



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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Génie des procédés et des produits

par

Tarsida Nicolas WEDRAOGO

Valorisation du biogaz par purification et par reformage

Soutenue le 04 décembre 2014 devant le jury composé de :

M. Hervé DUVAL	Chef de travaux, ECP - LGPM	Rapporteur
M. Christophe VIAL	Professeur, Polytech'Clermont-Ferrand - Institut Pascal	Rapporteur
M. Alain KIENNEMANN	Professeur émérite, ECPM - ICPEES	Examineur
M. Thomas THOUVENOT	Ingénieur de recherche, Centre R&D de Véolia Environnement	Examineur
M. Gabriel WILD	Directeur de recherche émérite, LRGP	Examineur
Mme. Souhila PONCIN	Maître de conférences, ENSIC - LRGP	Co-dir. de thèse
M. Huai Zhi LI	Professeur, ENSIC - LRGP	Directeur de thèse

Table des matières

I	Introduction	1
1	Quelles méthodes de valorisation pour le biogaz ?	5
1.1	Composition du biogaz	5
1.2	Purification du biogaz	7
1.3	Voies de valorisation choisies	9
II	Revue bibliographique	11
2	Absorption	13
2.1	Processus	13
2.1.1	Solubilité des gaz dans les liquides	13
2.1.2	Absorption physique	14
2.1.3	Absorption avec réaction chimique	20
2.2	Procédés	22
2.3	Absorption en micro-réacteur	23
2.3.1	Micro-contacteurs gaz-liquide	23
2.3.2	Micro-réacteurs à phases séparées	24
2.3.3	Micro-réacteurs à dispersion de phase	25
2.4	Absorption dans un mélange diphasique	31
2.4.1	Variables	32
2.4.2	Résultats de la littérature	33
3	Reformage	39
3.1	Introduction	39
3.2	Procédés	40
3.2.1	Reformage à la vapeur	40
3.2.2	Reformage au CO_2	43
3.2.3	Oxydation partielle	47
3.2.4	Reformage autotherme	49
3.3	Reformage en micro-réacteur	50
3.3.1	Introduction	50
3.3.2	Travaux de la littérature	51
3.4	Reformage du biogaz	55
3.4.1	Introduction	55
3.4.2	Etude bibliographique	55

III Matériel et méthodes 59

4	Absorption	61
4.1	Produits	61
4.1.1	Biogaz	61
4.1.2	Phases aqueuses	61
4.1.3	Phases organiques	63
4.2	Dispositifs expérimentaux	64
4.2.1	Absorption en cuve agitée	64
4.2.2	Observation du système gaz-liquide-liquide	66
4.2.3	Absorption en micro-mélangeur	68
4.3	Détermination du coefficient de transfert $k_L a$	70
5	Reformage	75
5.1	Produits	75
5.1.1	Biogaz	75
5.1.2	Catalyseur	75
5.2	Dispositif expérimental	77
5.3	Protocole expérimental	78
5.4	Calcul de l'équilibre chimique	80

IV Présentation des résultats 83

6	Etude expérimentale de l'absorption du CO_2 dans une émulsion en cuve agitée	85
6.1	Mesure du flux d'absorption	85
6.1.1	Influence des conditions expérimentales	85
6.1.2	Facteur d'intensification	88
6.2	Caractérisation globale du transfert de matière	89
6.2.1	Mesure de k_L et de a	90
6.2.2	Influence de la phase dispersée sur k_L et a	92
6.3	Etude des interfaces dans un système gaz-liquide-liquide	95
6.3.1	Coefficient d'étalement	95
6.3.2	Influence sur le transfert	96
6.3.3	Observation directe des interfaces	98
6.4	Mécanismes et modèles	101
6.4.1	Absorption en série : effet navette	101
6.4.2	Absorption en parallèle	104
6.5	Conclusion	107
7	Etude expérimentale de l'absorption du CO_2 en micro-mélangeur	109
7.1	Description du système	109
7.1.1	Mesure de la performance d'absorption	109
7.1.2	Configuration initiale	110
7.1.3	Fonctionnement du séparateur gaz-liquide	111
7.1.4	Configurations finales	112

7.2	Influence des conditions expérimentales	113
7.2.1	Efficacité d'absorption physique des différentes configurations . .	113
7.2.2	Qualité de la dispersion gaz-liquide	117
7.2.3	Absorption en présence de réaction chimique	118
7.3	Mesure de $k_L a$	119
7.3.1	Modèle de transfert	119
7.3.2	Absorption physique	121
7.3.3	Absorption avec réaction chimique	125
7.3.4	Comparaison avec les travaux de la littérature	129
7.4	Conclusion	129
8	Etude expérimentale du reformage catalytique du biogaz en canal étroit	131
8.1	Définitions	131
8.1.1	Conversion	131
8.1.2	Temps de séjour	133
8.2	Influence de la température	133
8.2.1	Conversions à l'équilibre	134
8.2.2	Conversions expérimentales	138
8.3	Influence du débit d'alimentation	138
8.3.1	Conversions expérimentales	142
8.4	Influence de la composition d'alimentation	144
8.4.1	Conversions expérimentales	145
8.4.2	Distribution des produits	147
8.5	Mesure de la vitesse de réaction	148
8.5.1	Mesure de la vitesse dans un réacteur piston	148
8.5.2	Résultats	150
8.6	Limitations diffusionnelles	157
8.6.1	Transport externe	159
8.6.2	Transport interne	162
8.7	Résistance à la désactivation	163
8.8	Conclusion	164
V	Conclusion et perspectives	167
	Bibliographie	171
VI	Annexes	181
A	Analyseur de biogaz	183
A.1	Détecteurs infrarouges à double faisceau	183
A.2	Cellule électrochimique	184
A.3	Spécifications complètes	184

B	Chromatographie	187
B.1	Paramètres opératoires	187
B.2	Spécifications complètes	188
C	AMDEC simplifiée	189
C.1	Cadre et méthodologie	189
	C.1.1 Acquisition des données	189
	C.1.2 Evaluation des risques	191
C.2	Résultats	191

Première partie

Introduction

Introduction générale

Depuis longtemps, le potentiel de développement des sociétés humaines est conditionné par l'accès aux ressources naturelles et, plus spécifiquement depuis l'avènement de l'ère industrielle, aux ressources énergétiques. Or, les prochaines décennies vont être marquées par une raréfaction de ces ressources qui aura un impact considérable sur nos moyens de production et notre mode de vie, autant du point de vue énergétique que du point de vue des matières premières pour la fabrication des objets de notre quotidien. De plus, ce déclin des ressources fossiles coïncide avec une augmentation de la demande liée à la croissance démographique mondiale et au développement économique des pays émergents. Dans ce contexte, il est essentiel de rechercher dès à présent de nouvelles sources d'énergie et de matériaux. C'est un problème d'ordre sociétal et donc économique et politique. Dans le contexte actuel du réchauffement climatique, un problème environnemental se superpose à cette situation : le rôle de l'activité humaine dans l'augmentation de l'effet de serre est aujourd'hui largement reconnu par la communauté scientifique [1]. Les effets de ce phénomène seront une augmentation des températures et de la fréquence des événements climatiques extrêmes ainsi qu'une élévation du niveau des océans qui auront des conséquences importantes sur les activités humaines mais aussi sur les écosystèmes naturels. Le secteur énergétique est responsable de près de 70% des émissions de gaz à effet de serre à travers la combustion de matières fossiles telles que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel. Les sources d'énergie dites renouvelables telles que l'énergie solaire ou l'énergie éolienne permettront dans les années futures de réduire notre dépendance vis-à-vis des énergies carbonées. Cependant, elles ne peuvent remplacer les hydrocarbures fossiles qui fournissent aussi la matière première de la quasi-totalité de l'industrie chimique.

Dans les dernières années, une grande attention a été portée à l'utilisation de la biomasse. Définie comme la fraction biodégradable de l'ensemble des matières organiques (déchets ou produits) issues de l'agriculture, de la sylviculture ou encore des déchets municipaux ou industriels, elle constitue une source de carbone intégrée dans un cycle court. Si la production de ces ressources est aussi rapide que leur utilisation, on les considère comme renouvelables. Il est à noter que l'utilisation de produits agricoles (notamment issus de culture énergétiques) pose des problèmes d'acceptabilité sociale liés à la compétition possible avec l'alimentation quant à l'utilisation des terres agricoles. A l'opposé, l'utilisation de déchets présente un intérêt évident, d'autant que les résidus solides de la digestion peuvent souvent servir de fertilisants agricoles. On peut tirer profit du potentiel de la biomasse par conversion thermochimique (combustion, gazéification) ou par conversion biochimique (digestion anaérobie ou méthanisation, fermentation). La combustion est déjà mise en place depuis longtemps avec la ressource bois et se développe fortement avec les déchets municipaux et la co-génération. La gazéification convient bien pour les produits ligno-cellulosiques comme le bois ou la paille mais rencontre encore des problèmes de rendement énergétique. La méthanisation est un procédé éprouvé (c'est Volta qui l'introduit dans le milieu scientifique en 1776) dont les réalisations à grande échelle sont déjà nombreuses. Ce procédé est la mise en œuvre contrôlée du processus naturel de dégradation de la matière organique en absence d'oxygène. Il produit du biogaz,

un mélange inflammable composé majoritairement de méthane et de dioxyde de carbone appelé biogaz qui peut alors être utilisé pour de multiples applications similaires à celles du gaz naturel :

- la production d’électricité et de chaleur par combustion (ou co-génération) *in situ* ou après transport,
- l’utilisation comme carburant pour véhicule [2],
- la production de gaz de synthèse par reformage [3],
- l’alimentation d’une pile à combustible [4].

Le premier chapitre est destiné à expliciter le choix des procédés testés en vue de la valorisation du biogaz. Il est donc nécessaire de faire au préalable un état de l’art des options existantes et de les évaluer en fonction de nos objectifs. Certains de ces sujets ont déjà été longuement discutés dans la littérature (c’est le cas de la capture du dioxyde de carbone par exemple) et des procédés existent déjà pour la valorisation du gaz naturel. Le premier but que nous nous fixons est donc d’étudier des procédés innovants. Cependant, l’acceptation de procédés nouveaux et surtout leur application concrète est très fortement conditionnée par leur rentabilité. C’est un deuxième objectif à prendre en considération. Enfin, il est important d’un point de vue sociétal que les nouveaux procédés développés aient une empreinte écologique la plus faible possible.

Chapitre 1

Quelles méthodes de valorisation pour le biogaz ?

1.1 Composition du biogaz

Le biogaz est majoritairement composé de méthane (CH_4) et de dioxyde de carbone (CO_2). Il contient en général des quantités plus faibles mais non négligeables de sulfure d'hydrogène (H_2S) et d'ammoniac (NH_3). A l'état de trace, on peut trouver d'autres composés tels que l'hydrogène (H_2), l'azote (N_2) ou l'oxygène (O_2). Le biogaz issu du procédé de digestion anaérobie est généralement saturé en vapeur d'eau et peut aussi contenir d'autres composés organiques tels que les siloxanes (R_2SiO). Des compositions typiques de biogaz issus de décharge et de digestion anaérobie sont présentées dans le tableau 1.1 où elles sont comparées à une composition typique de gaz naturel.

Le méthane est le constituant majeur du biogaz. Les autres composants du mélange sont généralement indésirables pour de multiples raisons. Si l'on souhaite brûler directement le biogaz, l'eau combinée aux composés soufrés, chlorés et azotés peut provoquer de la corrosion et les siloxanes peuvent être à l'origine de dégâts importants dans les moteurs et chaudières. Le dioxyde de carbone joue quant à lui un rôle de diluant et contribue à faire chuter le pouvoir calorifique du biogaz. Pour toutes ces raisons, l'injection de bio-méthane dans les réseaux de gaz naturel est soumise à des règles strictes bien que non standardisées au niveau international [5]. En France par exemple, les critères prédominants sont :

- la teneur en méthane doit être supérieure à 95% pour assurer une capacité calorifique raisonnable,
- la quantité d'impuretés doit être très faible (moins de 30 mg de soufre total par Nm^3).

Les autres applications comme le reformage ou la pile à combustible sont aussi impactées par la présence de ces impuretés qui peuvent empoisonner les catalyseurs.

TABLE 1.1 – Composition de gaz de différentes sources. [5]

Paramètre	Unité	Gaz de décharge	Biogaz (digestion anaérobie)	Gaz naturel (Mer du Nord)
Méthane	% vol	35–65	53–70	87
Autres hydrocarbures	% vol	0	0	12
Hydrogène	% vol	0–3	0	–
Dioxyde de carbone	% vol	15–50	30–47	1,2
Azote	% vol	5–40	0,2	0,3
Oxygène	% vol	0–5	0	0
Sulfure d’hydrogène	ppm	0–100	0–10000	1–2
Ammoniac	ppm	5	<100	0
Chlore total	mg/Nm ³	20–200	0–5	0
Pouvoir calorifique inférieur	kWh/Nm ³	4,4	6,5	11
Masse volumique	kg/Nm ³	1,3	1,2	0,84

1.2 Purification du biogaz

Les techniques permettant de purifier le biogaz sont nombreuses et bien documentées [6]. Pour éliminer l'eau, on peut agir en phase gazeuse par adsorption ou absorption mais aussi après condensation de l'eau grâce à un cyclone, un dévésiculeur ou un séparateur gravitaire. L'élimination du sulfure d'hydrogène est possible dès le digesteur par injection d'oxygène ou par ajout de chlorure de fer. On peut retirer le sulfure d'hydrogène ou les composés de silicium par adsorption, absorption, séparation membranaire... L'oxygène et l'azote peuvent être séparés du biogaz par adsorption ou par séparation membranaire. Enfin, l'ammoniac peut être absorbé dans des solutions acides ou adsorbé sur charbon actif. Concernant le dioxyde de carbone, sa capture a été, ces dernières années, l'un des sujets les plus étudiés dans le domaine du génie chimique. De nombreuses techniques classiques du génie des procédés sont au point ; elles sont comparées dans le tableau 1.2.

L'absorption physique repose sur la solubilité physique du gaz dans un liquide. Elle est relativement simple à mettre en place. On peut faire varier la solubilité du dioxyde de carbone dans le liquide en agissant sur la pression et la température. L'eau est l'un des solvants utilisés mais il existe aussi de nombreuses formulations commerciales dans lesquelles le dioxyde de carbone est plus soluble. L'inconvénient majeur est lié à l'énergie nécessaire à la compression du gaz et à la circulation du liquide.

Dans le cas de **l'absorption avec réaction chimique**, le gaz réagit avec le liquide après être passé en solution, ce qui augmente la vitesse d'absorption par rapport au procédé purement physique. Ce processus est faiblement sensible à la concentration d'entrée du gaz à absorber ; c'est pourquoi il est particulièrement adapté au nettoyage des fumées de centrales thermiques qui contiennent en général moins de 20% de CO_2 . Les solvants chimiques les plus utilisés sont les amines et les solutions basiques. D'autres méthodes basées sur la réaction chimique ont été décrites dans la littérature ; par exemple, de la chaux (CaO) issue de déchets industriels peut être utilisée pour précipiter le dioxyde de carbone et ainsi le stocker sous forme solide [7].

L'adsorption est aussi un procédé éprouvé. Il est généralement mis en place de manière cyclique (adsorption-désorption), ce qui nécessite plusieurs installations en parallèle pour un fonctionnement continu. Cependant, il ne requiert pas de produits chimiques et ne rejette pas de déchets [8].

La séparation membranaire est une méthode de séparation assez récente mais qui a déjà fait ses preuves dans le traitement du gaz naturel [9]. Elle est plus simple et compacte que les techniques sus-citées mais rencontre encore des problèmes de performances dus à la détérioration des matériaux membranaires.

Enfin, la **séparation par cryogénie** est une méthode de distillation qui nécessite des températures très faibles (jusqu'à $-110^{\circ}C$) et des pressions très élevées (typiquement autour de 80 bar). Etant donné les coûts d'investissement et de fonctionnement (facture énergétique et entretien), ce procédé est réservé aux très gros débits.

Pour évaluer l'impact environnemental des différents procédés, un groupe de travail a produit une comparaison basée sur l'analyse de cycle de vie [10]. Selon leur étude, les procédés qui utilisent des déchets (méthode de précipitation mentionnée plus haut) ou qui consomment peu de produits chimiques (absorption physique dans l'eau) ont les impacts environnementaux les plus faibles. A l'inverse, les procédés gourmands en énergie (adsorption, cryogénie) ont toujours un impact important.

TABLE 1.2 – Techniques d'élimination du dioxyde de carbone. [6]

Méthode	Avantages	Inconvénients
Absorption physique	Efficacité jusqu'à 95% Séparation de H_2S Simplicité d'opération Régénération possible Pertes en CH_4 faibles (<2%) si le solvant est bien choisi.	Coûts d'investissement et d'exploitation élevés.
Absorption chimique aux amines	Efficacité jusqu'à 99% Pertes en CH_4 très faibles (0.1%) Grande capacité d'absorption par unité de volume Régénération possible.	Coûts d'investissement élevés Nécessité de chauffer pour la régénération Problèmes de corrosion Problèmes de décomposition des amines Précipitation de sels
Adsorption	Efficacité jusqu'à 98% Séparation de H_2S Technique compacte Peu énergivore	Coûts d'investissement et d'exploitation élevés. Faible résistance aux contaminants
Séparation membranaire	Efficacité jusqu'à 95% Simple et fiable Séparation de H_2S et H_2O	Pertes en CH_4 Faible résistance aux contaminants
Séparation cryogénique	Efficacité jusqu'à 98% Pas de produits chimiques utilisés	Coût énergétique très important

1.3 Voies de valorisation choisies

Dans le cadre de la diversification du bouquet énergétique et particulièrement dans l'optique d'une intégration des énergies renouvelables, le biogaz offre une opportunité intéressante. Il existe des tarifs réglementés de rachat pour l'électricité issue de la valorisation par co-génération du biogaz ainsi que pour le bio-méthane qui incitent à la production de biogaz au niveau local. Pour des centrales de production qui ont souvent une taille modérée, l'un des problèmes rencontrés est la lourdeur et le coût de la technologie de capture du dioxyde de carbone. Il serait donc pertinent de développer un procédé intensifié de purification du biogaz relativement aisé à mettre en place. En gardant à l'esprit les contraintes économiques et environnementales liées à ce type d'innovation, il apparaît intéressant de travailler sur *l'intensification* du procédé d'absorption physique. Deux voies parallèles et complémentaires sont choisies pour remplir cet objectif dans la présente étude : l'absorption dans une émulsion et l'absorption en micro-réacteur (figure 1.1).

D'autre part, la diminution inéluctable des réserves d'énergies fossiles telles que le pétrole et le gaz naturel rend obligatoire la recherche de nouvelles sources de carbone, élément indispensable à la production d'un très grand nombre de biens de consommation. Le biogaz constitue une source de carbone renouvelable et peut, à ce titre, prétendre se substituer en partie aux hydrocarbures fossiles. De nombreuses méthodes ont déjà été développées pour la conversion chimique du gaz naturel. La question se pose de savoir si ces méthodes sont transposables au cas du biogaz. Le présent travail s'efforce d'y répondre en tenant compte une nouvelle fois des contraintes économiques et environnementales citées plus haut. Pour les mêmes raisons, la conversion chimique du biogaz (reformage) sera testée en micro-réacteur.

La première partie a proposé une introduction du sujet et un premier chapitre justifiant du choix des voies de valorisation étudiées dans ce travail. La seconde partie contient deux chapitres de bibliographie consacrés à l'absorption (chapitre 2) et au reformage (chapitre 3). La troisième partie regroupe les chapitres 4 et 5 qui présentent les expériences mises en place pour l'étude de l'absorption de CO_2 en cuve agitée et en micro-mélangeur d'un côté et le reformage en micro-canal d'un autre côté. La quatrième partie, dédiée à la présentation des résultats, est divisée en trois chapitres qui décrivent le bilan des expériences d'absorption du CO_2 dans une émulsion (chapitre 6), d'absorption du CO_2 en micro-mélangeur (chapitre 7) et de reformage catalytique du biogaz (chapitre 8). La cinquième partie présente les conclusions et dégage les perspectives. La sixième partie contient les références bibliographiques citées dans le document et la septième partie rassemble les annexes.

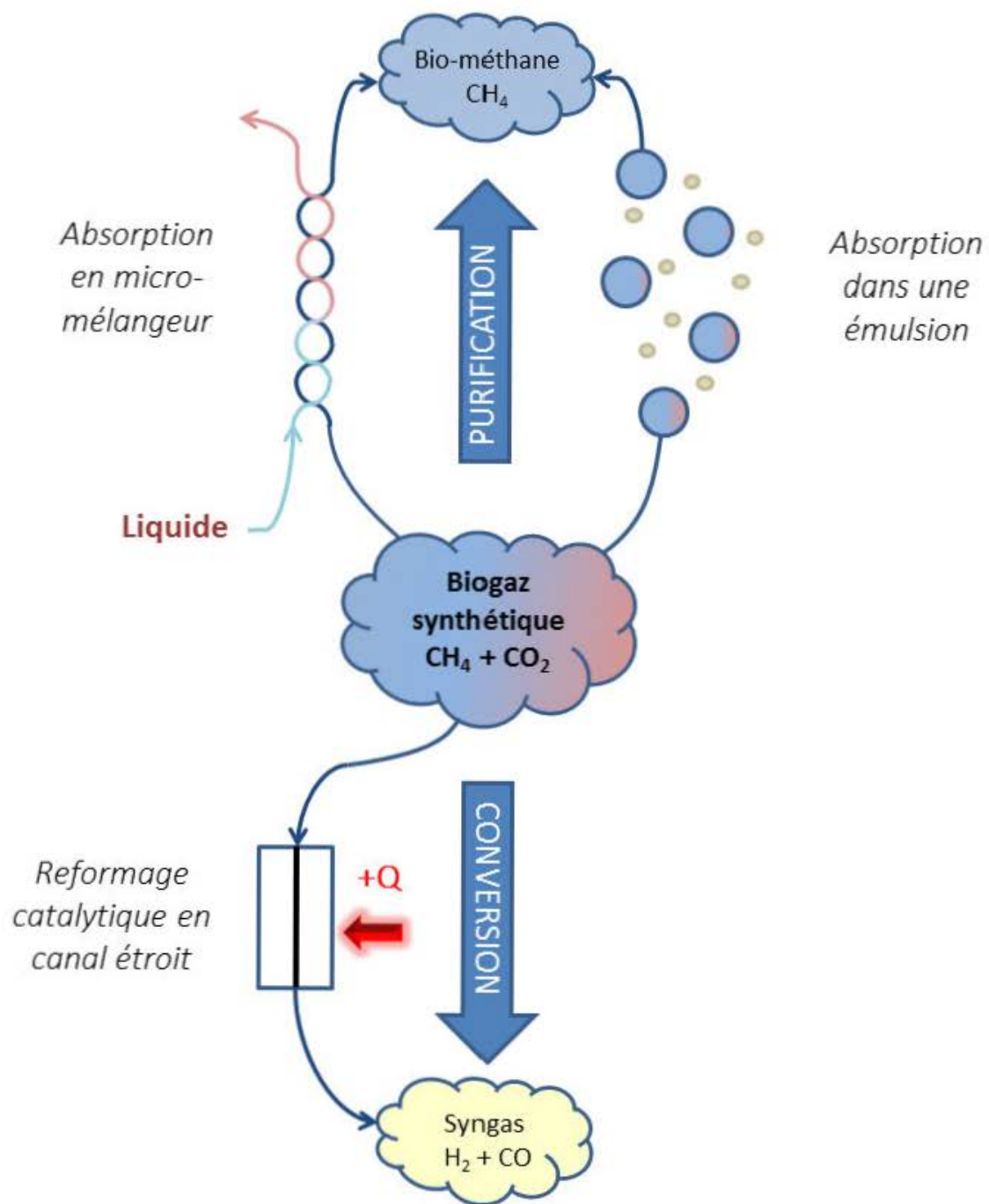


FIGURE 1.1 – Schéma des voies de valorisation abordées.

Deuxième partie

Revue bibliographique

Chapitre 2

Absorption

2.1 Processus

Les prochains paragraphes reprennent les bases des opérations d'absorption et nous permettent d'introduire les concepts et conventions utilisés dans les développements ultérieurs. L'absorption est une opération unitaire ayant pour but de séparer les constituants d'un mélange gazeux. En mettant en contact un flux gazeux à traiter avec un liquide, il est possible d'en éliminer sélectivement certains composants. La séparation peut se faire par simple absorption physique (solubilité physico-chimique du gaz dans le liquide) ou par absorption chimique (où le gaz est consommé par réaction avec un constituant de la phase liquide). Dans l'industrie, les procédés d'absorption sont largement utilisés, notamment pour les réactions en phase liquide d'hydrogénation, d'oxydation ou d'halogénéation. On les utilise aussi de manière quasi-exclusive pour le lavage de gaz (H_2S , SO_2 , NO_x , CO_2 ...)

