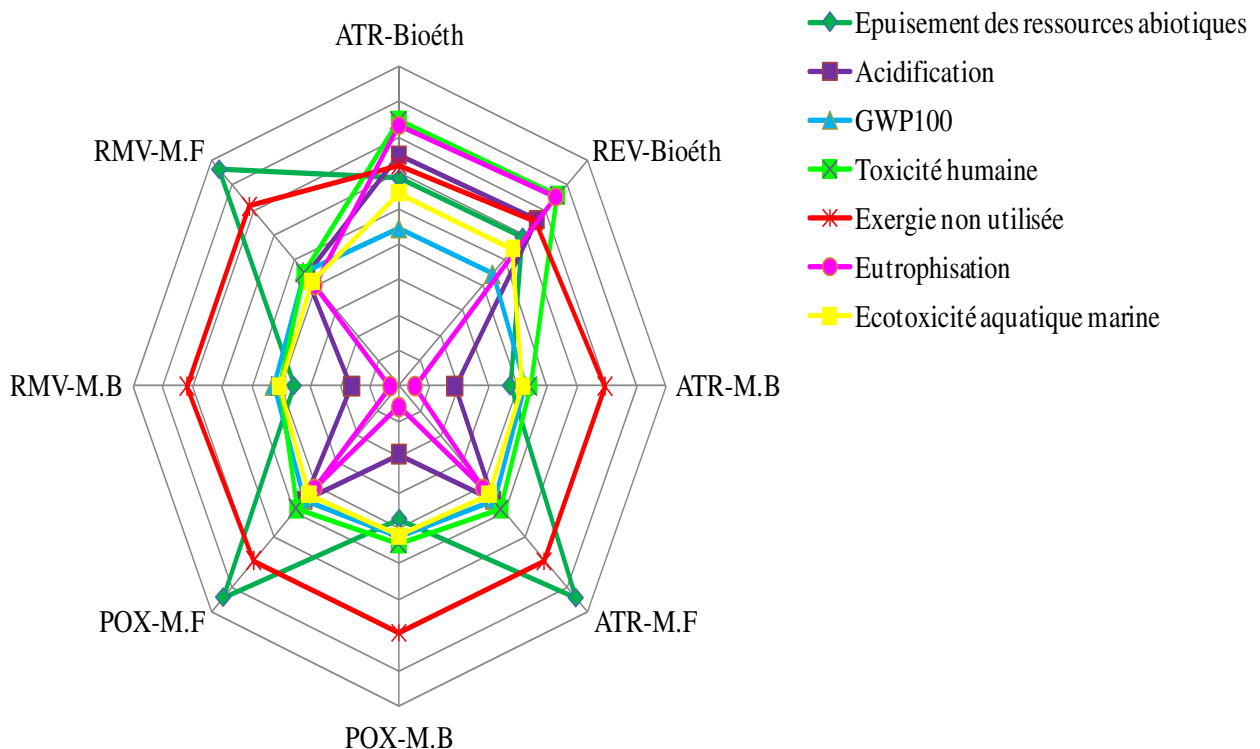
L'étude effectuée nous a permis de déterminer un ensemble d'impacts sur l'environnement tout le long de scénarios de production d'hydrogène. L'analyse exergétique nous a renseigné sur les destructions d'exergie accompagnant la production d'un kg d'hydrogène. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.29. On peut remarquer que les scénarios de production d'hydrogène à partir du méthane fossile sont les plus gros consommateurs des ressources abiotiques et les plus émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Cette source d'hydrogène ne constituera pas une solution à long terme pour le développement durable de la technologie à base d'hydrogène. Le recours au bioéthanol produit à partir du blé comme source d'hydrogène présente des effets néfastes sur l'environnement. En effet ces procédés sont caractérisés par de grands pouvoirs d'eutrophisation et d'acidification. Ils présentent également de grands seuils de toxicité pour la santé humaine sans oublier leur incidence sur l'effet de serre non négligeables.

Notre étude a montré que tous ces effets sont directement liés aux activités agricoles de production du blé. Ainsi les qualifications « durable » et « renouvelable » de cette source d'hydrogène (ex biomasse : blé) restent a priori un label qui doit être bien étudié devant ces types de situations. Toutefois, le profil environnemental d'une filière d'hydrogène ex-bioéthanol peut constituer une solution plus pertinente si on modifie la matière première de production du bioéthanol (origine du problème dans nos scénarios de bases). On peut dans ce

cas envisager de produire du bioéthanol à partir des effluents de l'industrie agroalimentaire, de sucrerie, brasserie, etc.

Le recours au biométhane comme source d'hydrogène peut présenter dans certaines configurations une solution intéressante. Considéré comme source renouvelable, la biométhane constitue, dans notre étude, la source de production d'hydrogène la plus éco-efficace. Néanmoins le profil environnemental d'une filière hydrogène ex-biométhane peut être plus efficace par amélioration du système de digestion anaérobie avec un système de reformage sur site.

Il est difficile de faire un choix (classement) des scénarios étudiés à partir des résultats de la méthode CML et de l'analyse exergétique. La Figure IV.31 montre qu'un scénario peut dominer dans certains impacts et faillir dans d'autres. La méthode « Eco-indicateur 99 » peut nous donner d'un outil de comparaison se basant sur une note unifiant tous ces impacts : le score unique. La Figure IV.32 présente les résultats de comparaison des différents scénarios exprimés en score unique par la méthode Eco-indicateur 99.

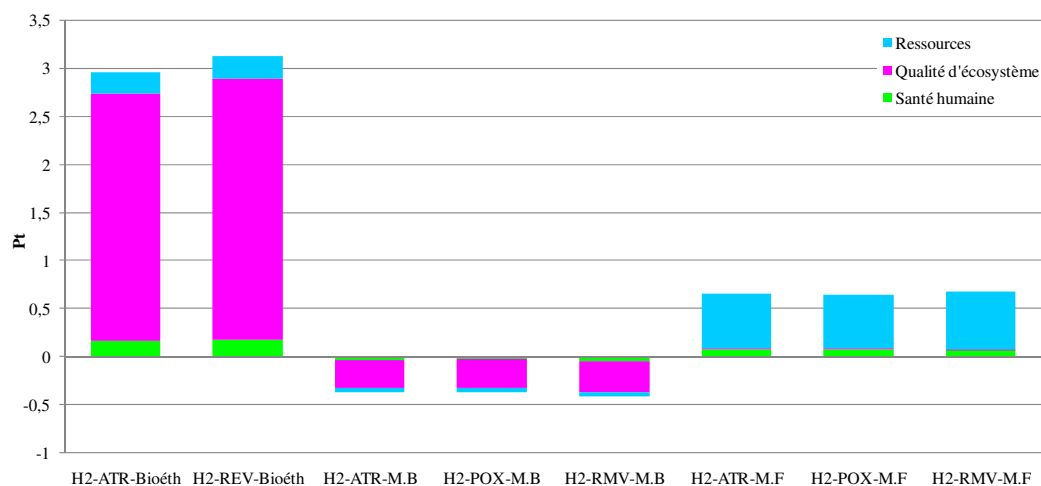


**Figure IV.31:** Comparaison des scénarios de production d'hydrogène sur l'ensemble des impacts considérés

**Tableau IV.29** : Récapitulatif des résultats d'étude d'impacts (méthode CML 2000) et d'exergie

Catégorie d'impact	Unité	ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
		ATR-Bioéth	Bioéth	M.B	M.F	M.B	M.F	M.B	M.F
Epuisement des ressources abio.	g éq. Sb(*)	36,65	38,1	-5,1	88,85	-5,1	88,45	-8,7	92,25
Acidification	g éq. SO <sub>2</sub>	49,7	52	-42,05	10,4	-41,85	10,35	-47,9	8,4
Eutrophisation	g éq PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	66,25	70,15	-68,8	0,5	-68,5	0,5	-74	0,4
Potentiel de réchauffement global (GWP100)	kg éq. CO <sub>2</sub>	8,75	9,15	4,85	10,8	4,85	10,75	4,8	11,15
Toxicité humaine		694,5	715,1	89,5	176,5	88,6	175,4	7,8	101,4
Ecotoxicité aquatique eau douce	g éq. 1,4-DB(**)	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ecotoxicité aquatique marine		284,9	293,9	38,4	59,7	38,1	59,4	7,4	30,3
Ecotoxicité terrestre		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Exergie non utilisée	Ex <sub>détruite</sub>	34,83	37,05	38,80	38,80	38,50	38,50	48,62	48,62
	Ex <sub>rejetée</sub>	8,99	13,59	20,58	20,58	19,84	19,84	14,33	14,33
	Total	43,82	50,64	59,38	59,38	58,34	58,34	62,95	62,95

\* Sb : Antimoine      \*\* 1,4-DB : 1,4 dichlorobenzène      GWP100 : potentiel de réchauffement global sur une échelle de 100 ans

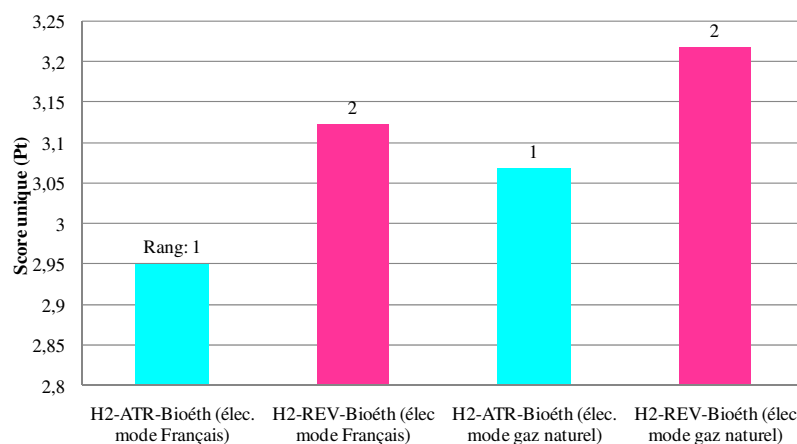


**Figure IV.32** : Comparaison des scénarios étudiés sur la base de scores uniques (méthode Eco-indicateur 99)

L'examen de la Figure IV.32 nous permet de la scinder en trois portions à savoir :

- une portion pour les systèmes de reformage du bioéthanol ;
- une portion pour les systèmes de reformage du méthane fossile ;
- une portion pour les systèmes de reformage du biométhane.

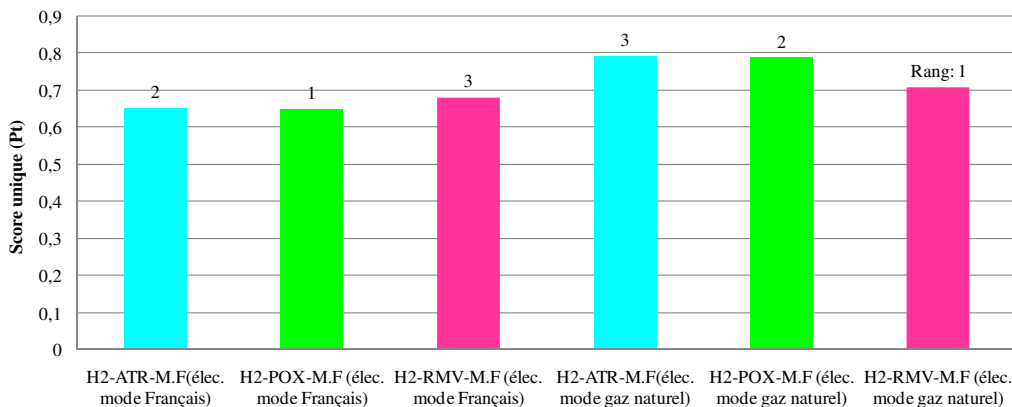
Les procédés de production d'hydrogène à partir du bioéthanol demeurent et de loin les procédés les plus nuisibles à l'environnement. La grande partie de ces nuisances est imputée à l'altération de la qualité d'écosystème (voir Figure IV.32). Celle-ci est attribuée à son tour aux pratiques agricoles et à l'occupation de l'espace lors de la culture des blés. Le système H2-ATR-Bioéth possède de meilleures performances que le système H2-REV-Bioéth malgré sa grande consommation d'énergie électrique. Ceci est dû à sa faible consommation de bioéthanol et par suite une faible consommation de blé. Cela se traduit, évidemment, par moins d'utilisation d'espace cultivable, moins d'engrais,...et enfin moins d'impacts environnementaux. Ceci prouve bien le poids de la phase agricole sur le profil environnemental de la filière hydrogène ex-bioéthanol. La Figure IV.33 montre que ces constatations et ce classement (rang) persistent même en modifiant le mode de production de l'énergie électrique. Par contre les procédés de reformage du bioéthanol sont caractérisés par les meilleures performances exergétiques (moins de consommation d'exergie pour la production d'une quantité bien déterminée d'hydrogène). Ceci s'explique par la grande productivité d'une molécule du bioéthanol en hydrogène par comparaison au méthane (6 moles H<sub>2</sub>/mole du bioéthanol contre 4 moles H<sub>2</sub>/mole du méthane).



**Figure IV.33 :** Effet du mode de production de l'énergie électrique sur la performance environnementale des systèmes de reformage du bioéthanol

La deuxième portion de la Figure IV.32 concerne les procédés de reformage du méthane fossile. Cette portion est caractérisée par une grande consommation des ressources abiotiques

et une grande émissivité des GES. Le procédé d'oxydation partielle du méthane fossile (H2-POX-M.F) possède les meilleures performances environnementales suivi par H2-ATR-M.F et finalement H2-RMV-M.F. Néanmoins ce classement est lié au mode de production de l'énergie électrique. En effet la Figure IV.34 montre qu'en passant du mode électrique français au mode de production à base du gaz naturel (approximativement le mode tunisien) le système H2-RMV-M.F passe au premier rang. Ainsi un classement (ou un résultat d'étude d'impact) de scénarios en ACVE doit être perçu comme un label national, régional et dans certain cas local. Ceci prouve l'intérêt de l'approche ACVE comme outil stratégique servant à l'orientation de politique de développement durable. Ainsi, il n'y a pas de solutions partout applicables, extrapolables de façon générale : l'ACVE peut quant à elle aider à la décision et permettre de valider des choix. Par conséquent, les systèmes doivent être étudiés aux cas par cas tout en respectant les contextes géographique, socio-économique, politique, stratégique... de l'étude en question.



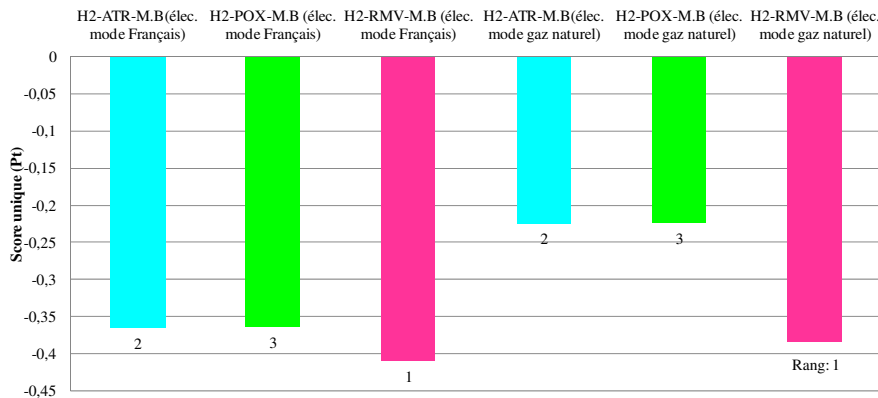
**Figure IV.34** : Effet du mode de production de l'énergie électrique sur la performance environnementale des systèmes de reformage du méthane fossile

Ce changement du classement est imputé à la faible consommation de l'énergie électrique dans le procédé du reformage du méthane à la vapeur (RMV) (environ 20% de celles de l'ATR et du POX). Le passage d'un mode de production de l'énergie électrique à faible émission des GES à un mode à grande émission des GES a altéré le comportement environnemental des systèmes. Un simple examen des résultats de l'inventaire (Tableau IV.16) peut nous induire facilement en erreur. En effet une observation de ce tableau peut nous amener à affirmer que le système POX méthane fossile est meilleur que le système RMV (moins consommation spécifique du méthane, d'émission de CO<sub>2</sub>...). Toutefois l'incorporation de la consommation de l'énergie électrique dans la procédure de comparaison, à travers une ACVE, a modifié le classement, ceci à travers l'incorporation des émissions de



la filière de production électrique dans les émissions de scénarios considérés. Ceci illustre l'intérêt de l'approche globale multicritère ACVE lors de l'évaluation des systèmes industriels. L'étude exergétique des procédés de reformage du méthane montre que le procédé RMV renferme le plus d'exergie non utilisée pour la production d'un kg d'hydrogène. Même les perspectives d'amélioration (par valorisation de l'exergie physique des effluents gazeux) conservent ce procédé en dernière position. Ceci est imputé à sa grande valeur d'exergie détruite (exergie non récupérable) qui est à son tour due aux imperfections thermodynamiques des transformations ayant eu lieu.

La troisième portion du graphique donné par la Figure IV.32 concerne les procédés de reformage du biométhane. Ces procédés sont essentiellement caractérisés par leurs aspects d'impacts évités et engendrant des économies de ressources abiotiques. Le système H2-RMV-M.B possède les meilleures performances environnementales et par suite le système H2-ATR-M.B et H2-POX-M.B. Vue la faible consommation d'électricité du système RMV, la Figure IV.35 montre que le classement des procédés de reformage du biométhane reste intact par substitution du mode de production électrique.



**Figure IV.35 :** Effet du mode de production de l'énergie électrique sur la performance environnementale des systèmes de reformage du biométhane

Le Tableau IV.30 présente un classement des scénarios de bases étudiés en se basant sur les scores uniques donnés par la méthode Eco-Indicateur 99.

**Tableau IV.30 :** Classement des scénarios étudiés par scores uniques (Pt) (méthode Eco-Indicateur 99)

	ATR-Bioéth	REV-Bioéth	ATR-M.B	ATR-M.F	POX-M.B	POX-M.F	RMV-M.B	RMV-M.F
Score (Pt)	2,95	3,12	-0,37	0,65	-0,36	0,65	-0,41	0,68
Rang	7	8	2	5	3	4	1	6

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Afin de pouvoir maintenir ou même mondialiser notre mode de développement, fortement dépendant d'une énergie fossile en raréfaction et qui empoisonne notre planète, nous devrions découvrir rapidement des sources d'énergie alternatives, abondantes, peu chères et propres dans un délai maximum de quelques dizaines d'années. L'hydrogène apparaît comme une alternative sérieuse pour devenir le vecteur énergétique de demain. Il semble inépuisable et il est présent partout sous forme d'eau. Il peut donc être produit dans le monde entier, ce qui résout les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. De plus, il ne crée, a priori, aucune pollution. L'hydrogène semble donc idéal mais cette vision est extrêmement simpliste et ne prend pas en compte les diverses difficultés rencontrées au cours de sa production, son stockage, sa distribution et son utilisation.

Si les systèmes énergétiques basés sur l'hydrogène séduisent, il ne faut pas perdre de vue que l'hydrogène n'est pas une énergie primaire et qu'il doit d'abord être produit, ce qui n'exclut pas la présence de difficultés. Dire que l'hydrogène est un vecteur énergétique propre suppose que les procédés de production de l'hydrogène ainsi que les processus associés dans la chaîne de production eux-mêmes ne génèrent pas d'émissions polluantes. Ainsi le choix de techniques de production d'hydrogène doit prendre en considération tous les processus impliqués dans la chaîne de production. L'Analyse du Cycle de Vie Exergétique a été retenue comme l'outil le plus abouti pour aider à résoudre ce type de problème.

L'objectif de notre travail est d'étudier, via l'approche ACVE, des scénarios de production d'hydrogène dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace tout en identifiant les étapes les plus polluantes de chaque scénario. Il s'inscrit dans le cadre de recherche et de développement d'un nouveau vecteur d'énergie, l'hydrogène. Les résultats peuvent être perçus comme des outils d'aide à la définition des nouvelles politiques énergétiques et environnementales.

Dans le premier chapitre les différentes techniques de production d'hydrogène ont été présentées. La multitude de ces techniques ne signifie pas que la course vers l'économie de l'hydrogène est gagnée. Des travaux de recherche et de développement sont encore nécessaires pour résoudre les problèmes du secteur de l'hydrogène et ceci malgré tous les succès obtenus pendant ces dernières années (apparition des moteurs et des voitures à hydrogène, mise en place des nouveaux dispositifs de stockage...). Le choix de la technologie de production d'hydrogène doit faire

référence à des méthodes multicritères qui tiennent compte de tous les processus associés à sa production. En effet, face aux multiples impacts environnementaux, à la complexité de leur évaluation et aux éventuelles interactions entre eux, le recours à des méthodes d'évaluation environnementale demeure nécessaire. Nous avons montré que l'Analyse du Cycle de Vie est particulièrement intéressante dans la perspective de durabilité puisqu'elle couvre l'ensemble du cycle de vie d'un produit et permet d'éviter que les améliorations environnementales locales soient le résultat d'un simple déplacement de la charge polluante. La considération de l'efficacité exergétique comme un critère de comparaison supplémentaire aux critères environnementaux, à travers l'ACVE, dotera l'ACV d'outils plus pertinents de comptabilisation de la consommation des ressources abiotiques. Ainsi, l'augmentation de l'efficacité exergétique des procédés a été considérée comme une solution pour réduire les impacts environnementaux à travers la diminution de la dégradation des ressources naturelles. En conséquence, l'ACVE a été retenue, dans le présent travail, comme outil de comparaison des scénarii de production d'hydrogène. Elle nous a montré lequel est le plus éco-efficace. Elle nous a, également, doté d'outils pertinents de comparaison entre les différentes étapes de ces scénarios en identifiant les lieux des potentiels d'amélioration environnementale.

Le deuxième chapitre a été consacré à la production d'hydrogène à partir du méthane (constituant principal du gaz naturel). Les trois techniques ont été étudiées, à savoir le reformage du méthane à la vapeur (RMV), l'oxydation partielle (POX méthane) et le reformage autotherme (ATR méthane). Les résultats obtenus ont montré qu'une molécule du méthane alimentant le procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle est la plus productrice en hydrogène. Le procédé de POX méthane était le moins émetteur d'un gaz considéré à effet de serre, le CO<sub>2</sub>. Le procédé de POX détient la meilleure performance énergétique. Il présente la plus faible consommation d'énergie primaire pour la production d'une quantité bien déterminée d'hydrogène. Le procédé de POX méthane représente, en plus, l'utilisation la plus rationnelle de son exergie entrante. Ainsi il possède le plus grand rendement exergétique et la plus faible exergie non utilisée. Les résultats ont montré, pour les trois procédés, que l'ensemble des systèmes réactionnels (Reformeur, WGS et COPROX) sont responsables d'une grande partie de l'exergie détruite. On a démontré, à travers un cas pratique, comment on peut exploiter les recommandations d'une analyse exergétique pour améliorer les performances d'une unité de RMV. Ceci dote le concept d'exergie d'une position stratégique de recherche pour le développement de nouveaux procédés plus

propres et respectant l'environnement. Cela rendra l'exergie un outil bien adapté pour la mise en place de l'éco-conception et pour la réussite des politiques de développement durable. On a prouvé, également, comment un choix rationnel des paramètres opératoires d'un procédé de RMV peut contribuer à l'amélioration de ses performances énergétiques et exergetiques. Cette constatation doit être prise en considération lors de la conception des nouvelles technologies de production d'hydrogène.

Dans le troisième chapitre de ce manuscrit on a étudié les procédés de production d'hydrogène à partir de l'éthanol. Ce thème est actuellement très étudié dans la mesure où l'éthanol peut être produit à partir de la biomasse ce qui qualifiera, à priori, l'hydrogène de biologique et renouvelable. Les deux techniques recommandées par la bibliographie ont été étudiées à savoir le reformage de l'éthanol à la vapeur (REV) et le reformage autotherme (ATR éthanol). Nous avons montré qu'à production égale d'hydrogène, le procédé d'ATR consomme moins d'éthanol et possède les meilleures performances énergétiques et exergetiques comparé à celui de REV. Il présente par conséquent, une utilisation plus rationnelle à la fois de l'énergie et de l'exergie entrante.

Le quatrième chapitre est consacré aux analyses de cycles de vie. *En premier lieu*, une ACV d'un système de production de bioéthanol à partir de blé a été effectuée. Elle nous a permis de nous rendre compte des impacts environnementaux générés lors de la production de cette matière première de production d'hydrogène. Il s'est avéré que la phase agricole de la production du blé est la principale source des gaz à effet de serre (GES) avec une contribution d'environ 55% de l'ensemble des émissions des GES de la filière. Ceci est dû, en particulier, aux importantes émissions du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) (directes et indirectes). Cette phase agricole est, également, responsable de la quasi totalité des impacts eutrophisation et acidification. Ceci s'explique par l'utilisation des engrais chimiques pour la fertilisation des sols engendrant un apport excessif de nutriments et de composés acidifiants dans le milieu entraînant un déséquilibre des cycles biogéochimiques. Les résultats de l'ACV du bioéthanol ont été par la suite exploités pour effectuer l'ACVE d'hydrogène ex-bioéthanol. *En second lieu*, on a réalisé une ACV d'un système de production du biométhane. L'étude du scénario de base pour la production du biométhane (digesteur dans la ferme, cogénérateur sur site,...) que nous avons effectué a montré que tous les impacts environnementaux autres que l'effet de serre sont des impacts évités. Les

résultats ainsi obtenus ont servis pour l'ACVE hydrogène ex-biométhane. *En troisième lieu*, les ACVE de huit scénarios de production d'hydrogène ont été effectuées. Ces scénarios se basent sur des techniques de reformage suivantes :

- Trois pour le reformage du méthane fossile (RMV-M.F, ATR-M.F et POX-M.F).
- Trois pour le reformage du biométhane (RMV-M.B, ATR-M.B et POX-M.B).
- Deux pour le reformage du bioéthanol (REV-Bioéth. et ATR-bioéth.).

A la lumière des résultats obtenus, on peut retenir que :

- Les scénarios de production d'hydrogène à partir du méthane fossile, technique mûre et largement utilisée, sont les plus gros consommateurs de ressources abiotiques et les plus émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Ainsi ils ne constitueront pas de solutions durables du fait de l'utilisation des ressources fossiles, qui sont par définition épuisables. Le problème d'émission excessive de CO<sub>2</sub> peut, à condition que l'intérêt environnemental de cette technique soit vérifié par des ACVE, être résolu par des systèmes de captage et de stockage de CO<sub>2</sub>. Toutefois, les procédés de reformage du méthane, actuellement fonctionnels, peuvent ouvrir le chemin de la technologie à hydrogène dans la période de transition des systèmes énergétiques. Le scénario de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane fossile (H<sub>2</sub>-POX-M.F) possède les meilleures performances environnementales suivi par H<sub>2</sub>-ATR-M.F et finalement H<sub>2</sub>-RMV-M.F. Cependant, l'analyse de sensibilité a montré que ce classement est lié au mode de production de l'énergie électrique. On doit, par conséquent, être vigilant au classement lors du passage d'un pays à un autre.

- Le recours au bioéthanol produit à partir du blé comme source d'hydrogène présente des effets néfastes sur l'environnement. En effet, ces procédés sont caractérisés par de grands pouvoirs d'eutrophisation et d'acidification. Ils présentent également de grands seuils de toxicité pour la santé humaine sans oublier leur incidence non négligeable sur l'effet de serre. Notre étude a montré que tous ces effets sont directement liés aux activités agricoles de production du blé. Ainsi, les qualifications « durable » et « renouvelable » de cette source d'hydrogène (ex biomasse : blé) restent à priori un label qui doit être bien étudié dans chaque type de situation. Toutefois, le profil environnemental d'une filière d'hydrogène ex-bioéthanol peut constituer une

solution plus pertinente si on modifie la matière première de production du bioéthanol (origine du problème dans nos scénarii de base). On peut, dans ce cas, envisager de produire du bioéthanol à partir des effluents de l'industrie agroalimentaire, de sucrerie, des déchets lignocellulosiques, etc. Les procédés de production d'hydrogène à partir du bioéthanol sont caractérisés par les meilleures performances exergetiques. Ceci est en étroite liaison avec la richesse de la molécule de l'éthanol en hydrogène par comparaison avec celle du méthane. Le scénario de production d'hydrogène par reformage autotherme du bioéthanol (H<sub>2</sub>-ATR-Bioéth.) possède de meilleures performances que celui du reformage du bioéthanol à la vapeur (H<sub>2</sub>-REV-Bioéth.) et cela malgré sa grande consommation d'énergie électrique. Ceci est dû à sa faible consommation du bioéthanol et par la suite à une faible consommation de blé. Cela se traduit, évidemment, par la réduction d'espace cultivable, d'engrais,...et enfin moins d'impacts environnementaux. Ceci prouve bien le poids de la phase agricole sur le profil environnemental de la filière hydrogène ex-bioéthanol.

-Le recours au biométhane comme source d'hydrogène peut présenter, dans certaines configurations, une solution intéressante. Considéré comme source renouvelable, le biométhane constitue, dans notre étude, la source de production d'hydrogène la plus éco-efficace. Le profil environnemental d'une filière hydrogène ex-biométhane peut être plus intéressant par amélioration du système de digestion anaérobie avec un système de reformage sur site. Malgré sa grande consommation en méthane et vu sa faible consommation d'électricité, le système de production d'hydrogène par reformage du biométhane (H<sub>2</sub>-RMV-M.B) possède les meilleures performances environnementales, ensuite le système H<sub>2</sub>-ATR-M.B et enfin le système H<sub>2</sub>-POX-M.B.

D'un point de vue environnemental, notre étude recommande l'utilisation des procédés de production d'hydrogène par reformage du biométhane. Toutefois, le reformage du bioéthanol peut constituer une solution durable, si sa production est respectueuse de l'environnement.

Enfin ce travail n'est qu'une modeste contribution à l'étude de système énergétique à base d'hydrogène. Plusieurs voies d'amélioration s'annoncent. On propose d'étendre notre étude à d'autres systèmes de production d'hydrogène notamment ceux se basant sur la valorisation de la biomasse. En effet, la biomasse est actuellement considérée comme la source d'énergie ayant le

meilleur potentiel pour satisfaire les besoins énergétiques de la société moderne, à la fois dans les pays développés et dans ceux en voie de développement. Elle peut constituer une source durable pour la production d'hydrogène (à condition que tous les handicaps techniques et technologiques puissent être surmontés). On peut penser à substituer la matière première de production de bioéthanol (blé dans notre cas de base et source des problèmes environnementaux) à d'autres substrats à faible valeur ajoutée. On propose, également, d'étudier les systèmes de production d'hydrogène par couplage de l'électricité par voie renouvelable avec l'électrolyse, éolienne/électrolyse ou photovoltaïque/électrolyse ou hydraulique/électrolyse. Ces alternatives peuvent présenter des solutions propres pour la production d'hydrogène. Les voies nucléaires, notamment celle basées sur le réacteur quatrième génération présenteront, à notre avis, dans les années à venir la source la plus commode pour la production d'hydrogène à grande échelle. Elles peuvent entrer dans le champ de notre étude. Le projet SimaPro qu'on a établi offre, aisément, la possibilité d'être étendu à d'autres domaines de production d'hydrogène. Ceci a été considéré dès la phase de sa conception.

Pour qu'elle soit complète, notre étude devrait comprendre des volets économiques pour rendre compte des rentabilités des opérations de production d'hydrogène. L'approche Coût du Cycle de Vie Exergétique (CCVE) peut présenter une solution pertinente répondant simultanément aux questions environnementales, exergétiques et économiques. Par ailleurs, il serait très intéressant d'appliquer l'ACVE à des chaînes complètes d'hydrogène (production, stockage, distribution et utilisation). Cette ACVE permettrait ainsi, à titre d'exemple, de comparer des voitures à « hydrogène » à d'autres utilisant différents types de carburants (essence, gaz naturel, bioéthanol, E85, etc.).



*Références bibliographiques*

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **A**

**Aasberg-Petersen K.**, Christensen T.S., Nielsen C.S., Dybkjaer I., Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications, *Fuel Process. Technol.*, **2003**, 83, pp. 253–261.

**Ademe**, Analyses de Cycle de Vie appliquées aux biocarburants de première génération consommés en France, Rapport final, **2010**, <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=70535&p2=14230&ref=14230>.

**Ademe**, Changement climatique : un défi majeur, document ADEME et Mission Interministérielle de l'effet de serre, **2000**, 23 p.

**Ademe**, Cirad, Observer, Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production de l'électricité- Procédés et acteurs, Rapport Octobre **2001**.

**Adhikari S.**, Fernando S., Hydrogen membrane separation techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, pp. 875-881.

**AFH2**, Association Française de l'hydrogène, Etude technico-économique prospective sur le coût de l'hydrogène, <http://www.afh2.org/>, **2010**.

**AFNOR**, Recueil de normes françaises : management de l'environnement, 2<sup>ème</sup> édition, **1996**.

**Aicher T.**, Full J., Schaadt A., A portable fuel processor for hydrogen production from ethanol in a 250 W fuel cell system, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34(19), pp. 8006-8015.

**Al-Muslim H.**, Dincer I., Zubair SM., Effect of reference state on exergy efficiencies of one and two stage crude oil distillation plants. *International Journal of Thermal Science*, **2005**, 44, pp. 65-73.

**Alverbro K.**, Björklund A., Finnveden G., Hochschorner E., Hägvall J., A life cycle assessment of destruction of ammunition *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 170(2-3), pp. 1101-1109.

*Références bibliographiques*

**André P.**, Delisle C., Revret J.P., L'évaluation des impacts sur l'environnement : processus, acteurs et pratique, Presses internationales polytechniques, ISBN 2-553-01132-6, **2003**, 519 p.

**Antal M.J.**, producing fuels from solar energy, Toward a solar civilization, MIT Press, Cambridge, **1978a**, 80-84.

**Antal M.J.**, Synthesis gas production from organic wastes by pyrolysis /steam reforming, Energy from biomass and wastes, I.G.T, Chicago, 1978b, pp. 495-524 .

**Arpke A.**, Strong K., A comparison of life cycle cost analyses for a typical college dormitory using subsidized versus full-cost pricing of water Ecological Economics, **2006**, 58(1), pp. 66-78 .

**Aspen Plus™**, Physical property methods and models Software version, Aspen Technology Inc., USA, **1988b**.

**Aspen Plus™**, User Guide (Seventh edition) Software Version, Aspen Technology Inc., USA, **1988a**.

**Auer S.**, Haulio M., Lekawska L., Sonnleitner M., Life Cycle Assessment Ethanol vs. Biogas used as car fuels, Institute of Environmental Strategies Research KTH, Sweden **2006**.

**Auer S.**, Haulio M., Lekawska L., Sonnleitner M., Life Cycle Assessment Ethanol vs. Biogas used as car fuels, Institute of Environmental Strategies Research KTH, Sweden **2006**.

**Avila-Neto C.N.**, Dantas S.C., Silva F.A., Franco T.V., Romanielo L.L., Hori C.E., Assis A.J. Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design, Journal of Natural Gas Science and Engineering 1, **2009**, pp. 205–215.

**Ayres R. U.**, Ayres L. W., Martinas K., Exergy waste accounting and life-cycle analysis, Energy, **1998**, 23, pp. 355-363.

**Ayres R. U.**, Life cycle analysis: a critique, Resour. Conserv. Recycl., **1995**, 14, pp. 199-223.

**Ayres R.U.**, Eco-thermodynamics: economics and second law, Ecological Economics, **1998**, 26, pp. 189-209.

*Références bibliographiques*

**Azapagic A.**, Life cycle assessment and its application to process selection design and optimization, *Chemical Engineering Journal*, **1999**, 73, pp. 1-21.

**B**

**Baral A.**, Bakshi B. R., Emergy analysis using US economic input–output models with applications to life cycles of gasoline and corn ethanol, *Ecological Modelling*, **2010**, 221(15), pp. 1807-1818.

**Barbaa D.**, Giacobbe F., De Cesaris A., Farace A., Iaquaniello G., Pipino A., Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen (part one), *Int J Hydrogen Energy*, **2008**, 33 pp. 3700 – 3709.

**Barelli L.**, G. Bidini, F. Gallorini, S. Servili, Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review, *Energy*, **2008**, 33, pp. 554–570

**Bejan A.**, Tsatsaronis G., Moran M., thermal design and optimization, John Wiley: New York **1996**.

**Belem G.**, Revéret J. P., Gendron C., L'analyse du cycle de vie comme outil de développement durable, Chaire de responsabilité sociale et de développement durable, ESG-UQAM, Bibliothèque nationale du Québec, **2005**, ISBN 2-923324-29-3.

**Belhani M.**, Analyse de cycle de vie exergétique de systèmes de traitement des eaux résiduaires, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine INPL-Nancy France, **2008**.

**Belova A.A.G.**, Yegualp T.M., Yee C.T., Feasibility study of in situ CO<sub>2</sub> capture on an integrated catalytic CO<sub>2</sub> sorbent for hydrogen production from methane, *Energy Procedia* 1, **2009**, pp. 749–755.

**Benoist A.**, Dron D., Rabl A., Assaad Z., Méthodologie de l'Analyse de Cycle de Vie Normes et méthodes courantes, Rapport final 1ère partie, Mines Paris ParisTech Armines, Centre énergétique, **2008**.

*Références bibliographiques*

**Berglund M.**, Biogas Production from a Systems Analytical Perspective, Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Engineering Environmental and Energy Systems Studies LTH, Faculty of Engineering at Lund University Sweden, **2006**.

**Berglund M.**, Borjesson P., Assessment of energy performance in the life-cycle of biogas production, *Biomass and Bioenergy*, **2006**, 30, pp. 254–266.

**Berhane H. G.**, Gonzalo G-G., Laureano J., Dieter B. A., systematic tool for the minimization of the life cycle impact of solar assisted absorption cooling systems, *Energy*, **2010**, 35(9), pp. 3849-3862.

**Bernardo P.**, Barbieri G., Drioli E., Evaluation of membrane reactor with hydrogen-selective membrane in methane steam reforming, *Chemical Engineering Science*, **2010**, 65, pp. 1159–1166 .

**Biswas P.**, Kunzru D., Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst: effect of support and metal loading. *Int J Hydrogen Energy*, **2007**, 32, pp. 969-980.

**Bliefert C.**, Perraud R., *Chimie de l'environnement-air, eau, sols, déchets*, Edition De Boeck, ISBN 2-7445-0086-0, **2001**, 477 p.

**Bonaiti J.P.**, *Environnement : de l'adaptation à l'anticipation scientifique*, Génie industriel, les enjeux économiques, PUG, **1994**.

**Boone D. R.**, Jonhson R. L., Liu Y., Diffusion of The Interspecies Electron Carriers H<sub>2</sub> and Formate in Methanogenic Ecosystems and Its Implications in the Measuement of Km for H<sub>2</sub> of Formate Uptake, *Applied and Environmental Microbiology*, **1989**, 55, pp. 1735–1741.

**Borel L.**, *Thermodynamique et Energétique volume I*, Presses Polytechniques Romandes, Suisse, **1987**.

**Borjesson P.**, Berglund M., Environmental systems analysis of biogas systems- Part I: Fuel-cycle emissions, *Biomass and Bioenergy*, **2006**, 30, pp. 469-485.

*Références bibliographiques*

**Bourgeois R.**, Cogniel D., *Mémotech Electrotechnique*, collection A. Capliez 5<sup>ème</sup> édition, Editions Casteilla, Paris, **1996**.

**Bowers M. B.**, *Environmental impact assessment: a practical guide*, Ed McGraw Hill Professional, ISBN 0070404100, **1997**, 320 p.

**Braun R.**, *Improvement of Crop Plants for Industrial End Uses*, chap. anaerobic digestion: a multi-faceted process for energy, environmental, management and rural development, Springer, **2007**, pp. 335–416.

**Brentrup F.**, Kusters J., Kuhlmann H., Lammel J., *Environmental impact assessment of agricultural production systems using the life cycle assessment methodology - Part I. Theoretical concept of a LCA method tailored to crop production*, *European Journal of Agronomy*, **2004**, 20, pp. 247-264.

**Brezet J.C.**, Van Hemel C., *Ecodesign- A promising approach to sustainable production and consumption*, **1997**, UNEP, United Nations Publication .

**Brzustowski T.A.**, *Toward a second-law taxonomy of combustion processes*, *Energy*, **1980**, 5, pp. 743–756.

## C

**Calzavara Y.**, Jousot-Dubien C., Boissonnet G., Sarrade S., *Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production*, *Energy Conversion and Management*, **2005**, 46(4), pp. 615-631.

**Carter T.**, Keeler A., *Life-cycle cost–benefit analysis of extensive vegetated roof systems*, *Journal of Environmental Management*, **2008**, 87(3), pp. 350-363.

**CCDE**, *Synthèse: Evaluer les politiques environnementale*, **2007**, 8 p.

**Chan S.H.**, Wang H.M., *Thermodynamic and Kinetic Modeling of an Autothermal Methanol reformer*, *J. Power Sources*, **2004**, 126, pp 8-15.

*Références bibliographiques*

**Charter M.**, Belmane I., Integrated Product Policy (IPP) and eco-product development (EPD), The journal of sustainable product design, **1999**, 10, pp. 17-29.

**Chel A.**, Tiwari G.N., Performance evaluation and life cycle cost analysis of earth to air heat exchanger integrated with adobe building for New Delhi composite climate, Energy and Buildings, **2009**, 41(1), pp. 56-66.

**Cheng Y.S.**, Pena M.A., Yeung K.L., Hydrogen production from partial oxidation of methane in a membrane reactor, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **2009**, 40, pp. 281–288

**Chevalier C.**, Meunier F., Environmental assessment of biogas co- or tri-generation units by life cycle analysis methodology, Applied Thermal Engineering, **2005**, 25, pp. 3025–3041 .

**Chevalier J.**, Elaboration d'un protocole d'analyse de cycle de vie des procédés- Applications aux traitements des fumées d'incinération des déchets ménagers, thèse, 1999, INSA Lyon laboratoire LAEPSI.

**Choi H.S.**, Lee T.J., Kim Y.G., Song S.L., Performance improvement of multiple-effect distiller with thermal vapor compression system by exergy analysis, Desalination, **2005**, 182, pp. 239–249 .

**Clift R.**, Clean technology – an introduction, J Chem Tech Biotechnol, **1995**, 62, pp. 321-326.

**Clift R.**, Clean technology – the idea and the practice, J Chem Tech Biotechno, **1997**, 68, pp. 347-350

**Clift R.**, Longley A. J., Introduction to clean technology. In: Kirkwood RC, Longley AJ, editors. Clean technology and the environment. London Blackie, **1995**, pp. 174-198.

**Cohce M.K.**, Dincer I., Rosen M.A., Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification, International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35(10), pp. 4970-4980.

**Comelissen R. L.**, Thermodynamics and sustainable development: the use of exergy analysis and the reduction of irreversibility, PhD dissertation, University of Twente, Netherlands, **1997**.

**Connelly L.**, Koshland C. P., Two aspects of consumption: Using an exergy-based measure of degradation to advance the theory and implementation of industrial ecology, *Resources, conservation and Recycling*, **1997**, 19, pp. 199-217.

**Couhert C.**, Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse, Thèse, Ecole des Mines de Paris, **2007**.

## **D**

**Dai Y.**, Wang J., Gao L., Exergy analysis, parametric analysis and optimization for a novel combined power and ejector refrigeration cycle, *Applied Thermal Engineering*, **2009**, 29, pp. 1983–1990.

**Das D.**, Dutta D., Nath K., Kotay S. M., Das A. K., Veziroglu T. N., Role of Fe-hydrogenase in biological hydrogen production, *Current Science*, **2006**, 90, pp. 1627-1637.

**Decher R.**, Exergy conversion: systems, flow physics and engineering, Edition Oxford University Press.Oxford, USA, **1994**.

**Demirbas A.**, Hydrogen—rich gas from fruit shale via supercritical water extraction, *Int J Hydrogen Energy*, **2004**, 29, pp.1237–1243.

**Deng J.**, Wang R., Wu J., Han G., Wu D., Li S., Exergy cost analysis of a micro-trigeneration system based on the structural theory of thermoeconomics, *Energy*, **2008**, 33(9), pp. 1417-1426 .

**Dewulf J.**, Van Langenhove H., Integrating industrial ecology principles into a set of environmental sustainability indicators for technology assessment, *Res., Cons., Recycl.*, **2005**, 43, pp. 419-432 .

**Dewulf J.**, van Langenhove H., Muys B., Bruers S., Bakshi B. R., Grubb G. F., Paulus D. M., Sciubba E., Exergy: Its potential and limitations in environmental Science Technology, *Environ Sci Technol*, **2008**, 42 (7), pp. 2221-2232.



*Références bibliographiques*

**Dias** J.A.C., Assaf J.M., Autothermal reforming of methane over Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals, *J. Power Sources*, **2004**, 130, pp. 106–110.

**Dincer** I., The role of exergy in energy policy making, *Energy Policy*, **2002**, 30(2), pp.137-149.

**Duan** H., Eugster M., Hischer R., Streicher-Porte M., Li J., Life cycle assessment study of a Chinese desktop personal computer *Science of The Total Environment*, **2009**, 407(5), pp. 1755-1764.

**Dufour** J., Gálvez J.L., Serrano D.P., Moreno J., Martínez G., Life cycle assessment of hydrogen production by methane decomposition using carbonaceous catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35(3), pp. 1205-1212 .

**Dufour** J., Serrano D.P., Gálvez J.L., Moreno J., García C., Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34(3), pp. 1370-1376.

**Dunbar** W.R., Lior N., Sources of combustion irreversibility, *Comb Sci Technol*, **1994**, 103, pp. 41–61 .

## **E**

**Ekvall** T., Finnveden G., Allocation in ISO 14041 – a critical review, *Journal of Cleaner Production*, **2001**, 9, pp. 197-208.

**EM**, La grande mode des ACV, article paru dans *Environnement Magazine* n°: 1609, Juillet/Août **2002**, pp. 16-19.

## **F**

**Farrauto** R.J., Introduction to solid polymer membrane fuel cells and reforming natural gas for production of hydrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**, 56, pp. 3-7

*Références bibliographiques*

**Fatsikostas** A.N., Verykios X. E., Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts, *Journal of Catalysis*, **2004**, 225(2), pp. 439-452.

**Feidt** M., Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes de procédés, Edition Lavoisier, Paris France, **1987**.

**Feng** Y., Luo S.Y., Hu Z.Q., Xiao B., Cheng G., Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition, *Bioresource Technology*, **2010**, 101(14), pp. 5633-5637 .

**Ferreira-Aparicio** P., Benito M., Kouachi K., Menad S., Catalysis in membrane reformers: a high-performance catalytic system for hydrogen production from methane, *Journal of Catalysis*, **2005**, 231(2), pp. 331-343.

**Finnveden** G., Östlund P., Exergies of natural resources in the life-cycle assessment and other applications, *Energy*, **1997**, 22 (9), pp. 923-932.

**Freni** S., Calogero G., Cavallaro S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, *Journal of Power Sources*, **2000**, 87, pp. 28–38.

**Freni** S., Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2001**, 94(1), pp. 14-19.

**Fujiwara** S., Kasai S., Yamauchi H., Yamada K., Makino S., Matsunaga K., Yoshino M., Kameda T., Ogawa T., Momma S., Hoash E., Hydrogen production by high temperature electrolysis with nuclear reactor, *Progress in Nuclear Energy*, **2008**, 50(2-6), pp. 422-426 .

**Fukada** S., Nakamura N., Monden J., Effects of temperature, oxygen-to-methane molar ratio and superficial gas velocity on partial oxidation of methane for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, pp. 619 – 625 .

## **G**

**Gagioli** R. A., Petit P. J., Use the second law first, *chemtech*, **1977**, 7, pp. 496-506.

## *Références bibliographiques*

**Giunta P.**, Mosquera C., Amadeo N., Laborde M., Simulation of a hydrogen production and purification system for a PEM fuel-cell using bioethanol as raw material, *Journal of Power Sources*, **2007**, 164(1), pp. 336-343.

**Gnansounou E.**, Dauriat A., Villegas J., Panichelli L., Life cycle assessment of biofuels: Energy and greenhouse gas balances: Review, *Bioresource Technology*, **2009**, 100, pp. 4919–4930 .

**Goedkoop M.**, Spriensma R., The Eco-indicator 99: A Damage Oriented Method for Life Cycle Impact Assessment – Methodology report and Methodology Annex, 17 April 2000 2nd ed., PRé Consultants, Pays Bas, **2000**, 111 p.

**Graveland A.J.G.G.**, Gisolf E., Exergy analysis: An efficient tool for process optimization and understanding. Demonstrated on the vinyl-chloride plant of Akzo Nobel, *Computers them. Engng*, **1998**, 22, pp. 545-552

**Grisel L.**, Osset P., L'analyse du cycle de vie d'un produit ou d'un service – applications et mise en pratique, AFNOR, **2004**.