2.1.1 Solubilité des gaz dans les liquides

La solubilité est la force motrice du transfert de matière gaz-liquide. Elle dépend de la nature des soluté et solvant, de la température et de la pression. Il en existe plusieurs définitions, qui sont toutes issues de la résolution de l'équilibre chimique entre les deux phases. Pour un composant i , le transfert de matière entre la phase gazeuse (fraction molaire y_i) et la phase liquide (fraction molaire x_i) est entretenu par la différence des potentiels chimiques de i entre ces deux phases. A l'équilibre :

$$\mu_i^l = \mu_i^g \quad (2.1)$$

En supposant que la phase gaz est un mélange idéal (c'est-à-dire que tous les constituants se comportent comme des gaz parfaits) et que la concentration de gaz dissous reste faible (de sorte que le coefficient d'activité en phase liquide est égal à 1), on peut en déduire la loi de Henry :

$$P * y_i = p_i = x_i * H_i^x \quad (2.2)$$

avec :

- P (Pa) : pression totale ;
- p_i (Pa) : pression partielle du gaz i ;
- x_i (-) : fraction molaire du composé i en phase liquide
- y_i (-) : fraction molaire du composé i en phase gaz
- H_i^x (Pa) : constante de Henry pour le constituant i ;

D'autres notations existent pour la solubilité d'un gaz i dans un liquide. Par exemple, en concentrations :

$$P * y_i = p_i = C_i * H_i^c \quad (2.3)$$

avec :

- P (Pa) : pression totale ;
- p_i (Pa) : pression partielle du gaz i ;
- C_i (mol/m³) : concentration molaire de i dans la phase liquide ;
- H_i^c (m³.Pa/mol) : constante de Henry pour le constituant i ;

Les valeurs de solubilité sont souvent exprimées en constantes de Henry dans la littérature, sous forme de corrélations fonctions de la température et de la pression.

2.1.2 Absorption physique

Définitions

Pour réaliser le dimensionnement d'un réacteur impliquant un transfert gaz-liquide, il est nécessaire de connaître la vitesse d'absorption du gaz. Elle est égale à la quantité de gaz passant en solution par unité de temps. On utilise généralement une approche phénoménologique basée sur les gradients de concentration dans chaque phase.

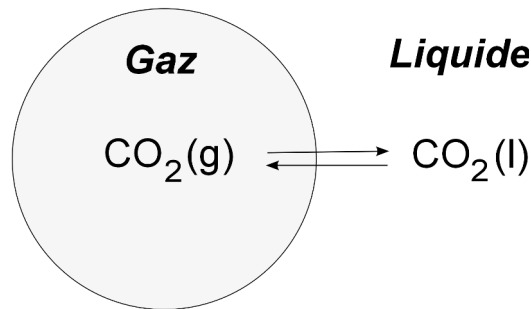


FIGURE 2.1 – Exemple du transfert du dioxyde de carbone dans l'eau.

On définit les coefficients de transferts k_L et k_G tels que :

$$J = k_L(C_{L,i} - C_{L,0}) = k_G(C_{G,0} - C_{G,i}) \quad (2.4)$$

Avec :

- J (mol/m²/s) : densité de flux de matière à travers l'interface,
- k_L, k_G (m/s) : coefficients de transfert côté liquide et gaz,
- $C_{L,i}, C_{G,i}$ (mol/m³) : concentrations à l'interface côté liquide et gaz.

Ces coefficients de transfert de film k_L et k_G dépendent de la nature des fluides et des caractéristiques de l'écoulement. La mesure directe de ces coefficients n'est cependant pas possible car les concentrations à l'interface ne sont pas connues. On utilise donc souvent des coefficients de transfert globaux basés sur des potentiels d'échange différents :

$$J = K_L * (C_L^* - C_{L,0}) = K_G * (C_{G,0} - C_G^*) \quad (2.5)$$

Avec :

- K_L, K_G (m/s) : coefficients de transfert globaux côté liquide et gaz,
- C_L^*, C_G^* (mol/m^3) : concentrations fictives en équilibre respectivement avec $C_{G,0}$ et $C_{L,0}$.

Dans le cas où les solutions sont diluées, la loi de Henry (eq. 2.3) permet d'obtenir une relation entre les deux types de coefficients de transfert.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{RT}{H^c k_G} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{H^c}{k_L RT} + \frac{1}{k_G} \quad (2.7)$$

Les termes de cette équation (inverses des coefficients de transfert) sont appelés résistance au transfert. On constate que si le gaz n'est pas très soluble (H^c élevé) et que la conductance de transfert en phase gazeuse k_G est assez élevée, la résistance est localisée dans le film liquide, ce qui nous permet d'assimiler le coefficient de transfert global K_L au coefficient partiel k_L .

Modèles

L'équation de continuité sur un élément de liquide à proximité de l'interface s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \nabla(\rho * \vec{v}) = \Delta(C_L) \quad (2.8)$$

L'interface représente un point de vitesse nulle, du côté gaz comme du côté liquide, et la viscosité de l'écoulement autour de la bulle implique un fort gradient de vitesse dans la couche limite visqueuse. Autour de la bulle de gaz, le transfert de matière se fait majoritairement par diffusion et on peut négliger le terme de convection. De plus, la taille de cette couche limite étant faible devant le diamètre de la bulle, on peut raisonnablement négliger la courbure de l'interface et travailler en milieu plan avec une seule dimension z que l'on choisit perpendiculaire à l'interface.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.9)$$

où D (m^2/s) représente la diffusivité du soluté.

Modèle du double film de Lewis et Whitman

Le premier modèle de transfert est suggéré par Lewis et Whitman [11] et considère que la résistance au transfert est localisée à l'intérieur de la couche limite de diffusion. Il existe donc des films de chaque côté de l'interface d'épaisseur δ_G dans le gaz et δ_L dans le liquide dans lequel le soluté gazeux ou dissous diffuse en régime permanent. A l'extérieur des films, la convection devient majoritaire et la concentration est considérée uniforme. On suppose enfin que l'équilibre thermodynamique est atteint au niveau de l'interface (i.e. les concentrations à l'interface côté gaz et côté liquide sont en équilibre). Côté liquide, on résout donc le système suivant :

$$\begin{cases} D_L * \frac{d^2 C_L}{dz^2} = 0 \\ C_L(z = 0) = C_{L,i} \\ C_L(z = \delta) = C_{L,0} \end{cases} \quad (2.10)$$

avec :

- $C_{L,i}$ la concentration à l'interface ;
- $C_{L,0}$ la concentration dans le sein du liquide.

On en déduit que

$$\frac{dC_L}{dz} = \text{constante} \quad (2.11)$$

Or, d'après la première loi de Fick, la densité de flux de matière à l'interface s'écrit ainsi :

$$J = -D_L * \left(\frac{dC_L}{dz} \right)_{z=0} = \frac{D_L}{\delta_L} * (C_{L,i} - C_{L,0}) \quad (2.12)$$

Par symétrie, on obtient du côté gaz :

$$J = -D_G * \left(\frac{dC_G}{dz} \right)_{z=0} = -\frac{D_G}{\delta_G} * (C_{G,0} - C_{G,i}) \quad (2.13)$$

On identifie les coefficients de transfert qui sont directement ici proportionnels aux coefficients de diffusion.

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (2.14)$$

$$k_G = \frac{D_G}{\delta_G} \quad (2.15)$$

D'après ce modèle, $\left(\frac{dC_L}{dz} \right)$ est donc constant dans le film de transfert, ce qui suppose les profils de concentration linéaires suivants :

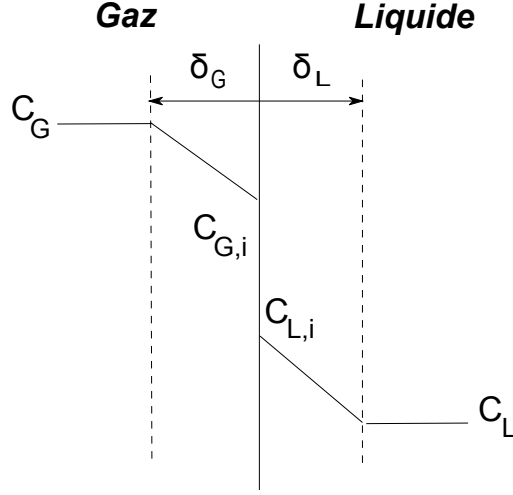


FIGURE 2.2 – Profils de concentration dans le modèle de Whitman.

Modèle de pénétration de Higbie

Le modèle de pénétration de Higbie [12] considère que l'interface est formée d'un grand nombre d'éléments du liquide venant du sein de la phase liquide. Après un temps de séjour τ , ces éléments sont remplacés. C'est un modèle non-stationnaire où chaque élément reste le même temps à l'interface et absorbe la même quantité de gaz par unité d'aire interfaciale. Le système est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_L * \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \\ C_L(t = 0, z > 0) = C_{L,0} \\ C_L(t > 0, z = 0) = C_{L,i} \\ C_L(t > 0, z \rightarrow \infty) = C_{L,0} \end{array} \right. \quad (2.16)$$

Dont la résolution est donnée ci-dessous :

$$\frac{C_{L,i} - C_L}{C_{L,i} - C_{L,0}} = \text{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_L t}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{D_L t}}} \exp(-z^2) dz \quad (2.17)$$

$$J(t) = -D_L * \left(\frac{dC_L}{dz} \right)_{z=0} = 2\sqrt{\frac{D_L}{\pi t}} (C_{L,i} - C_L) \quad (2.18)$$

$$k_L = \frac{J(\tau)}{C_{L,i} - C_L} = \frac{1}{C_{L,i} - C_L} \int_0^\tau J(t) dt = 2\sqrt{\frac{D_L}{\pi \tau}} \quad (2.19)$$

On note que le coefficient de transfert liquide k_L est ici proportionnel à $\sqrt{D_L}$. Le modèle donne les profils de concentration suivants :

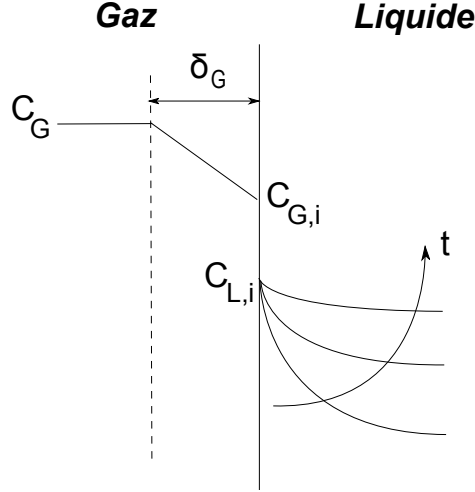


FIGURE 2.3 – Profils de concentration dans le modèle de Higbie.

Modèle de renouvellement de surface de Danckwerts

Le modèle développé par Danckwerts [13] reprend les bases de celui de Higbie en supposant cependant qu'il n'y a pas de lien entre le temps d'exposition d'un élément de liquide et la probabilité qu'il soit remplacé. La fréquence de renouvellement de surface (fraction de surface par unité de temps) est appelée s (s^{-1}) et la fraction de surface exposée pendant un temps variant entre t et $t + dt$ vaut : $s \exp(-st)dt$.

Ainsi on obtient le flux d'absorption moyen pour tous les éléments de fluide à l'interface (qui ont des âges compris entre $t = 0$ et $t = \infty$) :

$$J = \int_0^{\infty} J(t) s \exp(-st) dt \quad (2.20)$$

$$J = (C_{L,i} - C_L) s \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-st)}{\sqrt{t}} dt = (C_{L,i} - C_L) \sqrt{D_L s} \quad (2.21)$$

$$k_L = \sqrt{D_L s} \quad (2.22)$$

Dans ce modèle, s rend compte de l'hydrodynamique du système.

Malgré des approches différentes, les trois modèles donnent des résultats sensiblement similaires. La simplicité du modèle du double film explique que son utilisation soit de loin la plus fréquente.

Application pour la capture de CO_2

L'absorption physique du CO_2 est un procédé utilisé à l'échelle industrielle pour traiter les gaz de synthèse (mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone). C'est une méthode généralement réservée aux effluents sous pression puisque, aux pressions modérées, la solubilité des gaz est souvent trop faible pour soutenir une vitesse d'absorption satisfaisante. La figure 2.4 représente un schéma simplifié d'un procédé de traitement des gaz par absorption physique.

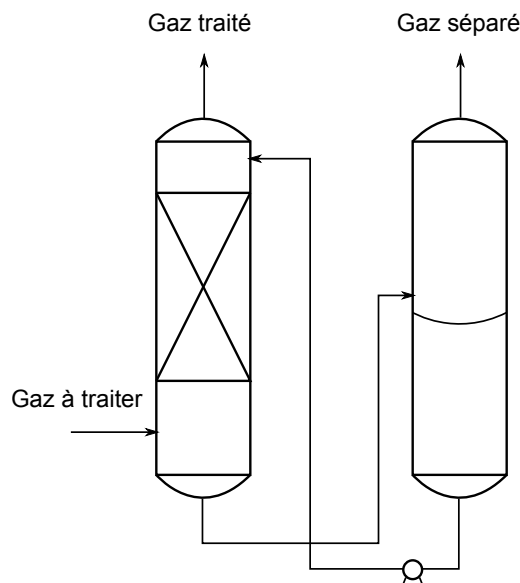


FIGURE 2.4 – Schéma simplifié d'un procédé de traitement des gaz par absorption physique (régénération par détente).

Le gaz à traiter est injecté dans le bas du réacteur et rencontre le solvant qui circule à contre-courant. Pour augmenter la solubilité du gaz, la colonne fonctionne sous pression. En sortie, on récupère le gaz épuré tandis que le solvant chargé de soluté est évacué pour être envoyé dans une section de régénération. La régénération du solvant se fait généralement en déplaçant l'équilibre de solubilisation par une détente dans un ballon "flash" ou un chauffage du solvant. On peut aussi faire circuler un gaz inerte dans le solvant usé (strippage à l'azote) avec l'inconvénient de diluer le gaz capturé.

TABLE 2.1 – Solvants utilisés pour l'absorption physique du CO_2 .

Solvant	Eau	Rectisol (méthanol)	Selexol (DMPEG)	Liquides ioniques
Constante de Henry à 298K (MPa)	166 [14]	13 [15]	3.6 [16]	0.45 - 18 [17]
Pertes/Dégradation	peu volatil	très volatil	peu volatil	très peu volatils

Les solvants fréquemment utilisés sont décrits dans le tableau 2.1. En tant que solvant pour le dioxyde de carbone, l'eau est peu adaptée, même à des températures élevées mais reste le solvant le moins cher. Le méthanol est très volatil et nécessite donc un appoint régulier ; de plus son affinité pour le CO_2 diminue très rapidement si la température augmente (il est donc utilisé à des températures de l'ordre de $-40^\circ C$ dans le procédé Rectisol). Le DMPEG (dimethyl polyéthylène glycol) devient quant à lui visqueux aux faibles températures ce qui limite la plage des conditions opératoires possibles pour ne pas nuire au transfert de matière ou augmenter le travail des pompes de recirculation. Un type de solvant alternatif a récemment été proposé : les liquides ioniques. Certains de ces sels possédant une température de fusion très faible ont une importante affinité

pour le CO_2 . Des auteurs [18] ont d'ailleurs proposé de les utiliser pour purifier le biogaz. Cependant, cette solubilité élevée est contrebalancée par une viscosité parfois importante qui freine les processus de transfert.

2.1.3 Absorption avec réaction chimique

Si le gaz dissous est consommé par une réaction au cours de sa diffusion dans le film liquide, le profil de concentration est modifié, ce qui a pour conséquence de multiplier le flux de diffusion par un facteur noté E. Cette situation est représentée sur la figure 2.5.

$$J = K_L(C_L^* - C_{L,0})E \quad (2.23)$$

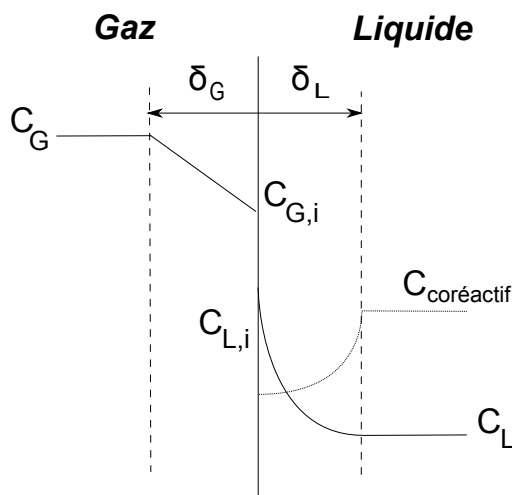


FIGURE 2.5 – Profils de concentration en présence de réaction chimique.

Si l'on considère le cas simple d'une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif gazeux A et au réactif en phase liquide B ($A + B \xrightarrow{k_R} C$), les bilans de matière dans le film liquide s'écrivent ainsi :

$$\begin{cases} D_A * \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k_R C_A C_B \\ D_B * \frac{d^2 C_B}{dz^2} = k_R C_A C_B \end{cases} \quad (2.24)$$

Les conditions aux limites sont :

z	0	δ_L
A	$C_A = C_{A,i}$	$-D_A S \frac{dC_A}{dz} = V_L k_R C_A C_B$
B	$\frac{dC_B}{dz} = 0$	$-D_B S \frac{dC_B}{dz} = V_L k_R C_A C_B$

Ces équations n'ont pas de solution analytique mais un réarrangement (usant du fait que $k_L = \frac{D_L}{\delta_L}$) fait apparaître un paramètre important pour l'accélération chimique de

l'absorption :

$$Ha^2 = \frac{k_R C_B D_A}{k_L^2} \quad (2.25)$$

Le critère de Hatta Ha compare la vitesse de réaction à la vitesse de diffusion. Ainsi, s'il est faible ($Ha < 0,3$), la réaction a lieu uniquement à l'extérieur du film liquide et la rétention liquide est le facteur déterminant pour l'absorption. A l'inverse, s'il est élevé ($Ha > 3$), la réaction prend place uniquement dans le film et il est important de créer un maximum d'aire interfaciale. Dans les cas intermédiaires ($0,3 < Ha < 3$) la réaction démarre dans le film et se poursuit en dehors.

Application pour la capture de CO_2

L'absorption chimique du CO_2 est un procédé utilisé à l'échelle industrielle pour traiter les fumées de centrale thermique (mélange d'air et de dioxyde de carbone). C'est une méthode adaptée aux pressions modérées de CO_2 . La figure 2.6 représente un schéma simplifié d'un procédé de traitement des gaz par absorption chimique.

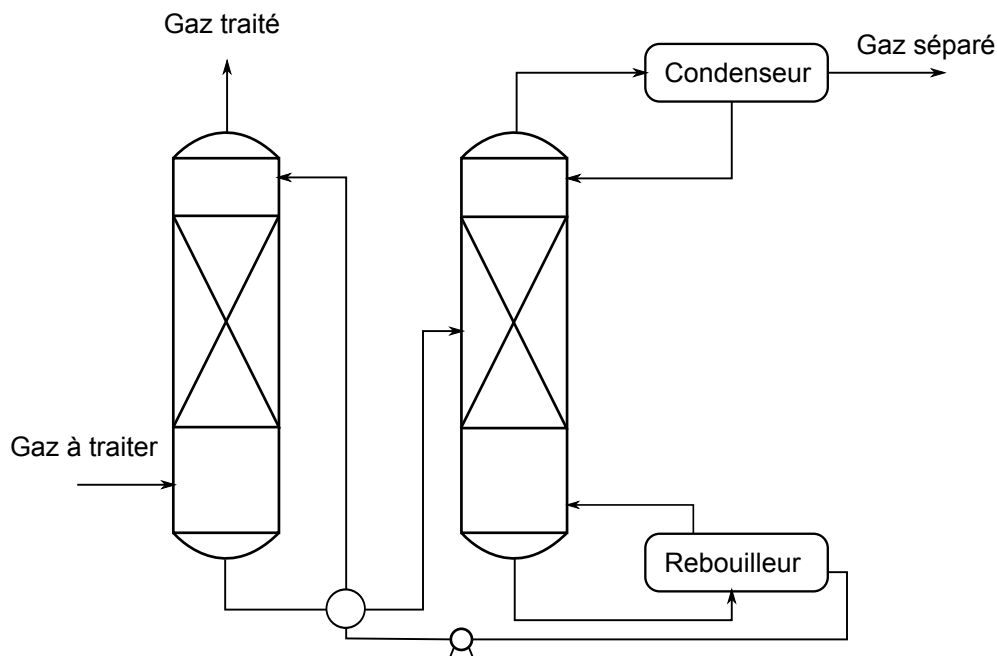


FIGURE 2.6 – Schéma simplifié d'un procédé de traitement des gaz par absorption chimique (régénération par stripping).

De la même manière qu'en absorption physique, le gaz à traiter est injecté dans le bas du réacteur et réagit avec le solvant qui circule à contre-courant. En sortie, on récupère le gaz épuré tandis que le solvant chargé de soluté est évacué pour être envoyé dans une section de régénération. Il y circule à contre-courant d'un courant de vapeur chaud généré par un rebouilleur. La chaleur permet la rupture des liaisons chimiques retenant le dioxyde de carbone. Les solvants fréquemment utilisés sont décrits dans le tableau 2.2.

Les ordres de grandeur des chaleurs d'absorption rassemblées dans le tableau peuvent être comparées car elles sont obtenues à des charges similaires d'environ 0,5 mol de CO_2

TABLE 2.2 – Solvants utilisés pour l’absorption chimique du CO_2 .

Solvant	MEA (30% mass.)	NH_3 (2.5% mass.)	Carbonate de potassium (40% mass.)
Vitesse d’absorption	Elevée	Moyenne	Faible
Solubilité à 60 °C sous 0,1 atm (mol CO_2 /molSolution)	0,5 [19]	-	0,4 [20]
Chaleur d’absorption à 298 K et 1 bar (kJ/mol CO_2)	90 [21]	70 [22]	20 [20]
Pertes/Dégradation	Dégradation en présence de O_2 , CO_2 , SO_x	Très volatil	Précipitation aux concentrations élevées

par mol de solvant. La MEA (monoéthanolamine) est le solvant le plus utilisé mais la chaleur nécessaire à sa régénération rend le coût de la séparation rédhibitoire dans le cas du traitement des fumées de centrale thermique.

2.2 Procédés

Le transfert se fait par diffusion à travers l’interface qui sépare une bulle de gaz du milieu liquide continu qui l’entoure. Il est donc avantageux de produire le plus de surface de contact possible entre le le gaz et le liquide. Ainsi, diverses technologies sont appliquées au transfert de matière gaz/liquide :

- les colonnes à bulles ou les cuves agitées : où le gaz est injecté en bas du réacteur et dispersé (par agitation mécanique dans le cas des cuves agitées) en bulles les plus fines possibles pour augmenter la surface de contact entre liquide et gaz ;
- les colonnes à garnissage : où le liquide s’écoule en général par gravité à contre-courant du gaz sur un garnissage qui permet d’augmenter la surface de contact entre liquide et gaz ;
- les colonnes à plateaux : où le liquide s’écoule par gravité à contre-courant du gaz sur des plateaux perforés et forme de minces couches liquides où les bulles de gaz se dispersent ;
- les colonnes à pulvérisation : où le liquide est pulvérisé en gouttelettes et mis en contact avec le gaz à contre-courant.

Le coefficient volumétrique de transfert $k_L a$ est utilisé pour évaluer la performance de l’opération de transfert de matière gaz-liquide. Le tableau 2.3 rassemble les données sur les réacteurs traditionnellement utilisés.

TABLE 2.3 – Ordres de grandeur de k_L et a pour des contacteurs gaz-liquide connus. [23]

Type de réacteur	Aire interfaciale a (m^2/m^3)	Coefficient de transfert côté liquide k_L (m/s)	$k_L a$ (s^{-1})
Colonne à bulle	5.10^{-3} - 6.10^{-2}	10^{-4} - 4.10^{-4}	5.10^{-3} - $1,2.10^{-1}$
Cuve agitée	1.10^{-2} - 2.10^{-1}	3.10^{-5} - 4.10^{-4}	3.10^{-3} - 8.10^{-1}
Colonne à garnissage	1.10^{-3} - $3,5.10^{-2}$	4.10^{-5} - 2.10^{-4}	4.10^{-3} - 1
Colonne à plateau	$1,5.10^{-2}$ - 6.10^{-1}	3.10^{-4} - 1.10^{-3}	$5,5.10^{-2}$ - 6.10^{-1}
Colonne à pulvérisation	1.10^{-3} - 1.10^{-2}	5.10^{-5} - $1,5.10^{-4}$	

Les possibilités d'intensification du procédé reposent notamment sur l'augmentation de la vitesse de transfert à travers l'amélioration des coefficients de transfert.

2.3 Absorption en micro-réacteur

La technologie des micro-réacteurs a aujourd'hui dépassé le stade des études de faisabilité et les appareils développés montrent d'excellentes propriétés de transfert de matière et de chaleur. De nombreux ouvrages sont consacrés à la fabrication et au fonctionnement des micro-réacteurs [24]. Ces derniers sont définis comme des systèmes fabriqués par des techniques de micro-fabrication et dont au moins une des dimensions caractéristiques est comprise entre $1\mu\text{m}$ et 1mm . Parmi les avantages liés à cette conception, comptent [25] :

- les faibles volumes de produits manipulés permettent une réduction des risques chimiques
- un rapport surface/volume extrêmement élevé favorise les transferts de chaleur et de matière
- l'amélioration des processus permet une augmentation du rendement et de la sélectivité, ce qui se traduit par une plus grande efficacité énergétique et une meilleure utilisation des ressources.

C'est le second point qui justifie l'utilisation de micro-réacteurs dans le domaine de l'absorption. En effet, le transfert de matière gaz-liquide est souvent limitant dans les procédés de traitement des gaz.

2.3.1 Micro-contacteurs gaz-liquide

Deux approches différentes ont été développées pour mettre en contact un gaz et un liquide à l'échelle microscopique. La première consiste à conserver deux phases séparées et à utiliser la structure du réacteur pour créer une interface. C'est le fonctionnement des micro-réacteurs à film tombant et des micro-réacteurs à mailles. L'un des points cruciaux de cette technique est d'éviter l'entraînement d'une phase dans l'autre. La seconde option est de disperser une phase dans l'autre. C'est l'option retenue pour les micro-canaux. Le point critique de cette méthode est le mélange des deux flux. La géométrie du point de jonction des deux phases a une influence importante sur l'écoulement en aval. Les deux

flux peuvent simplement converger vers le micro-canal (jonction en T ou en Y) mais il est aussi possible de mettre en place des étapes supplémentaires de mélange (division et recombinaison, injection de multiples flux au lieu d'un seul...). Nous allons passer en revue un certain nombre de micro-réacteurs et évaluer leur performance en terme de transfert de matière à travers l'exemple de l'absorption de CO_2 .

2.3.2 Micro-réacteurs à phases séparées

Micro-réacteurs à film tombant

Dans ce type de réacteur, le liquide est distribué en haut d'une plaque verticale et se répand vers le bas par gravité. Le gaz circule au dessus du liquide à co-courant ou à contre-courant. Les techniques de micro-fabrication permettent d'obtenir des films liquides d'une épaisseur aussi faible que $100\ \mu\text{m}$. Dans ces conditions, la résistance au transfert dans le liquide est fortement diminuée. La faible perte de charge dans ce type d'appareil constitue un autre avantage.

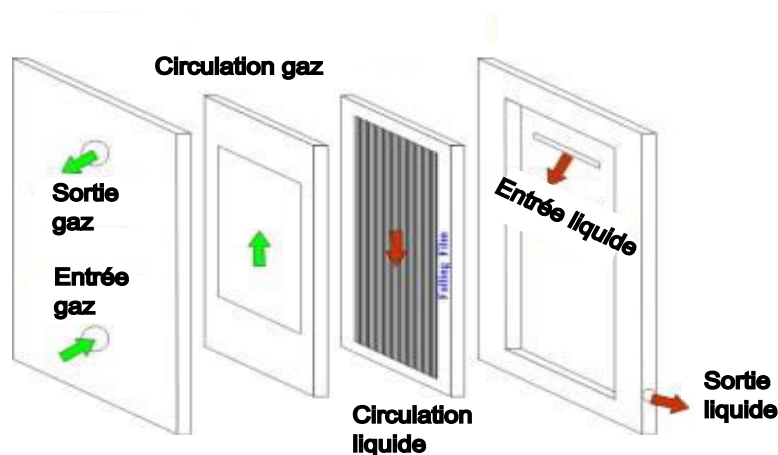


FIGURE 2.7 – Schéma d'un micro-réacteur à film tombant. [26]

Zanfiri *et al.* [26] ont étudié l'absorption de CO_2 dans un réacteur à film tombant (voir figure 2.7) dans lequel le liquide (une solution de soude) est distribué dans plusieurs micro-canaux. Un modèle à deux dimensions est développé pour simuler le réacteur. Ce modèle fournit des résultats comparables à ceux des expériences pour les faibles concentrations de soude et indique que le dioxyde de carbone est entièrement consommé à proximité de l'interface et n'atteint pas l'autre extrémité du film liquide, ce qui tend à montrer que c'est dans la phase liquide qu'est localisée la résistance au transfert. La conversion du dioxyde de carbone atteint des valeurs importantes pour des vitesses de gaz faibles (temps de passage important). Néanmoins, lorsque l'épaisseur de la chambre de circulation du gaz est réduite, le gaz atteint l'interface même si sa vitesse est élevée.

Zhang *et al.* [27] ont étudié l'absorption physique du CO_2 dans un réacteur similaire. En l'absence de gaz, ils ont été en mesure d'observer trois types d'écoulement selon le débit liquide. C'est uniquement lorsque le débit liquide est suffisamment élevé que le film recouvre la totalité du canal. Ce débit minimum est influencé par les propriétés

physico-chimiques du liquide. En absorption physique, le liquide sortant est conduit dans une solution de soude qui est ensuite titrée à l'acide chlorhydrique. A partir de cette concentration, ils ont obtenu des valeurs de k_L de l'ordre de 10^{-4} m/s. La viscosité du liquide est modifiée par l'ajout d'éthylène glycol et son augmentation semble réduire le coefficient de transfert (à travers une diminution de la diffusivité).

La simulation de micro-réacteur à film tombant a montré que la dispersion axiale n'était pas négligeable mais pouvait être réduite par l'ajout de plateaux sur le trajet du liquide [28]. Des valeurs de $k_L a$ supérieures à l'unité sont rapportées pour des réactions d'hydrogénation.

Micro-réacteurs à mailles

L'interface est ici créée par un réseau de mailles situé entre le flux gazeux et le flux liquide. Dans de nombreux cas, il est possible de déterminer, pour chaque phase, des intervalles de pression qui permettent de maintenir une interface stable et éviter l'entraînement d'une phase dans l'autre [28].

Constantinou [29] a étudié l'absorption du dioxyde de carbone dans une solution de soude dans ce type de réacteur (voir figure 2.8).

Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus en utilisant un modèle pseudo-homogène et un modèle plus réaliste où les bilans sont réalisés sur les différentes phases. Le pourcentage de CO_2 séparé augmente avec le débit de liquide car la concentration moyenne de soude est plus élevée. L'absorption est en revanche ralentie lorsque le débit de gaz augmente car le temps de passage diminue. L'auteur a trouvé la résistance la plus importante dans le maillage, le pourcentage de CO_2 récupéré augmentant avec l'ouverture du maillage.

2.3.3 Micro-réacteurs à dispersion de phase

Les micro-réacteurs à dispersion de phase sont généralement composés d'un système d'alimentation permettant la dispersion d'une phase dans l'eau et de micro-canaux. Ces dispositifs destinés au mélange ont été développés pour mettre en contact deux fluides immiscibles afin de produire des dispersions sur des échelles de taille inférieures au millimètre. Ils sont par exemple utilisés pour réaliser des réactions en phase liquide (catalytiques et non-catalytiques) ou en phase gazeuse (oxydation, hydrogénation) [30].

Plusieurs principes de mélange peuvent être appliqués (figure 2.9) [31] :

- la *lamination en parallèle* permet de diviser les deux flux d'entrée en multiples flux qui se recombieront deux à deux dans une seule sortie. On produit ainsi un arrangement de couches de très faible épaisseur qui permettent une diffusion rapide.
- la *lamination en série* (aussi appelée « *split-and-recombine* ») est basée sur la répétition d'une même séquence qui consiste en la division du flux central en deux flux secondaires qui sont recombinaés par la suite.
- l'*injection* de nombreux flux d'une phase dans l'autre permet aussi le mélange ou la dispersion.

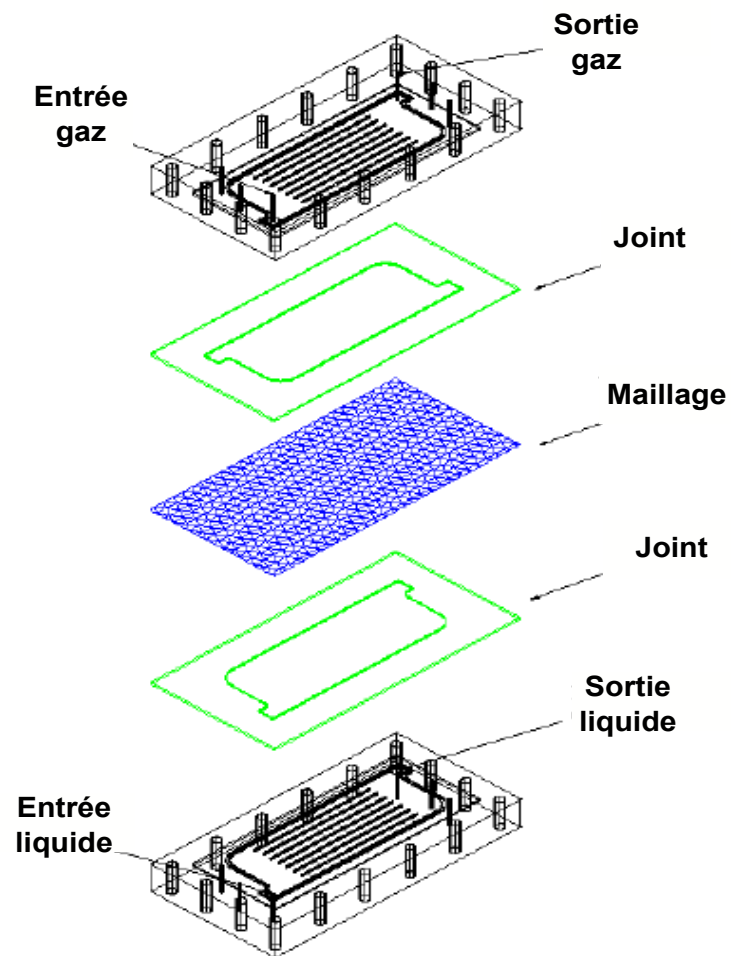


FIGURE 2.8 – Schéma d'un micro-réacteur à maille. [29]

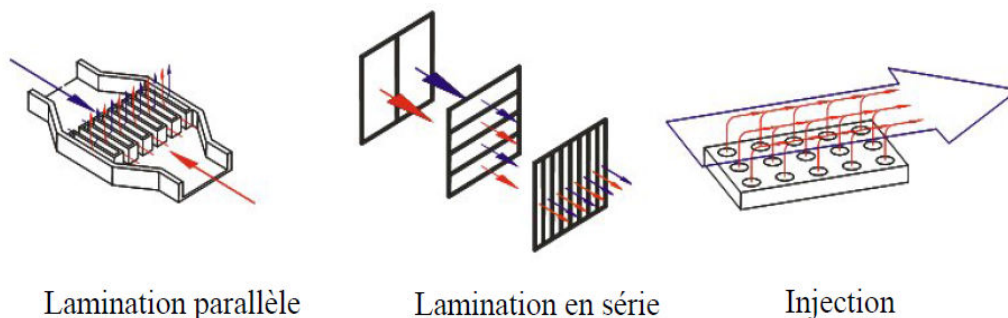


FIGURE 2.9 – Schéma des différents principes de mélange possibles. Source : IMM.

Ces principes sont appliqués pour la conception de différentes technologies de micro-mélangeurs. Les micro-mélangeurs avec jonction en T, en Y ou « flow-focusing » utilisent le principe de lamination parallèle pour mélanger deux fluides miscibles mais sont aussi efficaces pour réaliser des dispersions. Ils peuvent servir à réaliser des émulsions dont les propriétés sont bien contrôlées [32]. En tant que contacteurs gaz-liquide, on les trouve souvent couplés à un micro-canal qui sert à prolonger le temps de contact entre les phases. Le principe de lamination en série est appliqué dans les micro-mélangeurs *Caterpillar* et *StarLaminator* produits par l'Institut für Mikrotechnik Mainz.

Micro-canal

Les écoulements en micro-canaux sont régis par des phénomènes différents des écoulements en conduites de taille macroscopique. Premièrement, l'importance des forces de surface vis-à-vis des forces volumiques augmente de manière significative. Deuxièmement, les nombres de Reynolds sont généralement faibles et le régime est le plus souvent laminaire (les forces visqueuses l'emportant sur les forces inertielles). Enfin, les phénomènes liés aux parois du canal ne sont plus négligeables et leur texture et mouillabilité influe sur l'écoulement.

Des observations visuelles ont montré que les écoulements diphasiques en micro-canaux prennent des formes similaires à celles des mêmes écoulements observés en macro-canaux. Comme on l'a évoqué plus haut, les transitions entre les différents régimes d'écoulement sont tributaires des propriétés physico-chimiques du système. On peut cependant représenter un schéma global dans un espace dont les axes sont les vitesses de chacune des phases (figure 2.10).

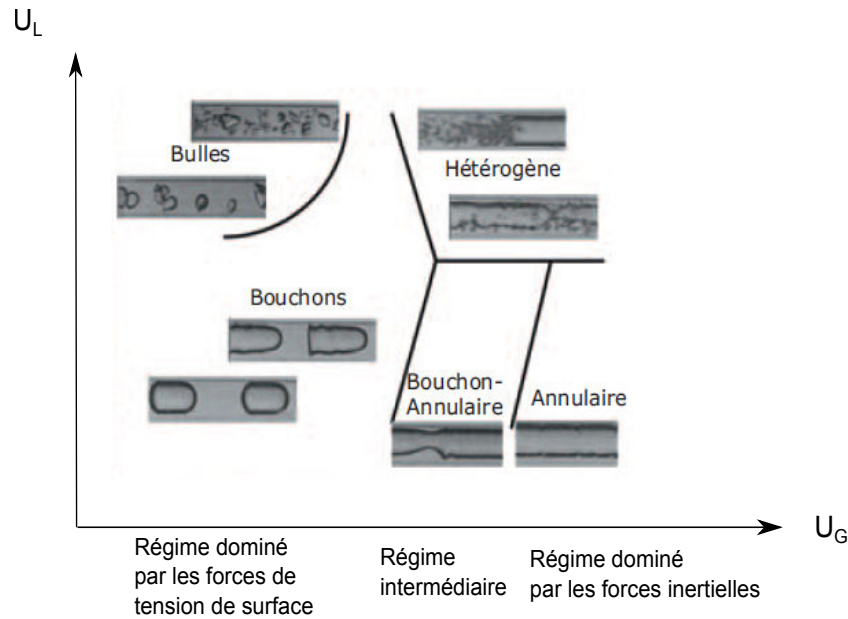


FIGURE 2.10 – Carte des écoulements gaz-liquide en micro-canal. [25]

A faible débit de gaz, ce sont les forces de tension de surface qui sont prépondérantes. Lorsque la vitesse du liquide est significativement plus élevée que celle du gaz un écoulement dit « à bulles » (« *bubbly flow* ») se forme. On y observe des bulles de gaz de taille inférieure aux dimensions du canal. A paramètres fixés, c'est la forme de l'injecteur de gaz qui décide de la taille des bulles. Lorsque les deux débits sont faibles, on observe un écoulement à bouchons dit « de Taylor » (aussi appelé « *slug flow* » ou « *intermittent flow* ») qui se caractérise par l'alternance de bulles allongées de diamètre équivalent supérieur aux dimensions du canal et de "bouchons" de liquide. La disposition des deux phases implique que la dispersion axiale est faible.

En augmentant la vitesse du gaz par rapport à celle du liquide, l'augmentation de la fraction de gaz conduit à la coalescence des bulles dans un régime qualifié de « bouchon-annulaire » (« *Taylor-annular flow* »). Le centre du canal est alors occupé par le gaz tandis qu'un film liquide d'amplitude variable se déplace contre les parois. Lorsque la vitesse du gaz est très supérieure à celle du liquide, ce régime se stabilise pour devenir purement annulaire. Lorsque les deux débits sont importants, l'interface gaz-liquide est perturbée et de petites bulles de gaz se forment dans le liquide. L'écoulement est alors qualifié d'hétérogène (« *churn flow* » en anglais).

Parmi ces différents régimes c'est l'écoulement annulaire qui génère l'aire interfaciale la plus importante. Cependant, c'est le régime de Taylor qui a été le plus étudié, notamment parce qu'il permet la plus grande variation des conditions opératoires (voir figure 2.10).

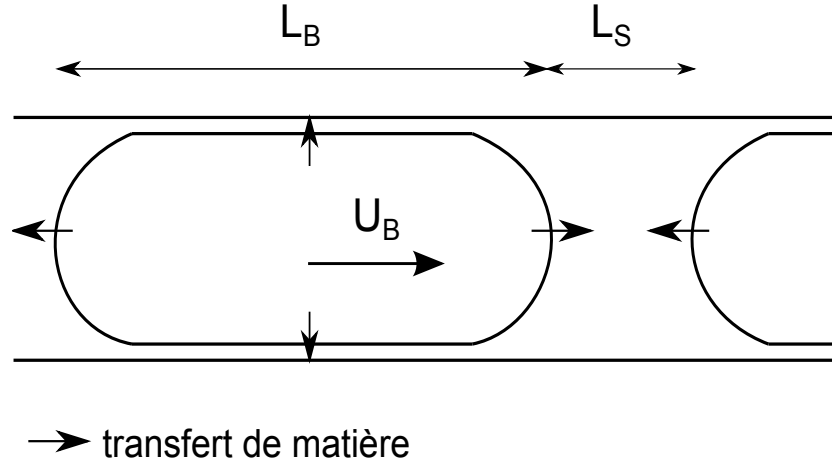


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du transfert de matière en écoulement de Taylor.

Les paramètres influant sur le transfert de matière sont (figure 2.11) :

- l'hydrodynamique dans la phase liquide
- la forme, la taille (L_B) et la vitesse des bulles (U_B)
- la taille des bouchons liquides (L_S) et l'épaisseur du film liquide à la paroi (δ).

Les débits étant faibles, l'écoulement est majoritairement laminaire, ce qui est à priori un frein au transfert de matière. Cependant, si la dispersion axiale est fortement défavorisée à cause de la présence de bulles, le mélange radial n'est pas négligeable. Günther *et al.* [33] ont utilisé la μ -PIV pour étudier le mélange dans les bouchons liquides d'un écoulement éthanol-air en micro-canal. Ils observent une recirculation importante qui peut être améliorée en imposant des méandres sur le parcours de l'écoulement. Ce mouvement au sein de la phase liquide a une influence sur le transfert de matière puisqu'il contribue au renouvellement de l'interface gaz-liquide.

Lorsque les bulles se déplacent lentement, la répartition des phases dans le canal est régie par la tension interfaciale. Les extrémités des bulles sont alors quasi-hémisphériques. Lorsque le débit de gaz augmente, l'épaisseur du film à la paroi augmente et la bulle se déforme. La longueur des bulles et des bouchons de liquide dépend surtout des conditions d'entrée dans le canal car l'importance des forces de tension de surface permet d'éviter les phénomènes de coalescence ou la rupture [28].

La quantification du transfert de matière passe souvent par l'expression du coefficient volumétrique de transfert $k_L a$. Bercic et Pintar [34] ont déterminé un coefficient global pour l'absorption du méthane dans l'eau en écoulement de Taylor et développé une corrélation qui donne des valeurs de l'ordre de $0,25 \text{ s}^{-1}$. La plupart des autres études considèrent des contributions séparées de la part des extrémités des bulles en contact avec les bouchons de liquide et du corps de la bulle en contact avec le film. C'est la partie en contact avec le film qui produit l'aire interfaciale la plus importante (dès lors que la longueur de la bulle est supérieure au diamètre du canal). L'épaisseur du film étant faible, la concentration de saturation est rapidement atteinte. Pohorecki *et al.* [35] préconisent

que le critère suivant doit être respecté pour éviter ce phénomène :

$$\frac{L_B}{U_B} \ll \frac{\delta^2}{D} \quad (2.26)$$

où D est la diffusivité du gaz dans le liquide dans le cas d'une absorption physique et la diffusivité du co-réactif dans le cas d'une absorption chimique avec réaction instantanée.

Yue *et al.* [36] ont étudié l'absorption du dioxyde de carbone dans un micro-canal. Pour l'absorption physique, ils ont observé que le coefficient volumétrique de transfert $k_L a$ augmente avec les débits dans les deux régimes étudiés : Taylor et annulaire et ont développé une corrélation du nombre de Sherwood en fonction de Re_G , Re_L et Sc_L dans ces deux cas. Par absorption chimique dans un tampon de carbonates, ils ont trouvé une tendance identique et une valeur de $k_L a$ légèrement plus faible à cause de la plus faible diffusivité du CO_2 dans le tampon. L'absorption de CO_2 dans une solution de soude a permis de déterminer l'aire interfaciale et de montrer qu'elle augmente avec le débit de gaz via l'augmentation de la longueur des bulles. La valeur de k_L déduite par division augmente avec le débit de liquide.

La figure 2.12 positionne les capacités des micro-canaux en terme de $k_L a$ et a par rapport à des contacteurs gaz-liquide plus conventionnels.

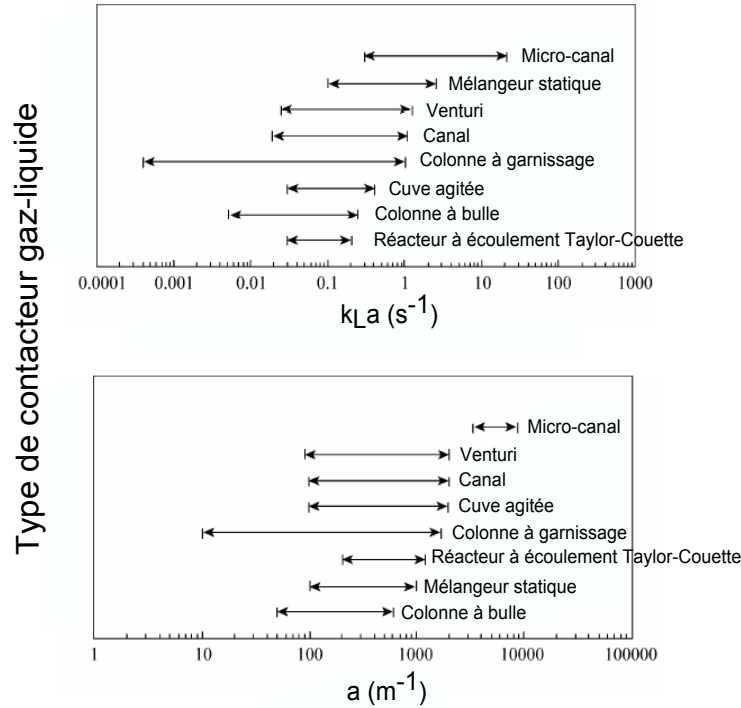


FIGURE 2.12 – Coefficient volumétrique de transfert de matière $k_L a$ (en haut) et aire interfaciale a (en bas) pour différents types de contacteurs gaz-liquide [37].

2.4 Absorption dans un mélange diphasique

Les systèmes polyphasiques sont présents dans de nombreux secteurs industriels et à différentes étapes d'un procédé. Si de nombreuses études ont été consacrées aux systèmes gaz-liquide et gaz-liquide-solide, le cas spécifique des systèmes gaz-liquide-liquide a en revanche été étudié peu malgré son importance dans le domaine industriel. Ces systèmes sont fréquents dans les bioprocédés mais aussi dans certains procédés d'alkylation [38]. Dans les applications de type biochimique, des hydrocarbures sont parfois dispersés dans l'eau pour fournir un substrat à des bactéries aérobies [39]. Dans certains cas, une seconde phase immiscible est ajoutée pour des besoins réactionnels, par exemple l'extraction *in situ* d'un produit pour déplacer l'équilibre et augmenter la conversion. Dans d'autres cas, il s'agit uniquement d'améliorer les conditions de transfert de matière et ce sont ces situations que nous étudierons exclusivement. Que ce soit par l'ajout d'une seconde phase liquide immiscible ou d'une phase solide dispersée, les caractéristiques d'un système gaz-liquide précis peuvent varier de manière importante.

L'addition d'une phase dispersée modifie les propriétés physico-chimiques de la solution (densité, viscosité, tension interfaciale, solubilité et diffusivité des gaz) et a donc des effets sur l'évolution des bulles de gaz injectées (caractéristiques de l'interface gaz-liquide, coefficients de transfert...). Dans le cas de l'absorption d'un gaz dans une émulsion, il existe *a priori* deux voies possibles pour l'absorption du soluté au passage de l'interface gaz-liquide :

- **transfert en série** : passage du soluté dans l'eau, puis dans la phase dispersée,
- **transfert en parallèle** : passage simultané du soluté dans l'eau et dans la phase dispersée.