**Guinée J. B.**, Handbook on life cycle assesement: operational guide to the ISO standards, Springer, ISBN 1402002289, **2002**, 704 p.

**Guo L.J.**, Lu Y.J., Zhang X.M., Ji C.M., Guan Y., Pei A.X., Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study, *Catalysis Today*, **2007**, 129(3-4), pp. 275-286.

**Guo Y.**, Wang S.Z., Xu D.H., Gong Y.M., Ma H.H., Tang X.Y., Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2010**, 14, pp. 334–343.

## **H**

**Hadj Ali K.**, Etude cinétique de l'oxydation et de l'autoinflammation en milieu gazeux homogène pauvre et ultra pauvre de carburants de substitution issus de la biomasse, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, **2007**.

*Références bibliographiques*

**Hajjaji** N., Viviane R., Houas A., Pons M.N., Factorial design of experiment (DOE) for parametric exergetic investigation of a steam methane reforming process for hydrogen production, *Chemical Engineering and Processing*, **2010**, 49, pp. 500–507.

**Halabi** M.H., De Croon M.H.J.M., van der Schaaf J., Cobden P.D., Schouten J.C., Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer, *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 137, pp. 568–578.

**Hall** E. R., Hulshoff L. W., Lettinga G., Malina J. F., Pohland J. F. G., Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes, *Water Quality Management Library*, Technomic Publishing Company, **1992**, 7.

**Hallenbeck** PC, Benemann JR., Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes, *Int J Hydrogen Energy*, **2002**, 27, pp. 1185–1193.

**Hau** J. L., Bakschi B. R., Promise and problems of energy analysis, *Ecolo, Modell*, **2004**, 178(1-2), 215.

**Heijungs** R., Guinee J., Huppes G., Lankaijer R.M., Udo De Haes H.A., Wegener Sleeswijk A., Ansems A.M.M., Eggels P.G., Duin Van R., Goede De H.P., Environmental life cycle assessment of products – II: Backgrounds (traduit du néerlandais), Leiden, Pays-Bas: CML, **1992**, 130p.

**Heijungs** R., Guinee J. B., Kleijn R., Rovers V., Bias in normalization: Causes, consequences, detection and remedies. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **2007**, 12(4), pp. 211-216.

**Heinzel** A., Vogel B., Hubner P., Reforming of natural gas—hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, *J. Power Sources*, **2002**, 105, pp. 202–207.

**Hinderink** A. P., Kerkhof F., Lie A., Arons J. S., Kooi H. J., Exergy analysis with a flowsheeting simulator- I. Theory: calculating exergies of material streams. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, 51, pp. 4693-4700.

**Holland** M., Rabl A., Diakoulaki D., Taylor T., Torfs R., Sustools project, Work package 2: Review of tools, rapport project sustools, **2004**, 62 p.

**Hotz N.**, Senn S.M., Poulidakos D., Exergy analysis of a solid oxide fuel cell micropowerplan, Journal of Power Sources, **2006**, 158(1), pp. 333-347.

**Huppés G.**, A general method for allocation, Proceedings of the European workshop on allocation in LCA, Leiden, SETAC- Europe, Brussels, February **1994**.

## **I**

**IEA**, World Energy Outlook 2006 (IEA), **2006**, [www.iea.org](http://www.iea.org).

**IEPF**, Institut de l'énergie et de l'environnement de la francophonie, Guide Biomasse Energie, 2<sup>ème</sup> édition, les publications de l'IEPF, **2005**.

**Inel**, Idaho National Laboratory, <http://energy.inel.gov/gen-iv>, **2010**.

**IPCC** - Intergovernmental Panel on Climate Change, **2010**, [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch).

**IPCC**, Fourth Assessment Report: Changes in human and natural drivers of climate, In Working Group I report : The physical science Basis, **2007**.

**IPCC**, GIEC Bilan 2001 de l'évolution du climat : les éléments scientifiques, rapport du groupe de travail I du GIEC, **2001**, 90 p.

**ISO 14001**, Systèmes de management environnemental : spécifications et lignes directives pour son utilisation, norme française AFNOR en ISO 14001, **1996**, 15 p.

**ISO 14040.**, International Organization for Standardization, Environmental Management – Life Cycle Assessment – General principles and framework, ISO 14040. Geneva, Switzerland, **1997**, 17p.

**ISO 14041a.**, International Organization for Standardization, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Goal and scope definition, ISO 14041. Geneva, Switzerland, **1998**, 27p.

**ISO 14041b.**, International Organization for Standardization, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Inventory analysis, ISO 14041. Geneva, Switzerland, **1999**.

*Références bibliographiques*

**ISO 14042.**, International Organization for Standardization, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life cycle impact assessment, ISO 14042. Geneva, Switzerland, **2000a**, 16p.

**ISO 14043.**, International Organization for Standardization, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Life cycle interpretation, ISO 14043. Geneva, Switzerland, **2000b**, 18p.

**J**

**Janin M.**, Démarche d'éco-conception en entreprise un enjeu : construire la cohérence outils et processus, Thèse, **2000**, Ecole Nationale supérieure d'arts et métiers : Institut conception, mécanique et environnement Chambéry France.

**Jankhah S.**, Abatzoglou N., Gitzhofe F., Thermal and catalytic dry reforming and cracking of ethanol for hydrogen and carbon nanofilaments' production, International Journal of Hydrogen Energy, **2008**, 33(18), pp. 4769-4779.

**Jensen A.A.**, Hoffman L., Moller B.T., Schmidt A., Christiansen K., Elkington J., Van Dijk F., Life Cycle Assessment – A guide to approaches, experiences and information sources, Rapport Environmental Issues Series no. 6. European Environment Agency, **1997**, 119 p.

**Jin H.**, Lu Y., Guo L., Cao C., Zhang X., Hydrogen production by partial oxidative gasification of biomass and its model compounds in supercritical water, International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35(7), pp. 3001-3010.

**Jolliet O.**, Saade M., Crettaz P., Analyse de cycle de vie- comprendre et réaliser un écobilan, Presse Polytechnique et Universitaire Romandes, EPFL, **2005**.

**Jørgensen S.E.**, Nielsen Søren Nors, Application of exergy as thermodynamic indicator in ecology Energy, **2007**, 32(5), pp. 673-685.

**Joshi S.V.**, Drzal L.T., Mohanty A. K., Arora S., Are natural fiber composites environmentally superior to glass reinforced composites? Composites: Part A, **2004**, 35, pp. 371-376.

**Jungmeier G.**, Resch G., Spitzer J., Environmental Burdens over the entire life cycle of a biomass CHP plant, Biomass and Bioenergy, **1998**, 15 (4-5), pp. 311-323.

## **K**

**Karlsson R.**, Luttrupp C., EcoDesign : What's happening ? An overview of the subject area of EcoDesign and the papers in this special issue, *Journal of Cleaner Production*, **2006**, 14, pp. 1291-1298.

**Khalifa K.**, Analyse du cycle de vie, Problématique de l'évaluation des impacts, *Techniques de l'ingénieur, traité génie industriel*, **2002**, G 5610, 10 p.

**Khalifa K.**, La prise en compte de l'environnement dans l'industrie, *Instantanés techniques*, **1998**, 09/98, pp. 37-44.

**Khothari R.**, Buddhi D., Sawhney R.L., Comparaison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable & sustainable energy reviews*, **2008**, 12, pp. 553-563.

**Kling R.**, Thermodynamique générale et applications, Publications de l'Institut Français du Pétrole, Paris France, **1980**.

**Klouz V.**, Fierro V., Denton P., Katz H., Lisse J. P., Bouvot-Mauduit S., Mirodatos C., Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimization, *Journal of Power Sources*, **2002**; 105(1), pp. 26-34.

**Kotas T.J.**, The Exergy Method of Thermal Plant Analysis. 2nd Ed., Krieger Publish in Company, Malabar, Florida, USA, **1995**.

**Kumar S.**, Kumar S., Prajapati J. K., Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation, *Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34, pp. 6655–6668 .

## **L**

**Lambert J.**, Sorin M, Paris J., Analysis of oxygen-enriched combustion for steam methane reforming SMR, *Energy*, **1997**, 22(8), pp. 817–825.

*Références bibliographiques*

**Lave L. B.**, Cobas-Flores E., Hendrickson C. T., McMichael F. C., Using input-output analysis to estimate economy-wide discharges, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29 (5) 420A-6A .

**Le Goff P.**, Laouir A., Cachot T., Hornut J.M., Quelle température de référence choisir dans le calcul d'exergie ?, *Entropie*, **2000**, 229, pp. 59-62.

**Le Goff P.**, *Energétique industrielle : Analyse thermodynamique et mécanique des économies d'énergie*, Tome 1, Technique & Documentation, Paris, **1982**.

**Lei Y.**, Feng X., Min S., Parameters optimization of hydrogen production from glucose gasified in supercritical water by equivalent cumulative exergy analysis, *Applied Thermal Engineering*, **2007**, 27, pp. 2324–2331.

**Leprince P.**, *Le raffinage du pétrole, Procédés de Transformation*, Editions Technip, **1998**, 704p.

**Levin DB**, Pitt L, Love M., Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application, *Int J Hydrogen Energy*, **2004**, 29, pp. 173–185.

**Li S.**, Xu S., Liu S., Yang C., Lu Q., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, **2004**, 85(8-10), pp. 1201-1211.

**Lindfors L.G**, Christiansen K., Hoffman L., Virtanen Y., Juntilla V., Hanssen O.J., Ronning A., Ekvall T., Finnvenden G., *Nordic guidelines on life-cycle assessment*, Nord, **1995**.

**Lim S.R.**, Park J.M, Environmental indicators for communication of life cycle impact assessment results and their applications, *Journal of Environmental Management*, **2009**, 90(11), pp. 3305-3312.

**Lohani S.P.**, Energy and exergy analysis of fossil plant and heat pump building heating system at two different dead-state temperatures, *Energy*, **2010**, 35, pp. 3323-3331.

**Lombardi L.**, *LCA comparaison of technical solutions for CO2 emissions reduction in power generation*, Thèse, Université des Etudes de Florence, Département de l'énergie Sergio Stecco, Italie, **2000**.



*Références bibliographiques*

**Lu Y.J.**, Jin H., Guo L.J., Zhang X.M., Cao C.Q., Guo X., Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2008**, 33(21), pp. 6066-6075.

**Luo L.**, Van Der Voet E., Huppes G., Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2009**, 13, pp. 1613–1619.

**Lutz A.**, Bradshaw R, Keller J, Witmer D., Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming, *Int J Hydrogen Energy*, **2003**, 28, pp. 159–167.

**Lutz A.**, Power parks system simulation. DOE Hydrogen Program, Progress Report, **2004**.

**Luwei C.**, Qi H., Jianyi L., Dautzenberg F.M., Hydrogen production by coupled catalytic partial oxidation and steam methane reforming at elevated pressure and temperature, *J. Power Sources*, **2007**, 164, pp. 803–808.

**Lv P.**, Yuan Z., Ma L., Wu C., Chen Y., Zhu J., Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier, *Renewable Energy*, **2007**, 32(13), pp. 2173-2185.

## **M**

**Mahishi M.R.**, Sadrameli M.S., Vijayaraghavan S., Goswami D.Y., A novel approach to enhance the hydrogen yield of biomass gasification using CO<sub>2</sub> sorbent, *Journal of Engineering for GasTurbines and Power*, **2008**, 130, pp. 011501–0115018.

**Majlan E.H.**, Wan Daud Wan R., Iyuke S.E., Mohamad A.B., Kadhum A.A.H., Mohammad A.W., Takriff M. S., Bahaman N., Hydrogen purification using compact pressure swing adsorption system for fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, pp.2771-2777.

**Malça J.**, Freire F., Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bio-ethyl tertiary butyl ether (bioETBE): Assessing the implications of allocation, *Energy*, **2006**, 31 pp. 3362–3380.

*Références bibliographiques*

**Mancini F.**, Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération de l'énergie, Thèse, Université bordeaux I, **2006** .

**Manish S.**, Banerjee R., Comparaison of biohydrogen process, Int J Hydrogen Energy, **2008**, 33, pp. 279-286.

**Mariño F.**, Descorme C., Duprez D., Supported base metal catalysts for the preferential oxidation of carbon monoxide in the presence of excess hydrogen (PROX), Applied Catalysis B: Environmental, **2005**, 58(3-4), pp. 175-183.

**Martínez E.**, Sanz F., Pellegrini S., Jiménez E., Blanco J., You are entitled to access the full text of this document Life cycle assessment of a multi-megawatt wind turbine, Renewable Energy, **2009**, 34(3), pp. 667-673.

**Mas V.**, Kipreos R., Amadeo N., Laborde M., Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method, International Journal of Hydrogen Energy, **2006**, 31, (1), pp. 21-28.

**Matsumura Y.**, Minowa T., Potic B., Kersten Sascha R.A., Prins W., Van Swaaij Willibrordus P.M., Van de Beld B., Elliott Douglas C., Neuenschwander Gary G., Kruse A., Antal J. M.J., Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects, Biomass and Bioenergy, **2005**, 29(4), pp. 269-292.

**Mc Carty P. L.**, Mosey F. E., Modeling of anaerobic digestion processes a discussion of concepts, Water Science and Technology, **1991**, 24, pp. 17-33.

**Midilli A.**, Ay M., Dincer I., Rosen M.A., On hydrogen and hydrogen energy strategies I : current status and needs, Renewable & sustainable energy reviews, **2005**, 9, pp. 255-271.

**Millet D.**, Prise en compte de l'environnement en conception : proposition d'une démarche d'aide à la conception permettant de limiter les ponctions et rejets engendrés par le produit sur son cycle de vie, Thèse, ENSAM Paris, **1995**.

**Moletta R.**, Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaire, 2<sup>ème</sup> édition. Tec & Doc, Lavoisier, **2006**.

*Références bibliographiques*

**Moran** M.J., Availability analysis: a guide to efficient energy use, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1982**.

**Moran** M.S., Shapiro H. N., Fundamentals of engineering thermodynamics, John Willey & sons inc. USA, **1988**.

**Mortimer** N. D., Elsayed M. A., Horne R. E., Energy and greenhouse gas emissions for biométhanol wheat grain and sugar beet resources, Research Unit School of Environment and Development Sheffield Hallam University, Final Report for British Sugar plc Report No. 23(1), **2004**.

**Mosey** F. E., Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose, Water Science and Technology, **1983**, 15, pp. 209–232.

**Munoz** JR, Michaelides EE. The impact of the model of the environment in exergy analyses. J Energy Res Tech, **1999**, 121, pp. 268–276.

**Munsch** M., Mohr T., Futterer E., Analysis of exergy and evaluation of process plants with a flowsheeting system, Int. Chem. Eng., **1993**, 33(2).

**Muradov** N. Z., Veziroglu T. N., From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy, International Journal of Hydrogen Energy, **2005**, 30(3), pp. 225-237.

**Murphy** J.D., McKeogh E., Kiely G., Technical/economic/environmental analysis of biogas utilization, Applied Energy, **2004**, 77, pp. 407–427.

## **N**

**Nagai** N., Takeuchi M., Kimura T., Oka T., Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, **2003**, 28(1), pp. 35-41.

**Nash** J., Stoughton M. D., Learning to live with life cycle assessment, Environ. Sci. Technol., **1994**, 18 (5), pp. 236A-7A.

*Références bibliographiques*

**Neelis M. L., Van de Kooi H. J., Geerlings J. J. C.,** Exergetic life cycle analysis of hydrogen production and storage for automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, 29, pp. 537-545.

**Niksiar A., Rahimi A.,** Energy and exergy analysis for cocurrent gas spray cooling systems based on the results of mathematical modeling and simulation, *Energy*, **2009**, 34(1), pp. 14-21.

**O**

**OCDE,** OCDE bonnes pratiques pour les études de l'impact sur l'environnement exercées par les projets de développement, comité d'aide au développement, lignes directrices sur l'environnement et l'aide n°1, **1992**, 18 p.

**Oda Y., Samanta S. K., Rey F. E., Wu L., Liu X., Yan T., Zhou J., Harwood C. S.,** Functional Genomic Analysis of Three Nitrogenase Isozymes in the Photosynthetic Bacterium *Rhodospseudomonas palustris*, *J Bacteriol*, **2005**, 187, pp. 7784-7794.

**Owens J. W.,** Life cycle assessment: constraints on moving from inventory to impact assessment, *J Ind. Ecol.*, **1997**, 1(1), pp. 37-49.

**Ozgener L., Hepbasli A., Dincer I.,** Effect of reference state on the performance of energy and exergy evaluation of geothermal district heating systems: Balcova example. *Building and Environment*, **2006**, 41, pp. 699-709.

**Ozgener L., Hepbasli A., Dincer I.,** Performance investigation of two geothermal district heating systems for building applications: energy analysis, *Energy and Building*, **2006**, pp. 286-292.

**P**

**Palmisano A. C., Barlaz M. A.,** *Microbiology of solid waste*, CRC Press, **1996**.

**Papong S., Malakul P.,** Life-cycle energy and environmental analysis of bioethanol production from cassava in Thailand, *Bioresource Technology*, **2010**, 101, pp. 112-118.

**Pena M. A.**, Gomez J. P., Fierro J. L. G., New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production, *Appl. Catal. A*, **1996**, 144(7).

**Pennington D.W.**, Potting J., Finnveden G., Lindeijer E., Jolliet O., Rydberg T., Rebitzer G., Life cycle assessment - Part 2: Current impact assessment practice. *Environment International*, **2004**, 30, pp. 721-739.

**Pépin T. H.**, Martin J., Conversion biochimique de la biomasse: Aspects technologiques et environnementaux. Working Paper n°3, UCL Université Catholique de Louvain, **2003**.

**Perna A.**, Theoretical analysis on the autothermal Reforming Process of Ethanol as fuel cell for a proton Exchange Membrane fuel cell system, *J. fuel cell science and technology*, **2007**, pp. 468-473.

**Perna A.**, Hydrogen from ethanol: Theoretical optimization of a PEMFC system integrated with a steam reforming processor, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2007a**, 32(12), pp. 1811-1819.

**Piga A.**, Verykios X. E., An advanced reactor configuration for the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catalysis Today*, **2000**, 60, 63–71.

**Ping J.**, Bilan du carbone et du soufre dans le lagunage anaérobie : contrôle de l'émission d'H<sub>2</sub>S pour la réduction des nuisances olfactives, Thèse, Université Montpellier I, **2001**.

**Portha J. F.**, Méthodologie pour tenir compte de l'impact environnemental d'un procédé lors de sa conception, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine INPL-Nancy France, **2008**.

## **R**

**Rabenstein G.**, Hacker V., Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis, *Journal of Power Sources*, **2008**, 185(2), pp. 1293-1304.

**Raman V.**, Tiwari G.N., Life cycle cost analysis of HPVT air collector under different Indian climatic conditions, *Energy Policy*, **2008**, 36(2), pp. 603-611.

*Références bibliographiques*

**Reijnders L.**, Huijbregts M.A.J., Life cycle greenhouse gas emissions, fossil fuel demand and solar energy conversion efficiency in European bioethanol production for automotive purposes, *Journal of Cleaner Production*, **2007**, 15, pp. 1806-1812.

**Renou S.**, Analyse de cycle de vie appliquée au traitement des eaux usées, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine INPL-Nancy France, **2006**.

**Reyes T.C.**, L'éco-conception dans les PME : Les mécanismes du cheval de troie méthodologique et du choix de trajectoires comme vecteurs d'intégration de l'environnement en conception, Thèse, Université du Sud Toulon-Var, **2007**.

**Ribeiro A.M.**, Grande C.A., Lopes F.V.S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E., A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification, *Chemical Engineering Science*, **2008**, 63, pp. 5258 – 5273 .

**Rivero R.**, Garfias M., Standard chemical exergy of elements updated, *Energy*, **2006**, 31 pp. 3310–3326 .

**Rivero-Rodriguez R.**, L'analyse d'exergie: application à la distillation adiabatique et aux pompes à chaleur à absorption, Thèse, INPL France, **1993**.

**Rosen M. A.**, The development and application of a process analysis, methodology and code based on exergy, cost, energy and mass, Ph. D Thesis, university of Toronto Canada, **1986**.

**Rosen M.A.**, Dincer I, Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development, *Exergy an International Journal*, **2001**, 1, pp. 3-13.

**Rosen M.A.**, Dincer I., Effect of varying dead-state properties on energy and exergy analyses of thermal systems. *International Journal of Thermal Science*, **2004**, 43, pp. 121-133.

**Rosen M.A.**, Thermodynamic investigation of hydrogen production by steam-methane reformation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1991**, 16(3), pp. 207–217.

*Références bibliographiques*

**Rossi C.C.R.S.**, Alonso C.G., Antunes O.A.C., Guirardello R., Cardozo-Filho L., Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34(1), pp. 323-332.

**Rousseaux P.**, Analyse du cycle de vie : Evaluation des impacts, Techniques de l'ingénieur, traité Génie industriel, **1998**, G 5605, 10 p.

**Rousseaux P.**, Apostol T., Valeur environnementale de l'énergie, Presses Polytechnique et Universitaires Romandes et INSA de Lyon, 2<sup>ème</sup> cycle, **2000**, ISBN 2-88074-437-7.

**Ryland D. K.**, Li H., Sadhankar R.R, Electrolytic hydrogen generation using CANDU nuclear reactors", *Int J Energy Res*, **2007**, 31, pp. 1142-1155 .

**S**

**Saft R. J.**, Life cycle assessment of pyrolysis/gasification plant for hazardous paint waste, *Int. J LCA*, **2007**, 12(4), pp.230-238.

**Saxena R.C.**, Seal Diptendu, Kumar Satinder, Goyal H.B. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2008**, 12(7), pp. 1909-1927.

**Schmidheiny S.**, Changer de cap, Dunod, Paris, **1992**, 392 p.

**Schneider F.**, Analyse des réemplois recyclage valorisation des déchets par l'étude de système cascade, Thèse de doctorat : INSA de Lyon, LAEPSI, **1996**, 315 p.

**Scholz W.**, Processes for industrial production of hydrogen and associated environmental effect, *Gas Sep Purif*, **1993**, 7:131.

**Sciubba E.**, Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems, *Exergy An International Journal*, **2001**, 1(2), pp. 68-84

**Scott D.S.**, Exergy, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**, 28(4), pp. 369-375 .

*Références bibliographiques*

**SDTC** Sustainable Development Technology Canada, « Rapport d'investissement du développement durable Carburant renouvelable – hydrogène Analyse d'investissement du DDMC », **2006**.

**Seo Y.S.**, Shirley A., Kolaczowski S.T., Evaluation of thermodynamically favourable operating condition for production of hydrogen in three different reforming technologies, *J. Power Sources*, **2002**, 108, pp. 213-225.

**Seungdo K.**, Bruce E.D., Life cycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: Bioethanol and biodiesel, *Biomass and Bioenergy*, **2005**, 29, pp. 426–439.

**Shashi K.**, Surendra K., Jitendra K. P., Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34, pp. 6655-6668.

**Shen L.**, Gao Y., Xiao J., Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds *Biomass and Bioenergy*, **2008**, 32(2), pp. 120-12.

**Simpson A.P.**, Lutz A.E., Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, pp. 4811-4820.

**Slessor M.**, Energy analysis workshop on methodology and conventions, International Federation of Institutes for Advanced Study, Stockholm, **1974**.

**Spath P.**, Mann M., Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming, Technical Report. NREL, NREL/TP-570-27637, **2000**.

**Stojic Dragica L.**, Marceta Milica P., Sovilj Sofija P., Miljanic Scepan S., Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving, *Journal of Power Sources*, **2003**, 118(1-2), pp. 315-319 .

**Stougie L.**, Dijkema G.P.J, Entropy or exergy- an environmental indicator? Interduct, Delft University of Technology, The Netherlands, **1994**.



### *Références bibliographiques*

**Sun J.**, Qiu X.P., Wu F., Zhu W.T., H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel-cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2005**, 30(4), pp. 437-445.

**Sveshnikov D.A.**, Sveshnikov N.V., Rao K.K., Hall D., Hydrogen metabolism of *Anabaena variabilis* in continuous cultures and under nutritional stress, *FEBS Lett.*, **1997**, 147, pp. 297–301.

**Szargut J.**, Morris DR., Steward FR., Exergy analysis of a thermal, chemical and metallurgical processes, New York Hemisphere Publishing Corporation, **1988**.