L'observation de l'une ou l'autre de ces voies est fortement conditionnée par la distribution de la phase dispersée à l'interface gaz-liquide. Ainsi, plusieurs approches sont mentionnées dans la littérature pour rendre compte de ces possibilités et expliquer la variation des caractéristiques de transfert :

- Effet navette (fig. 2.13) : si les gouttelettes de phase dispersée sont susceptibles de se placer dans la couche limite, alors elles peuvent se charger de soluté et le transporter de l'interface vers la phase continue augmentant ainsi la vitesse de transfert ;

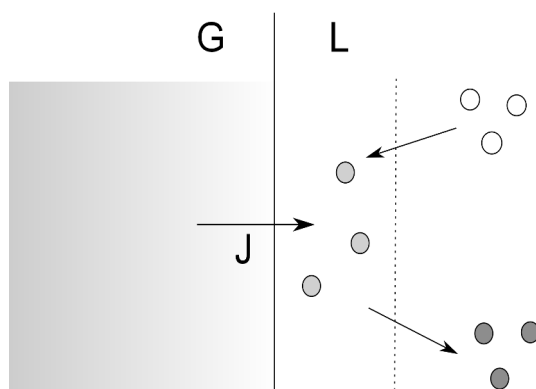


FIGURE 2.13 – Schéma de l'effet navette.

- Complexe gaz-organique (fig. 2.14) : la phase dispersée entre en contact direct avec le gaz [40] et peut faire augmenter ou faire baisser la vitesse de transfert selon

l'affinité du gaz pour la phase organique.

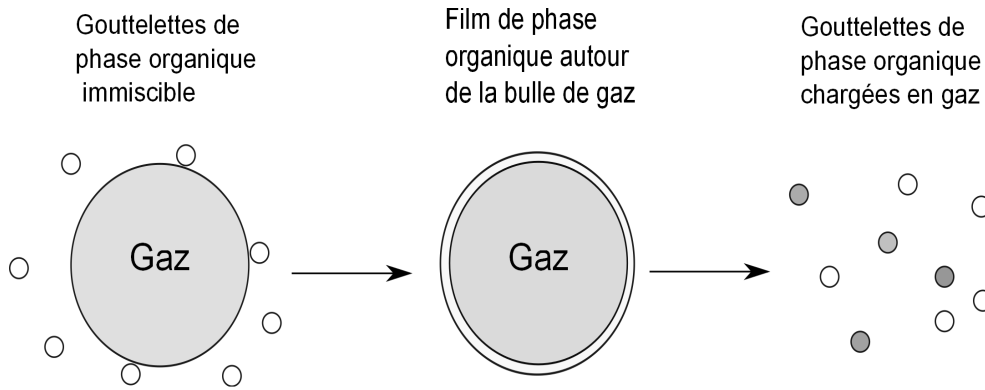


FIGURE 2.14 – Schéma du mécanisme par complexe gaz-organique.

2.4.1 Variables

Fraction de phase dispersée (Φ)

Le rapport entre le volume de phase dispersée et le volume total de solution est le paramètre de base de la formulation d'une émulsion. Il joue aussi un rôle crucial dans le comportement d'absorption du système.

Taille des gouttelettes (d_p)

La distribution de taille de gouttelettes joue un rôle primordial dans l'intensification du transfert. Elle conditionne la position des gouttelettes (distance à l'interface), l'impact sur l'hydrodynamique de la zone de transfert, l'aire interfaciale liquide-liquide... Elle pourrait jouer un rôle sur la vitesse de coalescence/rupture des bulles de gaz.

Solubilité (s)

La solubilité du gaz dans l'émulsion détermine la quantité maximale de gaz que l'on peut transférer dans le liquide. D'après Littel *et al.* (1994) [41], la solubilité d'un gaz dans une émulsion peut être représentée de façon assez précise par :

$$s_{émulsion} = (1 - \Phi) * s_{eau} + \Phi * s_{huile} \quad (2.27)$$

On constate ainsi l'intérêt de l'utilisation d'une phase dispersée possédant une forte affinité pour le gaz). On utilise ainsi souvent la solubilité relative (ou coefficient de partage) d'un solvant par rapport à l'eau :

$$m = \frac{s_{huile}}{s_{eau}} \quad (2.28)$$

Diffusivité (D)

La diffusivité du soluté dans les phases liquides joue un rôle important dans le transfert du gaz, notamment à proximité de l'interface où seule la diffusion permet son déplacement. Comme pour la solubilité, on peut définir une diffusivité relative D_R :

$$D_R = \frac{D_{huile}}{D_{eau}} \quad (2.29)$$

Selon les mécanismes de transfert envisagés (contact ou non entre la phase dispersée et le gaz), la valeur de D_R peut avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse de transfert.

Propriétés interfaciales

Les propriétés d'interface de l'émulsion sont susceptibles de jouer un rôle sur l'interface gaz-liquide (taille des bulles, vitesse de coalescence/rupture, résistance au transfert). Certains auteurs ([39],[42]) mettent en relation les propriétés physico-chimiques des émulsions avec les différents mécanismes de transfert possibles. Ainsi, un coefficient d'étalement (cf equation 2.30) supérieur à zéro impliquerait que le contact entre le gaz et la phase dispersée est possible et le transfert pourrait donc avoir lieu en parallèle. Au contraire, si cette valeur est négative, la phase dispersée n'entrerait pas en contact avec le gaz et le transfert serait obligatoirement en série.

$$Sp = \sigma_{eau-gaz} - (\sigma_{huile-gaz} + \sigma_{huile-eau}) \quad (2.30)$$

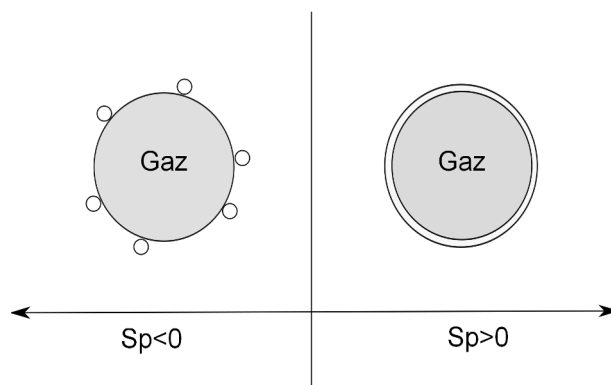


FIGURE 2.15 – Illustration de l'influence du coefficient d'étalement.

2.4.2 Résultats de la littérature

L'une des premières études sur le sujet [43] évalue l'effet de la présence de substances organiques sur le transfert de l'oxygène dans l'eau. Les auteurs constatent que :

- Le coefficient de transfert côté liquide k_L diminue fortement aux faibles concentrations de produits organiques, puis augmente légèrement avec l'accroissement de la concentration ;

- La taille des bulles diminue et l'aire interfaciale augmente ;
- La valeur de $k_L a$ en fonction de la concentration de produits organiques prend en compte ces deux effets antagonistes et présente une allure similaire à celle de k_L seul.

Tous les produits organiques utilisés sont des tensio-actifs qui agissent sur l'interface gaz-liquide. Leur présence rigidifie l'interface et diminue la circulation du liquide dans la couche limite. Elle permet néanmoins de stabiliser de plus petites bulles de gaz, ce qui a pour effet d'augmenter l'aire interfaciale.

Yoshida *et al.* [39] obtiennent des valeurs de $k_L a$ pour l'absorption d'oxygène dans différentes émulsions en cuve agitée. Selon la nature de la phase huileuse, ils observent deux types de conséquences sur le coefficient de transfert. Le tracé du rapport $\frac{k_L a_{\Phi \neq 0}}{k_L a_{\Phi = 0}}$ en fonction de la fraction d'émulsion permet de visualiser ces effets (figure 2.16).

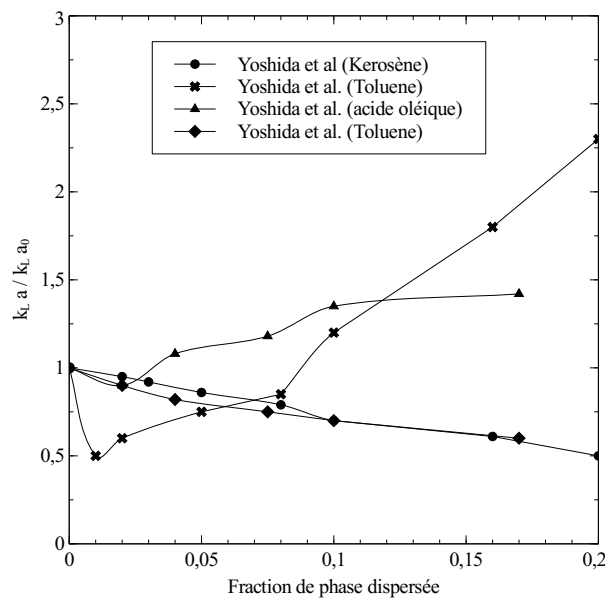


FIGURE 2.16 – Variation de $k_L a$ suite à l'ajout de différentes quantités de produits organiques dans les travaux de Yoshida *et al.* [39].

On constate :

- une diminution de $k_L a$ pour l'ensemble des fractions de phase dispersée testées (de $\Phi = 0$ à $\Phi = 0,2$) pour la paraffine et le kérosène ;
- une diminution de $k_L a$ aux fractions très faibles ($\Phi < 0,02$) puis une augmentation pour le toluène et l'acide oléique.

Certaines phases organiques permettent donc une amélioration des conditions de transfert tandis que d'autres les affaiblissent. Les auteurs utilisent le coefficient d'étalement pour expliquer ces deux types de comportement : le toluène et l'acide oléique ont un coefficient d'étalement positif, ce qui signifie que s'ils rencontrent une bulle de gaz, ils auront tendance à s'y étaler pour former un film autour de la bulle. Au contraire, la paraffine et le kérosène, qui présentent un coefficient d'étalement négatif, ne formeraient que des

gouttelettes à la surface des bulles, réduisant la coalescence de ces dernières mais aussi le renouvellement du liquide à la surface de la bulle.

Linek et Benes [42] présentent une étude similaire à celle de Yoshida *et al.* Le montage utilisé permet d'évaluer l'aire interfaciale de contact gaz-liquide et d'obtenir des valeurs de k_L (figure 2.17). D'autre part, les expériences couvrent toute la gamme des fractions volumiques : de l'eau pure à l'huile pure.

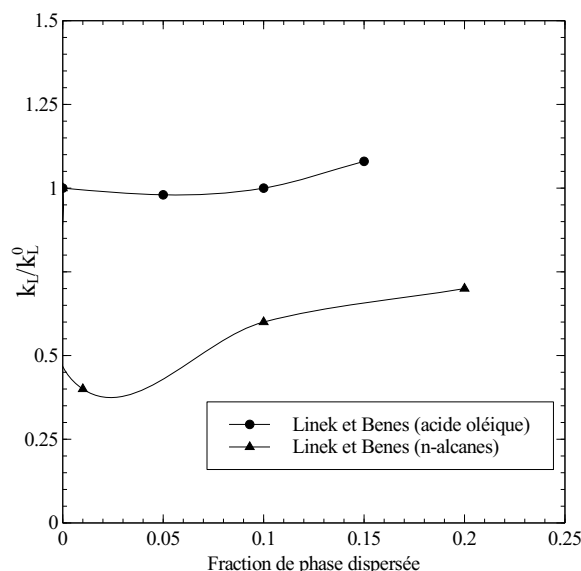


FIGURE 2.17 – Variation de k_L suite à l'ajout de différentes quantités de produits organiques dans les travaux de Linek et Benes [42].

Dans le système eau-n-alcane dont les propriétés physico-chimiques sont similaires à celles du système eau-kérosène, le coefficient de transfert k_L reste globalement constant jusqu'à l'inversion de phase (autour de $\Phi = 0,17$) puis augmente linéairement. En comparaison avec les données de $k_L a$ publiées par Yoshida *et al.*, il apparaît que c'est l'aire interfaciale qui diminue. Ce résultat est mis en relation avec le coefficient d'étalement négatif de ce système. Dans le système eau-acide oléique, le coefficient de transfert k_L diminue brusquement aux faibles fractions de phase organique, puis augmente linéairement. La diminution initiale est attribuée à une résistance au transfert accrue, due à l'accumulation de molécules d'acide oléique à l'interface. Pour retrouver les valeurs de $k_L a$ publiées par Yoshida *et al.*, l'aire interfaciale doit augmenter.

Bruining *et al.* [44] s'intéressent à l'intensification du transfert gaz-liquide en partant de l'exemple de l'intensification observée par des particules solides en suspension. L'oxygène est absorbé dans une émulsion aqueuse de décane ou de cyclohexane. Il est fait usage de tensioactifs pour stabiliser l'émulsion et réduire la taille des gouttelettes. Les expériences menées montrent que :

- l'effet navette augmente avec la fraction de phase organique,
- aucun effet n'est observé avec des gouttelettes de taille supérieure à $50 \mu m$,

- l’effet d’intensification diminue lorsque le transfert est accéléré par la réaction chimique.

Les auteurs concluent que pour observer une intensification notable du transfert, les gouttelettes doivent avoir un diamètre inférieur à l’épaisseur du film de diffusion et le gaz doit présenter une forte affinité pour la phase dispersée.

Des résultats pour l’absorption de CO_2 et de propène dans une émulsion eau-toluène sont présentés par Littel *et al.* [41]. Un modèle est développé pour évaluer le facteur d’intensification. Les deux hypothèses principales sont :

- la phase dispersée n’est jamais en contact direct avec le gaz ;
- les phases continue et dispersée sont à l’équilibre.

Le modèle est testé à l’aide de deux expériences. Une expérience d’absorption en cuve agitée avec une interface plane et une expérience en film laminaire. Seuls les résultats de la deuxième expérience s’accordent avec le modèle. Les facteurs d’intensification obtenus lors de la première expérience sont plus élevés que ceux obtenus par le modèle et, à fraction de phase dispersée constante, ils diminuent lorsque l’agitation augmente. Les auteurs expliquent ces phénomènes par la formation à la surface de la cuve agitée d’un film de toluène qui n’a cependant pas été observé directement.

Van Ede *et al.* [45] étudient l’absorption d’oxygène dans une émulsion eau-octène. Un modèle basé sur la théorie du film prend en compte la position et la quantité de phase dispersée dans le film à l’interface gaz-liquide (Film Variable Holdup model). Le modèle représente bien l’expérience (ainsi que les données de [41] et [44]) malgré deux paramètres non mesurables. L’article pointe la nécessité pour aller plus loin d’obtenir des informations sur la position et la distribution de tailles gouttelettes à l’interface.

Dans la thèse de A.H.G. Cents [46], on trouve une étude de l’absorption de CO_2 dans des émulsions eau-toluène/dodécane/heptane/1-octanol. Des valeurs de $k_L a$ sont obtenues par la méthode de « Danckwerts plot ». Celles-ci indiquent une intensification dans le cas du toluène et de l’octanol mais pas pour le dodécane et l’heptane. L’auteur explique ces observations par la présence ou l’absence de gouttelettes de phase dispersée dans la zone de transfert. On peut établir ici un parallèle avec l’interprétation du coefficient d’étalement : en effet, le toluène présente un coefficient d’étalement positif, tandis que celui des alcanes est négatif. Par la suite, un modèle est développé pour une particule unique dans la zone de transfert. L’influence des paramètres suivants est étudiée :

- la position de la particule,
- la capacité (coefficient de solubilité relatif s_R et de diffusivité relative D_R)

La conclusion de l’étude est que la distance de la particule à l’interface (L) représentée par L/δ (δ : épaisseur de la couche limite) est un facteur très influent et que seules les particules réellement proches de l’interface jouent un rôle dans le transfert.

Dumont et Delmas [47] présentent une revue des différentes études existantes. Les différents paramètres affectés par la présence d’une phase liquide dispersée sont examinés. Les mécanismes de transfert dans la couche limite (transfert en série, transfert en parallèle) sont mis en relation avec le coefficient d’étalement sans qu’il soit possible de conclure définitivement sur l’influence de ce paramètre. L’effet de l’addition sur $k_L a$ (et de même sur k_L et sur a séparément) n’est pas clair puisque les différentes études donnent

des résultats contradictoires. Même dans le groupe des huiles à coefficient d'étalement positif, la tendance n'est pas toujours la même. Les auteurs remarquent que le mécanisme le plus étudié dans la littérature est l'effet navette. Ils notent aussi que dans les études où des valeurs expérimentales sont publiées, ce mécanisme sous-estime d'environ 20 % le facteur d'intensification. Enfin, une classification des modèles développés pour rendre compte des phénomènes d'intensification est présentée.

TABLE 2.4 – Variations du coefficient de transfert k_L et de l'aire interfaciale a en fonction de la fraction de phase dispersée et du coefficient d'étalement reportées dans la littérature. [47]

	Allure de $k_L a$	a	k_L	Auteurs
$\Phi \nearrow$	$\searrow$ $\searrow$ $\rightarrow$ $\nearrow \searrow$ $\searrow \nearrow$	$\nearrow$ $\nearrow$ $\nearrow \searrow$	$\searrow$	Sharma et Mashelkar [48] Mehta et Sharma [49] Das <i>et al.</i> [50] Ju <i>et al.</i> [51] van der Meer <i>et al.</i> [52] Lekhal <i>et al.</i> [53] Cents <i>et al.</i> [46]
$S > 0, \Phi \nearrow$	$\searrow \nearrow$ $\nearrow \searrow$	$\nearrow$ $\rightarrow$	$\searrow \nearrow$	Yoshida <i>et al.</i> [39] Linek et Benes [42] MacMillan et Wang [54] Rols <i>et al.</i> [55]
$S < 0, \Phi \nearrow$	$\searrow$ $\nearrow \rightarrow$ $\searrow \nearrow \rightarrow$	$\searrow$	$\rightarrow$	Yoshida <i>et al.</i> [39] Linek et Benes [42] Hassan et Robinson [56] Hassan et Robinson [56]

Chapitre 3

Reformage

3.1 Introduction

La conversion directe du méthane (qu'il provienne du gaz naturel ou du biogaz) en molécules d'intérêt pour l'industrie chimique est difficile à réaliser, principalement à cause de l'importance de l'énergie de la liaison CH_3-H (439,3 kJ/mol). Les études de conversion directes en restent au stade expérimental ([57]). Au contraire, la conversion indirecte est déjà mise en place au niveau industriel. Elle consiste à produire du gaz de synthèse (mélange de CO et de H_2) qui est un précurseur pour une grande partie de la chimie organique industrielle. Il est notamment utilisé pour la production de méthanol et de carburants liquides via la synthèse Fischer-Tropsch. Le tableau 3.1 établit la liste des différents procédés existants.

TABLE 3.1 – Les procédés de reformage du méthane et les réactions associées.

Procédé	ΔH_{298}^0 (kJ.mol ⁻¹)
Reformage à la vapeur (Steam reforming)	
(1) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	206
(2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-41,0
Reformage au CO₂ (Dry reforming)	
(3) $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	247
(-2) $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$	41,0
Oxydation partielle (Partial Oxidation)	
(4) $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$	- 38,1
Reformage autotherme (Autothermal Reforming)	
(5) $CH_4 + \frac{3}{2}O_2 = CO + 2H_2O$	- 520
(1) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	206
(2) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-41,0

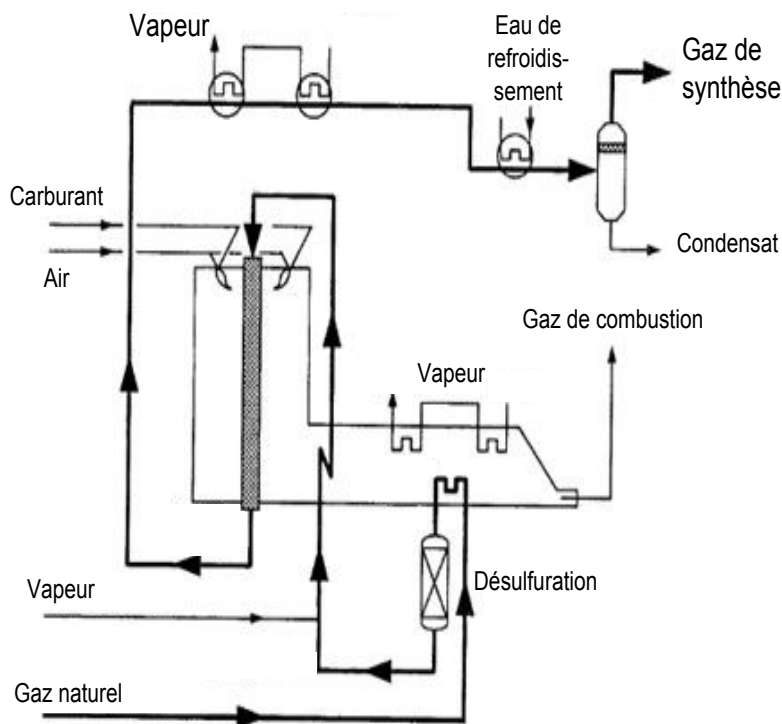


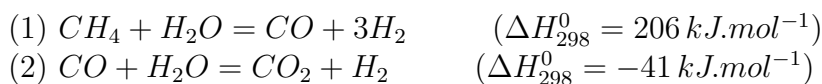
FIGURE 3.1 – Schéma d'une unité de vaporeformage [58].

3.2 Procédés

3.2.1 Reformage à la vapeur

C'est le procédé le plus mature pour la conversion chimique du méthane et il est à l'origine de la majeure partie du dihydrogène produit industriellement. Un schéma de ce type de procédé est proposé en figure 3.1.

Réactions principales



La réaction (1) de conversion du méthane en monoxyde de carbone est fortement endothermique et fournit un gaz de synthèse dont le rapport H_2/CO est de l'ordre de (3). La réaction (2) (nommée WGS pour Water-Gas-Shift) est légèrement exothermique et permet de maximiser la production d'hydrogène. Dans ce cas, on séparera l'hydrogène du dioxyde de carbone le plus souvent par adsorption sur tamis moléculaire. La réaction (1) nécessite de travailler à haute température (800-1000°C) et faible pression avec un catalyseur métallique. La réaction (2) est favorisée à plus faible température, c'est pourquoi le procédé est divisé en deux étapes : une étape de reformage et une étape de conversion du CO en CO_2 .

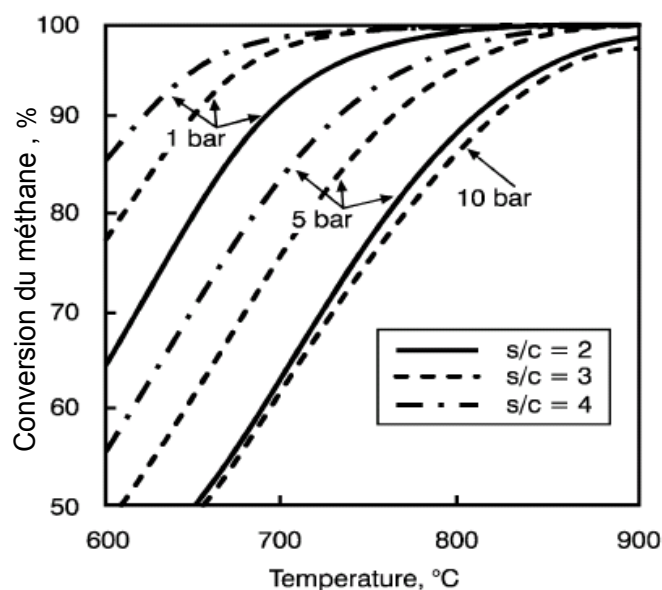


FIGURE 3.2 – Conversion à l'équilibre du méthane en fonction de la température, de la pression et du rapport vapeur/carbone [59].

Le ratio entre débit de vapeur d'eau et de méthane (S/C) est déterminant comme le montre la figure 3.2. Ce comportement est probablement dû au rôle prépondérant que joue l'oxygène dans le mécanisme des réactions. Dans la pratique, les unités de production d'hydrogène utilisent souvent un ratio S/C faible pour réduire les débits et donc les tailles et les coûts des équipements.

Réacteur

Classiquement, la réaction est mise en place dans un four contenant un ou plusieurs tubes remplis de particules de catalyseur. Les gaz (méthane et vapeur) sont préchauffés avant d'être envoyés à l'entrée des tubes.

Une alternative proposée par de nombreux auteurs est l'utilisation d'un réacteur membranaire pour séparer l'hydrogène du mélange réactionnel pendant le reformage. Une telle opération a pour effet de déplacer l'équilibre des réactions (1) et (2) et d'augmenter ainsi la conversion du méthane. Des conversions de méthane élevées (plus de 90%) sont obtenues avec une membrane au palladium (Pd) et des catalyseurs classiques au nickel (Ni). La membrane doit permettre d'obtenir un flux suffisamment pur pour les applications prévues. Elle doit aussi évacuer l'hydrogène aussi rapidement que celui-ci est produit par la réaction catalytique. C'est un compromis entre la sélectivité et la perméabilité qui est recherché. [60]

Enfin, plusieurs auteurs étudient actuellement la possibilité de réaliser cette réaction en micro-réacteur ([61], [62], [63], [64]). L'amélioration des conditions de transfert est telle qu'il est possible d'obtenir des taux de conversion du méthane élevés (supérieurs à 90%) avec des temps de passage de l'ordre de 100 ms. De plus, les catalyseurs semblent moins sujets à la désactivation par dépôt de carbone dans les micro-réacteurs.

Mécanismes

Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes réactionnels. Dans chaque mécanisme proposé, on retrouve le schéma global suivant :

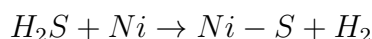
- dissociation du méthane jusqu'à l'obtention sur le catalyseur de carbone et d'hydrogène,
- dissociation de l'eau,
- réaction du carbone et de l'oxygène pour former CO (généralement considérée comme l'étape cinétiquement déterminante),
- recombinaison de l'hydrogène pour former H_2 .

Rostrup-Nielsen [65] a déterminé que les catalyseurs les plus actifs sont le ruthénium (Ru) et le rhodium (Rh) suivis du nickel (Ni), de l'irridium (Ir), du platine (Pt) et du palladium (Pd).

Obstacles

Les principaux obstacles au bon fonctionnement de ce procédé sont associés à la désactivation du catalyseur :

- l'empoisonnement ; le soufre est un poison pour les catalyseurs métalliques et notamment pour le nickel. La présence de H_2S entraîne une diminution de la surface active du métal par adsorption. D'autres composés sont susceptibles d'enrayer la réaction notamment la silice et certains métaux. [66]



- le frittage ; il s'agit du phénomène de croissance de particules de nickel et la réduction de leur activité par perte de surface. Ce processus est encouragé par de fortes températures et une pression partielle de vapeur élevée [67].
- la formation de carbone. Dans le tableau 3.2 sont listées les réactions susceptibles de former du carbone.

TABLE 3.2 – Réactions menant à la formation de carbone [68].

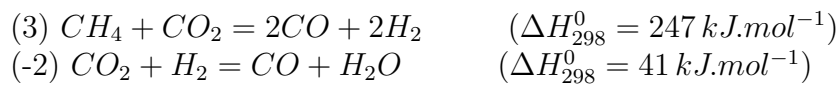
Réaction	$\Delta H_{298}^0 (kJ.mol^{-1})$
(C1) $2CO = C + CO_2$	-172
(C2) $CO + H_2 = C + H_2O$	-128
(C3) $CH_4 = C + 2H_2$	75

La quantité de carbone formée est majoritairement gouvernée par le ratio entre le contenu en eau et le contenu en carbone du gaz réactionnel (S/C). [69]. Dans les conditions opératoires du procédé, la réaction (C3) est favorisée. En présence d'eau, la réaction (-C2) est aussi possible, ce qui explique que l'ajout d'eau permette de limiter voire d'éliminer la formation de carbone. Le carbone peut recouvrir les sites d'adsorption sous différentes formes : filaments, gomme... Les catalyseurs au nickel présentent le désavantage de promouvoir la formation de carbone, subissant ainsi une désactivation rapide [70].

3.2.2 Reformage au CO_2

Procédé

L'intérêt de ce procédé récent est d'utiliser des gaz à effet de serre pour produire des molécules utiles pour les industries chimiques.



La réaction (3) est fortement endothermique, ce qui suppose un apport d'énergie conséquent. C'est pour cette raison, entre autres, que le procédé est peu utilisé à l'échelle industrielle. D'autre part, ce système produit des quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone assez proches, ce qui le rend plus approprié à la synthèse Fischer-Tropsch qu'à la production d'hydrogène. D'après Rostrup-Nielsen et Hansen [71] le catalyseur le plus actif est Ru suivi de Rh, Ni, Ir puis Pt et Pd.

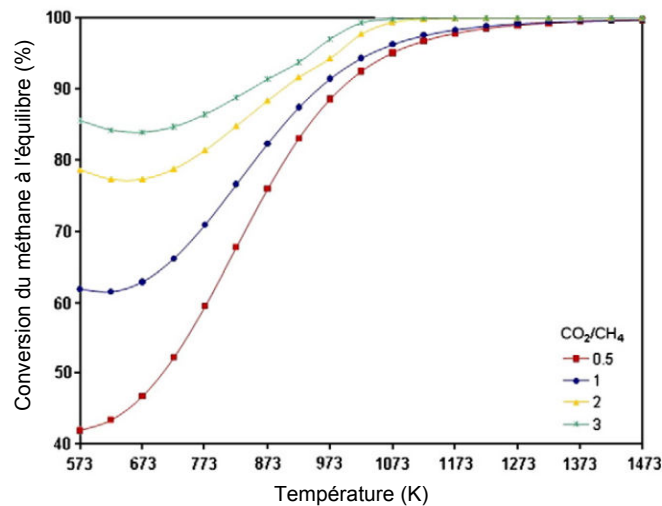


FIGURE 3.3 – Taux de conversion de CH_4 à l'équilibre en fonction de la température à $P = 1 \text{ atm}$ [72].

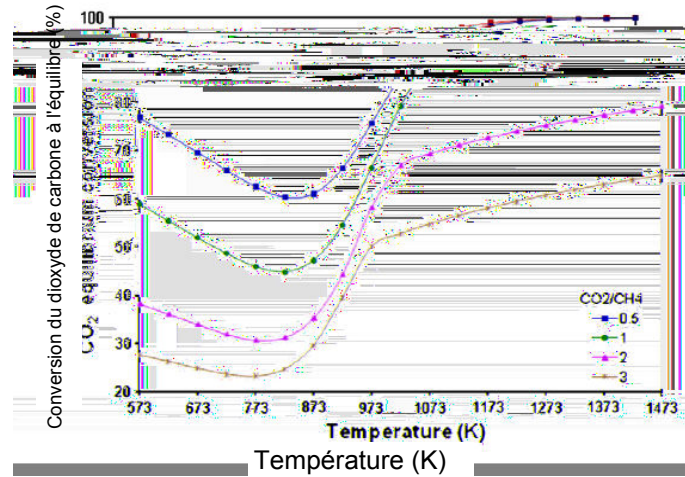


FIGURE 3.4 – Taux de conversion de CO_2 à l'équilibre en fonction de la température à $P = 1 \text{ atm}$ [72].

Mécanisme

La réaction de réformage au CO_2 est favorisée à des températures supérieures ou égales à 973 K. Au dessus de cette température, on peut atteindre une conversion quasi-complète de CH_4 et CO_2 si l'on utilise un catalyseur suffisamment actif. Néanmoins, à cette température la réaction de craquage du méthane, est elle, aussi favorisée. Cette réaction produit du carbone solide susceptible de couvrir les sites actifs du catalyseur et conduire à sa désactivation. C'est pourquoi un catalyseur adapté doit accélérer la réaction principale mais retarder certaines réactions annexes. Pour cela, il est nécessaire de s'intéresser aux mécanismes de ces différentes réactions. Les réactions impliquées sont présentées dans le tableau 3.3

Adsorption du méthane et activation

A faible température, la première réaction d'adsorption du méthane passe par une étape de physisorption tandis qu'elle est directe à des températures plus élevées [74]. L'énergie de dissociation de la liaison $C-H$ dépend de la nature du système catalytique. Cependant, les réactions de craquage qui font intervenir ces liaisons sont généralement considérées comme cinétiquement déterminantes [73]. Plus précisément, la prédominance de l'une des espèces CH_x (x étant compris entre 0 et 3) semble dépendre de l'acidité du support mais il y a peu de résultats qui associent le degré de dissociation du méthane sur le catalyseur à l'activité globale du processus de reformage.

Adsorption du dioxyde de carbone et activation

Dans la littérature, on trouve plusieurs mécanismes différents pour représenter l'adsorption du dioxyde de carbone, toutes mettant en jeu un transfert d'électron pour former CO_2^- . Encore une fois, les réactions suivantes dans le mécanisme (dissociation en CO et O^- , oxydation en CO_3^- et CO_3^{2-}) dépendent du système catalytique utilisé [73]. L'effet du

TABLE 3.3 – Réaction élémentaires à la surface du catalyseur [73].

Adsorption et dissociation du méthane					
CH_4	+	$*$	=	CH_4^*	
CH_4^*	+	$(4-x)^*$	=	CH_x^*	+ $(4-x)H^*$
		$2H^*$	=	H_2	+ $2*$
Adsorption et dissociation du dioxyde de carbone					
CO_2	+	$*$	=	CO_2^*	
CO_2^*	+	$*$	=	CO^*	+ O^*
CO_2^*	+	H^*	=	CO^*	+ OH^*
Formation des ions hydroxyles et de l'eau					
O^*	+	H^*	=	OH^*	+ $*$
OH^*	+	H^*	=	H_2O	+ $2*$
Formation et désorption de CO de H_2					
CH_x^*	+	OH^*	=	CH_xO^*	+ H^*
CH_x^*	+	O^*	=	CH_xO^*	
		CH_xO^*	=	CO^*	+ $x/2H^*$
C^*	+	OH^*	=	CO^*	+ H^*
		CO^*	=	$*$	+ CO
		$2H^*$	=	H_2^*	+ $2*$

support est d'autant plus crucial que c'est à l'interface entre ce dernier et les particules de métal que l'adsorption de CO_2 est la plus probable. L'utilisation d'oxydes de terres rares (Ce, La) dans les catalyseurs est en partie justifiée par leur importante capacité d'adsorption et d'activation du dioxyde de carbone. Cette étape est généralement considérée comme étant rapide et atteignant l'équilibre thermodynamique [75].

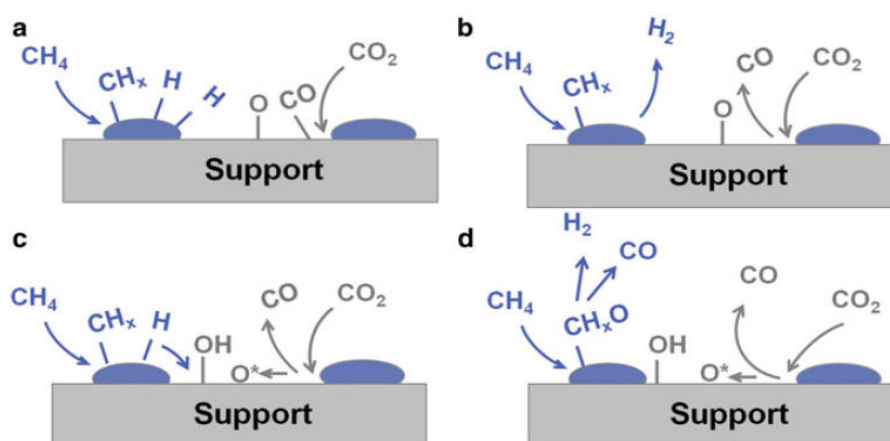


FIGURE 3.5 – Etapes réactionnelles pour le reformage au CO_2 du méthane. (a) Adsorption et dissociation de CH_4 et CO_2 sur le métal ou à l'interface métal-support ; (b) Désorption de CO et H_2 (étapes rapides) ; (c) Formation des composés hydroxyles ; (d) Les espèces oxygénées réagissent avec les espèces de type méthyl précédemment déshydrogénées.

Réactions de surface

La décomposition du méthane et du dioxyde de carbone adsorbés produit de l'hydrogène, des composés CH_x , du monoxyde de carbone et de l'oxygène. D'après [74], la réaction de Water Gas Shift est proche de l'équilibre, ce qui suppose que les réactions de surface impliquées soient rapides. L'hydrogène et l'oxygène adsorbés sont susceptibles de migrer pour former les composés OH^* et CH_x^*O . La décomposition de ces derniers pour former CO et H_2 est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante [76]. Par ailleurs, si la vitesse d'oxydation des CH_x est faible devant leur vitesse de formation, l'accumulation de carbone adsorbé risque de conduire à la désactivation du catalyseur.

Désactivation due à la formation de coke

Dans les conditions propices au reformage au CO_2 , la formation de coke est le principal mécanisme menant à la désactivation du catalyseur.

Obstacles

La réaction peut être mise en place dans un réacteur de type lit-fixe avec l'inconvénient majeur de la désactivation du catalyseur par formation de coke au cours de la réaction. Des alternatives en lit fluidisé ont été proposées et conduisent à de meilleures performances en terme de production de syngas et une moindre désactivation du catalyseur (les forts gradients de température induisent la formation de coke [77]).

La production de coke est ici liée à la décomposition simultanée de CH_4 et CO_2 . Au delà de 950K, elle est principalement due à la réaction de décomposition du méthane, tandis que pour des températures plus faibles, c'est la réaction de Boudouard qui est prédominante [78]. En l'absence d'espèces oxygénées permettant de poursuivre la chaîne de réactions de surface décrite précédemment (tableau 3.3), ces dépôts de carbone peuvent grossir sous la forme d'une couche qui couvre la particule métallique ou sous la forme d'un filament. La désactivation semble augmenter avec la taille des particules de métal

mais il n'y a pas de consensus sur la taille critique. Choudhary *et al.* [70] ont comparé différents catalyseurs sur leurs performances et sur leur résistance à la déposition de coke. Il s'avère que la déposition de coke est plus rapide sur les catalyseurs à base de nickel que lorsque ceux-ci contiennent des métaux nobles. En effet, sur les catalyseurs à base de nickel, le carbone a la possibilité de rester en surface du métal ou de diffuser vers l'intérieur de la particule où il peut rejoindre d'autres atomes de carbone et former des couches successives de graphène. Les métaux nobles opposent au passage du carbone une résistance plus grande et déplacent l'équilibre de décomposition du carbone, ce qui explique qu'ils soient moins sujets à la formation de coke.

D'autre part, Oyama *et al.* [79] montrent que lorsque la pression est importante, la réaction inverse de Water-Gas-Shift devient prépondérante et transforme l'hydrogène en eau.



3.2.3 Oxydation partielle

Ce procédé est utilisé pour la conversion de résidus de raffinage (liquides, hydrocarbures de haute viscosité). Son utilisation pour la conversion du méthane est étudiée comme une alternative au reformage à la vapeur.

Procédé

La réaction qui représente habituellement l'oxydation partielle est la suivante :



Cette réaction n'est pas la seule qui soit possible dans ce système et elle n'est pas toujours majoritaire. En fonction des conditions, notamment selon le rapport CH_4/O_2 , on peut donc obtenir différents produits en plus du gaz de synthèse. Hu et Ruckenstein [80] rapportent qu'on peut s'attendre à la formation de CO_2 , H_2O et de composés C_2 .

Mécanismes

Deux types de mécanismes ont été proposés (cf. figure 3.6) :

- un mécanisme direct dans lequel H_2 et CO sont des produits primaires de la réaction d'oxydation partielle
- un mécanisme indirect dans lequel le méthane est oxydé en H_2O et CO_2 qui sont eux-mêmes transformés par reformage en gaz de synthèse.

Les conditions opératoires jouent un rôle important dans le déroulement de la réaction, si bien qu'il n'y a pas à l'heure actuelle de consensus sur le mécanisme. [57]

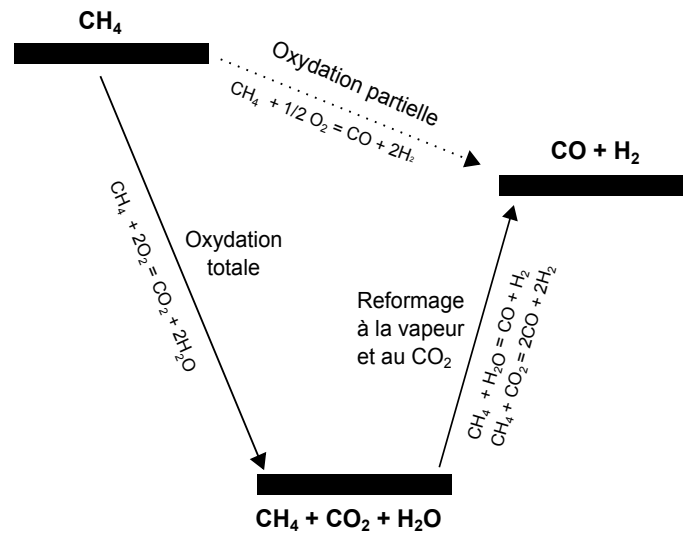


FIGURE 3.6 – Représentation thermodynamique de l'oxydation partielle du méthane. [81]

Catalyseur

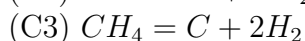
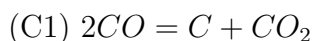
La réaction peut être réalisée :

- sans catalyseur : pour des raisons cinétiques, la réaction qui produit du gaz de synthèse par oxydation partielle nécessite des températures élevées, proches de 1000°C. L'exothermicité de la réaction d'oxydation partielle permet de réaliser les autres réactions de reformage qui sont endothermiques.
- avec catalyseur : les plus performants contiennent des métaux nobles comme le platine, le rhodium mais leur coût prohibitif encourage plutôt à utiliser le nickel pour des applications industrielles. Le nickel a le désavantage de catalyser la réaction de formation de coke. Les pistes d'amélioration des catalyseurs incluent l'utilisation de nouveaux supports (les supports basiques et interagissant fortement avec les particules de nickel semblent prometteurs pour limiter la déposition de carbone) et certains catalyseurs à base de terres rares. [81]

Obstacles

Dans le mécanisme indirect, la réaction de combustion du méthane dégage d'importantes quantités de chaleur et entraîne la fusion du métal du catalyseur qui se sépare de son support. Pour s'affranchir de ce phénomène, il s'agira d'augmenter l'interaction entre le catalyseur et son support ou de réaliser la réaction à des températures moins élevées.

Ici encore, les réactions conduisant à la formation de coke sont les suivantes :



Si les deux réactions menant à la formation de carbone sont thermodynamiquement possibles dans les conditions opératoires, Claridge *et al.* [78] montrent que la seconde est prépondérante. Pour limiter le problème de la formation de carbone, il est nécessaire

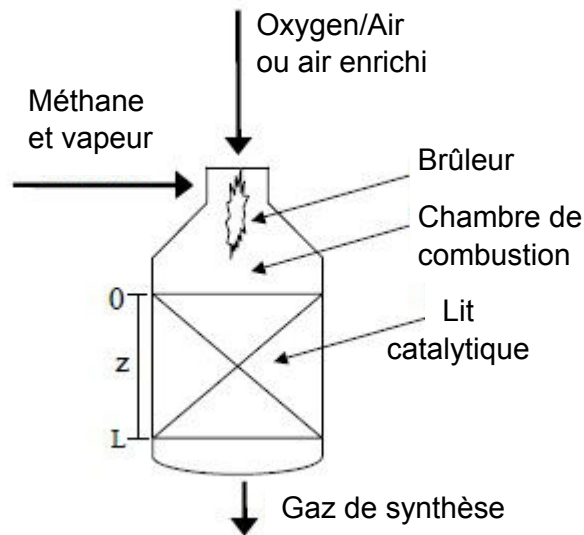


FIGURE 3.7 – Schéma typique d'un réacteur de reformage autotherme. [82]

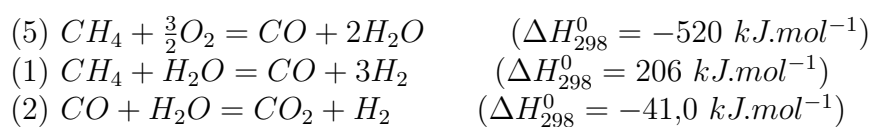
d'optimiser le catalyseur et les conditions opératoires. On peut aussi ajouter de la vapeur d'eau comme dans le procédé de reformage autotherme.

3.2.4 Reformage autotherme

Dans ce procédé, on combine les réactions de vaporeformage et d'oxydation partielle non-catalytique du méthane.

Réactions

Les réactions à considérer sont les suivantes :



L'avantage du procédé est d'utiliser l'exothermicité de la réaction (5) d'oxydation du méthane pour alimenter la réaction (1) de vaporeformage. En agissant sur l'alimentation en oxygène et en vapeur d'eau, on peut contrôler la distribution de produits.

Réacteur

Le flux d'hydrocarbures est prémélangé avec de la vapeur, puis il est injecté dans une chambre de combustion alimentée en oxygène ou en air enrichi en oxygène. La combustion chauffe le mélange qui passe ensuite dans un lit catalytique où le vaporeformage a lieu (voir figure 3.7).

Une solution alternative utilise un réacteur membranaire (Oxygen Membrane Reforming). Le principe en est expliqué sur la figure 3.8. Cette option permet de s'affranchir

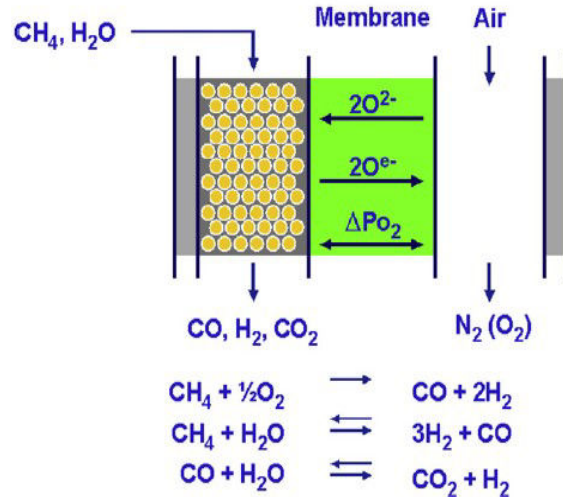


FIGURE 3.8 – Principe de l’Oxygen Membrane Reforming. [83]

de la coûteuse séparation de l’oxygène.

Catalyseur

La réaction de vaporeformage a lieu sur un catalyseur souvent à base de nickel. Ayabe *et al.* [84] ont testé l’activité de différents métaux à 2% mass. sur un support d’alumine et ont déterminé un ordre décroissant d’activité : Rh, Pd, Ni, Pt, Co.

Obstacles

Le problème de la formation du coke est ici particulièrement important du fait des hautes températures impliquées.

3.3 Reformage en micro-réacteur

3.3.1 Introduction

Comme nous l’avons déjà vu au chapitre 2.3, le principal intérêt des réacteurs micro-structurés est lié à l’importance du ratio surface/volume qu’ils développent. Ce rapport est généralement compris entre 10000 et 50000 m²/m³ quand il est excède rarement 1000 m²/m³ dans les réacteurs traditionnels. Malgré le fait qu’ils soient généralement utilisés en régime laminaire, ils présentent des propriétés de transfert de chaleur intéressantes pour les réactions endothermiques ou exothermiques. En effet, les limitations au transfert de chaleur imposent des gradients de température dans les lits fixes, ce qui entraine des vitesses de réaction différentes à travers le réacteur et peut éventuellement conduire à la formation de points chauds [85]. Kolb *et al.* [86] rapportent l’utilisation du critère d’Anderson pour vérifier l’effet de gradients de température. Si :

$$\frac{-\Delta H_r r_{eff} d_h Ea}{\alpha R T^2} < 1, \quad (3.1)$$

alors la limitation au transfert de chaleur dans le gaz peut être négligée. Dans l'équation 3.1, ΔH_r est l'enthalpie de la réaction, r_{eff} la vitesse apparente de la réaction, d_h le diamètre hydraulique, Ea l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, et T la température en phase gaz.

La diminution du diamètre hydraulique implique aussi une intensification du transfert de matière grâce à des temps de diffusion radiale très faibles. Plusieurs critères sont utilisés dans la littérature pour évaluer l'importance des limitations au transfert. Commenge *et al.* [87] utilisent des simulations numériques pour évaluer le rôle des profils de concentrations axial et radial sur la détermination de constantes cinétiques dans un micro-canal où la réaction a lieu à la paroi. Leur étude montre que des limitations au transfert de matière deviennent faibles pour un nombre de Dämkohler inférieur à 0,1.

$$Da = \frac{d_h^2 k_r}{D} < 0,1 \quad (3.2)$$

Avec

- k_R (s^{-1}) : constante de réaction
- D (m^2/s) : coefficient de diffusion

Ces propriétés ont été utilisées par de nombreux groupes de recherche dans le domaine du génie de la réaction catalytique. On trouve notamment de nombreux travaux sur le test de nouveaux catalyseurs, l'élucidation de la cinétique des réactions catalytiques hétérogènes ou l'adaptation de procédés existants.