### **T**

**Talens P.L.**, Lombardi L., Villalba Méndez G., Gabarrelli Durany X., Life cycle assessment (LCA) and exergetic life cycle assessment (ELCA) of the production of biodiesel from used cooking oil (UCO), *Energy*, **2010**, 35(2), pp. 889-893.

**Tanisho S.**, Kamiya N., Wakao N., Hydrogen evolution of *Enterobacter aerogenes* depending on culture pH: mechanism of hydrogen evolution from NADH by means of membrane-bound hydrogenase, *Biochem Biophys Acta.*, **1989**, 973, pp.1-6.

**Tereos**, L'éthanolerie de Lillebonne, ([www.tereos.com](http://www.tereos.com)), consulté le 2 février 2010.

### **U**

**Udo De Haes H.A.**, Heijungs, Life cycle assessment for energy analysis and management, *Applied energy*, **2007**, 84, pp. 817-827 .

**Udo De Haes H.A.**, Jolliet O., Finnveden G., Hauschild M., Krewitt W., Muller-Wenk R., Best available practice regarding impact categories and category indicators in life cycle impact assessment. SETAC-Europe: Second Working Group on LCIA. *International Journal of Life Cycle Assessment*, **1999**, 4(2), pp. 66-74 et 4(3), p 168-174.

**Utlu Z.**, Hepbasli A., Exergetic and energetic assessment of the industrial sector at varying dead (reference) state temperatures: a review with an illustrative example. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2008**, 12, pp. 1277-1301.

*Références bibliographiques*

**Utlu Zafer, Sogut Ziya, Hepbasli Arif, Oktay Zuhul,** Energy and exergy analyses of a raw mill in a cement production, *Applied Thermal Engineering*, **2006**, 26(17-18), pp. 2479-2489.

**V**

**Vagia E.C., Lemonidou A.A.,** Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, pp. 212–223

**Van de Steene L., Girard P., Cirad-Fôret,** Le point sur la gazéification de la biomasse, *Bois énergie*, **2003**, 1, pp. 25-28.

**Vink E. T. H., Rabago K. R., Glassner D. A., Gruber P. R.,** Applications of life cycle assessment to Nature Works polylactidz (PLA) production, *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 80, pp. 403-419.

**Voss C.,** Applications of pressure swing adsorption technology, *Adsorption*, **2005**, 11, pp. 527-529.

**W**

**Wagner U., Geiger B., Schaefer H.,** Energy life cycle analysis of hydrogen systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, **1998**, 23 (1), pp. 1-6.

**Wait M.F.,** R&D of a PEM fuel cell, hydrogen reformer and vehicle refueling facility (Las Vegas Energy Park), Presented at the 2005 hydrogen and fuel cells merit review meeting, Washington, DC, **2005**.

**Wall G.,** Conditions and tools in the design of energy conversion and management systems of a sustainable society, *Energy Conversion and Management*, **2002**, 43(9-12), pp. 1235-1248

**Wang H.M.,** Experimental studies on hydrogen generation by methane autothermal reforming over nickel-based catalyst, *J. Power Sources*, **2008**, 177, pp. 506–511.

*Références bibliographiques*

**Wang J.**, Dai Y., Gao L., Exergy analyses and parametric optimizations for different cogeneration power plants in cement industry, *Applied Energy*, **2009**, 86, pp. 941–948 .

**Wang W.**, Wang Y., Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2009**, 34(13), pp. 5382-5389.

**Warmuzinski K.**, Tanczyk M., Multicomponent pressure swing adsorption. Part I. modeling of a large scale PSA installation, *Chem. Eng. Process*, **1997**, 36, pp. 89-99.

**Weidema B.**, Market information in life cycle assessment, environmental project, Danish Environmental protection agency, Danish Ministry of Environment, **2003**, N°863 .

**Wrisberg N.**, Udo de Haes H.A, Triebswetter U., Eder P., Clift R., Analytical tools for environmental design and management in a systems perspective : the combined use of analytical tools, Ed. Springer, **2002**, ISBN: 1-4020-0453-2, 276 p.

**Y**

**Yantovskii E.I.**, Wall G., Lindquist L., Tryggstad J., Exergonomics of an EOR (OCDOPUS) project, *Energy*, 19(12), **1994**, pp. 1275-1278

**Yu S.**, Tao J., Economic, energy and environmental evaluations of biomass-based fuel ethanol projects based on life cycle assessment and simulation, *Applied Energy*, **2009**, 86, pp. 178–188 .

**Z**

**Zachary H.**, Simulation and economic evaluation of coal gasification with sets Reforming process for power production B.S., Thesis, Louisiana State University, **2003**.

**Zhao B.**, Xiaodong Z., Li S., Guangfan M., Lei C., Yi X., Hydrogen production from biomass combining pyrolysis and the secondary decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35(7), pp. 2606-2611.

*Références bibliographiques*

**Zhao W.**, Wang H., Qin X., Wang X.g, Zhao Z., Miao Z., Chen L., Shan M., Fang Y., Chen Q., A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on multi-wall carbon nanotube/silver nanoparticle nanohybrids modified gold electrode, *Talanta*, **2009**, 80(2), pp. 1029-1033.

**Zhu J.**, Zhang D., King K.D., Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses, *Fuel*, **2001**, pp. 899–905.

**Zvolinschi A.**, Kjelstrup S., Bolland O., Van der Kooi H. J., Including exergy analysis in industrial ecology The case of combined cycle power plants with CO<sub>2</sub> capture, *Proceeding of ECOS 2002*, **2002**, Berlin, Germany.

### Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b>	Les sources de production d'hydrogène (Khothari et al., 2008)	24
<b>Figure I.2 :</b>	Procédés de production d'hydrogène	25
<b>Figure I.3 :</b>	(a) Emissions annuelles globales des GES anthropogéniques entre 1970 et 2004 (b) Contributions des différents GES anthropogéniques dans les émissions globales en 2004 exprimées en équivalent CO <sub>2</sub> (c) Contributions des différents secteurs dans les émissions des GES anthropogéniques en 2004 exprimées en équivalent CO <sub>2</sub> (IPCC, 2010).	26
<b>Figure I.4 :</b>	Reformage du méthane à 1073K. Méthane résiduel en fonction du rapport (S/C) pour des pressions de 1 à 40 bar.	28
<b>Figure I.5 :</b>	Composition à l'équilibre du gaz de synthèse en fonction de la température: (S/C)=2,67 ; chaque famille des courbes correspond à une pression de 1 à 40 bar.	28
<b>Figure I.6 :</b>	Composition à l'équilibre du gaz de synthèse en fonction de la température: (S/C)=4 ; chaque famille des courbes correspond à une pression de 1 à 40 bar.	29
<b>Figure I.7 :</b>	Valorisation de la biomasse : production d'hydrogène	36
<b>Figure I.8 :</b>	Mécanismes mis en jeu lors du processus de gazéification de la biomasse	38
<b>Figure I.9 :</b>	Classification des procédés de gazéification par tranches de puissance (Van de Steene et al., 2003)	39
<b>Figure I.10 :</b>	Schéma simplifié des processus de digestion anaérobie (Moletta, 2006)	45
<b>Figure I.11 :</b>	Réacteurs nucléaire pour la production de l'hydrogène (Inel, 2010)	51
	(a) Réacteur à refroidissement au sodium liquide	
	(b) Réacteur à gaz à haute température	
<b>Figure I.12 :</b>	Schéma explicatif donnant l'exergie d'un flux de matière	59
<b>Figure I.13 :</b>	Changement de composition au cours du passage de l'état actuel d'un flux de matière vers l'état de référence	59
<b>Figure I.14 :</b>	Schéma représentatif d'un système ouvert	64
<b>Figure I.15 :</b>	Evolution des concentrations des principaux GES dans l'atmosphère	73
<b>Figure I.16 :</b>	Les phases d'une Analyse de Cycle de Vie (ISO 14040, 1997)	91
<b>Figure I.17 :</b>	Cascade d'effets partielle du NO <sub>x</sub>	97
<b>Figure I.18 :</b>	Interconnexions entre les quatre aspects du développement durable	115
<b>Figure II.1:</b>	Schéma du procédé de production d'hydrogène par RMV (Simpson et Lutz, 2007)	121
<b>Figure II.2 :</b>	Environnement du logiciel Aspen Plus™ (Aspen Plus™, 1988a)	124
<b>Figure II.3 :</b>	Les étapes de simulation par Aspen Plus™	125
<b>Figure II.4 :</b>	Schéma de l'unité de RMV selon le logiciel Aspen Plus™	126
<b>Figure II.5 :</b>	Les flux de matière entrant et sortant au reformeur	132
<b>Figure II.6 :</b>	Bilan d'énergie pour le reformeur	133
<b>Figure II.7 :</b>	Séparation flash du Flux9 (T <sub>flash</sub> =298,15K et P <sub>flash</sub> =1atm)	136
<b>Figure II.8:</b>	Figure montrant la condensation de l'eau au cours du passage, du flux 9, à l'état de référence.	136
<b>Figure II.9 :</b>	Schéma récapitulatif donnant l'exergie totale du flux9	139
<b>Figure II.10 :</b>	Schéma du procédé de RMV considéré comme une boîte noire	143
<b>Figure II.11 :</b>	Contribution de chaque partie du reformeur dans l'exergie détruite	147
<b>Figure II.12 :</b>	Evolutions de l'exergie détruite et de la température de flamme dans le four en fonction de l'excès d'air	148
<b>Figure II.13 :</b>	Schéma simplifié de l'économiseur1	149
<b>Figure II.14 :</b>	Schéma simplifié de fonctionnement de l'économiseur3	152

<b>Figure II.15</b> : Schéma du nouveau procédé de reformage du méthane (RMV2)	152
<b>Figure II.16</b> : Etapes de calculs suivies lors de l'étude de la configuration « i » (unité RMV <sub>i</sub> )	158
<b>Figure II.17</b> : Evolution des rendements thermique et exergétique en fonction de la température du reformeur ( $P_{ref} = 10\text{atm}$ et $(S/C) = 4$ )	159
<b>Figure II.18</b> : Evolution de la productivité en hydrogène de l'unité de RMV en fonction de la température de reformage ( $P_{ref} = 10\text{atm}$ et $(S/C) = 4$ )	160
<b>Figure II.19</b> : Effet de la température du reformeur sur les formes d'exergie mises en jeu par l'unité de RMV ( $P_{ref} = 10\text{atm}$ et $(S/C) = 4$ )	160
<b>Figure II.20</b> : Evolution des rendements thermique et exergétique en fonction de la pression du reformeur ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $(S/C) = 4$ )	162
<b>Figure II.21</b> : Evolution de la productivité en hydrogène de l'unité de RMV en fonction de la pression de reformage ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $(S/C) = 4$ )	162
<b>Figure II.22</b> : Evolution des rendements thermique et exergétique en fonction du rapport (S/C) ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $P_{ref} = 10\text{atm}$ )	163
<b>Figure II.23</b> : Evolution de la productivité en hydrogène de l'unité de RMV en fonction du rapport (S/C), $P_{ref} = 10\text{atm}$ et $T_{ref} = 973\text{K}$	164
<b>Figure II.24</b> : Effet du rapport (S/C) sur les formes d'exergie mises en jeu par l'unité de RMV ( $P_{ref} = 10\text{atm}$ et $T_{ref} = 973\text{K}$ )	164
<b>Figure II.25</b> : Réacteur d'oxydation partielle du méthane	168
<b>Figure II.26</b> : Evolution des Caractéristiques du gaz de synthèse (G.S) en fonction du rapport Oxygène/Méthane (O/C) ; réacteur en régime adiabatique ; $T_{préch.} = 640\text{K}$ et $P_{ref.} = 10\text{atm}$	171
<b>Figure II.27</b> : Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la pression du réacteur POX ; réacteur en régime adiabatique ; $(O/C) = 0,715$ et $T_{préch.} = 640\text{K}$ (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Température du reformeur	172
<b>Figure II.28</b> : Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la température de la charge d'alimentation ; réacteur en régime adiabatique ; $(O/C) = 0,715$ et $P_{ref} = 10\text{atm}$ (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Dioxyde de carbone	174
<b>Figure II.29</b> : Evolution de la température du gaz de synthèse issu du réacteur POX méthane en fonction de la température de la charge d'alimentation ; réacteur en régime adiabatique ; $(O/C) = 0,715$ et $P_{réact.} = 10\text{atm}$ .	175
<b>Figure II.30</b> : Schéma du procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane	177
<b>Figure II.31</b> : Procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane selon le logiciel Aspen Plus™	178
<b>Figure II.32</b> : Schéma d'un système Aspen Plus™ permettant d'estimer la température du mélange réactionnel	180
<b>Figure II.33</b> : Répartition de l'exergie détruite de l'unité de POX méthane	185
<b>Figure II.34</b> : Gradients de température aux extrémités de l'échangeur de chaleur REF-HTS	187
<b>Figure II.35</b> : Réacteur de reformage autotherme du méthane	191
<b>Figure II.36</b> : Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse (G.S) en fonction du rapport (O/C) ; réacteur en régime adiabatique ; $(S/C) = 4$ ; $T_{préch.} = 640\text{K}$ et $P_{ref} = 10\text{atm}$	192
<b>Figure II.37</b> : Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport Eau/méthane (S/C) ; réacteur en régime adiabatique ;	193

	(O/C)=0,715 ; $T_{préch} = 640K$ et $P_{ref} = 10atm$	
<b>Figure II.38 :</b>	Surface de réponses de la production d'hydrogène du réacteur ATR méthane en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ; $T_{préch} = 640K$ et $P_{ref} = 10atm$	194
<b>Figure II.39 :</b>	Surface de réponses donnant la température du gaz de synthèse issu du réacteur ATR méthane en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ; $T_{préch} = 640K$ et $P_{ref} = 10atm$	195
<b>Figure II.40 :</b>	Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse (G.S) issu du réacteur ATR méthane en fonction de la pression du reformeur ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C) = 0,715 ; (S/C) = 4 et $T_{préch} = 640K$ (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Température du reformeur	196
<b>Figure II.41 :</b>	Variation des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la température de la charge d'alimentation ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C) = 0,715 ; (S/C) = 4 et $P_{ref} = 10atm$ (a) Hydrogène (b) Monoxyde de carbone (c) Méthane (d) Température du reformeur	198
<b>Figure II.42 :</b>	Evolution de la puissance de préchauffe en fonction de la température de la charge d'alimentation ; (S/C) = 4 et $P_{ref} = 10atm$	198
<b>Figure II.43 :</b>	Procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane	200
<b>Figure II.44 :</b>	Procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane selon le logiciel Aspen Plus™	202
<b>Figure II.45 :</b>	Répartition de l'exergie détruite entre les différents équipements de l'unité d'ATR méthane	208
<b>Figure II.46 :</b>	Contribution des différents appareils des unités de reformage du méthane à l'exergie détruite	211
<b>Figure III.1 :</b>	Réacteur de reformage de l'éthanol à la vapeur (REV)	215
<b>Figure III.2 :</b>	Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la température du reformeur ( $T_{ref}$ ) ; (S/C) = 4 et $P_{ref} = 4,5atm$	216
<b>Figure III.3 :</b>	Evolution de la productivité en hydrogène en fonction de la température du reformeur pour différentes valeurs du rapport (S/C) ; $P_{ref} = 4,5atm$	217
<b>Figure III.4 :</b>	Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur ; (S/C) = 4 et $T_{ref} = 1073K$	218
<b>Figure III.5 :</b>	Evolution de la composition du gaz de synthèse en fonction du rapport Eau/ Ethanol (S/C) ; $P_{ref} = 4,5 atm$ et $T_{ref} = 1073K$	219
<b>Figure III.6 :</b>	Surface de réponses de la production d'hydrogène en fonction du rapport (S/C) et de la température du reformeur à $P_{ref} = 4,5 atm$	220
<b>Figure III.7 :</b>	Schéma du procédé de production d'hydrogène par REV (Giunta et al., 2007)	222
<b>Figure III.8 :</b>	Schéma de l'unité de REV selon le logiciel Aspen Plus™	223
<b>Figure III.9 :</b>	Schéma du procédé de REV considéré comme une boîte noire	229
<b>Figure III.10 :</b>	Résultats de l'étude énergétique et exergétique de l'unité de REV (a) Energie mise en jeu par le procédé (b) Exergie mise en jeu par le procédé	231
<b>Figure III.11 :</b>	Réacteur de reformage autotherme de l'éthanol	235
<b>Figure III.12 :</b>	Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport Oxygène/Ethanol (O/C) ; réacteur en régime adiabatique ; (S/C)=4 ; $T_{préch} = 623K$ et $P_{ref} = 4,5atm$	236

<b>Figure III.13 :</b>	Evolution des Caractéristiques du gaz de synthèse en fonction du rapport Eau/Ethanol (S/C) ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)=0,84 ; $T_{\text{pérch}}=623\text{K}$ et $P_{\text{ref}}=4,5\text{atm}$	237
<b>Figure III.14 :</b>	Surface de réponses donnant la température du gaz de synthèse en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ; réacteur en régime adiabatique et $P_{\text{ref}}=4,5 \text{ atm}$ .	238
<b>Figure III.15 :</b>	Surface de réponses donnant la production d'hydrogène en fonction des rapports (S/C) et (O/C) ; réacteur en régime adiabatique et $P_{\text{ref}}=4,5\text{atm}$	238
<b>Figure III.16 :</b>	Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la température de préchauffe de la charge ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)=0,84 ; (S/C)=4 et $P_{\text{ref}}=4,5\text{atm}$	240
<b>Figure III.17 :</b>	Evolution des caractéristiques du gaz de synthèse en fonction de la pression du reformeur ; réacteur en régime adiabatique ; (O/C)=0,84 ; (S/C)=4 et $T_{\text{pérch}}=623\text{K}$ .	241
<b>Figure III.18 :</b>	Procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme de l'éthanol	243
<b>Figure III.19 :</b>	Schéma du procédé d'ATR éthanol selon le logiciel Aspen Plus™	244
<b>Figure III.20 :</b>	Schéma du procédé d'ATR éthanol considéré comme une boîte noire	246
<b>Figure III.21 :</b>	Répartition de l'exergie détruite entre les appareils de l'unité d'ATR éthanol	249
<b>Figure IV.1 :</b>	Frontières du système de production du bioéthanol étudié	256
<b>Figure IV.2 :</b>	Contributions des différents modules à l'impact effet de serre : influence de méthodes d'évaluation des impacts	260
<b>Figure IV.3 :</b>	Evolution des émissions des GES en fonction des configurations de distances de parcours	263
<b>Figure IV.4 :</b>	Evolution des émissions des GES en fonction du mode de production d'électricité	264
<b>Figure IV.5 :</b>	Contributions des différents modules à l'impact eutrophisation : influence de méthodes d'évaluation des impacts	265
<b>Figure IV.6 :</b>	Contributions des différents modules à l'impact acidification : influence de méthodes d'évaluation des impacts	266
<b>Figure IV.7 :</b>	Contributions des différents modules à l'impact épuisement des ressources abiotiques : influence de méthodes d'évaluation des impacts	267
<b>Figure IV.8 :</b>	Contributions des différents modules à l'impact occupation de l'espace : influence de méthodes d'évaluation des impacts	268
<b>Figure IV.9 :</b>	Arbre de procédé de systèmes de production du biogaz : cas général (Berglund et Borjesson, 2006 ; Borjesson et Berglund, 2006).	270
<b>Figure IV.10 :</b>	Flux de matière échangés aux frontières du système	272
<b>Figure IV.11 :</b>	Evolution des impacts environnementaux du système exprimés en score unique (Pt) en fonction de la distance totale parcourue (méthode Eco-Indicateur 99 (H))	275
<b>Figure IV.12 :</b>	Evolution du score unique du système (Pt) en fonction de la distance totale parcourue (méthode Eco-Indicateur 99 (H))	276
<b>Figure IV.13 :</b>	Scénarios de production d'hydrogène sujet d'étude ( <i>M.F</i> : Méthane Fossile ; <i>M.B</i> : Biométhane)	279
<b>Figure IV.14 :</b>	Frontières du système	282
<b>Figure IV.15 :</b>	Architecture du projet SimaPro pour l'étude des scénarios de production d'hydrogène (Technique : <i>RMV</i> , <i>ATR</i> , <i>POX</i> , <i>REV</i> Reformat : <i>Méthane fossile (M.F)</i> , <i>Biométhane (M.B)</i> ou	286



	<i>bioéthanol(Bioéth)</i>	
<b>Figure IV.16 :</b>	Comparaison des scénarios en termes d'émissions des GES	290
<b>Figure IV.17 :</b>	Contribution des différents processus aux émissions des GES des filières de production d'hydrogène	291
<b>Figure IV.18 :</b>	Influence des pertes en biométhane dans le digesteur sur les émissions des GES des filières de production d'hydrogène	292
<b>Figure IV.19 :</b>	Effet du mode de production de l'énergie électrique sur les émissions des GES des scénarios de production d'hydrogène	294
<b>Figure IV.20 :</b>	Effet des distances pour le transport du reformat sur les émissions des GES des scénarios de production d'hydrogène	295
<b>Figure IV.21 :</b>	Comparaison des scénarios en termes de l'impact eutrophisation	296
<b>Figure IV.22 :</b>	Comparaison des scénarios en termes de l'impact acidification	297
<b>Figure IV.23 :</b>	Comparaison des scénarios en termes de l'impact toxicité humaine	298
<b>Figure IV.24 :</b>	Comparaison des scénarios en termes de l'impact épuisement des ressources abiotiques	300
<b>Figure IV.25 :</b>	Effet des distances pour le transport du reformat sur l'impact épuisement des ressources abiotiques	301
<b>Figure IV.26 :</b>	Evolution de l'impact épuisement des ressources abiotiques en fonction de la distance parcourue pour le transport du biométhane	302
<b>Figure IV.27 :</b>	Rendements énergétique et exergétique des procédés de production d'hydrogène	303
<b>Figure IV.28 :</b>	Comparaison des différents procédés sur la base de l'exergie non utilisée	304
<b>Figure IV.29 :</b>	Contribution des différentes formes d'exergie dans l'exergie non utilisée	305
<b>Figure IV.30 :</b>	Améliorations théoriques des rendements exergétiques lors de la valorisation de l'exergie physique des fumées rejetées	305
<b>Figure IV.31 :</b>	Comparaison des scénarios de production d'hydrogène sur l'ensemble des impacts considérés	307
<b>Figure IV.32 :</b>	Comparaison des scénarios étudiés sur la base de scores uniques (méthode Eco-indicateur 99)	308
<b>Figure IV.33 :</b>	Effet du mode de production de l'énergie électrique sur la performance environnementale des systèmes de reformage du bioéthanol	309
<b>Figure IV.34 :</b>	Effet du mode de production de l'énergie électrique sur la performance environnementale des systèmes de reformage du méthane fossile	310
<b>Figure IV.35 :</b>	Effet du mode de production de l'énergie électrique sur la performance environnementale des systèmes de reformage du biométhane	311

### Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Réserves mondiales des énergies primaires fossiles (base 2004) (IEA, 2006)	25
<b>Tableau I.2 :</b> Avantages et inconvénients des différents types de gazéificateurs (Van de Steene et al., 2003)	40
<b>Tableau I.3 :</b> Composition de l'environnement de référence pour les substances gazeuses proposée par Szargut et al. (1988)	64
<b>Tableau I.4 :</b> Pouvoir du réchauffement global (PRG <sub>100</sub> ) des gaz à effet de serre (IPCC, 2007)	74
<b>Tableau I.5 :</b> Synthèse des méthodes d'évaluation environnementale	87
<b>Tableau I.6 :</b> Classification des impacts potentiels	97
<b>Tableau I.7 :</b> Types de résultats d'évaluation d'impact proposés dans les méthodes ACV	104
<b>Tableau I.8 :</b> Liste des impacts des méthodes ACV proposées dans SimaPro 7.1	105
<b>Tableau II.1 :</b> Les appareils de l'unité de RMV et les modules correspondants pour Aspen Plus™	126
<b>Tableau II.2 :</b> Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité de RMV	127
<b>Tableau II.3 :</b> Paramètres opératoires des appareils de l'unité de RMV	127
<b>Tableau II.4 :</b> Caractéristiques des différents flux de l'unité de RMV (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)	129
<b>Tableau II.5 :</b> Echanges d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de RMV (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)	130
<b>Tableau II.6 :</b> Résultats du bilan de matière pour le reformeur	132
<b>Tableau II.7 :</b> Résultats du bilan d'énergie pour l'Economiseur1	133
<b>Tableau II.8 :</b> Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité de RMV	134
<b>Tableau II.9 :</b> Caractéristiques du Flux9	135
<b>Tableau II.10 :</b> Données nécessaires pour la détermination de l'exergie totale du flux9	138
<b>Tableau II.11 :</b> Exergie chimique standard (Szargut et al., 1988)	138
<b>Tableau II.12 :</b> Enthalpies des constituants purs à ( $T_{flux}$ , $P_{flux}$ )	140
<b>Tableau II.13 :</b> Entropies des constituants purs à ( $T_{flux}$ , $P_{flux}$ ) calculées par Aspen Plus™	140
<b>Tableau II.14 :</b> Fraction du liquide (condensé) et composition de la phase gazeuse des flux de procédé au cours du passage des états actuels ( $T_{flux}$ , $P_{flux}$ ) vers l'état de référence à ( $P_0$ , $T_0$ )	141
<b>Tableau II.15 :</b> Enthalpies et entropies des constituants purs à ( $T_0=298,15K$ et $P_0=1atm$ )	142
<b>Tableau II.16 :</b> Valeurs des formes d'exergie des flux de matière de l'unité de RMV	142
<b>Tableau II.17 :</b> Valeurs d'exergie mises en jeu par le procédé de RMV (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)	144
<b>Tableau II.18 :</b> Résultats de l'étude exergétique du procédé de RMV (hydrogène produit est de 2,80 mol/s)	144
<b>Tableau II.19 :</b> Répartition de l'exergie détruite dans le reformeur	147
<b>Tableau II.20 :</b> Répartition de l'exergie non utilisée de l'unité de RMV	149
<b>Tableau II.21 :</b> Formes d'exergie rejetée par l'unité de RMV	150
<b>Tableau II.22 :</b> Principaux résultats de l'étude du procédé de RMV	150
<b>Tableau II.23 :</b> Caractéristiques des flux de matière du procédé de RMV2	163
<b>Tableau II.24 :</b> Les différentes formes d'exergie des flux du procédé de RMV2	154
<b>Tableau II.25 :</b> Résultats de l'étude exergétique de l'unité de RMV2	154
<b>Tableau II.26 :</b> Répartition de l'exergie non utilisée de l'unité de RMV2	155
<b>Tableau II.27 :</b> Les principales grandeurs caractéristiques des procédés RMV1 et RMV2	156
<b>Tableau II.28 :</b> Effet de la température de reformage sur les caractéristiques de l'unité de	158

	RMV ( $P_{ref}= 10\text{atm}$ et $(S/C) = 4$ )	
<b>Tableau II.29</b>	: Effet de la température de reformage sur les performances énergétiques et exergétique de l'unité de RMV ( $P_{ref}= 10\text{atm}$ et $(S/C) = 4$ )	159
<b>Tableau II.30</b>	: Effet de la pression de reformage sur les caractéristiques de l'unité de RMV ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $(S/C) = 4$ )	161
<b>Tableau II.31</b>	: Effet de la pression de reformage sur les performances énergétique et exergétique de l'unité de RMV ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $(S/C) = 4$ )	161
<b>Tableau II.32</b>	: Effet du rapport $(S/C)$ sur les caractéristiques de l'unité de RMV ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $P_{ref} = 10\text{atm}$ )	163
<b>Tableau II.33</b>	: Effet du rapport $(S/C)$ sur les performances énergétique et exergétique de l'unité de RMV ( $T_{ref} = 973\text{K}$ et $P_{ref} = 10\text{atm}$ )	163
<b>Tableau II.34</b>	: Composition à l'équilibre du gaz de synthèse (G.S) issu d'un système réactionnel de POX méthane obtenue par Aspen Plus™ et ceux citées par d'autres auteurs ( $P_{ref} = 1 \text{ atm}$ et $T_{ref} = 873\text{K}$ )	170
<b>Tableau II.35</b>	: Composition du gaz de synthèse (G.S) à l'équilibre obtenu lors de l'oxydation partielle du méthane $P_{ref} = 10\text{atm}$ et $(O/C) = 0,715$	173
<b>Tableau II.36</b>	: Les appareils de l'unité d'oxydation partielle du méthane et les modules correspondants selon Aspen Plus™	178
<b>Tableau II.37</b>	: Paramètres opératoires des appareils de l'unité de POX méthane	179
<b>Tableau II.38</b>	: Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité d'oxydation partielle du méthane	181
<b>Tableau II.39</b>	: Caractéristiques des différents flux de l'unité de POX méthane	182
<b>Tableau II.40</b>	: Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité de POX méthane	183
<b>Tableau II.41</b>	: Valeurs des différentes formes d'exergie des flux de matière du procédé POX méthane (hydrogène produit est de 2,53 mol/s)	184
<b>Tableau II.42</b>	: Valeurs des formes d'exergie mises en jeu par le procédé de POX méthane	185
<b>Tableau II.43</b>	: Résultats des bilans exergétiques par équipements du procédé de POX méthane (hydrogène produit est de 2,53 mol/s)	186
<b>Tableau II.44</b>	: Récapitulatif des principaux résultats de l'étude du procédé de production d'hydrogène par oxydation partielle du méthane	187
<b>Tableau II.45</b>	: Composition de la charge d'alimentation du réacteur d'ATR méthane (Avila-Neto et al., 2009 ; Zhu et al., 2001)	191
<b>Tableau II.46</b>	: Résultats de la simulation par Aspen Plus™ d'un reformeur ATR méthane et ceux obtenus par d'autres auteurs à différentes températures de reformage	192
<b>Tableau II.47</b>	: Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité de reformage autotherme du méthane	201
<b>Tableau II.48</b>	: Les appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane et les modules correspondants pour Aspen Plus™	202
<b>Tableau II.49</b>	: paramètres opératoires des appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane	203
<b>Tableau II.50</b>	: Caractéristiques des différents flux de l'unité de reformage autotherme du méthane	205
<b>Tableau II.51</b>	: Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de reformage autotherme du méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)	206
<b>Tableau II.52</b>	: Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR méthane	206
<b>Tableau II.53</b>	: Valeurs des différentes formes d'exergie des flux de matière du procédé d'ATR méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)	207

<b>Tableau II.54</b> : Les valeurs des formes d'exergie mises en jeu dans le procédé d'ATR méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)	207
<b>Tableau II.55</b> : Résultats des bilans exergétiques par équipements du procédé d'ATR méthane (hydrogène produit est de 2,52 mol/s)	208
<b>Tableau II.56</b> : Récapitulatif des principaux résultats de l'étude du procédé de production d'hydrogène par reformage autotherme du méthane	209
<b>Tableau II.57</b> : Comparaison des procédés de production d'hydrogène à partir du méthane	210
<b>Tableau III.1</b> : Productivité en hydrogène, d'un réacteur de reformage de l'éthanol à la vapeur opérant en régime isotherme, obtenue par Aspen Plus™ et celles citées par d'autres auteurs ; $P_{ref} = 1 \text{ atm}$ et $(S/C) = 8$	215
<b>Tableau III.2</b> : Les appareils de l'unité de REV et les modules correspondants pour Aspen Plus™	224
<b>Tableau III.3</b> : Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité de REV	224
<b>Tableau III.4</b> : Paramètres opératoires des appareils de l'unité de REV	225
<b>Tableau III.5</b> : Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de REV (hydrogène produit est de 1,13 mol/s)	225
<b>Tableau III.6</b> : Caractéristiques des différents flux de l'unité de REV	226
<b>Tableau III.7</b> : Grandeurs pour le calcul du rendement thermique	228
<b>Tableau III.8</b> : Valeurs des formes d'exergie des flux de matière du procédé de REV (hydrogène produit est de 1,13 mol/s)	228
<b>Tableau III.9</b> : Valeurs des formes d'exergie mise en jeu par le procédé de REV (hydrogène produit est de 1,13 mol/s)	230
<b>Tableau III.10</b> : Résultats des bilans exergétiques par équipement du procédé de REV ( $H_2$ produit est de 1,13 mol/s)	230
<b>Tableau III.11</b> : Les principales grandeurs caractéristiques des procédés REV1 et REV2	232
<b>Tableau III.12</b> : Répartition de l'exergie détruite dans le reformeur	232
<b>Tableau III.13</b> : Caractéristiques des flux d'entrée de l'unité d'ATR éthanol	244
<b>Tableau III.14</b> : Echange d'énergie au niveau des différents appareils de l'unité de reformage autotherme de l'éthanol (hydrogène produit est de 1,19 mol/s)	244
<b>Tableau III.15</b> : Caractéristiques des différents flux de l'unité d'ATR éthanol	245
<b>Tableau III.16</b> : Grandeurs pour le calcul du rendement thermique de l'unité d'ATR éthanol	246
<b>Tableau III.17</b> : Valeurs des formes d'exergie des flux de matière du procédé d'ATR éthanol (hydrogène produit est de 1,19 mol/s)	247
<b>Tableau III.18</b> : Valeurs des formes d'exergie mises en jeu par le procédé d'ATR éthanol (hydrogène produit est de 1,19 mol/s)	248
<b>Tableau III.19</b> : Résultats du bilan exergétique de l'unité d'ATR éthanol	248
<b>Tableau III.20</b> : Répartition de l'exergie non utilisée de l'unité d'ATR éthanol	250
<b>Tableau III.21</b> : Comparaison des procédés de production d'hydrogène à partir de l'éthanol	250
<b>Tableau IV.1</b> : Moyens de transport routiers (scénario d'étude)	257
<b>Tableau IV.2</b> : Résultats de l'ICV pour la production d'un kg de bioéthanol à partir du blé (Auer et al., 2006 ; Gnansounou et al., 2009)	259
<b>Tableau IV.3</b> : Contribution des modules à l'effet de serre pour différentes méthodes d'évaluation des impacts	260
<b>Tableau IV.4</b> : Hypothèses sur les distances de transport	262
<b>Tableau IV.5</b> : Contribution du transport dans les émissions des GES pour différentes configurations des distances de parcours	262

<b>Tableau IV.6 :</b>	Effet du mode de production d'électricité sur les émissions des GES	263
<b>Tableau IV.7 :</b>	Contribution des modules à l'impact eutrophisation évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts	264
<b>Tableau IV.8 :</b>	Contribution des modules à l'impact acidification évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts	265
<b>Tableau IV.9 :</b>	Contribution des modules à l'impact épuisement des ressources abiotiques évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts	267
<b>Tableau IV.10 :</b>	Contribution des modules dans l'impact occupation de l'espace évalué par différentes méthodes d'évaluation des impacts	268
<b>Tableau IV.11 :</b>	Résultats de l'ICV du système de production du biométhane	272
<b>Tableau IV.12 :</b>	Résultats d'évaluation d'impacts (méthode CML 2000)	273
<b>Tableau IV.13 :</b>	Effet de la distance pour les transports sur les impacts environnementaux exprimés en score unique (Pt) pour la production d'un kg du biométhane (Méthode Eco-Indicateur 99 (H))	275
<b>Tableau IV.14 :</b>	Facteurs de conversion des UF usuelles (production d'hydrogène)	280
<b>Tableau IV.15 :</b>	Moyens de transport routiers du reformat	284
<b>Tableau IV.16 :</b>	Résultats de l'ICV des procédés de production d'hydrogène à partir du méthane	288
<b>Tableau IV.17 :</b>	Résultats de l'ICV des systèmes de production d'hydrogène ex. bioéthanol	288
<b>Tableau IV.18 :</b>	Emission des GES des différents scénarios étudiés (kg éq. CO <sub>2</sub> / kg H <sub>2</sub> ) (méthode CML 2000)	289
<b>Tableau IV.19 :</b>	Comparaison des résultats des émissions des GES obtenus avec ceux cités par d'autres auteurs (technique RMV-M.F)	290
<b>Tableau IV.20 :</b>	Emissions des GES (kg éq. CO <sub>2</sub> /kg H <sub>2</sub> ) lors du reformage du biométhane sur site	293
<b>Tableau IV.21 :</b>	Hypothèses sur les distances pour le transport	295
<b>Tableau IV.22 :</b>	Impact eutrophisation pour les différents scénarios étudiés (g éq. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /kg H <sub>2</sub> ) (méthode CML 2000)	296
<b>Tableau IV.23 :</b>	Impact acidification pour les différents scénarios étudiés (g éq. SO <sub>2</sub> / kg H <sub>2</sub> ) (méthode CML 2000)	297
<b>Tableau IV.24 :</b>	Impact toxicité humaine pour les différents scénarios étudiés (g éq. 1,4 D-B/ kg H <sub>2</sub> ) (méthode CML 2000)	298
<b>Tableau IV.25 :</b>	Impact écotoxicité pour les différents scénarios étudiés (g éq. 1,4 D-B/ kg H <sub>2</sub> ) (méthode CML 2000)	299
<b>Tableau IV.26 :</b>	Impact épuisement des ressources abiotiques pour les différents scénarios étudiés (g éq. Sb/kg H <sub>2</sub> ) (méthode CML 2000)	299
<b>Tableau IV.27 :</b>	Exergie non utilisée dans les procédés de production d'hydrogène (MJ / kg H <sub>2</sub> )	303
<b>Tableau IV.28 :</b>	Exergies entrantes aux procédés non réellement exploitées pour la production d'hydrogène	304
<b>Tableau IV.29 :</b>	Récapitulatif des résultats d'étude d'impacts (méthode CML 2000) et d'exergie	308
<b>Tableau IV.30 :</b>	Classement des scénarios étudiés par scores uniques (Pt) (méthode Eco-Indicateur 99)	311

## **ANNEXES**

## **ANNEXE I.1 : PRESENTATION DES METHODES D'EVALUATION D'IMPACTS**

### **I. LA METHODE ECO-INDICATEUR**

#### **I.1 Introduction**

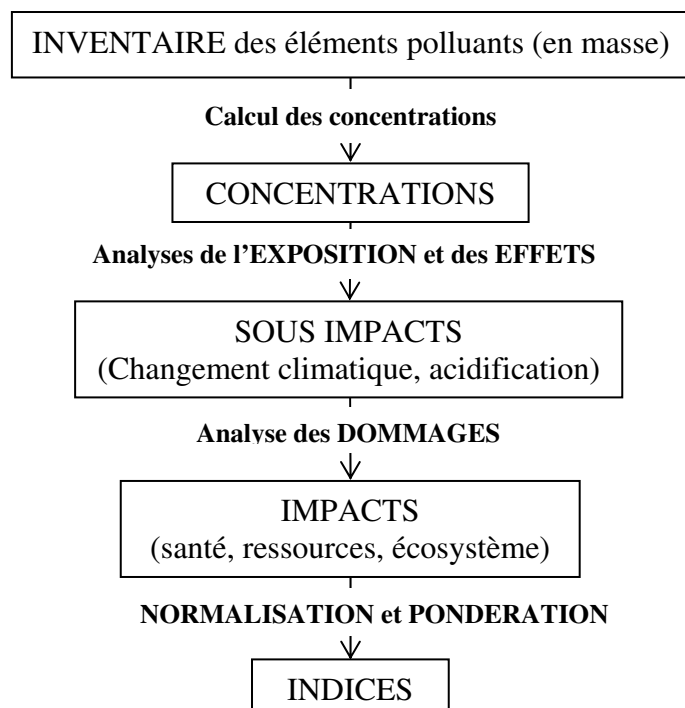
Le bureau d'étude Pré Consultants (Pays-Bas), concepteur de Simapro, a développé la méthode de calculs d'impacts ACV Eco-indicateur (version 95 et 99) (Goedkoop, 2000). La conception d'Eco-indicateur 99 est basée sur une approche top down. Trois types d'impacts ont été retenus :

- santé,
- qualité des écosystèmes,
- ressources,

Ces trois impacts comprennent eux même des sous-impacts. Une fois le système défini et l'inventaire réalisé, la méthodologie est la suivante: un modèle calcule une concentration à partir de la masse de la substance de l'inventaire (voir Figure A.I.1). Puis l'exposition et les effets de la substance sont pris en compte. La plupart du temps ils se basent sur des études (phénomènes de dispersion des émissions aériennes, études épidémiologiques...). Ceci aboutit à la quantification du sous-impact. Au sien de chaque impact, les quantités de chaque sous-impact sont recalculées dans une unité commune grâce à une analyse des dommages puis additionnées. Enfin les trois impacts peuvent être réunis en un seul indice par l'intermédiaire d'une normalisation et d'une pondération.

Le modèle inclut une analyse de la psychologie des décideurs. Trois profils sont définis (hiérarchist, egalitarian et individualist), l'utilisateur du modèle peut sélectionner la description la plus proche de la pensée de décideurs parmi ces trois modes. Les profils interviennent à différents niveaux de la méthodologie Eco-indicateur 99. Certains aspects ne sont pas considérés suivant le profil. Par exemple le cas individualist tend à diminuer voir annuler l'importance des impacts touchant la planète entière ou ceux dont les effets ne se feront sentir que dans un avenir lointain. Concrètement le choix d'un profil psychologique engendre la sélection de coefficients dans les méthodes dans les modèles de calculs des concentrations, de l'exposition, des effets, de caractérisation et de pondération.

Le déroulement de la méthodologie est résumé dans la Figure A.I.1.



**Figure A.I.1 :** Traitement des données de l'inventaire dans la méthode Eco-indicateur 99

## I.2 Calcul des concentrations

Cette étape, appelée fate analysis, calcule des concentrations à partir des masses des éléments de l'inventaire. Pour estimer l'exposition et les effets, tous deux relatifs à une dose, Eco-indicateur 99 a besoin de concentrations. Or dans l'inventaire, seules des masses ou des flux sont comptabilisés. La durée ou le lieu de l'émission ne sont pas non plus connus. Le calcul des concentrations est effectué par des modèles mathématiques qui établissent une relation entre le flux et sa concentration. Suivant les impacts, différents programmes sont utilisés :

- Impacts cancérigènes, éco toxicologiques... sont modélisés par EUSES (European Uniform System for the Evaluation Substance). C'est le plus utilisé des modèles dans Eco-indicateur 99. Il transforme le flux en une pulsation variable en fonction notamment de la concentration. Lorsque les autres paramètres sont calés, EUSES détermine l'équation reliant le flux à la concentration.
- Les impacts relatifs à l'effet de serre et à la destruction de la couche d'ozone utilisent des modèles issus de plusieurs études.
- L'eutrophisation et l'acidification sont modélisées par SMART.
- Les concentrations d'autres impacts sont basées sur des observations et des tests.

## I.3 Calculs des impacts et sous-impacts



### I.3.1 La santé (Human Health)

Cet impact regroupe les sous impact suivant :

- Effets cancérigènes
- Effets respiratoires
- Radiations
- Dégradation de la couche d’ozone
- Changement climatique

L’unité de mesure de ces impacts sur la santé est le DALY (Disability Adjusted Life Year). Les DALYs sont la somme des années passées malades (Years Lived Disabled YLD) et des années de vie perdues (Years of Life Lost YLL) à cause d’un de ces sous-impacts.

Exemple de calcul des DALYs : les substances cancérigènes tuent un certain nombre de personnes chaque année. Dans l’échelle d’évaluation du DALY (de 0 à 1), la mort a un taux de 1. si un type de cancer supprime en moyenne 10 années d’une vie normale, il y aura 10 années de vie perdue par personne. Chaque individu atteint de ce type de cancer aura une valeur de 10 DALYs.

Lors d’une pollution atmosphérique estivale (summer smog), beaucoup de gens sont traités dans les hôpitaux pendant quelques jours. Ce type de traitement a un taux de 0,392 sur l’échelle d’évaluation du DALY. Si le traitement dure en moyenne 0,01 année (3,65 jours) chaque individu aura une valeur de 0,004 DALYS. Si l’on connaît le nombre de personne affectées par un impact sur une zone géographique donnée (pays, continent ou planète), on peut quantifier le sous-impact en DALYs.

#### *I.3.1.1 Les substances cancérigènes*

Le calcul des concentrations des substances cancérigènes est réalisé par le simulateur EUSES. Ce dernier modélise, à partir d’une émission d’un élément en Europe (en kg/an), la concentration résultante de cet élément dans l’air, l’eau et la nourriture. Pour l’exposition et l’effet, on utilise un facteur de risque représentant la probabilité qu’un individu développe un cancer lorsqu’il est exposé à une certaine concentration. Ces facteurs de risques ont été déterminés par le logiciel ISIS (US Environmental Protection Agency), par l’organisation mondiale de la santé et des études en Allemagne. Ces facteurs sont valables pour l’Europe. On obtient alors un nombre de cancers par kg de substances émises. Un travail, en partie basé

sur les statistiques établit la relation entre les YLL et YLD et le nombre et le type de cancers. On obtient ainsi une valeur en DALYs calculée à partir de la masse de substances émises.

#### *1.3.1.2 Les effets respiratoires*

Les molécules concernées sont : NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, COV et les particules d'une certaine granulométrie. Un modèle simple calcule les concentrations à partir des masses. Les facteurs d'exposition et des effets sont calculés à partir de deux études épidémiologiques (1997). Le résultat final en DALY passe par des estimations.

#### *1.3.1.3 Changement climatique*

Pour une augmentation de la concentration d'un gaz à effet de serre dans l'atmosphère, le simulateur FUND modélise les futurs problèmes engendrés par l'augmentation du niveau des mers et du changement climatique : migration de populations, variation de température, problèmes agricoles, malaria, cyclones tropicaux, tempêtes, crues de rivières... dans neuf régions de la planète. Les résultats sont adaptés pour exprimer le nombre de vies perdues en DALY. Trois simulations ont été réalisées : une pour chaque élément : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O. Pour les autres gaz à effet de serre, une extrapolation a été faite à partir d'un des trois gaz étudiés.

#### *1.3.1.4 Radiations ionisantes*

Le calcul des concentrations se base sur une étude (1995) qui décrit les relargages dans l'atmosphère et dans l'eau au cours des cycles de vie de combustibles nucléaires en France. L'exposition est déduite à partir de données physiques sur les énergies des radiations et de données biologiques sur la sensibilité des tissus du corps humain. Les effets considérés sont les cancers et les problèmes héréditaires.

#### *1.3.1.5 Destruction de la couche d'ozone*

Les concentrations et l'exposition sont évaluées à partir d'une étude (1992) sur les CFC-11 rejetés à Londres. Les effets considérés sont les dommages sur la peau, les yeux et le système immunitaire causés par les rayons UV (étude de l'UNEP 1994 et 1998). Un facteur d'amplification établit la relation entre le pourcentage d'ozone détruit dans la stratosphère et l'augmentation des radiations UV.

#### *1.3.1.6 Les effets non pris en compte*

Mis à part leurs effets cancérigènes, la toxicité, la toxicité des métaux de lourds n'est pas considérée. Par manque de données, le bruit et de nombreuses substances toxiques ne sont pas pris en compte.

### I.3.2 Qualité des écosystèmes

La mesure de cet impact considère le stress et la disparition réversible ou irréversible des espèces animales et végétales pour une zone donnée affectée par un polluant durant une période déterminée. Il regroupe trois sous-impacts :

- Ecotoxicité.
- Acidification/eutrophisation.
- Utilisation du sol.

L'unité de mesure dépend des sous-impacts. Pour l'écotoxicité on utilise le PAF (Potentially Affected Fraction) qui correspond au pourcentage d'espèces subissant un stress dû à une concentration d'une substance supérieure au NOEC (No Observed Effect Concentration). La détermination des NOEC est basée sur des essais expérimentaux effectués en laboratoire sur des micro-organismes, des vers, des algues, des poissons et des crustacés. Pour l'acidification, l'eutrophisation et l'utilisation du sol, l'unité est le PDF (Potentially Disappeared Fraction). Le PDF représente le pourcentage d'espèces de plantes qui disparaissent à cause du changement de qualité de milieu. Pour l'acidification et l'eutrophisation, ces modifications entraînent la disparition d'espèces et l'apparition de nouvelles plus adaptées. On ne considère alors pour l'estimation du PDF qu'un certain nombre d'espèces cible spécifique du milieu d'origine tandis que toutes les plantes sont comptabilisées pour l'utilisation du sol.

Le PDF est calculé tel que  $PDF=1-POO$

Avec POO : Probabilité Of Occurrence qui est le pourcentage d'espèces qui subsiste dans une zone.

L'unité commune estimant la qualité des écosystèmes est le  $PAF*S*t$  ou  $PDF*S*t$  en  $m^2 \cdot an$

Avec :

S : surface touchée par la pollution

t: temps d'occupation de la surface ou de durée de la pollution et de régénération du terrain en un état naturel

### *1.3.2.1 Substances écotoxiques*

La transformation des masses en concentrations est réalisée par USES. Elle fournit la relation entre une émission vers l'eau, l'air ou le sol (agricole ou industriel) et une concentration dans l'eau ou le sol (agricole, industriel ou naturel). Les pourcentages d'espèces touchées par un polluant pour une concentration donnée sont mesurés en laboratoire. Ils permettent de déterminer les PAF. Par ailleurs un institut néerlandais a mené une étude dont les résultats sont les courbes PAF en fonction de la concentration d'une substance toxique. Ce sous-impact est valide pour l'Europe.