3.3.2 Travaux de la littérature

En ce qui concerne la conversion du méthane, plusieurs travaux se concentrent sur les réactions de reformage à la vapeur, au CO_2 et en oxydation partielle. Une liste non exhaustive des études de reformage en milli-canal (diamètre hydraulique de l'ordre de 10^{-3} m) ou en micro-canal (diamètre hydraulique inférieur à 10^{-3} m) est présentée dans le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Travaux sur le reformage en milli- ou micro-canal dans la littérature.

Auteur	Procédé	Système	Catalyseur
Al-Nakoua et El-Naas [88]	Dry + Steam	5 x 2 x 185 mm	Ni/Al ₂ O ₃ , Ni-Ba-Cr/(La ₂ O ₃ ,Al ₂ O ₃)
Simsek <i>et al.</i> [89]	Steam	0,75 x 4 x 25 mm	(Ni, Rh, Ru, Pd) /Al ₂ O ₃
Eilers [90]	Steam	0,7-1 x 19 x 133,6 mm	Pd/FeCrAlY
Izquierdo [91]	Steam	0,5 x 0,25 mm	Ni/MgO, (Ni, Pt, Pd)/Al ₂ O ₃
Mbodji <i>et al.</i> [64]	Steam	5 x 1,6 x 200 mm	Rh/Al ₂ O ₃
Karakaya <i>et al.</i> [92]	Steam	0,75 x 4 x 20 mm	(Ni, Rh, Ru, Pt) /Al ₂ O ₃
Cao <i>et al.</i> [93]	Steam	0.75 x 9 x 51 mm	Rh/(MgO, Al ₂ O ₃)
Zhai <i>et al.</i> [63]	Steam	0,4 x 1,8 x 5,5 mm	Ni/Al ₂ O ₃ /FeCr
Simsek <i>et al.</i> [94]	O ₂ + Steam	0,75 x 4 x 20 mm	Pt-Rh/Al ₂ O ₃
Younes-Metzler <i>et al.</i> [95]	O ₂	0.2 x 1,5 x 10 mm	Pd/Al ₂ O ₃

Naturellement, la nature du catalyseur se révèle d'une grande importance pour le fonctionnement du procédé. Al-Fatesh *et al.* [96] ont étudié l'impact de l'ajout de promoteurs (calcium, cérium, zirconium) sur l'activité d'un catalyseur Ni/Al₂O₃ pour le reformage au CO₂ dans un canal circulaire large (diamètre intérieur de 1 cm). Certains de leurs résultats sont présentés dans la figure 3.9. Les temps de passage très importants permettent d'obtenir une conversion proche de l'équilibre. Les auteurs mettent en avant une formulation (3%Ni+0.15%Ce+0.05%Ca)/Al₂O₃ qui, à température élevée, offre de bonnes conversions des réactifs et une grande résistance à la désactivation.

Un autre point important concernant le catalyseur est la manière dont il est placé à l'intérieur du réacteur. Al-Nakoua et El-Naas [88] ont préparé un catalyseur de nickel sur alumine et un catalyseur de nickel-chrome-barium sur un support d'alumine et d'oxyde de lanthane pour des expériences de reformage combinant la vapeur et le dioxyde de carbone. Le sol-gel obtenu est ensuite appliqué à plusieurs reprises sur les parois du canal jusqu'à l'obtention de la masse désirée. Les catalyseurs adhèrent convenablement au substrat en acier inoxydable pour former une couche d'environ 10 μ m. Dans des conditions similaires, le catalyseur dopé Ni-Ba-Cr/(La₂O₃,Al₂O₃) montre une meilleure conversion du méthane et du dioxyde de carbone. Un dépôt de carbone est observé et provoque l'augmentation de la perte de charge dans le réacteur. Cette formation de coke peut être contrôlée par l'ajout de vapeur d'eau, qui a cependant pour effet de faire chuter la conversion du dioxyde de carbone.

A titre de comparaison, Simsek *et al.* ont étudié les performances de reformage à la vapeur de deux configurations de micro-canaux. Des catalyseurs préparés à base de Ni, Rh, Ru et Pd sur Al₂O₃ sont déposés en couche mince (« wash-coat ») ou en lit fixe sur des plaques d'un alliage FeCrAlY. Les expériences sont réalisées avec une concentration en méthane et un temps de passage faibles pour rester éloigné de l'équilibre thermodynamique et aussi éviter la formation de coke. L'absence de coke est aussi assurée par un

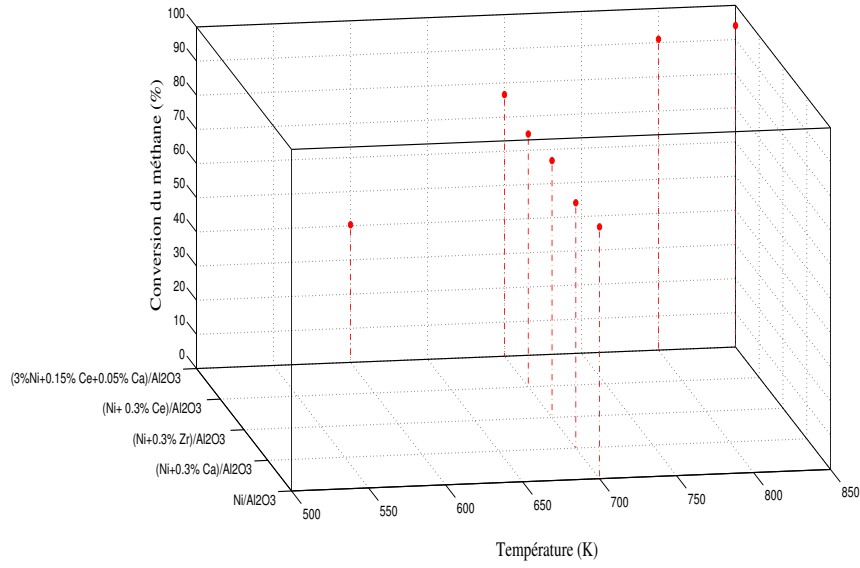


FIGURE 3.9 – Conversion du méthane en fonction de la température et du catalyseur dans les travaux de Al-Fatesh *et al.* [96]

ratio S/C supérieur ou égal à 2,5. Certains de leurs résultats sont présentés dans la figure 3.10. La conversion augmente avec la température quelque soit le système. L'augmentation du ratio S/C dans l'alimentation favorise aussi la réaction de reformage. Les auteurs constatent que la conversion du méthane et les vitesses de production de H_2 et CO sont supérieures lorsque le catalyseur est déposé en couche mince à la paroi. Ils associent cette amélioration à une meilleure gestion du transfert de matière et de chaleur.

Enfin, le dernier paramètre majeur est le temps de passage du gaz dans le réacteur. On peut le définir de deux manières :

- le temps de passage volumique utilisé pour caractériser les lits fixes.

$$\tau = \frac{\text{volume du réacteur}}{\text{débit volumique des réactifs}} \quad (3.3)$$

- le temps de passage massique qui est indépendant de la forme du catalyseur

$$\tau' = \frac{\text{masse de catalyseur}}{\text{débit massique des réactifs}} \quad (3.4)$$

Mbodji *et al.* [64] ont réalisé la réaction de reformage à la vapeur sur un catalyseur Rh/ Al_2O_3 dans un réacteur de taille millimétrique. Ils ont observé que la conversion augmente avec le temps de passage et atteint presque les valeurs d'équilibre pour un temps de passage de 200 ms dans leur système. Une partie de leurs résultats est présentée sur la figure 3.11. On peut constater que, toutes choses égales par ailleurs, la conversion augmente aussi avec la quantité de catalyseur puisqu'on augmente le nombre de sites de catalyse disponibles.

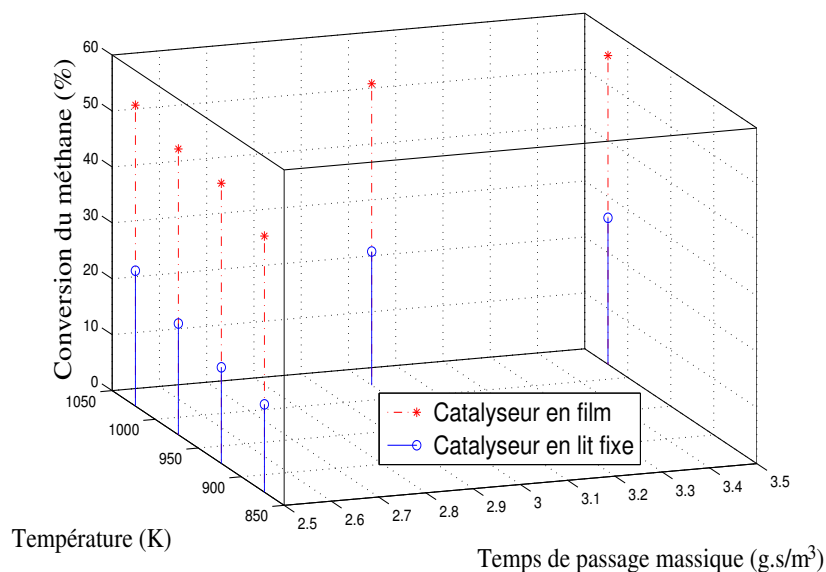


FIGURE 3.10 – Conversion du méthane en fonction de la température et du temps de passage pour deux configurations du catalyseur au nickel dans les travaux de Simsek *et al.* [89]

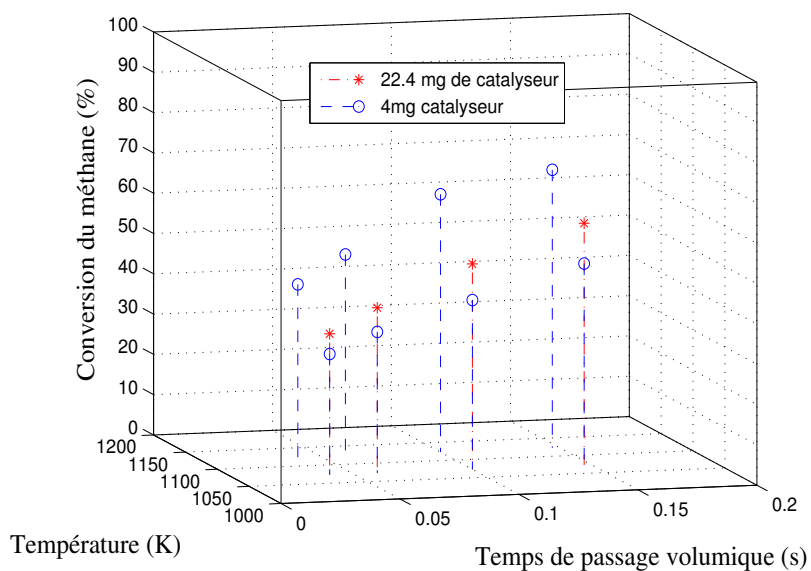


FIGURE 3.11 – Conversion du méthane en fonction de la température et du temps de passage pour deux configurations du catalyseur au nickel dans les travaux de Mbodji *et al.* [64]

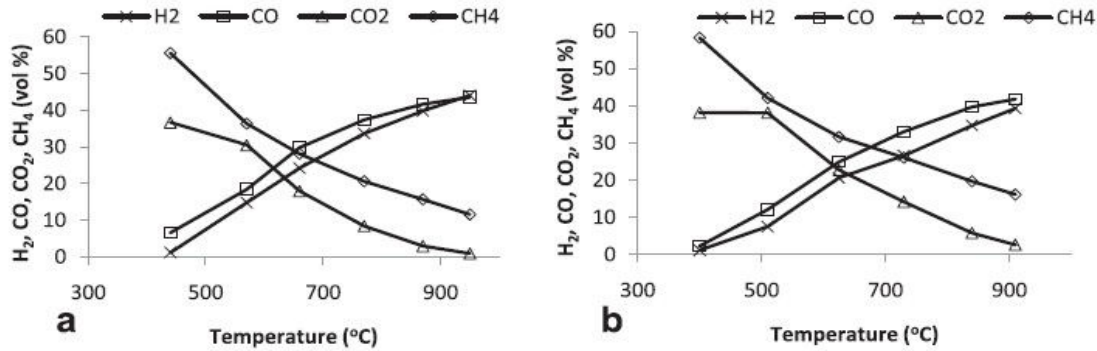


FIGURE 3.12 – Composition du gaz produit par reformage au CO_2 pour les temps de passage $\tau = 16500 \text{ h}^{-1}$ (a) et $\tau = 27500 \text{ h}^{-1}$ (b). [100]

3.4 Reformage du biogaz

3.4.1 Introduction

De nombreuses études ont été publiées sur le reformage du biogaz pour la production de gaz de synthèse ou d'hydrogène. Différentes finalités sont envisagées :

- combustion dans un moteur en remplacement du biogaz brut [97]. Cette option présente plusieurs avantages :
 - augmentation de l'efficacité énergétique du moteur
 - diminution des émissions de NO_x
 - utilisation du monoxyde de carbone qui contribue à l'augmentation des performances par rapport au biogaz brut
- utilisation dans une pile à combustible [98], [99]
- production de carburants liquides d'origine renouvelable

3.4.2 Etude bibliographique

Cas du reformage au CO_2

Les composés présents dans le biogaz se prêtent à la réaction de reformage au CO_2 . Cependant, la composition de base du biogaz ne respecte pas le rapport stœchiométrique de la réaction, un défaut de dioxyde de carbone aboutit à une faible conversion du méthane et une production de carbone accrue. A l'inverse, un excès de dioxyde de carbone diminue le rendement en hydrogène à cause de la réaction inverse de Water Gas Shift mais augmente la résistance envers la formation de carbone par la présence d'espèces oxygénées à la surface du métal [73]. Lau *et al.* [100] ont étudié cette réaction sur un catalyseur Pt-Rh déposé sur un support contenant un mélange d'oxydes (cérium, zirconium et aluminium). Certains des résultats sont présentés sur la figure 3.12. On constate qu'à température égale, c'est le temps de passage le plus grand (ie le débit le plus faible) qui assure la meilleure conversion du méthane à cause du temps de contact entre les réactifs et le catalyseur.

Cas du vaporeformage

Kolbitsch *et al.* [97] présentent une étude du vaporeformage d'un biogaz synthétique (60% CH_4 et 40% CO_2) sur un catalyseur de type $Ni/(CaO, Al_2O_3)$. Cette méthode permet d'obtenir un gaz plus riche en hydrogène avec un rendement maximum en hydrogène autour de 750°C. A cette température, l'augmentation du rapport S/C (vapeur d'eau sur méthane) améliore légèrement la conversion de CH_4 et diminue fortement celle de CO_2 . En effet, l'augmentation de la teneur en eau favorise la réaction de vaporeformage. La sélectivité pour l'hydrogène (par rapport à CO) augmente aussi avec le rapport S/C. Dans ces conditions, les auteurs ne remarquent pas de formation de carbone sur le catalyseur.

Avraam *et al.* [101] proposent une étude expérimentale et théorique du vaporeformage d'un biogaz synthétique (25 % CH_4 , 25% CO_2 et 50% H_2O) sur un catalyseur Ru/Al_2O_3 . Le modèle développé décrit très bien les résultats expérimentaux. Il repose sur les hypothèses suivantes : conditions d'écoulement de type piston ; dispersions axiale et radiale négligeables ; les résistances au transfert (interne et externes) sont représentées par des facteurs d'efficacité associés aux réactions ; conditions isothermes ; particules de taille uniforme ; porosité uniforme dans le lit de catalyseur ; réactions hétérogènes uniquement ; prise en compte de cinq espèces (CH_4 , CO_2 , H_2O , CO, H_2). Les conclusions sur l'influence de paramètres tels que la température, le temps de passage ou le ratio S/C sont identiques à celles présentées plus haut. La composition du biogaz est à priori une donnée de base du procédé qui n'est pas amenée à être modifiée (sauf changement de l'origine du gaz) mais elle permet de faire varier le ratio H_2/CO : ici ce dernier varie de 1,5 à 4 lorsque le ratio CH_4/CO_2 varie de 0,5 à 2,5. Les auteurs montrent que l'augmentation du ratio CH_4/CO_2 augmente la fraction d'hydrogène produit mais réduit la conversion du méthane.

Effendi *et al.* [69] ont étudié la réaction de vaporeformage d'un biogaz de composition $CH_4/CO_2 = 1,5$ à différents ratio S/C dans un réacteur de type lit fixe et un réacteur à lit fluidisé. En termes de conversion, les performances du second réacteur sont meilleures de 7 à 15 %. Les conclusions sur l'influence de la température et du ratio S/C sont identiques à celles présentées ci-dessus. L'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé permet de résoudre en partie le problème de formation du carbone. Il introduit néanmoins le problème de la destruction du catalyseur par attrition.

Cas de l'oxydation partielle

Lau *et al.* [100] ont étudié cette réaction sur un catalyseur Pt-Rh déposé sur un support contenant un mélange d'oxydes (cérium, zirconium et aluminium). C'est à faible température (autour de 400°C) que l'ajout d'oxygène a l'effet le plus remarquable car la réaction d'oxydation partielle y est plus favorisée. Cet ajout a même un impact négatif sur la production d'hydrogène lorsque le ratio O_2/CH_4 est faible à des températures comprises entre 500 et 800°C.

Izquierdo *et al.* [102] proposent une étude du reformage par oxydation partielle catalytique, en lit fixe et en micro-réacteur, d'un biogaz synthétique (60 % CH_4 et 40 % CO_2) sur un catalyseur Ni et un catalyseur Rh-Ni dont les supports Al_2O_3 sont dopés à l'aide de Ce et Zr pour améliorer la résistance à la déposition de carbone. Les conversions

obtenues dans le micro-réacteur sont similaires à celles du lit fixe, et même légèrement inférieures pour le méthane. Cependant les vitesses de réactions y sont supérieures d'un ordre de grandeur.

Par reformage autotherme

Araki *et al.* [103] ont étudié le reformage autotherme d'un biogaz (de composition 48,9 % CH_4 et 51,1 % CO_2) sur un catalyseur monolithique au nickel. Selon ces auteurs une forte teneur en oxygène tend à oxyder l'hydrogène produit, c'est pourquoi la production d'hydrogène connaît un maximum pour $O_2/C = 0,45$. Le ratio H_2/CO peut être ajusté entre 2 et 3 tout en conservant une conversion du méthane supérieure à 90 %. L'augmentation de la teneur en eau du gaz entrant favorise la formation d'hydrogène et de dioxyde de carbone via la réaction de WGS ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$). Une fois de plus, il est possible d'ajuster le ratio H_2/CO en conservant une conversion en méthane supérieure à 90 %.

Troisième partie

Matériel et méthodes

Chapitre 4

Absorption

4.1 Produits

4.1.1 Biogaz

Pour l'ensemble des expériences, le biogaz est simulé par un mélange des gaz issus de bouteilles de méthane et de dioxyde de carbone. Les gaz sont fournis par Messer et sont purs à 99,95% (qualité 3.5). Malgré l'intérêt que représente l'élaboration d'un procédé intégré, il n'a pas été possible d'assurer au laboratoire une production de biogaz suffisante pour les expériences. D'autre part, la composition réelle du biogaz est plus complexe.

La composition du mélange est établie à l'aide de deux régulateurs de débit massique Brooks (modèle SLA5850) contrôlés par un coffret d'affichage et de régulation Brooks (modèle 0254). Les débitmètres ont été nettoyés et ré-étalonnés une fois par an par le fournisseur Serv'instrumentation. Les gammes de débit pour les expériences d'absorption en cuve agitée et en micro-mélangeur sont respectivement de 0-100 mL/min et 0-50 mL/min.

4.1.2 Phases aqueuses

Lorsque le réacteur fonctionne en batch vis-à-vis des phases liquides, l'absorption du dioxyde de carbone dans l'eau donne lieu à un phénomène de saturation qui rend impossible une mesure fiable de la vitesse d'absorption (cf. figure 4.1). Notamment, on n'a pas accès à la réelle cinétique de saturation puisqu'il faut prendre en compte les nombreux délais dus à la circulation du gaz et au temps de réponse important de l'analyseur.

Pour cette raison, il est décidé d'utiliser une solution basique en guise de phase aqueuse. Dans toutes les expériences, on utilise donc une solution à 0,5 M de carbonate de potassium et 0,5 M de bicarbonate de potassium.

Paramètres physiques

La solubilité du dioxyde de carbone dans cette solution est déterminée à partir des travaux de Weisenberger et Schumpe [104] (relation 4.1) :

$$\log \left(\frac{s_0}{s} \right) = \Sigma (h_i + h_G) c_i \quad (4.1)$$

Avec :

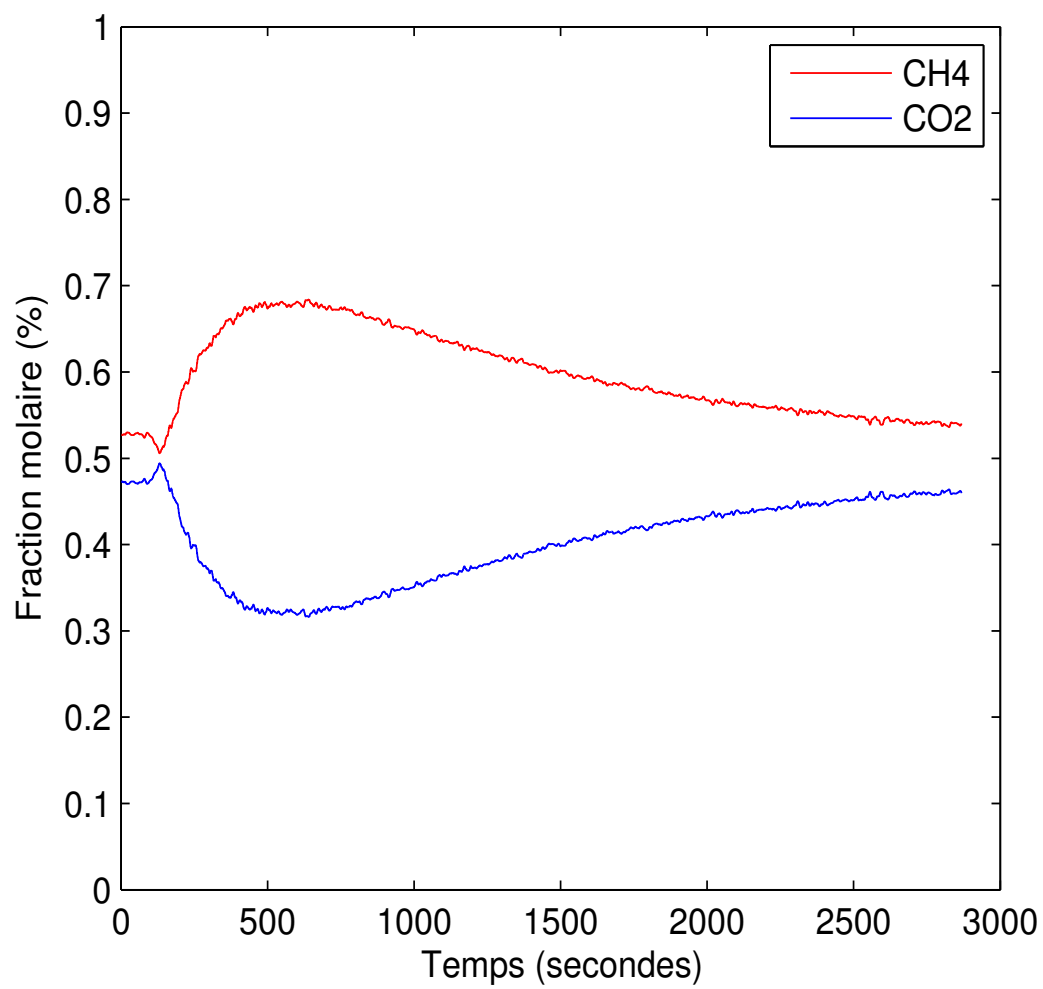


FIGURE 4.1 – Graphe des fractions molaires dans le gaz en fonction du temps pour l'absorption physique dans l'eau.

- s_0 (mol/m^3) : solubilité dans l'eau pure
- s (mol/m^3) : solubilité dans la solution
- h_G (m^3/mol) : paramètre spécifique au gaz
- h_i (m^3/mol) : paramètre spécifique à l'ion i
- c_i (mol/m^3) : concentration de l'ion i

$$h_G(CO_2) = -0,00172 - 0,000338(T - 298,15) \quad (m^3/mol) \quad (4.2)$$

TABLE 4.1 – Paramètres des ions présents pour le calcul de la solubilité

Paramètre	h_i (m^3/mol)
h_{K^+}	0,0000922
$h_{HCO_3^-}$	0,0000967
$h_{CO_3^{2-}}$	0,0001423

La diffusivité du dioxyde de carbone dans la solution tampon est déterminée à partir des travaux de Joosten et Danckwerts [105]. La valeur utilisée dans les calculs est la suivante :

$$D_{CO_2} = 1,48.10^{-9} m^2/s \quad (4.3)$$

4.1.3 Phases organiques

Les phases organiques utilisées pour préparer les émulsions ainsi que leurs propriétés à pression atmosphérique et à une température de 293 K sont décrites dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Nature et propriétés des phases organiques utilisées.