### *1.3.2.2 Acidification/eutrophisation*

Parce que les effets engendrés par ces deux sous-impacts sont difficiles à différencier et que le modèle utilisé les combine, l'acidification et l'eutrophisation sont estimées ensemble. Par ailleurs le modèle n'est valable que pour les Pays Bas l'extension à l'Europe suppose que le cas des Pays Bas est représentatif de toute l'Europe. Le modèle ne tient pas compte de l'acidification et l'eutrophisation dans les milieux aqueux. Il ne simule que les dépôts sur le sol de substance provenant de l'atmosphère. Le phosphate n'est pas pris en compte dans les phénomènes d'eutrophisation. La simulation de ces impacts est faite à partir du logiciel Nature Planner. Il modélise le sol des pays bas par un quadrillage carré de 250m par 250m. A chaque maille on introduit des conditions de sol et des types de végétation. Trois simulations ont été réalisées, une pour chaque molécule NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> et NH<sub>3</sub>. Les concentrations ont été estimées par la modélisation de la dispersion des émissions atmosphérique et de leur dépôt sur le territoire néerlandais. Le modèle analyse de réponse de plus de mille espèces végétales de Pays Bas en fonction des modifications de pH et de la concentration en azote. Nature Planner calcule les résultats directement en PDF.

### *1.3.2.3 Occupation du sol*

Les calculs sont basés principalement sur deux études regroupant des observations de terrain. Le principe est de compter le nombre d'espèces qui disparaissent à cause de l'occupation des sols ou de leur modification (calcul du PDF). Toutes les espèces de plantes sur la zone considérée sont compatibles. La surface occupée et le temps d'occupation et de réhabilitation du sol sont pris en compte. Quatre configurations sont distinguées :

- effets locaux d'occupation du sol ;

- effets locaux de conversion du sol ;
- effets régionaux d'occupation du sol ;
- effets régionaux de conversion du sol ;

On entend par effet locaux la variation du nombre d'espèces sur la zone occupée ou converti. On entend par effets régionaux la variation des nombre d'espèce aux alentours de la zone occupé ou converti. On obtient un tableau de valeurs de PDF qui sont exprimé en fonction de l'occupation ou de la conversion du sol et de la nature du sol

#### *I.3.2.4 Sous impact non pris en compte pour la qualité des écosystèmes*

Ne sont pas considérées :

- l'acidification et l'eutrophisation dans les systèmes aquatiques,
- l'acidification et l'eutrophisation dus aux composés contenant du phosphate,
- les variations de qualité d'écosystème dus au changement climatique et radiations UV

#### I.3.3 Ressources

Deux types de ressources sont considérés :

- Energie fossile : charbon, gaz, hydrocarbures.
- Les ressources minérales.

Le principe de base s'appuie sur les surplus d'énergie dus à la diminution des ressources. La diminution des qualités des ressources disponible implique une augmentation d'énergie d'extraction. En pratique on constate que les ressources les plus disponibles sont exploitées en premier. La consommation des ressources induit l'épuisement de gisement facilement accessible à l'exploitation de nouveaux gisements moins intéressants nécessitant plus d'efforts pour extraire ou traiter la ressource. Il en résulte une augmentation de l'énergie d'extraction au fur et à mesure que les ressources s'épuisent. L'unité de l'impact ressource est le surplus d'énergie en MJ par kg de matière extraite. Les calculs sont réalisés à partir de modèles géostatistiques.

## **II. LA METHODE CML**

La méthode CML a été créée par l'Université de Leiden aux Pays-Bas. Elle comporte deux versions CML 1992 et CML 2000 (les chiffres sont relatifs aux années d'apparition de la méthode) (Belem et al., 2005).

## II.1 CML 1992

Elle prend en compte deux classes principales d'impacts : celles relatives à l'extraction de matières premières et à l'énergie consommée et celle relative aux émissions polluantes (Belem et al., 2005).

### A. L'extraction de matières et l'énergie

- Abiotique se réfère aux sources d'énergie et aux métaux rares
- Biotique à trait aux plantes et animaux rares

### B. La pollution

On considère ici la contribution des différentes émissions répertoriées dans les catégories d'impacts sélectionnés qui sont :

- Gaz à effet de serre
- Diminution de la couche d'ozone
- Toxicité humaine on prend en compte les émanations toxiques en provenance du sol, de l'air et de l'eau
- Écotoxicité : relative à la flore et à la faune
- Smog
- Acidification
- Eutrophisation

Le logiciel SimaPro qui utilise cette méthode (entre autres) a inclut 2 catégories :

- Odeurs
- Déchets solides

## II.2 CML 2000

Cette méthode est une mise à jour de la méthode CML 1992. Elle adopte une approche *problem-oriented*. Elle procède à un regroupement des catégories d'impacts en 3 groupes (Belem et al., 2005) :

A. Les catégories d'impacts de base : elles sont incluses dans toutes les ACV; elles sont généralement extraite de la liste de catégories d'impact établie par le SETAC (*Working Group on Impact Assessment*). Ces catégories d'impact se caractérisent par l'existence d'une méthode de caractérisation.

- la perte des ressources abiotiques

- Impact sur l'utilisation des terres
- les changements climatiques
- la perte de l'ozone stratosphérique
- la toxicité humaine
- l'écotoxicité en eau douce
- écotoxicité marine
- écotoxicité terrestre
- formation de photo-oxidants
- acidification
- eutrophisation

B. Les catégories spécifiques à l'étude existent mais ne sont pas systématiquement prises en compte dans les ACV. Ces catégories comprennent les impacts qui méritent d'être pris en compte dépendamment de l'objectif et de l'étendue de l'étude et pour lesquelles des données sont disponibles. Il faut également que l'on puisse disposer d'une méthode de caractérisation de ces impacts.

- Impact sur l'utilisation des terres
  - perte des fonctions *life support*
  - perte de biodiversité
- Écotoxicité
  - écotoxicité des sédiments en eau douce
  - écotoxicité des sédiments marins
- Impact des radiations *ionisantes*
- Odeurs (air)
- Bruits
- Déchets (*whaste heat*)
- Dommages

C. Les autres catégories : pour ces impacts, il y a une indisponibilité d'indicateurs opérationnels donc, ils ne sont pas pris en compte.

- Perte des ressources biotiques
- Dessiccation
- Odeurs

Le Tableau A.I.1 présente les indicateurs de catégories d'impacts utilisés par la méthode CML 2000.

**Tableau A.I.1 :** Indicateurs de catégories d'impacts dans la méthode CML 2000

Catégorie d'impact	Problématique	Facteur de caractérisation	Exemple des valeurs de facteur des flux responsable
Epuisement des ressources abiotiques	Consommation excessive des ressources	Abiotic Depletion Potential (ADP) (kg eq. Antimoine (Sb)/kg émission)	Pétrole=0,0201 Gaz naturel=0,0187 Uranium=0,00287 Charbon=0,0134
Réchauffement global	Augmentation de la température de l'atmosphère	Global Warming Potential (GWP <sub>100</sub> ) (kg éq. CO <sub>2</sub> /kg émission)	CH <sub>4</sub> = 21 CO <sub>2</sub> = 1 N <sub>2</sub> O = 310
Déplétion de la couche d'ozone stratosphérique	Moindre filtration des rayonnements UV	Ozone Layer Depletion (ODP) (kg eq. CFC11/kg émission)	CFC12=0,82 (HCFC-140)=0,11
Acidification	Pluies acides et acidification des écosystèmes	Acidification Potential (AP) (kg eq. SO <sub>2</sub> /kg émission)	NO <sub>2</sub> =0,5 SO <sub>2</sub> =1,2
Pollution photochimique	Impacts sur les voies respiratoires	Photochemical Ozone Creation Potential (POCP) (kg eq. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /kg émission)	PO <sub>4</sub> =1 NH <sub>4</sub> =0,35 NO <sub>4</sub> =0,1
Eutrophisation	Surabondance des nutriments causant la croissance anormale de certaines espèces	Eutrophication Potential (EP) (kg éq. Phosphate /kg émission)	PO <sub>4</sub> = 1 NH <sub>4</sub> =0,35 NO <sub>4</sub> =0,1
Toxicité humaine	Domage à la santé humaine	Human Toxicity Potential (HTP) (kg éq. 1,4-dichloro-benzène / kg émission)	Cd= 1,5 10 <sup>5</sup> HCl= 0,5 (avec horizon de temps infini)
Ecotoxicité aquatique des eaux douces	Diminution de la biodiversité	Fresh Water Aquatic Ecotoxicity Potential (FAEP)	FAETP (Cd) = 290 MAETP (Cd)=1,1 10 <sup>6</sup> TETP (Cd)= 81
Ecotoxicité aquatique des eaux marines		Marine Aquatic Ecotoxicity (MAEP)	FAETP (Hg) = 320 MAETP (Hg)=1,2 10 <sup>6</sup> TETP (Hg)= 2,8 10 <sup>4</sup>
Ecotoxicité terrestre		Terrestrial Ecotoxicity Potential (TEP) (kg éq. 1,4-dichloro-benzène / kg émission)	(avec horizon de temps infini)
Occupation de l'espace	Augmentation de la compétition d'espace, dégradation de la fonction du sol pour les organismes vivants, diminution de la biodiversité	Surface d'espace et temps d'occupation (m <sup>2</sup> an)	1 pour tous les cas
Pollution thermique	Perte des ressources	Mesure directe en MJ	1 pour tous les cas
Odeur	Nuisance olfactive	Odeur Threshold Value (1/OTV : m <sup>3</sup> / kg émission)	Ammoniac= 1, 10 <sup>6</sup> Méthanol =1,37 10 <sup>4</sup>
Bruit	Nuisance sonore	Mesure directe en Pa <sup>2</sup> .s	1 pour tous les cas
Radiations radioactives	Mutation génétique	Ionizing Radiation Damage Factor (an / kBq émission)	Uranium -234= 9,7 10 <sup>-8</sup> (air) =2,4 10 <sup>-9</sup> (eaux douces) 2,3 10 <sup>-11</sup> (eaux marines)



## **ANNEXE II.1 : LES DIFFERENTS MODELES D'ASPEN PLUS™ UTILISES POUR LA SIMULATION DES PROCEDES DE PRODUCTION D'HYDROGENE**

### **I. MODELE DU REACTEUR RGIBBS**

Le modèle RGibbs traite simultanément les équilibres entre phases et les équilibres chimiques, par minimisation de l'énergie libre de Gibbs, assujettie à des contraintes de bilans atomiques. Ce modèle peut être utilisé pour simuler une vapeur et un nombre quelconque de phases liquides (avec ou sans réaction chimique). En entrée, le modèle accepte un nombre quelconque de flux de matière et, éventuellement de chaleur. Un ou plusieurs flux de matière et de chaleur sont permis en sortie. La Figure A.II.1 représente le modèle RGibbs.



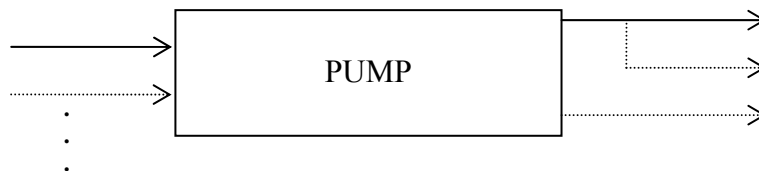
**Figure A.II.1** : Représentation schématique du modèle RGibbs

L'utilisateur doit fournir :

- La température et la pression dans le réacteur
- La liste des produits
- La matrice des atomes

### **II. MODELE DE CALCUL DE POMPE « PUMP »**

Le modèle PUPM permet de simuler des pompes. Il accepte en entrée un flux de matière et, éventuellement un ou plusieurs flux de travail. La sortie comprend un (ou deux flux) de matière et éventuellement un flux de travail. La Figure A.II.2 représente le modèle PUMP schématiquement.



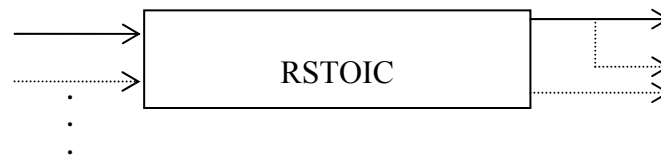
**Figure A.II.2** : Représentation schématique du modèle PUMP

L'utilisateur doit spécifier une des quantités suivantes :

- La pression de sortie.
- La variation de pression.
- La puissance.
- Le rapport de pression.

### III. MODELE DE REACTEUR RSTOIC

Le modèle RSTOIC permet de modéliser un réacteur lorsque l'on connaît la stœchiométrie de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu dans celui-ci. Il admet, en entrée, un nombre quelconque de flux de matière (et, éventuellement, un nombre quelconque de flux de chaleur). La sortie du réacteur est constituée d'un ou deux flux de matière et, en option, d'un flux de chaleur. La Figure A.II.3 représente le modèle schématiquement RSTOIC.



**Figure A.II.3:** Représentation schématique du modèle RSTOIC

Comme spécifications, l'utilisateur doit fournir :

- La stœchiométrie pour chaque réaction
- La conversion d'un composant clé, ou le degré de réaction (Nombre de moles générées / coefficient stœchiométrique) et deux quantités parmi les suivantes :
- La température
- La pression
- La fraction vapeur
- La quantité de chaleur

### IV. MODELE D'ECCHANGEUR DE CHALEUR HEATX

Le modèle HEATX permet de modéliser les échangeurs de chaleur, à co-courant ou à contre courant à partir de l'équation :

$$Q=U.A.\Delta T_{ml}$$

Avec Q : quantité de chaleur

U : coefficient global d'échange thermique

A : aire de la surface d'échange

$\Delta T_{ml}$  : température logarithmique moyenne

La Figure A.II.4 représente schématiquement le modèle HEATX.



**Figure A.II.4** : Représentation schématique du modèle HEATX

Les spécifications à fournir sont :

- L'identification des cotés froide et chaude.
- Le sens d'écoulement (co-courant ou contre courant).

Et une valeur parmi les suivantes :

- Température du flux sortant du côté chaud.
- Température du flux sortant du côté froid.
- Quantité de chaleur échangée.
- Aire de la surface d'échange.
- Température d'approche du côté flux chaud sortant.
- Température d'approche du côté flux froid sortant.
- Degré de sous refroidissement du flux chaud sortant.
- Degré de surchauffe du flux froid sortant.
- Fraction vapeur du flux chaud sortant.
- Fraction vapeur du flux froid sortant.
- Diminution de la température du flux chaud.
- Elévation de la température du flux froid.
- Coefficient de transfert de chaleur.

En option, on peut spécifier, pour chaque côté de l'échangeur, des options de calcul des propriétés différents, des calculs d'équilibre entre phases pour chaque côté de l'échangeur, ainsi que les pressions ou les pertes de charge.

## V. MODELE DE COMPRESSEUR COMPR

Le modèle COMPR permet de modéliser un compresseur à un étage de compression. Ce modèle admet, en entrée, un flux de matière et, éventuellement, un nombre quelconque de flux de travail, et en sortie un flux de matière, éventuellement, un flux de travail.

L'utilisateur doit spécifier le type de compresseur :

-Polytropique.

-A déplacement positif.

-Isentropique.

et la pression de sortie ou la puissance mécanique requise.

La Figure A.II.5 représente schématiquement le modèle COMPR.



**Figure A.II.5 :** Représentation schématique du modèle COMPR

## VI. MODELE D'ECHANGEUR DE CHALEUR HEATER

Le modèle HEATER est un modèle simple permettant d'ajuster la température et / ou la pression d'un flux. Il peut donc modéliser très simplement un échangeur de chaleur, une pompe ou un compresseur. Il admet un nombre quelconque de flux d'entrée et sort un flux (avec possibilité de décantation d'eau). La figure A.II.6 représente schématiquement ce modèle.



**Figure A.II.6 :** Représentation schématique du modèle HEATER

Pour un calcul di ou tri phasique l'utilisateur doit fournir :

- la pression et une quantité parmi :
- la température,
- la variation de température,
- le degré de sur chauffage,
- le degré de sous refroidissement,
- la fraction vapeur,
- la quantité de chaleur,

Ou :

- la température (ou la variation de température) et une quantité parmi :
- la pression
- la fraction vapeur

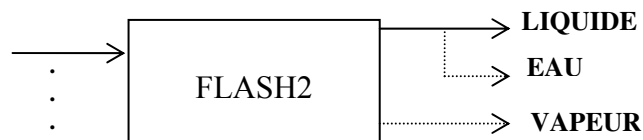
-la quantité de chaleur

Pour un calcul monophasique, l'utilisateur doit fournir :

- la pression et une quantité fournir,
- la température,
- la variation de température,
- la quantité de chaleur.

## VII.MODELE DE FLASH2

Le modèle FLASH2 permet de modéliser une unité de séparation mono-étagée diphasique. Il admet un nombre quelconque de flux d'entrée (matière et chaleur) qu'il sépare en deux flux de matière : un flux vapeur et un flux liquide et éventuellement un flux de chaleur. Il est également possible de décanter l'eau. La Figure A.II.7 représente schématiquement le modèle FLASH2.



**Figure A.II.7:** Représentation schématique du modèle FLASH2

L'utilisateur doit spécifier deux quantités parmi les suivantes :

- Température
- Pression (ou perte de charge)
- Fraction vapeur
- Quantité de chaleur échangée

Le couple fraction vapeur quantité de chaleur échangée n'est pas permis.

### **ANNEXE II.2 : LE MODELE THERMODYNAMIQUE REDLICH KWONG SOAVE**

Le modèle « Redlich-kwong-Soave », donné par l'Equation A.II.1, est basé sur l'équation d'état cubique qui a été proposée par Soave en 1972 :

$$P = \left( \frac{R \cdot T}{(V - b)} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) \frac{b \cdot R \cdot T \cdot F}{V(V + b)} \quad (\text{A. II. 1})$$

Avec :

$$\Omega_a = 0,427480 \quad \Omega_b = 0,086640 \quad b = \frac{\Omega_a \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

R : constante des gaz parfaits.

Dans cette expression, F est un facteur correctif donné par l'Equation A.II.2:

$$F = \frac{1}{T_r [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2} \quad (\text{A. II. 2})$$

Où  $T_r$  est la température réduite égale à  $\left(\frac{T}{T_c}\right)$  et  $\omega$  le facteur acentrique.

Notant que cette équation est valable uniquement pour les mélanges non polaires ou faiblement polaires tel que les hydrocarbures. Elle donne en générale des résultats raisonnables pour toutes températures et pressions mais ces résultats sont moins précis au voisinage de la température critique du mélange.

**ANNEXE II.3 : RESULTATS DES BILANS DE MATIERE ET D'ENERGIE DE  
L'UNITE DE RMV**

**Tableau A.II.1 : Résultats des bilans de matière des appareils de l'unité de RMV**

	<b>Entrée (kg/h)</b>	<b>Sortie (kg/h)</b>
<b>Reformeur</b>	1161,10	1161,10
<b>Shifter</b>	576,59	576,59
<b>Econo-1</b>	1103,35	1103,35
<b>Econo-2</b>	1161,10	1161,10
<b>Ref-H<sub>2</sub></b>	279,77	279,77
<b>Purificateur</b>	317,17	317,17
<b>Vanne de détente</b>	296,83	296,83
<b>Compresseur</b>	57,75	57,75
<b>Ref-Syng</b>	576,59	576,59

**Tableau A.II.2 : Résultats des bilans d'énergie des appareils de l'unité de RMV**

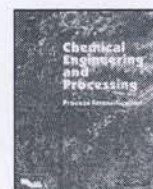
	<b>Entrée (kW)</b>	<b>Sortie (kW)</b>
<b>Reformeur</b>	-1862,28	-1862,28
<b>Shifter</b>	-2014,06	-2014,06
<b>Econo-1</b>	-2120	-2120
<b>Econo-2</b>	-2071,82	-2071,82
<b>Ref-H<sub>2</sub></b>	-1111,74	-1111,74
<b>Purificateur</b>	-833,34	-833,34
<b>Vanne de détente</b>	-868,18	-868,18
<b>Compresseur</b>	-63,98	-63,98
<b>Ref-Syng</b>	-1879,41	-1879,41



Contents lists available at ScienceDirect

## Chemical Engineering and Processing: Process Intensification

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cep](http://www.elsevier.com/locate/cep)



# Factorial design of experiment (DOE) for parametric exergetic investigation of a steam methane reforming process for hydrogen production

Noureddine Hajjaji<sup>a,b</sup>, Viviane Renaudin<sup>a</sup>, Ammar Houas<sup>b</sup>, Marie Noëlle Pons<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – CNRS, Nancy Université, INPL, 1, rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy cedex, France

<sup>b</sup> Equipe de Catalyse et Environnement – URECAP (99/UR/11-20), Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Rue Omar Ibn Alkhattab, 6029 Gabès, Tunisia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 January 2010

Received in revised form 15 February 2010

Accepted 28 March 2010

Available online 2 April 2010

#### Keywords:

Factorial design

Exergy

Hydrogen

Steam methane reforming

### ABSTRACT

Hydrogen is expected to play a significant role in future energy systems. The efficient production of hydrogen at a minimum cost and in an environmentally acceptable manner is crucial for the development of a hydrogen-including economy. The exergy analysis is a powerful tool to quantify sustainable development potential. An important aspect of sustainable development is minimizing irreversibility. The purpose of this study is to perform the exergy analysis of a steam methane reforming (SMR) process for hydrogen production. As a first step, an exergy analysis of an existing process is shown to be an efficient tool to critically examine the process energy use and to test for possible savings in primary energy consumption. The results of this investigation prove that the exergetic efficiency of the SMR process is 65.47%, and the majority of destroyed exergy is localized in the reformer with a 65.81% contribution to the whole process destroyed exergy. Next, an exergetic parametric study of the SMR has been carried out with a factorial design of experiment (DOE) method. The influence of the reformer operating temperature and pressure and of the steam to carbon ratio (S/C) on the process exergetic efficiency has been studied. A second-order polynomial mathematical model has been obtained through correlating the exergetic efficiencies with the reformer operating parameters. The results of this study show that the rational choice of these parameters can improve the process exergetic performance.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Hydrogen is expected to play a vital role in the transportation sector for fuel cell vehicles and in the distributed power generation market for stationary fuel cells [1–3]. One of the crucial factors for successful introduction of fuel cell vehicles is a low-cost supply of hydrogen for refueling.

As recent technological progress has made hydrogen a realistic long-term energy option with little or no pollution, the development of new methods for hydrogen production is of uppermost permanent importance. However, on a shorter time perspective large-scale hydrogen production will be based on optimization and improvement of current technologies [4–9]. Actually, steam methane reforming (SMR) is one of the most important and commonly used processes of hydrogen production [10,11]. These processes are expected to provide most of the hydrogen supply in the period prior to and during at least the first years of market introduction of automotive hydrogen and fuel cell technology in large scale [12].

Exergy analysis is a critical evaluation tool that provides insights into a system beyond first-law energy conservation. Specifically, exergy analysis allows for the localization, and the determination of the origin, and true magnitude of wastes and losses in a system [13–16]. Such information can then be used to make design improvements that optimize resource use. Several studies show how energy and exergy analysis can improve the thermodynamic efficiency of SMR processes [17–21]. These studies include a variation in the operating parameters to illustrate the system's performance sensitivity. But this sensitivity analysis has been performed using the intuitive method by fixing the level of all variables except one and measuring the response for several values of the mobile variable.

The DOE methods are more satisfactory than the one-factor-at-a-time methods because an increase in efficiency can be gained by studying several factors simultaneously. These methods have the following general advantages [22]: (1) more information per experiment than unplanned approaches, (2) a reduction in the number and cost of experiments, (3) it makes possible the calculation of the interactions among variables within the range studied, leading to a better knowledge of the process and (4) it facilitates the determination of the operating conditions necessary for the scale-up of the process. Therefore these methods have been considered as powerful tool for process investigation and optimization [23–28].

\* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 17 52 77; fax: +33 3 83 17 53 26.  
E-mail address: Marie-Noelle.Pons@ensic.inpl-nancy.fr (M.N. Pons).