Nature	Formule	Masse volumique (kg/m^3)	Viscosité (mPa.s)	$H_{CO_2}^x$
Huile de colza	Acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$) et acide linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$)	910	-	-
Octan-1-ol	$C_8H_{18}O$	825	9,18 [106]	$1,09.10^7$ [107]
Toluène	C_7H_8	867	0,588 [108]	$1,00.10^7$ [109]

Ces produits ont été sélectionnés pour des raisons diverses. Leur faible miscibilité avec l'eau assure que le milieu d'absorption sera bien diphasique. L'huile de colza est un produit alimentaire, ce qui lui assure une faible toxicité humaine et environnementale. L'octanol et le toluène possèdent une affinité pour le dioxyde de carbone qui en fait de bons candidats pour la capture de ce gaz.

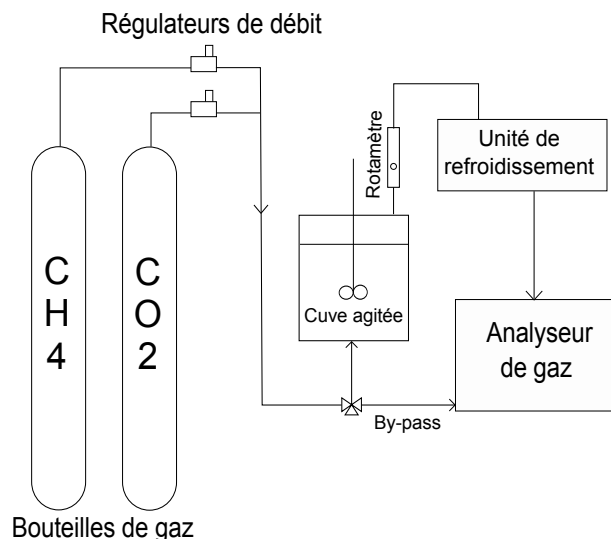


FIGURE 4.2 – Schéma de l’installation d’absorption en cuve agitée.

4.2 Dispositifs expérimentaux

4.2.1 Absorption en cuve agitée

Description

Un schéma de l’installation est présenté en figure 4.2. Celle-ci est composée d’une section d’alimentation, d’un réacteur agité et d’un module d’analyse. La première partie permet de réaliser le mélange de méthane et de dioxyde de carbone qui est ensuite injecté dans le bas du réacteur à travers un fritté. En sortie du réacteur, le mélange gazeux est refroidi pour condenser les vapeurs et sa composition est déterminée par un analyseur infrarouge en ligne. Un by-pass permet de conduire le mélange gazeux directement à l’analyseur pour vérifier la composition à l’entrée.

Le réacteur est une cuve d’un volume de 1 litre (diamètre intérieur de 10 cm) équipée d’un agitateur à 4 pales inclinées et de 4 chicanes pour éviter la formation d’un vortex (figure 4.3). Une unité de refroidissement contenant un module Peltier sert à sécher le gaz sortant du réacteur.

La composition du gaz est mesurée grâce à un analyseur infrarouge en ligne (figure 4.4). L’analyseur contient deux cellules de mesure par infrarouge non dispersif consacrées à l’analyse du méthane et du dioxyde de carbone ainsi qu’une cellule électrochimique pour l’analyse du sulfure d’hydrogène. Les spécifications complètes de l’analyseur sont disponibles en annexe A.

Paramètres et protocole opératoires

Le réacteur est d’abord isolé du reste de l’installation. Le gaz est directement soumis à l’analyseur pour en vérifier la composition. Pour la simplicité des calculs, le biogaz synthétique est composé de 50% de CO_2 et de 50% de CH_4 en volume.

Les émulsions sont préparées directement dans la cuve à l’aide de l’agitateur à pales



FIGURE 4.3 – Photographie du réacteur (à gauche) et du module de refroidissement (à droite).

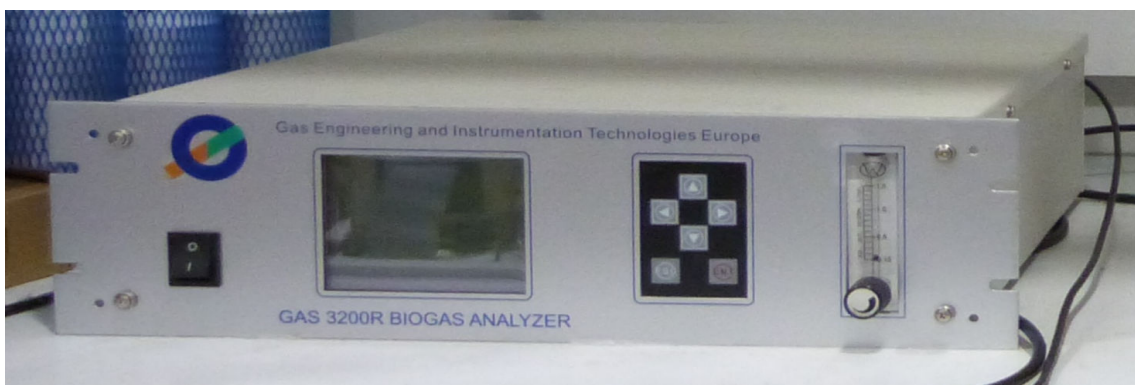


FIGURE 4.4 – Photographie de l'analyseur IR.

TABLE 4.3 – Composition des émulsions : volumes de solvants et fraction de phase dispersée.

Volume d'eau (mL)	Volume d'huile (mL)	Fraction volumique de phase dispersée Φ (-)
500	0	0
490	10	0,02
475	25	0,05
450	50	0,1
425	75	0,15
400	100	0,2

inclinées. Le volume total de la solution absorbante est fixé à 500 mL pour l'ensemble des expériences. Le tableau 4.3 rappelle les volumes de solvants utilisés.

Après avoir placé le réacteur sous agitation pendant 10 minutes, la position de la vanne est modifiée et le gaz est injecté au fond du réacteur. A sa sortie du réacteur, il est refroidi puis analysé en continu. Après l'établissement du régime permanent, les concentrations des gaz sont stables et la valeur de la concentration en dioxyde de carbone permet d'établir la vitesse d'absorption à partir du bilan de matière suivant :

$$Q^e * C_{CO_2}^e = Q^s * C_{CO_2}^s + R * V_L \quad (4.4)$$

Avec :

- Q (m³/s) : débit volumique de gaz
- C_{CO_2} (mol/m³) : concentration de dioxyde de carbone en phase gaz
- R (mol/m³/s) : vitesse d'absorption volumique
- V_L (m³) : volume de liquide dans le réacteur
- exposants e et s : se réfèrent à l'entrée et à la sortie du réacteur

La figure 4.5 montre un exemple de l'évolution des concentrations en sortie du réacteur et de la vitesse d'absorption en fonction du temps.

4.2.2 Observation du système gaz-liquide-liquide

La taille des bulles et des gouttelettes sont des paramètres très importants puisqu'elles conditionnent les performances de transfert. Elles dépendent principalement de la puissance dissipée et des propriétés physico-chimiques (notamment interfaciales) du système. L'installation schématisée en figure 4.6 permet l'observation directe des bulles de gaz dans l'émulsion. Les images obtenues permettent de déterminer le diamètre des bulles et des gouttelettes, mais aussi de voir comment est disposée la phase dispersée à l'interface gaz-phase continue.

Une caméra rapide est connectée à un borescope (figure 4.7) qui peut être positionné à différentes hauteurs dans le réacteur. Une source lumineuse (Olympus) fournit l'éclairage dans la zone d'intérêt. L'émulsion est créée par la rotation d'un agitateur à pâles inclinées. Le mélange gazeux est injecté au fond du réacteur.

FIGURE 4.5 – Evolution des concentrations et de la vitesse d'absorption en fonction du temps.

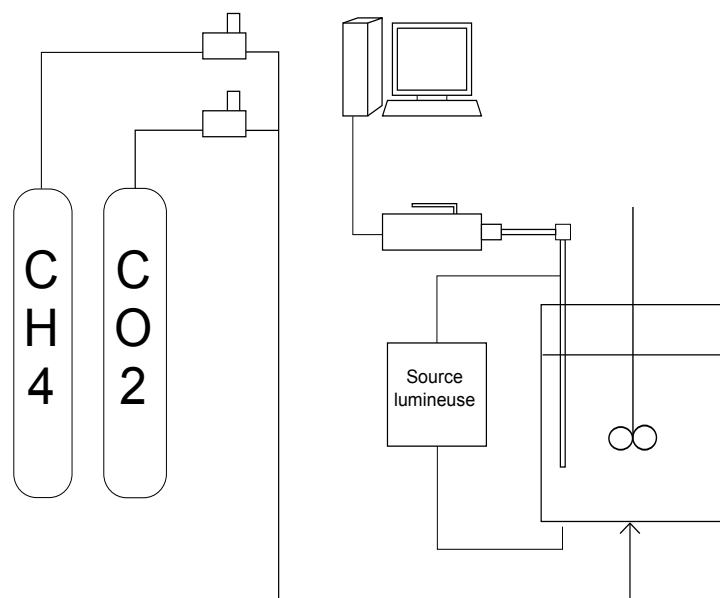


FIGURE 4.6 – Schéma de l'installation d'observation du système gaz-liquide-liquide.



FIGURE 4.7 – Photographie du borescope utilisé pour l'observation in-situ.

4.2.3 Absorption en micro-mélangeur

Description

Un schéma de l'installation est présenté en figure 4.8. Celle-ci est composée d'une section d'alimentation en gaz, d'une section d'alimentation en liquides, d'un contacteur gaz-liquide et d'un module d'analyse. La première partie permet de réaliser le mélange de méthane et de dioxyde de carbone qui est ensuite injecté dans une entrée du réacteur. L'autre entrée du micro-mélangeur est dédiée au liquide, qui peut être constitué d'une ou deux phases. L'alimentation en liquides est assurée par des pompes à engrenages. En sortie du réacteur, le mélange gaz-liquide est séparé et la composition de la phase gazeuse est déterminée par un appareil de chromatographie qui est mieux adapté aux faibles débits que l'analyseur infra-rouge en ligne.

Le micro-mélangeur (modèle Caterpillar CPMM-V1) est un mélangeur statique de type « split-and-recombine » (figure 4.9) conçu et fabriqué par IMM (Institut für Mikro-technik Mainz).

Dans ce type de micro-mélangeur le flux est divisé en plusieurs sous-courants à chaque élément de mélange, puis recombinaé avant l'élément suivant. L'écoulement est dit multi-laminé. Il est particulièrement adapté pour des mélanges rapides de fluides à débits élevés. Le canal intègre 8 éléments de mélange en série de 2,4 mm chacun, soit une longueur de mélange totale de 19,2 mm (figure 4.10) pour une section caractéristique de 1,2 mm. En acier inoxydable, il est utilisable jusqu'à 30 bars et 200 ° C.

Deux configurations de sortie du micro-mélangeur sont testées. Dans la première configuration, un tube de 5 cm et d'un diamètre interne de 3 mm relie le raccord de sortie du micro-mélangeur au séparateur gaz-liquide. Dans la seconde configuration, un tube de 20 cm et d'un diamètre interne de 3 mm est ajouté entre le raccord de sortie du micro-mélangeur et le séparateur gaz-liquide. Tous les autres éléments du montage sont

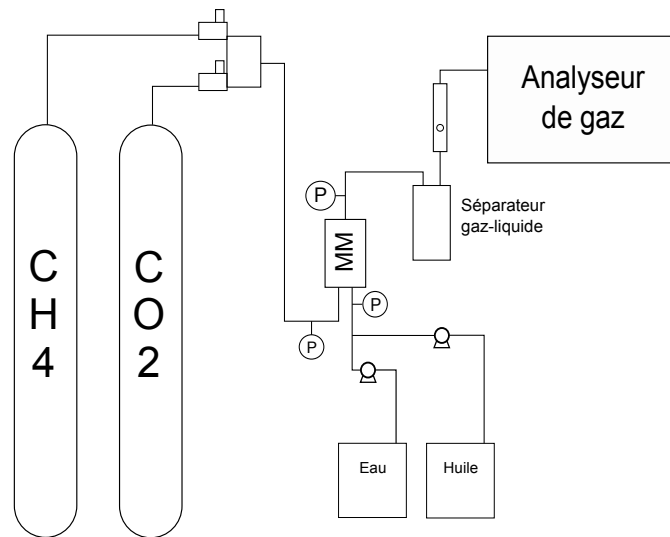


FIGURE 4.8 – Schéma de l'installation d'absorption en micro-mélangeur.

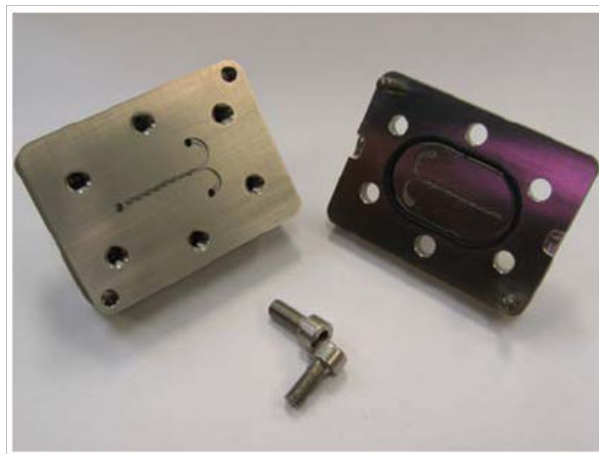


FIGURE 4.9 – Micro-mélangeur Caterpillar. (source : IMM)

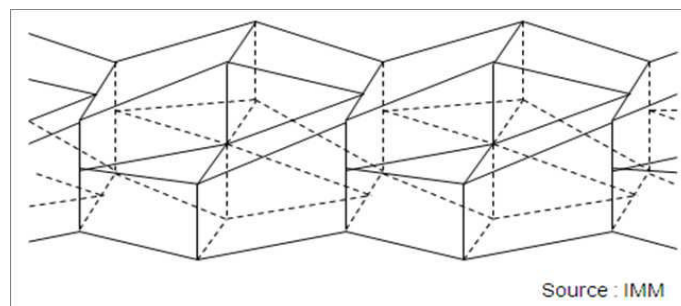


FIGURE 4.10 – Schéma d'un élément de mélange du micro-mélangeur Caterpillar. (source : IMM)

identiques. Cette configuration nous permet d'observer la dispersion gaz-liquide mais aussi de quantifier l'absorption dans un tel tube.

Le séparateur gaz-liquide est une cuve de plexiglas d'un volume de 300 mL environ. Le mélange gaz-liquide sortant du contacteur est injecté par une entrée usinée dans le couvercle. Le liquide est collecté au fond de la cuve pour mesurer le débit total de liquide et le gaz ressort par une sortie usinée dans le couvercle. La composition du gaz est mesurée grâce à un chromatographe (Micro GC 490, Agilent) contenant une colonne Cox. Le gaz vecteur utilisé est l'argon. Les spécifications complètes de l'appareil sont disponibles en annexe B.

Paramètres et protocole opératoires

Le réacteur est d'abord isolé du reste de l'installation. Le mélange gazeux est directement soumis à l'analyseur pour en vérifier la composition. L'étalonnage est réalisé sur du méthane pur et du dioxyde de carbone pur.

Les liquides sont stockés dans des réservoirs posés sur des balances. Les débits sont régulés par deux pompes et mesurés par la différence de masse sur les balances. Une jonction en T permet de les mettre en contact avant leur injection dans le micro-mélangeur. Le ratio des débits d'huile et d'eau correspond à la fraction volumique de phase dispersée.

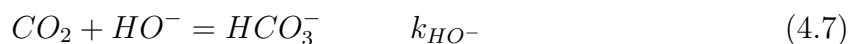
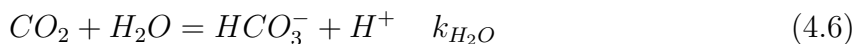
Dans toutes les expériences, l'analyse du gaz par chromatographie est faite lorsque la quantité de liquide dans le séparateur est importante, de sorte qu'il ne reste qu'une faible quantité de gaz disponible. On s'assure ainsi que l'analyse porte bien sur le gaz sortant du réacteur et non sur ce même gaz mélangé avec le gaz restant des expériences précédentes ou de l'air entré lors de la vidange du séparateur.

4.3 Détermination du coefficient de transfert $k_L a$

Pour une meilleure compréhension des phénomènes de transfert de matière, il est intéressant de tenter de déterminer séparément le coefficient de transfert côté liquide k_L et l'aire interfaciale a . La méthode utilisée est basée sur le modèle d'absorption en présence de réaction chimique de Danckwerts. Les espèces de la solution tampon réagissent avec le CO_2 dissous selon l'équation globale :



Les réactions impliquées sont :



Cinétique

La vitesse de la réaction du dioxyde de carbone avec l'eau (équation 4.6) est faible mais peut être catalysée par divers agents, ce qui permet de faire varier de manière importante

la vitesse de la réaction sans trop modifier les propriétés de la solution. La vitesse de cette réaction peut être écrite :

$$r_{H_2O} = (k_{H_2O} + k_C c_C) * c_{CO_2} \quad (4.9)$$

Avec :

- r_{H_2O} (mol/m³/s) : vitesse de la réaction 4.6
- k_{H_2O} (s⁻¹) : constante de vitesse de la réaction 4.6 non catalysée
- k_C (m³/mol/s) : constante de vitesse de la réaction 4.6 catalysée
- c_C (mol/m³) : concentration de catalyseur
- c_{CO_2} (mol/m³) : concentration en dioxyde de carbone dissous

La constante de vitesse de la réaction ($k_{H_2O} = 0,02 \text{ s}^{-1}$) a été déterminée par Danckwerts et Sharma [110]. Le catalyseur choisi est l'ion hypochlorite ClO^- contenu dans une solution d'hypochlorite de sodium car il présente une toxicité plus faible que l'ion arsénite qui constitue la principale alternative. La constante de vitesse de la réaction catalysée par l'hypochlorite est déterminée à partir du travail de Benadda *et al.* [111] :

$$k_c = 48700 * \exp\left(\frac{-3037}{T/K}\right) \quad (m^3/mol/s) \quad (4.10)$$

La réaction du dioxyde de carbone avec l'ion hydroxyde (équation 4.7) est de second ordre. Elle peut s'écrire comme suit :

$$r_{HO^-} = k_{HO^-} c_{HO^-} c_{CO_2} \quad (4.11)$$

Avec :

- r_{HO^-} (mol/m³/s) : vitesse de la réaction 4.7
- k_{HO^-} (m³/mol/s) : constante de vitesse de la réaction 4.7
- c_{HO^-} (mol/m³) : concentration de l'ion hydroxyde
- c_{CO_2} (mol/m³) : concentration en dioxyde de carbone dissous

La constante de vitesse de la réaction du dioxyde de carbone avec l'ion hydroxyle a fait l'objet de nombreuses études car sa valeur dépend fortement de la nature des ions présents dans la solution. On utilise ici les relations établies par Pohorecki et Moniuk [112] :

$$\log(k_{OH^-}^\infty) = 11.895 - \frac{-2382}{T/K} \quad (4.12)$$

$$k_{OH^-} = k_{OH^-}^\infty * \exp(\Sigma b_{ion} I_{ion}) \quad (m^3/mol/s) \quad (4.13)$$

Avec :

- I_{ion} (mol/m³) : force ionique liée à l'ion
- b_{ion} (m³/mol) : paramètre de calcul établi par Pohorecki et Moniuk [112]

La dissociation de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est une réaction équilibrée considérée comme instantanée. Elle permet d'établir la concentration en ions hydroxydes et de montrer qu'elle est constante dans ce milieu tamponné (où $c_{CO_3^{2-}} = c_{HCO_3^-}$) :

$$c_{HO^-} = \frac{K_e * c_{CO_3^{2-}}}{K_{carb} * c_{HCO_3^-}} = \frac{K_e}{K_{carb}} \quad (4.14)$$

Avec :

- c_{HO^-} (mol/m³) : concentration en ions hydroxyde
- $c_{CO_3^{2-}}$ (mol/m³) : concentration en ions carbonate
- $c_{HCO_3^-}$ (mol/m³) : concentration en ions bicarbonate
- K_e : constante d'équilibre de la réaction d'autoprotolyse de l'eau
- K_{carb} : constante d'équilibre de la réaction de dissociation du bicarbonate (equation 4.8)

Le système réactionnel ainsi décrit permet d'obtenir l'équation de la vitesse de réaction du dioxyde de carbone considérée comme étant de pseudo-premier ordre si elle remplit le critère suivant [113] :

$$C^* * \left(\frac{1}{[CO_3^{2-}]} + \frac{2}{[HCO_3^-]} \right) * \left(\sqrt{1 + \frac{D * k_{app}}{k_L^2}} - 1 \right) < 0.1 \quad (4.15)$$

Ce critère est vérifié *a posteriori* pour toutes les valeurs expérimentales obtenues. La loi de vitesse de la réaction du dioxyde de carbone peut alors s'écrire :

$$r_{CO_2} = (k_{H_2O} + k_{CC} + k_{HO^-} \frac{K_e}{K_{carb}}) * c_{CO_2} = k_{app} * c_{CO_2} \quad (4.16)$$

Méthode de la droite de Danckwerts

Dans ces conditions, Danckwerts a montré que le facteur d'accélération dû à la réaction chimique E peut s'écrire comme suit [114] :

$$E = \sqrt{1 + Ha^2} \quad (4.17)$$

En reprenant les conventions décrites plus haut, le critère de Hatta s'écrit :

$$Ha = \sqrt{\frac{k_{app} D_{CO_2}}{k_L^2}} \quad (4.18)$$

Le flux d'absorption volumique vaut donc :

$$R = k_L a C^* \sqrt{1 + \frac{k_{app} D_{CO_2}}{k_L^2}} \quad (4.19)$$

Avec :

- $k_L a$ (s⁻¹) : coefficient volumique de transfert de matière côté liquide
- C^* (mol/m³) : concentration en dioxyde de carbone dissous à l'équilibre

TABLE 4.4 – Paramètres utilisés pour le calcul de k_L et de a .

Paramètre	Valeur	Unité
k_{H_2O}	0,02	s^{-1}
k_c	1,54	$m^3.mol^{-1}.s^{-1}$
k_{HO^-}	2,16	$m^3.mol^{-1}.s^{-1}$
K_e	10^{-14}	-
K_{carb}	$4,79.10^{-11}$	-

La variation de la concentration de catalyseur c_c permet de faire varier k_{app} et ainsi le flux d'absorption. Le tracé de $(R/c^*)^2$ en fonction de $k_{app}D_{CO_2}$ donne une droite dont la pente vaut a^2 et l'ordonnée à l'origine $k_L a^2$.

Les valeurs utilisées pour les calculs de k_L et de a sont rassemblées dans le tableau 4.4.

Chapitre 5

Reformage

5.1 Produits

5.1.1 Biogaz

Le biogaz est simulé de la même façon que pour les expériences d'absorption (cf. paragraphe 4.1.1)

Pour l'ensemble des expériences, le biogaz est simulé par un mélange de gaz issus de bouteilles de méthane et de dioxyde de carbone. Les gaz sont fournis par Messer et sont purs à 99,95% (qualité 3.5). Le mélange est dilué dans un flux d'azote issu du réseau de gaz du laboratoire.

La composition du mélange est établie à l'aide de trois régulateurs de débit massiques Brooks (modèle SLA5850 et SLA5800) contrôlés par deux coffret d'affichage et de régulation Brooks (modèle 0254). Les débitmètres ont été nettoyés et ré-étalonnés une fois par an par le fournisseur Serv'instrumentation. Les gammes de débit pour CO₂, CH₄ et N₂ sont respectivement de 0-50 mL/min, 0-50 mL/min et 0-200 mL/min.

5.1.2 Catalyseur

Le catalyseur utilisé est produit par la société Evonik Degussa. Il contient 5% en masse de ruthénium déposé sur de l'alumine. Une caractérisation sommaire du catalyseur est présentée ici.