**ANNEXE III.1 : RESULTATS DES BILANS DE MATIERE ET D'ENERGIE DE  
L'UNITE DE REV**

**Tableau A.III.1 : Résultats des bilans de matière des appareils de l'unité de REV**

	<b>Entrée (kg/h)</b>	<b>Sortie (kg/h)</b>
<b>Reformeur</b>	289,58	289,58
<b>Shifter1</b>	82,69	82,69
<b>Shifter2</b>	82,69	82,69
<b>COPROX</b>	91,24	91,24
<b>Ref-Syng</b>	200,82	200,82
<b>Ref-WGS1</b>	200,82	200,82
<b>Ref-WGS2</b>	200,82	200,82
<b>ECONO1</b>	289,58	289,58
<b>Ref-CO</b>	209,37	209,37
<b>Purificateur</b>	91,24	91,24
<b>Pompe</b>	118,13	118,13
<b>Compresseur</b>	8,55	8,55

**Tableau A.III.2 : Résultats des bilans d'énergie des appareils de l'unité REV**

	<b>Entrée (kW)</b>	<b>Sortie (kW)</b>
<b>Reformeur</b>	-380,19	-380,19
<b>Shifter1</b>	-184,35	-184,33
<b>Shifter2</b>	-192,30	-192,28
<b>COPROX</b>	-195,73	-195,73
<b>Ref-CO</b>	-591,40	-591,39
<b>Purificateur</b>	-201,71	-201,71
<b>Pompe</b>	-395,66	-395,66
<b>Compresseur</b>	0,53	0,53
<b>Ref-Syng</b>	-525,61	-525,61
<b>Ref-WGS1</b>	-570,08	-570,08
<b>Ref-WGS2</b>	-192,30	-192,30
<b>ECONO1</b>	-510,29	-510,29

**ANNEXE III.2 : DONNEES NECESSAIRES POUR LE CALCUL DES EXERGIES  
DES FLUX DE MATIERE DE L'UNITE DE REV**

**Tableau A.III.3 :** Enthalpies et entropies des constituants purs à (T<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>)

Elément	Etat	H (kJ /mol)	S (J /mol.K)
CH <sub>4</sub>	Gaz	-74,54	-80,64
O <sub>2</sub>	Gaz	-0,01	-0,02
N <sub>2</sub>	Gaz	-0,01	-0,02
CO <sub>2</sub>	Gaz	-393,55	2,79
CO	Gaz	-110,54	89,26
H <sub>2</sub> O	vapeur	-241,82	-44,29
H <sub>2</sub> O	liquide	-289,06	-171,25
H <sub>2</sub>	Gaz	0,00	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	liquide	-279,48	-352,82
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	vapeur	-234,98	-223,32

**Tableau A.III.4 :** Entropies des constituants purs à (T<sub>flux</sub>, P<sub>flux</sub>)

Flux	T (K)	P(atm)	S (J/mol.K)							
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	298,15	1	-355,24	-171,25	-	-	-	-	-	-
2	298,18	4,50	-355,25	-171,25	-	-	-	-	-	-
3	335,87	4,50	-334,69	-160,85	-	-	-	-	-	-
4	363,88	4,50	-321,88	-153,86	-	-	-	-	-	-
5	379,77	4,50	-314,75	-150,10	-	-	-	-	-	-
6	412,25	4,50	-214,82	-142,80	-	-	-	-	-	-
7	582,00	4,50	-181,43	-33,94	-	-	-	-	-	-
8	1073,15	4,50	-	-10,05	25,16	-26,18	116,02	49,74	-	-
9	1073,15	4,50	-	-10,05	25,16	-26,18	116,02	49,74	-	-
10	1073,15	4,50	-	-10,05	25,16	-26,18	116,02	49,74	-	-
11	453,15	4,50	-	-42,97	-0,33	-76,78	89,00	7,14	-	-
12	591,11	4,50	-	-33,37	7,46	-64,07	96,98	19,22	-	-
13	453,15	4,50	-	-42,97	-0,33	-76,78	89,00	7,14	-	-
14	478,23	4,50	-	-41,04	1,25	-74,38	90,60	9,51	-	-
15	408,15	4,50	-	-143,69	-3,39	-81,24	85,91	2,63	-	-
16	521,98	4,50	-	-37,90	3,82	-70,29	93,22	13,45	-	-
17	423,15	4,50	-	-45,40	-2,33	-79,73	86,98	4,17	-	-
18	423,15	4,50	-	0,00	-2,46	-	-	-	-	-
19	423,15	4,50	-	-45,40	-	-	-	4,17	-	-2,32
20	298,15	1	-	-	-	-	-	-	-0,04	-0,04
21	516,83	4,50	-	-	-	-	-	-	4,00	3,55
22	298,15	1	-	-	-	-	-	-	-0,04	-0,04
23	914,38	4,50	-	-16,66	-	-	-	41,08	22,81	21,15
24	525,55	4,50	-	-37,65	-	-	-	13,76	4,56	4,09

**Tableau A.III.5 : Enthalpies des constituants purs à ( $T_{\text{flux}}$ ,  $P_{\text{flux}}$ )**

Flux	T (K)	P(atm)	H (kJ/mol)							
			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	298,15	1	-280,19	-289,06	-	-	-	-	-	-
2	298,18	4,50	-280,17	-289,47	-	-	-	-	-	-
3	335,87	4,50	-273,71	-285,75	-	-	-	-	-	-
4	363,88	4,50	-269,23	-283,31	-	-	-	-	-	-
5	379,77	4,50	-266,58	-281,91	-	-	-	-	-	-
6	412,25	4,50	-227,16	-279,02	-	-	-	-	-	-
7	582,00	4,50	-210,62	-232,13	-	-	-	-	-	-
8	1073,15	4,50	-	-212,81	22,90	-30,62	-86,38	-356,16	-	-
9	1073,15	4,50	-	-212,81	22,90	-30,62	-86,38	-356,16	-	-
10	1073,15	4,50	-	-212,81	22,90	-30,62	-86,38	-356,16	-	-
11	453,15	4,50	-	-236,78	4,52	-68,44	-105,99	-387,30	-	-
12	591,11	4,50	-	-231,79	8,56	-61,82	-101,86	-381,02	-	-
13	453,15	4,50	-	-236,78	4,52	-68,44	-105,99	-387,30	-	-
14	478,23	4,50	-	-235,88	5,25	-67,32	-105,25	-386,19	-	-
15	408,15	4,50	-	-279,39	3,20	-70,36	-107,33	-389,24	-	-
16	521,98	4,50	-	-234,31	6,54	-	-	-384,22	-	-
17	423,15	4,50	-	-237,84	3,64	-	-	-388,60	-	-
18	423,15	4,50	-	-	3,59	-	-	-	-	-
19	423,15	4,50	-	-237,84	-	-	-	-388,60	-	3,64
20	298,15	1	-	-	-	-	-	-	-0,01	-0,01
21	516,83	4,50	-	-	-	-	-	-	6,58	6,39
22	298,15	1	-	-	-	-	-	-	-0,01	-0,01
23	914,38	4,50	-	-219,37	-	-	-	-364,75	19,74	18,70
24	525,55	4,50	-	-234,18	-	-	-	-384,06	6,87	6,67

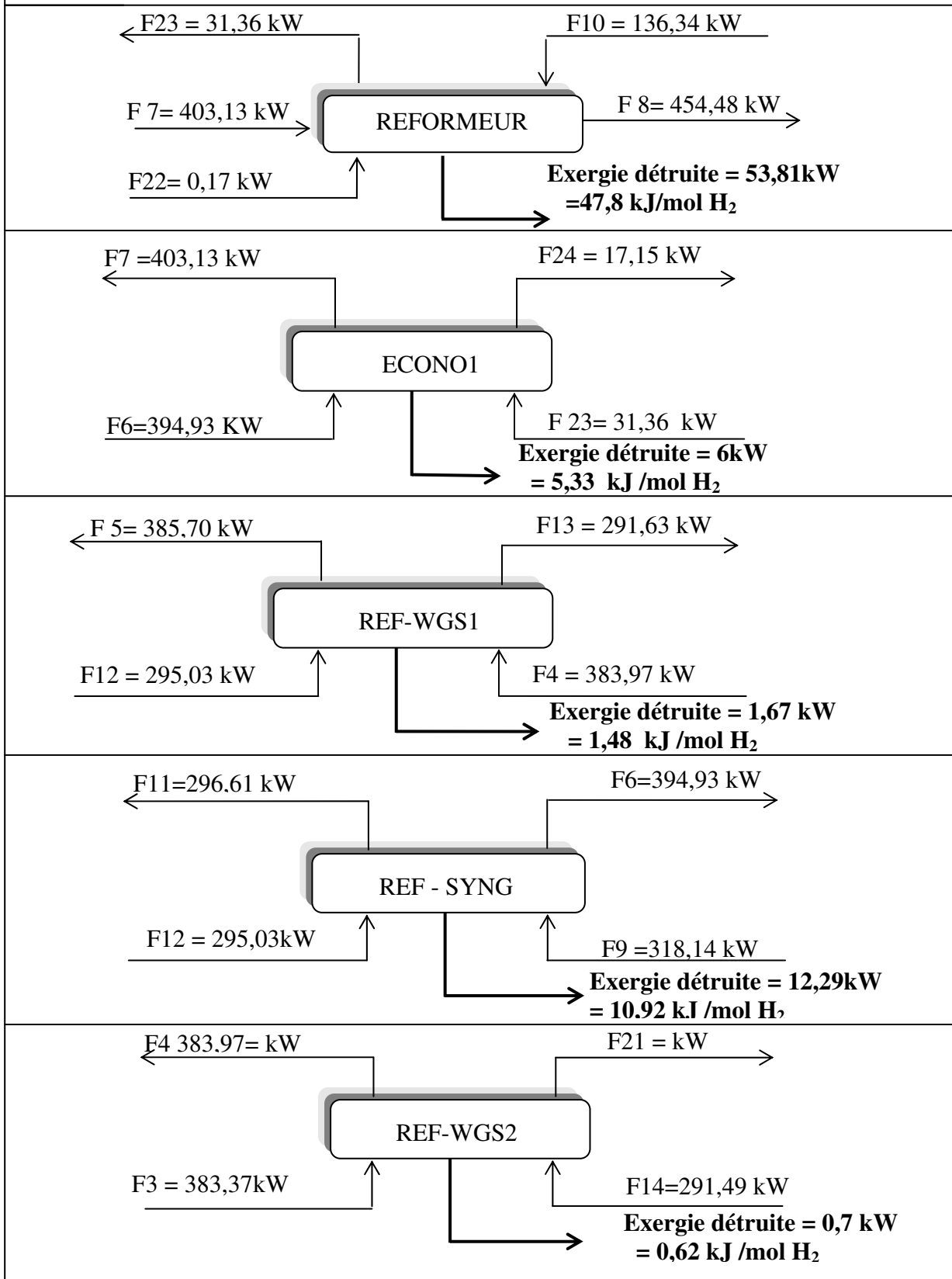
**Tableau A.III.6 :** Fraction du liquide (condensé) et la composition des phase gaz des flux de procédé au cours du passage de son état actuel ( $T_{flux}$ ,  $P_{flux}$ ) vers l'état de référence à ( $P_0, T_0$ )

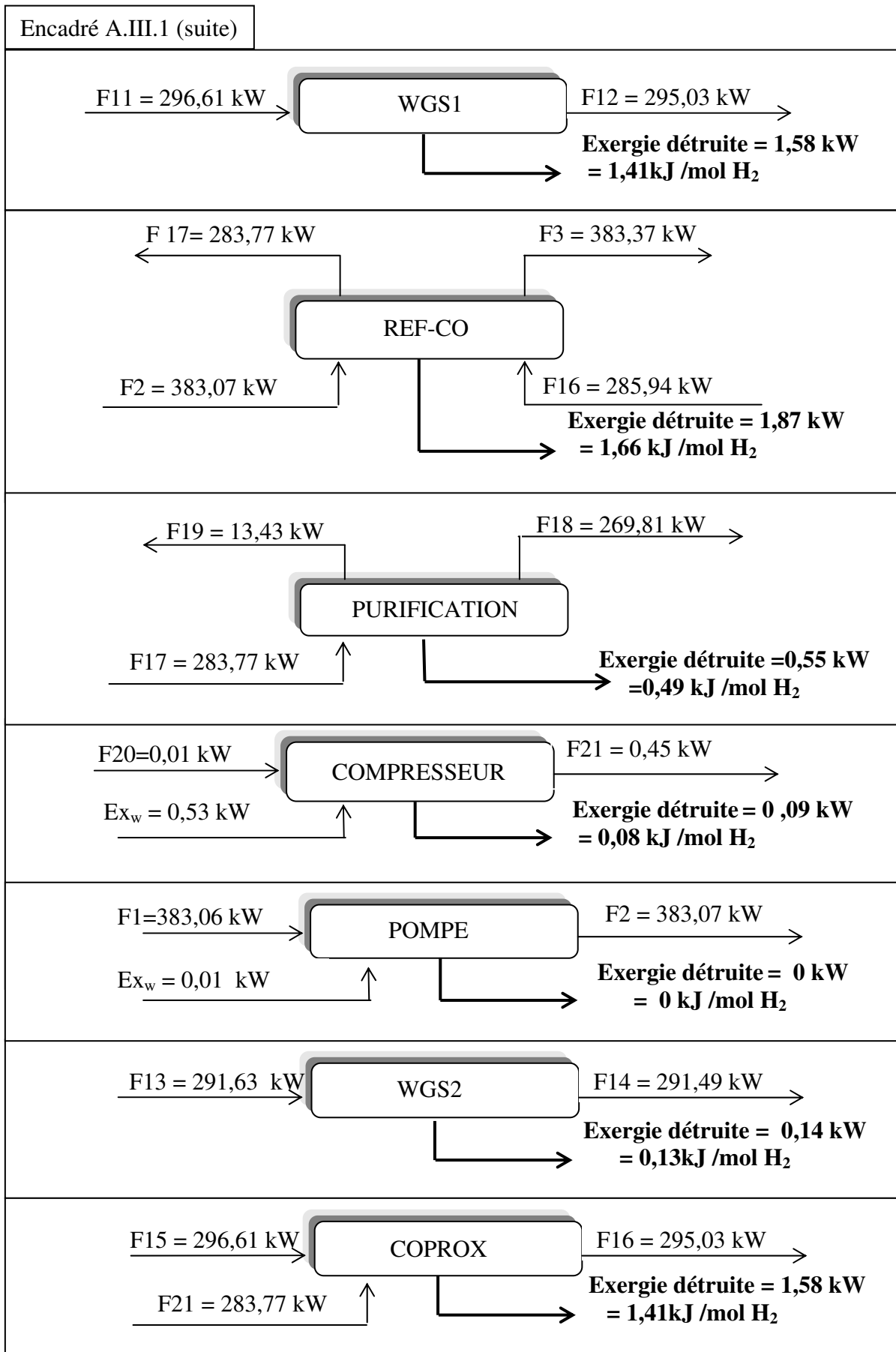
Fl.	Etat	Frac. mol.		T (K)	P (atm)	Composition molaire (%)							
		Liq.	Vap.			Eth.	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
1	Act.	100	0	298,15	1	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	Act.	100	0	298,18	4,5	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3	Act.	100	0	335,87	4,5	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
4	Act.	100	0	363,88	4,5	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
5	Act.	86,45	13,55	379,77	4,5	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
6	Actuel	23,52	76,48	412,25	4,5	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
7	Act.	0	100	582,00	4,50	20	0	0	0	0	80	0	0
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
8	Act.	0	100	1073,15	4,5	0	0	0	7,70	14,05	27,05	0,85	50,36
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	10,32	18,82	2,26	1,14	67,46
9	Act.	0	100	1073,15	4,5	0	0	0	7,70	14,05	27,05	0,01	50,36
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	10,32	18,82	2,26	1,14	67,46
10	Actuel	0	100	1073,15	4,5	0	0	0	7,70	14,05	27,05	0,85	50,36
	REF*	25,36	74,64	298,15	1	0	0	0	10,32	18,82	2,26	1,14	67,46
11	Act.	0	100	453,15	4,5	0	0	0	7,70	14,05	27,05	0,85	50,36
	REF*	25,36	74,64	298,15	1	0	0	0	10,32	18,82	2,26	1,14	67,46
12	Act.	0	100	591,11	4,5	0	0	0	19,20	2,55	15,55	0,85	61,85
	REF*	13,59	86,41	298,15	1	0	0	0	22,22	2,95	2,26	0,98	71,59
13	Act.	0	100	453,15	4,5	0	0	0	19,20	2,55	15,55	0,85	61,85
	REF*	13,59	86,41	298,15	1	0	0	0	19,20	2,55	15,55	0,85	61,85
14	Actuel	0	100	478,23	4,5	0	0	0	21,25	0,50	13,50	0,85	63,90
	REF*	88,50	11,50	298,15	1	0	0	0	24,01	0,57	2,26	0,96	72,20
15	Act.	0	100	408,15	4,5	0	0	0	21,25	0,50	13,50	0,85	63,90
	REF*	11,50	88,50	298,15	1	0	0	0	24,01	0,57	2,26	0,96	72,20
16	Actuel	0	100	521,98	4,5	0	0	3,59	21,37	0	12,82	0,09	62,12
	REF*	10,80	89,20	298,15	1	0	0	4,03	23,96	0	2,26	0,10	69,65
17	Act.	0	100	423,15	4,5	0	0	3,59	21,37	0	12,82	0,09	62,12
	REF*	10,80	89,20	298,15	1	0	0	4,03	23,96	0	2,26	0,10	69,65
18	Actuel	0	100	423,15	4,5	0	0	0	0	0	0	0	100
	REF*	100	0	298,15	1	0	0	0	0	0	0	0	100
19	Act.	0	100	423,15	4,5	0	0	9,48	56,43	0	33,85	0,24	0
	REF*	32,31	67,69	298,15	1	0	0	14,01	83,37	0	2,27	0,35	0
20	Act.	0	100	298,15	1	0	79,00	21,00	0	0	0	0	0
	REF*	0	100	298,15	1	0	79,00	21,00	0	0	0	0	0
21	Act.	0	100	516,83	4,5	0	79,00	21,00	0	0	0	0	0
	REF*	0	100	298,15	1	0	79,00	21,00	0	0	0	0	0
22	Act.	0	100	298,15	1	0	79,00	21,00	0	0	0	0	0
	REF*	0	100	298,15	1	0	79,00	21,00	0	0	0	0	0
23	Actu.	0	100	914,38	4,5	0	57,17	1,38	9,21	0	32,24	0	0
	REF*	0	100	298,15	1	0	1,99	82,46	13,28	0	2,27	0	0
24	Act.	0	100	525,55	4,5	0	1,38	57,17	9,21	0	32,24	0	0
	REF*	30,67	69,33	298,15	1	0	1,99	1,99	13,28	0	2,27	0	0

**ANNEXE III.3 : BILAN D'EXERGIE DES DIFFERENTS APPAREILS DE L'UNITE**

**DE REV**

Encadré A.III.1





## **ANNEXE III.4 : ETUDE D'UN NOUVEAU PROCÉDE DE REFORMAGE DE L'ETHANOL A LA VAPEUR**

### **I. INTRODUCTION**

L'étude exergetique du procédé de reformage de l'éthanol (REV) montre que 29,70% de l'exergie entrante au procédé est non exploitée dont 73,17% exergie détruite et 26,83% exergie non utilisée. L'amélioration du rendement exergetique du procédé passe évidemment par une diminution de l'exergie détruite, ce qui touche l'anatomie du procédé (type d'équipements, arrangement des équipements, choix des sens d'écoulement, choix des catalyseurs...). La diminution de cette exergie détruite est dans certain cas limitée voire impossible vue l'irréversibilité inévitable des transformations qu'y régissent. La deuxième solution agira dans le sens de la diminution de l'exergie non utilisée. On vient de démontrer que rien en valorisant l'exergie physique des effluents gazeux on peut atteindre des rendements exergetique de l'ordre de 75,63%. Cette alternative va être envisagée en installant un récupérateur de chaleur au niveau des fumées échappant du four servant à préchauffer l'air de combustion. On notera REV1 notre procédé de reformage de l'éthanol et REV2 le nouveau procédé (REV1 pour lequel on a installé l'économiseur ECONO2).L'objectif de cette étude est de voir quels sont les effets de cette modification sur la performance du procédé en termes de productivité d'hydrogène, de consommation d'énergie primaire, d'émission de CO<sub>2</sub>, des rendements thermique et exergetique. Le nouveau procédé est présenté dans la Figure A.III.1.

### **II. DEMARCHE SUIVIE**

La démarche générale d'étude de ce procédé est exactement identique à celle adopté lors de l'étude du procédé de REV. On rappelle que cette démarche comprend quatre étapes à savoir :

- Simulation et récupération des résultats de l'unité de REV.
- Vérification des bilans de matière et d'énergie pour chaque équipement du procédé.
- Calcul de l'exergie totale de chaque flux du procédé.
- Etablissement des bilans exergetiques pour chaque équipement du procédé.

### **III. ETUDE DU NOUVEAU PROCÉDE**

Les caractéristiques des flux, résultats de simulation, sont regroupées dans le Tableau A.III.7. On voit que la différence entre cette configuration de procédé et la configuration précédente, étudiés en première partie, réside dans l'ajout de l'économiseur 3.

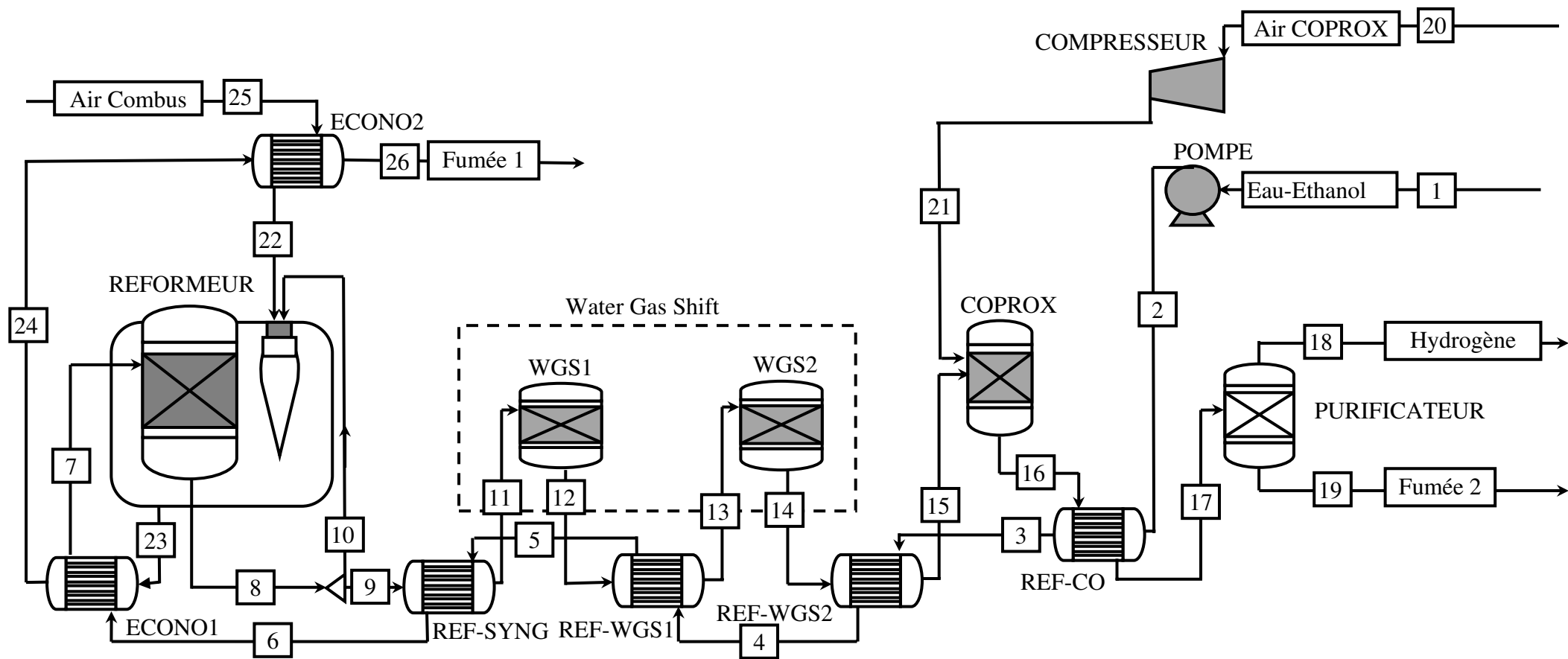


Figure A.III.1 : Schéma du nouveau procédé de production d'hydrogène par reformage de l'éthanol (REV2)



**Tableau A.III.7** : Caractéristiques des flux du procédé REV2

FL	P (atm)	T (K)	D (mol.s <sup>-1</sup> )	H (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Composition molaire (%)							
						C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	1	298,15	1,39	-284,89	-201,34	20	80	0	0	0	0	0	0
2	4,50	298,18	1,39	-284,88	-201,34	20	80	0	0	0	0	0	0
3	4,50	336,84	1,39	-280,51	-187,45	20	80	0	0	0	0	0	0
4	4,50	365,47	1,39	-277,58	-179,11	20	80	0	0	0	0	0	0
5	4,50	374,96	1,39	-271,71	-163,72	20	80	0	0	0	0	0	0
6	4,50	412,58	1,39	-244,80	-96,40	20	80	0	0	0	0	0	0
7	4,50	582,00	1,39	-227,98	-58,94	20	80	0	0	0	0	0	0
8	4,50	1073,15	2,46	-85,90	40,00	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
9	4,50	1073,15	1,76	-85,90	40,00	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
10	4,50	1073,15	0,7	-85,90	40,00	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
11	4,50	453,15	1,76	-107,13	10,75	0	27,05	50,36	0,85	14,05	7,70	0	0
12	4,50	591,11	1,76	-107,12	13,60	0	15,55	61,85	0,85	2,55	19,2	0	0
13	4,50	453,15	1,76	-111,75	4,69	0	15,55	61,85	0,85	2,55	19,2	0	0
14	4,50	478,23	1,76	-111,74	4,96	0	13,50	63,90	0,85	0,50	21,25	0	0
15	4,50	408,15	1,76	-114,05	-0,26	0	13,50	63,90	0,85	0,50	21,25	0	0
16	4,50	521,97	1,85	-108,03	8,81	0	12,82	62,12	0	0	21,37	0	3,59
17	4,50	423,15	1,85	-111,30	1,87	0	12,82	62,12	0	0	21,37	0	3,59
18	4,50	423,15	1,15	3,59	-2,46	0	0	100	0	0	0	0	0
19	4,50	423,15	0,7	-299,84	-5,70	0	33,85	0	0	0	56,43	0	9,48
20	1,00	298,15	0,08	-0,01	4,25	0	0	0	0	0	0	21	79
21	4,50	516,83	0,08	6,46	7,97	0	0	0	0	0	0	21	79
22	1,00	363,15	1,24	1,90	10,03	0	0	0	0	0	0	21	79
23	4,50	863,98	1,71	-95,25	16,79	0	32,24	0	0	0	9,21	1,38	57,17
24	4,50	468,51	1,71	-108,89	-4,22	0	32,24	0	0	0	9,21	1,38	57,17
25	1,00	298,15	1,24	-0,01	4,25	0	0	0	0	0	0	21	79
26	4,50	426,30	1,71	-110,27	-7,30	0	32,24	0	0	0	9,21	1,38	57,17

Le Tableau A.III.8 regroupe les différentes formes d'exergie des différents flux du procédé.

**Tableau A.III.8** : Les différentes formes d'exergie des flux de matière du procédé REV2

n° flux	Ex <sub>phy</sub> (kW)	Ex <sub>chim</sub> (kW)	Δ <sub>mél</sub> Ex (kW)	Ex <sub>tot</sub> (kW)
1	0,01	382,51	0,54	383,06
2	0,02	382,51	0,54	383,07
3	0,32	382,51	0,55	383,39
4	0,92	382,51	0,57	384,01
5	5,33	382,51	-2,06	385,79
6	13,22	382,51	-0,45	395,28
7	22,70	382,51	-2,08	403,13
8	41,30	414,03	-0,86	454,48
9	29,58	296,53	-0,61	325,50
10	11,72	117,50	-0,24	128,98
11	7,59	296,53	-0,65	303,47
12	8,44	292,54	0,88	301,85
13	4,96	292,54	0,88	298,38
14	5,02	291,83	1,38	298,23
15	0,81	291,83	4,26	296,90
16	6,17	285,62	1,38	293,17
17	4,06	285,62	1,28	290,95
18	0,69	274,65	0	275,34
19	4,05	10,60	-0,29	14,35
20	0	0,12	-0,11	0,01
21	0,45	0,12	-0,11	0,46
22	0,22	1,74	-1,58	0,38
23	25,85	5,93	-4,20	27,57
24	13,15	5,93	-4,15	14,94
25	0	1,74	-1,58	0,16
26	74,51	5,93	-66,34	14,09

Le calcul des rendements thermique et exergetique donne :

$$\eta_{\text{Thermique}} = 81,22\%$$

$$\eta_{\text{Exergetique}} = 71,74\%$$

Les résultats du bilan exergetique sont regroupés dans le Tableau A.III.9.

**Tableau A.III.9** : Résultats du bilan exergetique de l'unité de REV2

	Ex entrante	Ex sortante	Ex détruite	$\phi_{\text{appareil}}$	Pourcent de l'exergie totale détruite
	(kW)			(%)	
Reformeur	532,50	482,05	50,45	90,53	63,09
WGS1	303,47	301,85	1,62	99,47	2,03
WGS2	298,38	298,23	0,15	99,95	0,18
COPROX	297,37	293,17	4,20	98,59	5,25
REF-SYNG	711,28	698,76	12,53	98,24	15,67
REF-WGS1	685,86	684,16	1,70	99,75	2,12
REF-WGS2	681,62	680,91	0,71	99,90	0,89
ECONO1	422,85	418,07	4,78	98,87	5,98
REF-CO	676,24	674,34	1,90	99,72	2,38
Purificateur	290,95	289,68	1,27	99,56	1,58
Pompe	383,07	383,07	0,00	100,00	0,00
Compresseur	0,56	0,46	0,09	83,16	0,12
ECONO2	15,10	14,53	0,56	96,26	0,71
<i>Total</i>	<b>5299,25</b>	<b>5219,29</b>	<b>79,96</b>		<b>100,00</b>

Sur le Tableau A.III.10 on regroupe les valeurs des différentes formes de l'exergie non utilisée dans le procédé.

**Tableau A.III.10** : Répartition de l'exergie non utilisée de l'unité de REV2

	Valeur (kJ/mol H <sub>2</sub> )	Pourcentage (%)
Exergie détruite	69,43	73,72
Exergie rejetée	24,75	26,28
Exergie non utilisée	94,18	100

#### IV. INTERPRETATIONS DES RESULTATS

L'ajout d'un économiseur (ECONO2) coté fumée de combustion améliore les performances énergétiques du procédé. Le rendement thermique passe alors de 79,38% à 81,22%. Par ailleurs, le rendement exergetique du procédé passe de 70,30% à 71,74%. Ceci est du à la diminution de l'exergie non utilisée dans le procédé. Cette diminution provient de la diminution simultanée de l'exergie détruite et de l'exergie rejetée. Le Tableau A.III.11 illustre les formes de l'exergie non utilisée dans les deux procédés.

**Tableau A.III.11** : Exergie non utilisée dans les procédés REV1 et REV2

	REV1	REV 2	% d'amélioration
Exergie détruite (kJ/mol H <sub>2</sub> )	74,10	69,43	6,30
Exergie rejetée (kJ/mol H <sub>2</sub> )	27,17	24,75	8,91
Exergie non utilisée (kJ/mol H <sub>2</sub> )	101,27	94,18	7,00

L'incorporation de l'économiseur (ECONO2) a permis d'enregistrer des avantages directs et des avantages indirects sur les performances exergetiques du procédé de REV. Les avantages directs résident dans la diminution de 8,91 % de l'exergie rejetée par valorisation énergétique des fumées de combustion alors que les avantages indirects sont ceux attribués à la diminution de 6,30% de l'exergie détruite. La diminution de l'exergie détruite provient essentiellement de l'amélioration des performances exergetiques du reformeur. On remarque une diminution de 8,35% de l'exergie détruite dans le reformeur qui est attribué au rapprochement des températures entrant et sortant à cet équipement par préchauffe de l'air atmosphérique.

Pour pouvoir comparer ces deux variantes de procédés, on résume dans le Tableau A.III.12 l'ensemble des grandeurs spécifiques.

**Tableau A.III.12** : Les principales grandeurs caractéristiques des procédés REV1 et REV2

	REV1	REV2	Unité	
Rendement thermique	79,38	81,22	%	
Rendement exergetique	70,30	71,74	%	
Ethanol	0,247	0,241	mol/mol H <sub>2</sub>	
Eau	0,987	0,965	mol/mol H <sub>2</sub>	
Fraction du gaz de synthèse renvoyée vers combustion	30,00	28,38	%	
Air	Combustion	1,163	1,076	mol/mol H <sub>2</sub>
	COPROX	0,073	0,073	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total	1,236	1,149	mol/mol H <sub>2</sub>
Energie mécanique	Compresseur	0,473	0,473	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Pompe	0,014	0,014	kJ /mol H <sub>2</sub>
	Total	0,487	0,487	kJ /mol H <sub>2</sub>
Emission Fumée	CO <sub>2</sub>	0,492	0,481	mol/mol H <sub>2</sub>
	Total	2,217	2,096	mol/mol H <sub>2</sub>
Exergie non utilisée	101,27	94,18	kJ /mol H <sub>2</sub>	
Hydrogène produit	1,126	1,152	mol/s	

Les améliorations des performances énergétique et exergetique prouve que le deuxième procédé présente une utilisation plus rationnelle de l'énergie primaire. L'ajout d'un économiseur permet d'augmenter la productivité en hydrogène de 2,31%, on rappelle que les paramètres thermodynamiques de la réaction de reformage sont maintenu invariants dans les deux configurations. Ainsi une mole d'éthanol dans le deuxième procédé est plus productive en hydrogène que celle du deuxième procédé (4,05 moles d'hydrogène par mole d'éthanol pour le premier procédé contre 4,15 moles d'hydrogène par mole d'éthanol pour le deuxième

*Annexes*  
*Annexe III*

procédé). D'autre part à production égale d'hydrogène le deuxième procédé consomme 2,23% moins d'eau et émet 5,46% moins de fumée. On constate également une diminution de 2,24% de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), c'est-à-dire que le deuxième procédé émet moins de gaz susceptible à effet de serre.

En guise de conclusion, l'étude exergétique de l'unité de reformage de l'éthanol nous a permis de chiffrer les imperfections thermodynamiques du procédé et d'en proposer des améliorations énergétiques. Ces améliorations nous a permis d'améliorer simultanément tous les performances du procédé initial. Ces améliorations, qui ont été chiffrées, touchent le volet énergétique (par amélioration des rendements) ainsi qu'un volet environnemental à travers une consommation réduite d'énergie primaire et des émissions moindre des gaz à effet de serre (GES). Ainsi cette étude montre bien comment une analyse exergétique peut entrer dans une démarche d'optimisation des procédés qui peut, à son tour, s'intégrer dans une approche plus globale de développement durable (DD).

**ANNEXE III.5 : CARACTERISTIQUES DES APPAREILS DE L'UNITE D'ATR  
ETHANOL**

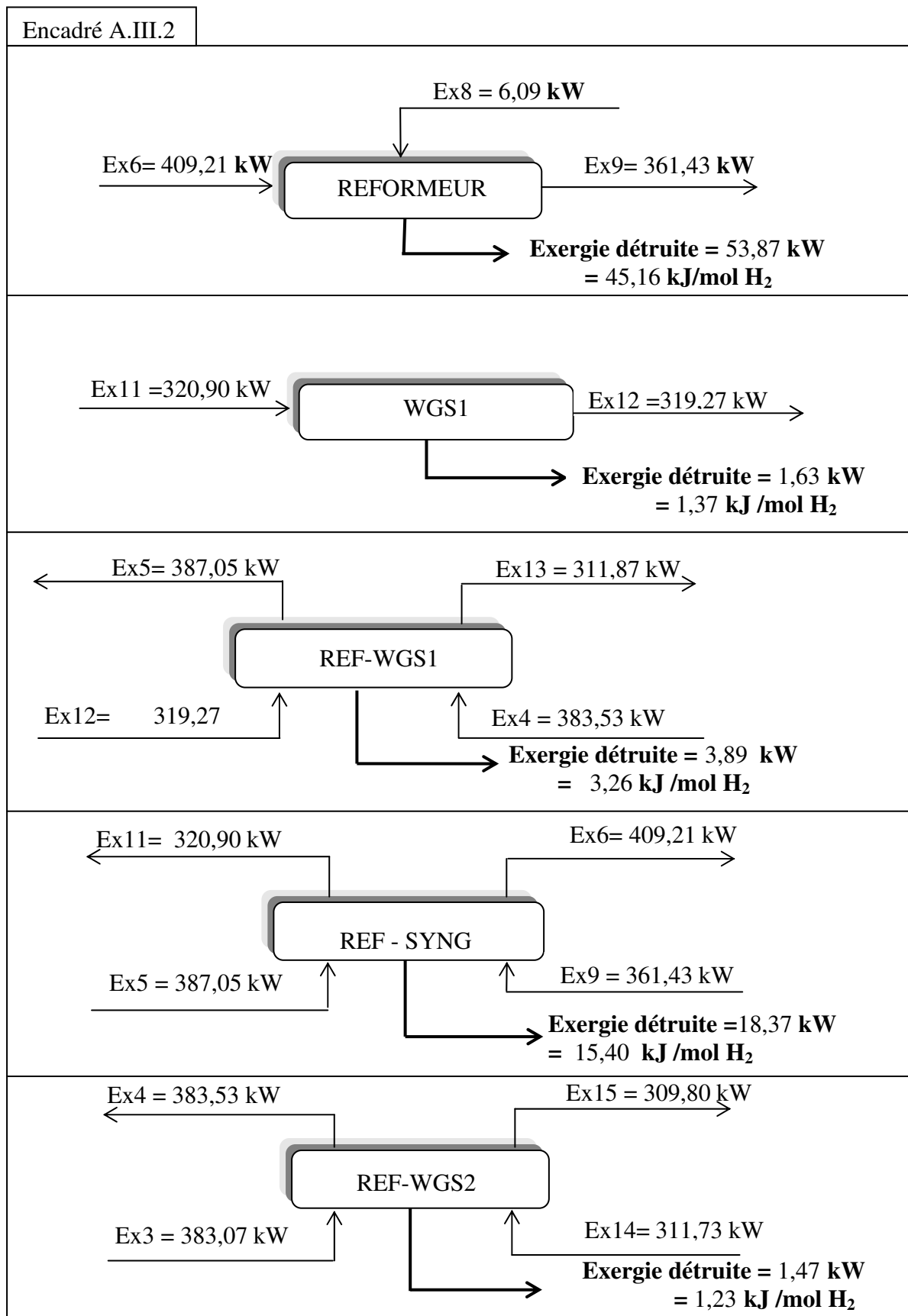
**Tableau A.III.13:** Les appareils de l'unité d'ATR éthanol et les modules correspondants pour Aspen Plus™

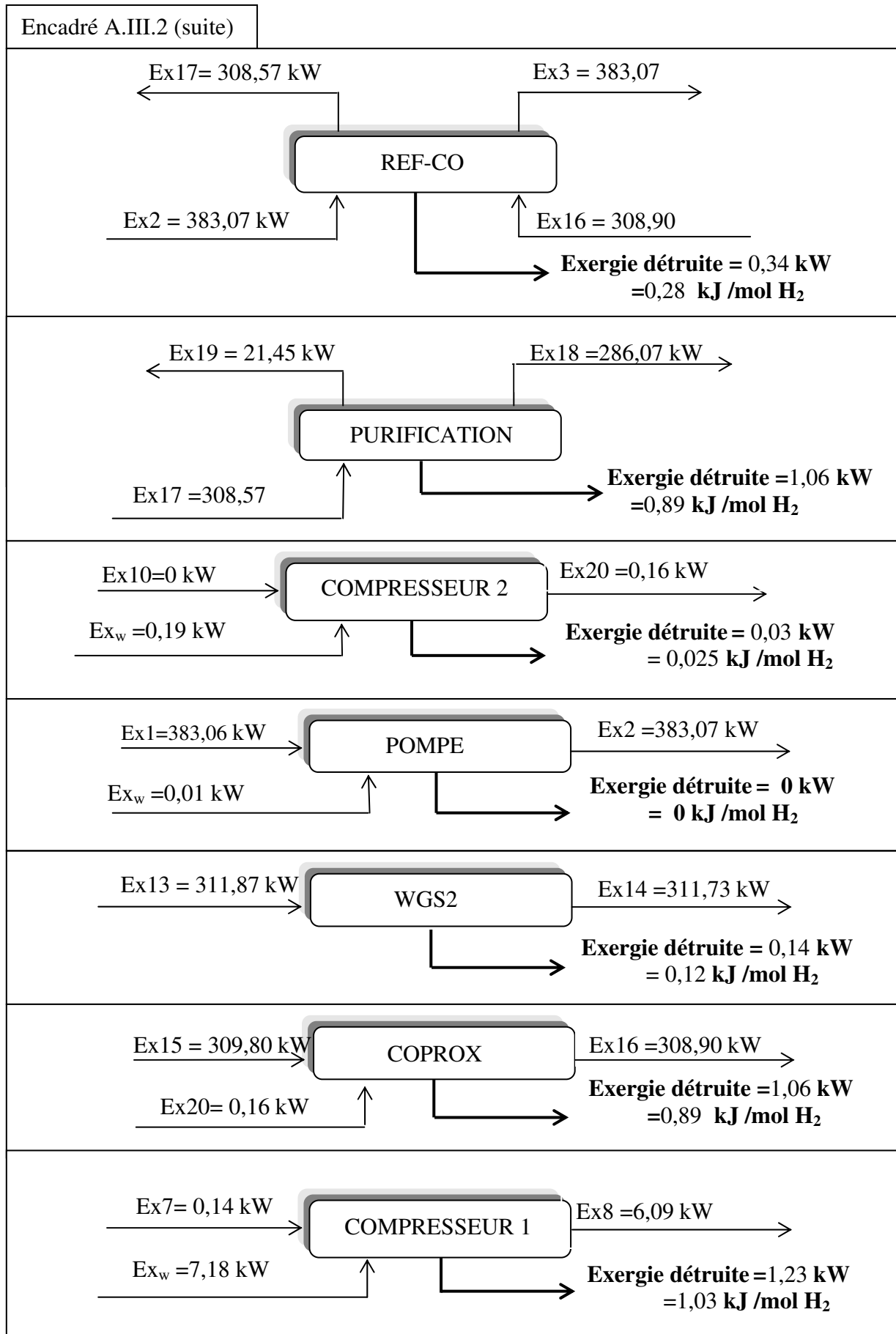
Appareil	Repère sur la Figure III.8	Module Aspen Plus™
Compresseur1	COMPRES1	COMPR
Compresseur2	COMPRES2	COMPR
Pompe	POMPE	PUMP
Reformeur	REFORMER	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 1 <sup>ère</sup> étage	WGS1	RGIBBS
Réacteur Water Gas Shift 2 <sup>ème</sup> étage	WGS2	RGIBBS
Réacteur COPROX	COPROX	RGIBBS
Refroidisseur du gaz WGS1	REF-WGS1	HEATEX
Refroidisseur du gaz WGS2	REF-WGS2	HEATEX
Refroidisseur du gaz de synthèse	REF-SYNG	HEATEX
Refroidisseur du gaz COPROX	REF-CO	HEATEX
Purificateur	PURIFIC	SEP

**Tableau A.III.14 :** Paramètres opératoires des appareils de l'unité d'ATR éthanol

Appareil	T(K)	P(atm)	Autres spécifications
Compresseur1	-	-	Taux de compression=4,5 $\eta_{\text{isentropique de compression}}=70\%$
Compresseur1	-	-	Taux de compression=4,5 $\eta_{\text{isentropique de compression}}=70\%$
Pompe	-	-	Rapport de pression =4,5 Efficacité=85%
Reformeur	-	4,5	Adiabatique
Réacteur Water Gas Shift WGS1	-	4,5	Adiabatique
Réacteur Water Gas Shift WGS2	-	4,5	Adiabatique
Réacteur d'oxydation préférentielle du CO	-	4,5	Adiabatique
Refroidisseur du gaz WGS1	-	-	T <sub>sortie fluide chaud</sub> = 453,15K
Refroidisseur du gaz WGS2	-	-	T <sub>sortie fluide chaud</sub> = 408,15K
Refroidisseur du gaz de synthèse	-	-	T <sub>sortie fluide chaud</sub> = 423,15K
Refroidisseur du gaz COPROX	-	-	T <sub>sortie fluide chaud</sub> = 413,15K
Purificateur	-	-	Hydrogène récupéré 99,9%

**ANNEXE III.6 : BILAN D'EXERGIE DES DIFFERENTS APPAREILS DE L'UNITE  
D'ATR ETHANOL**







AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Jacques BOURGOIS, Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines,  
Saint Etienne**

**Monsieur Mohamed Razak JEDAY, Professeur, Université de Gafsa, Tunisie**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur HAJJAJI Nouredine**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Analyse de Cycle de Vie Exergétique de systèmes de production d'hydrogène"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 04 janvier 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

## RESUME

### **Analyse de cycle de vie exergétique de systèmes de production d'hydrogène**

Considéré comme vecteur énergétique du futur, l'hydrogène semble être la solution miracle pour sortir de la crise énergétique et environnementale actuelle. Ceci peut être vrai à condition de résoudre tous les problèmes inhérents à son cycle de vie (production, distribution, stockage et utilisation).

Face aux nombreux impacts environnementaux générés au cours de la production d'hydrogène, la complexité de leur évaluation et les éventuelles interactions entre eux, le recours à des méthodes d'évaluation environnementale semble nécessaire. Ainsi, l'Analyse de Cycle de Vie Exergétique (ACVE) a été choisie comme l'outil le plus intéressant pour l'étude des scénarios de production d'hydrogène. Elle va, d'une part, comparer des systèmes de production d'hydrogène dans le but de déterminer lequel est le plus éco-efficace et, d'autre part, localiser leurs possibilités d'amélioration environnementale. Huit scénarios de production d'hydrogène ont été étudiés par cette approche ACVE. Ces scénarios se basent essentiellement sur des techniques de reformage du méthane fossile, du biométhane et du bioéthanol.

Les résultats obtenus montrent que les scénarios de production d'hydrogène à partir du méthane fossile, technique mûre et largement utilisée, sont les plus gros consommateurs de ressources abiotiques et les plus émetteurs de gaz à effet de serre (GES). Par contre, le recours au biométhane comme source d'hydrogène peut présenter, dans certaines configurations, une bonne solution. Le profil environnemental d'une filière hydrogène ex-biométhane peut encore être rendu plus attrayant par amélioration du système de digestion anaérobie avec un système de reformage sur site. Le recours au bioéthanol produit à partir du blé comme source d'hydrogène présente des effets néfastes sur l'environnement. En effet, ces procédés sont caractérisés par de grands pouvoirs d'eutrophisation et d'acidification en plus de leurs émissions importantes des gaz effet de serre (GES). Toutefois, le bioéthanol peut constituer une source durable et renouvelable pour la production d'hydrogène si sa production ne nuit pas à l'environnement.

*Mots-clés : Analyse de Cycle de Vie Exergétique, Hydrogène, Reformage, Méthane, Biométhane, Bioéthanol, Impact environnemental.*

## ABSTRACT

### **Exergetic life cycle assessment of hydrogen production systems**

Considered as the future energy carrier, hydrogen appears to be the miracle solution to overcome the current energy crisis and environmental problems. This can be possible only by solving all the problems associated with its life cycle (production, distribution, storage and final use).

Due to the large number of environmental impacts generated during hydrogen production, the complexity of their evaluation and the possible interactions among them the use of environmental assessment methods is necessary. The Exergetic Life Cycle Assessment (ELCA) approach was chosen as the most useful tool for hydrogen production scenarios investigation. It compares hydrogen production systems in order to identify which one is more eco-efficient and recognizes their opportunities for environmental improvement. Eight scenarios for hydrogen production were studied by the ELCA approach. These scenarios are essentially based on reforming techniques of fossil methane, biomethane and bioethanol.

The results show that the hydrogen produced by fossil methane scenarios, a mature and widely used technique, are the largest consumers of abiotic resources and emitters of greenhouse gases (GHG). The use of biomethane as hydrogen source presents an interesting solution. The environmental profile of a hydrogen ex-bio-methane can be made even more attractive solution by improving anaerobic digestion system with on-site reforming process. The use of bio-ethanol produced from wheat as a hydrogen source has large environmental impacts. In fact, these processes are characterized by large eutrophication and acidification potentials in addition to their emissions of large amount of greenhouse gases (GHG). However, bio-ethanol can be a sustainable and renewable source for hydrogen production on condition that it is produced by environmentally friendly manners.

*Keywords: Exergetic Life Cycle Assessment, Hydrogen, Reforming, Methane, Biomethane, Bioethanol, Environmental impact.*