Granulométrie

La granulométrie du catalyseur est établie à l'aide d'un granulomètre laser après dispersion de l'échantillon dans l'eau. La distribution de diamètre des particules s'étend de 10 à 60 μm . Le diamètre moyen de Sauter du catalyseur est de :

$$d_{32} = 28 \mu m$$

Surface spécifique

La surface spécifique du catalyseur est mesurée par adsorption de l'azote selon la méthode B.E.T.. La surface obtenue après trois répétitions est de :

$$S_{BET} = 102 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$$

Taille des pores

Le diamètre moyen des pores internes des particules de catalyseur est déterminé par la méthode B.J.H. grâce à l'établissement de l'isotherme de désorption de l'azote préalablement adsorbé sur l'échantillon de catalyseur. Le diamètre moyen obtenu après trois répétitions est de :

$$d = 1,28.10^{-8} \pm 1.10^{-10} \text{ m}$$

Imagerie au microscope

Des images réalisées avec un microscope électronique à balayage sont présentées à la figure 5.1. On peut y observer la variabilité des diamètres ainsi que la forme quasi-sphérique des particules.

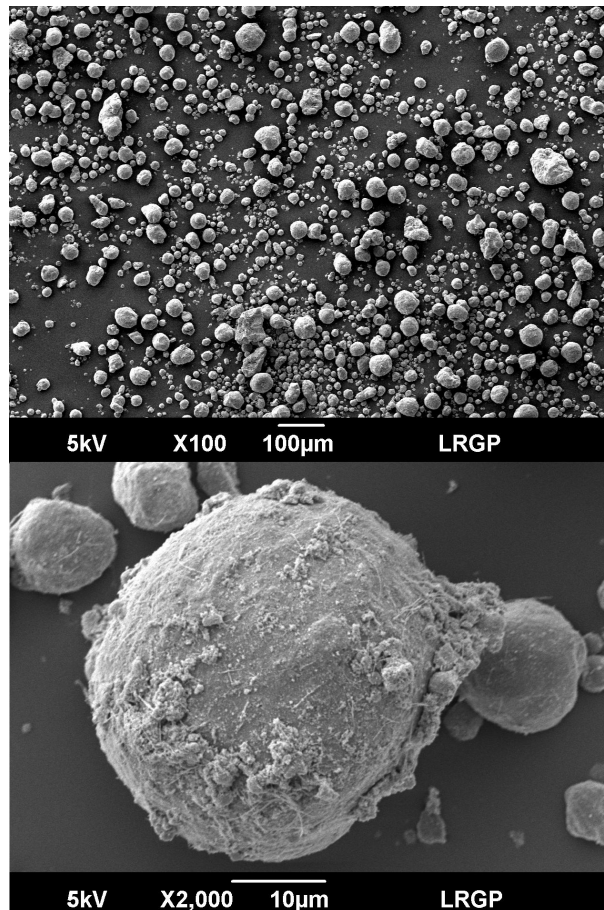


FIGURE 5.1 – Image des particules de catalyseur disposées sur un support.

5.2 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental complet a été mis au point pour étudier le reformage du dioxyde de carbone en micro-canal. Un schéma de l'installation est présenté en figure 5.2. Les flux de gaz sont assurés par des régulateurs de débit. Le mélange est ensuite injecté dans le réacteur.

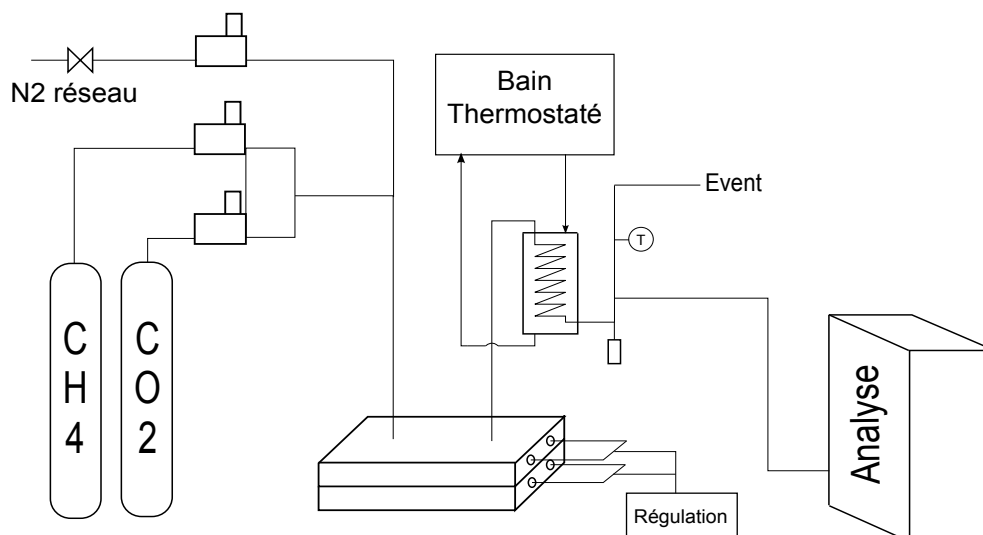


FIGURE 5.2 – Schéma de l'installation.

Le réacteur est constitué de deux blocs d'acier inoxydable (figure 5.3). Le bloc inférieur sert de fond pour les canaux gravés dans le bloc supérieur. Dans chacun des blocs sont insérées deux cartouches chauffantes. À l'entrée, un canal en forme de créniaux de dimensions 5x5x160 mm sert à préchauffer le gaz tout en le menant dans la zone de réaction.

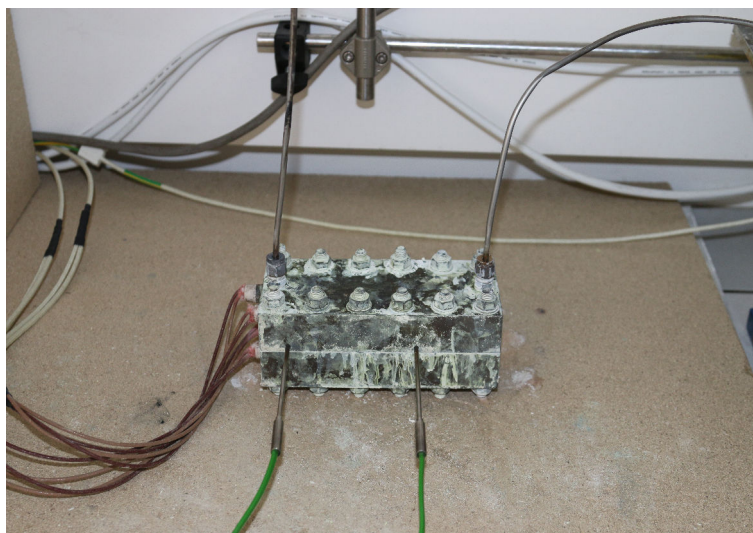


FIGURE 5.3 – Photographie du réacteur.

A la sortie du canal de préchauffage, une chambre gravée dans l'acier accueille une plaque amovible de dimensions 30x60x5 mm. Un canal de section 1x1 mm est gravé sur toute la longueur de cette plaque pour accueillir le catalyseur de reformage (figure 5.4). La couche de catalyseur représente environ un cinquième de la profondeur du canal.

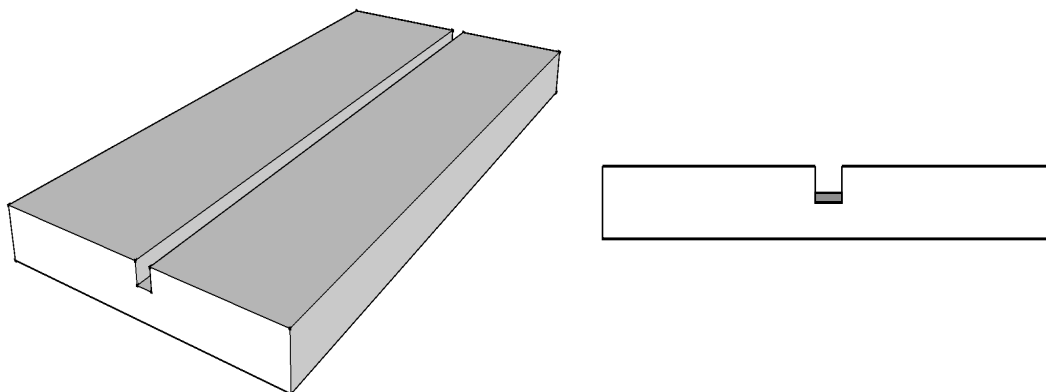


FIGURE 5.4 – Schéma de la plaque accueillant le catalyseur. A vide (à gauche), et avec la disposition du catalyseur en couche au fond du canal (à droite).

A la sortie de la zone de réaction, le gaz est envoyé dans un échangeur de chaleur pour abaisser sa température. L'eau, éventuel produit de la réaction, est condensée et séparée. Une partie du gaz sortant est analysée par chromatographie et le reste est envoyé à l'évent. L'ensemble des expériences est réalisé sous une sorbonne.

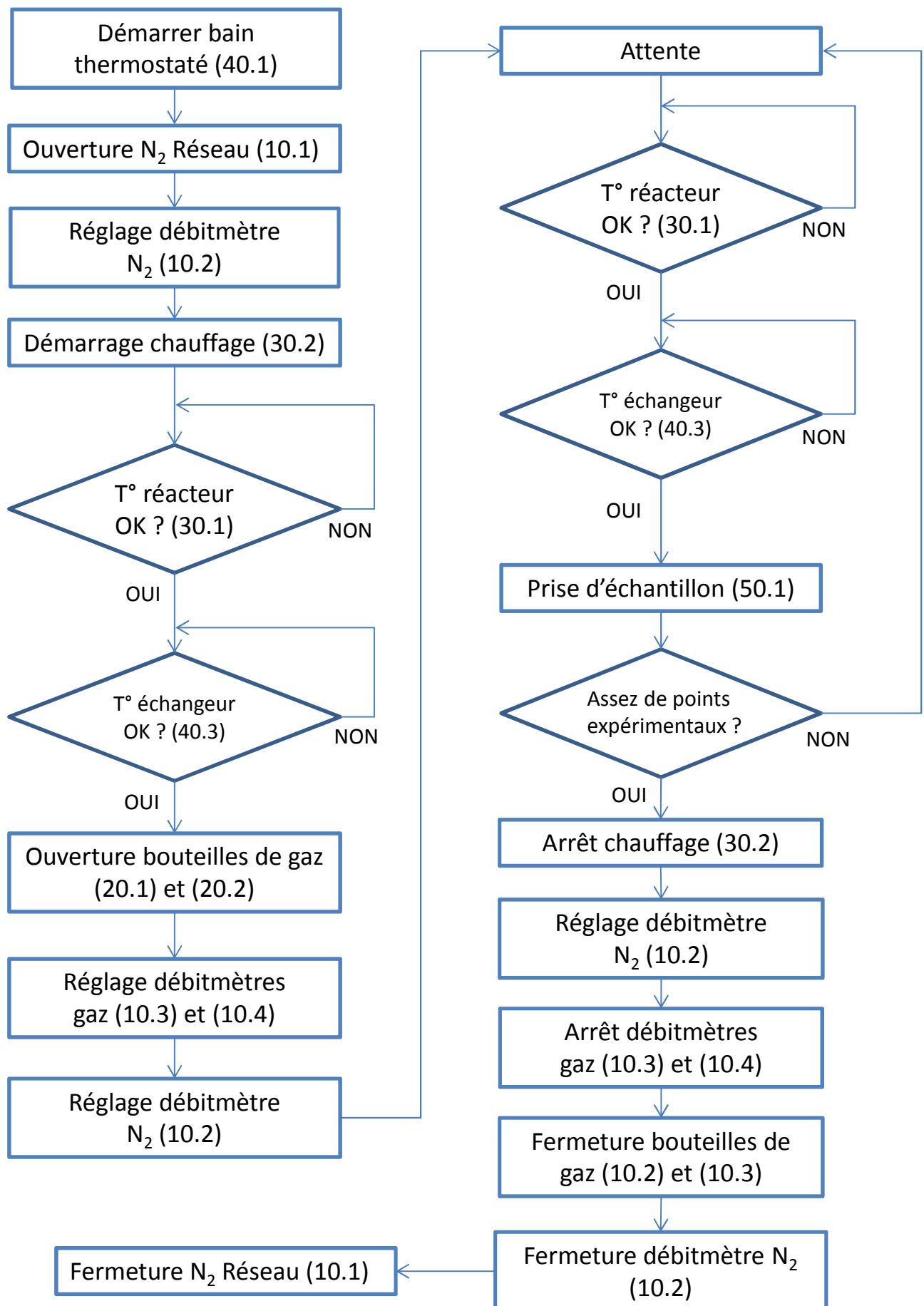
5.3 Protocole expérimental

Le protocole expérimental a été développé dans le cadre d'une étude d'analyse de risque de type AMDEC simplifiée. Les documents requis pour l'analyse sont présentés en annexe C.

Le premier instrument démarré est le bain thermostaté dans le but de s'assurer que le mélange gazeux sortant du réacteur ait une température basse quelle que soit sa composition. Puis, l'ensemble de l'installation est balayé avec un courant d'azote. Le chauffage n'est mis en route qu'une fois l'inertage terminé. Avant d'ouvrir les bouteilles de méthane et de dioxyde de carbone, on s'assure que la température en sortie d'échangeur est correcte. A température élevée (supérieure à 400°C), la réaction produit du dihydrogène, de l'eau et du monoxyde de carbone selon la stoechiométrie globale :



La zone réactionnelle est limitée au canal contenant le catalyseur et a un comportement proche de celui d'un réacteur piston. Les concentrations mesurées par chromatographie (après passage dans l'échangeur) sont donc celles de la sortie du canal. Le débit volumique est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon.



5.4 Calcul de l'équilibre chimique

Le calcul de l'équilibre chimique permet de connaître les conversions maximales que l'on peut atteindre pour une composition d'alimentation donnée et dans des conditions de température et de pression fixes. Les constituants du mélange de départ sont CH_4 , CO_2 et N_2 . Les produits majeurs sont CO , H_2 , H_2O et C . Dans la suite, les espèces sont numérotées de 1 à 7 dans l'ordre décrit ci-dessus.

Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique à température et à pression fixées, l'énergie de Gibbs G atteint un minimum. Pour chaque constituant i , on définit :

- la quantité de matière de i : n_i
- le potentiel chimique de i : μ_i

L'identité d'Euler donne alors l'expression de l'énergie de Gibbs :

$$G = \sum_{i=1}^7 n_i \mu_i \quad (5.2)$$

Potentiel chimique des gaz

La pression étant très proche de la pression atmosphérique, on peut supposer que le mélange est un mélange de gaz parfait. Le potentiel chimique des constituants gazeux ($i = [\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C(g)}]$) peut être exprimé par :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(y_i) \quad (5.3)$$

Avec :

- μ_i° : le potentiel chimique du gaz parfait i lorsqu'il est seul en phase gazeuse,
- y_i : la fraction molaire de i en phase gazeuse .

Potentiel chimique des solides

Si l'on considère que la phase solide est composée d'une seule phase carbone graphite, l'activité de l'espèce C(s) en phase solide est égale à 1. Son potentiel chimique peut alors s'écrire ainsi :

$$\mu_{\text{C(s)}} = \mu_{\text{C(s)}}^\circ = 0 \quad (5.4)$$

Car, en tant que corps simple, son enthalpie libre standard de formation est nulle. Par ailleurs, à l'équilibre thermodynamique, on a :

$$\mu_{\text{C(g)}} = \mu_{\text{C(s)}} \quad (5.5)$$

Contraintes Les bilans de conservation des trois types d'atomes présents (C , H , O) imposent de satisfaire les conditions suivantes :

$$\begin{cases} \text{C : } n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{C}} &= n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{CO}_2}^0 \\ \text{H : } 4n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} &= 4n_{\text{CH}_4}^0 \\ \text{O : } 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} &= 2n_{\text{CO}_2}^0 \end{cases} \quad (5.6)$$

Problème d'optimisation

Le calcul de la composition d'équilibre revient donc à trouver le minimum de la fonction 5.7 sous les contraintes 5.6.

$$\begin{aligned} G = & n_{CH_4}(\Delta G_{CH_4}^\circ + RT\ln(y_{CH_4})) + n_{CO_2}(\Delta G_{CO_2}^\circ + RT\ln(y_{CO_2})) \\ & + n_{CO}(\Delta G_{CO}^\circ + RT\ln(y_{CO})) + n_{H_2}(\Delta G_{H_2}^\circ + RT\ln(y_{H_2})) \\ & + n_{H_2O}(\Delta G_{H_2O}^\circ + RT\ln(y_{H_2O})) + n_{N_2}(\Delta G_{N_2}^\circ + RT\ln(y_{N_2})) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Une solution du problème est obtenue par l'algorithme *fmincon* du logiciel de calcul MATLAB. D'autre part, dans une optique de comparaison, le réacteur GIBBS du logiciel de simulation PRO/II a aussi été utilisé pour connaître les conversions à l'équilibre du même système (modèle thermodynamique utilisé : Peng-Robinson).

Quatrième partie

Présentation des résultats

Chapitre 6

Etude expérimentale de l'absorption du CO_2 dans une émulsion en cuve agitée

Ce chapitre présente les résultats des expériences d'absorption de CO_2 dans un milieu diphasique. Les expériences menées en cuve agitée permettent de mettre en lumière les phénomènes de transfert particuliers à ce type de milieu. Notamment, un facteur d'intensification est établi sur la base de la mesure du flux d'absorption en présence et en absence de phase dispersée. L'influence des gouttelettes sur le coefficient de transfert de matière k_L et l'aire interfaciale a est mise en évidence. Les propriétés interfaciales sont prises en compte à travers un bilan de tension superficielle. Finalement, les mécanismes et les modèles associés, issus de la littérature, sont présentés et comparés aux données expérimentales.

6.1 Mesure du flux d'absorption

Les valeurs de flux d'absorption sont issues d'un bilan de matière sur le dioxyde de carbone. Un exemple de calcul de la vitesse d'absorption en fonction du temps est présentée sur la figure 6.1.

Le gaz est d'abord envoyé directement à l'analyseur. Autour de $t = 100$ s, on l'injecte dans le réacteur. On observe que la stabilisation des concentrations et du débit de sortie peut prendre plus de 10 minutes. Lorsque ce régime stationnaire est atteint, on relève la valeur de la concentration en sortie qui permet de calculer la vitesse d'absorption.

6.1.1 Influence des conditions expérimentales

L'installation utilisée permet la variation de paramètres tels que les débits de gaz et la vitesse d'agitation. La température et la pression sont mesurées mais ne peuvent pas être régulées.

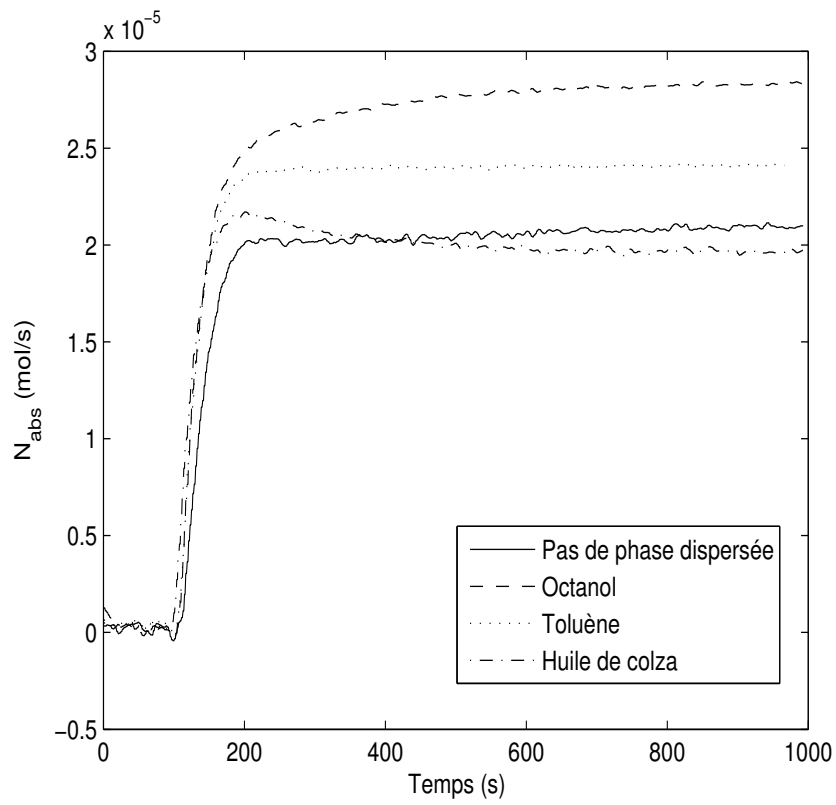


FIGURE 6.1 – Evolution temporelle du flux d'absorption dans différents milieux. $N = 1300$ rpm, $Q_{CH_4} = 50 \text{ mL/min}$, $Q_{CO_2} = 50 \text{ mL/min}$.

Vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a une influence directe sur les processus de transfert. Une forte agitation a pour conséquences un meilleur mélange de la phase liquide continue ainsi qu'une meilleure dispersion de la phase liquide dispersée et de la phase gaz. Le mobile d'agitation utilisé est une turbine dont les 4 pales sont inclinées à 45° . Ce type de mobile présente l'avantage de permettre une recirculation importante tout en favorisant le cisaillement nécessaire à la dispersion. Des observations visuelles indiquent que, pour les concentrations d'huile utilisées, une vitesse minimale de 1000 min^{-1} est nécessaire pour obtenir une dispersion complète. En deçà de cette vitesse, une épaisse couche d'huile subsiste à la surface de l'émulsion.

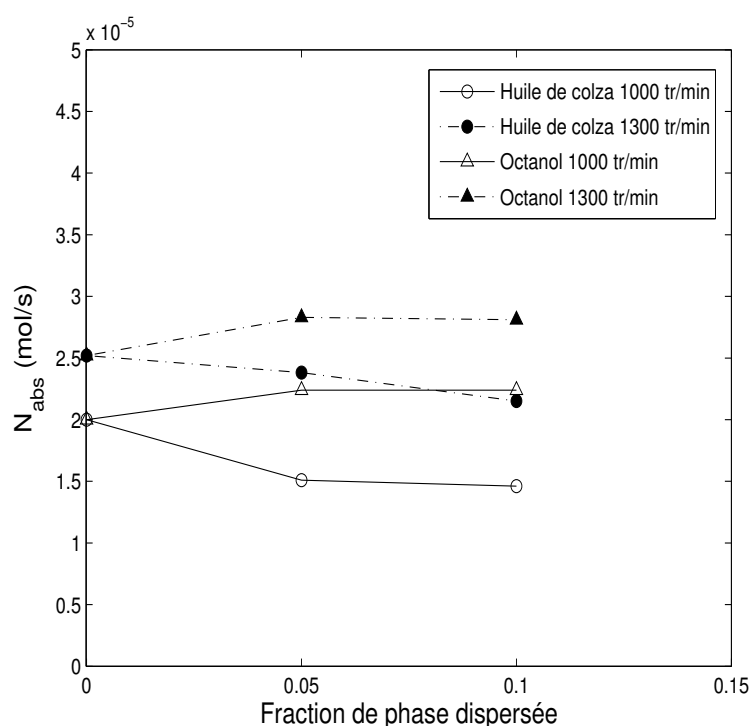


FIGURE 6.2 – Valeurs du flux d'absorption de CO_2 en fonction de la fraction de phase dispersée à différentes vitesse d'agitation. $Q_{\text{CH}_4} = 50 \text{ mL/min}$, $Q_{\text{CO}_2} = 50 \text{ mL/min}$.

Débits de gaz

Les débits de gaz peuvent être adaptés à l'aide de deux régulateurs de débit. Un faible débit de gaz implique *a priori* un temps de passage élevé et donc une meilleure absorption. D'un autre côté, l'augmentation de la quantité de gaz dans le liquide (rétention gazeuse) augmente l'aire interfaciale et donc la vitesse d'absorption globale. D'un point de vue pratique, un débit global de gaz trop faible entraîne un problème de temps de réponse au niveau de l'analyseur infra-rouge. Au contraire, les débits maximums ne peuvent être assurés que de manière approximative par les régulateurs de débit massique. Pour ces raisons, les débits sélectionnés pour toutes les expériences sont de 50 mL/min pour le dioxyde de carbone et de 50 mL/min pour le méthane.

6.1.2 Facteur d'intensification

Afin d'évaluer l'effet de la présence d'une phase dispersée, on utilise un facteur d'accélération qui représente le rapport entre le flux d'absorption dans l'émulsion et le flux d'absorption dans la phase aqueuse pure. Les processus mis en jeu reposant sur la solubilité dans le cas d'une absorption physique, ce facteur est nommé E_{ph} et est ainsi différencié du facteur d'accélération dû à une réaction chimique noté quant à lui E_{ch} .

$$E_{ph} = \frac{N_{\epsilon \neq 0}}{N_{\epsilon = 0}} \quad (6.1)$$

Pour chaque émulsion, deux répétitions de l'expérience d'absorption ont été réalisées. Les incertitudes relatives sont inférieures à 5%. Les facteurs d'intensification pour les trois phases organiques testées sont représentés sur la figure 6.3.

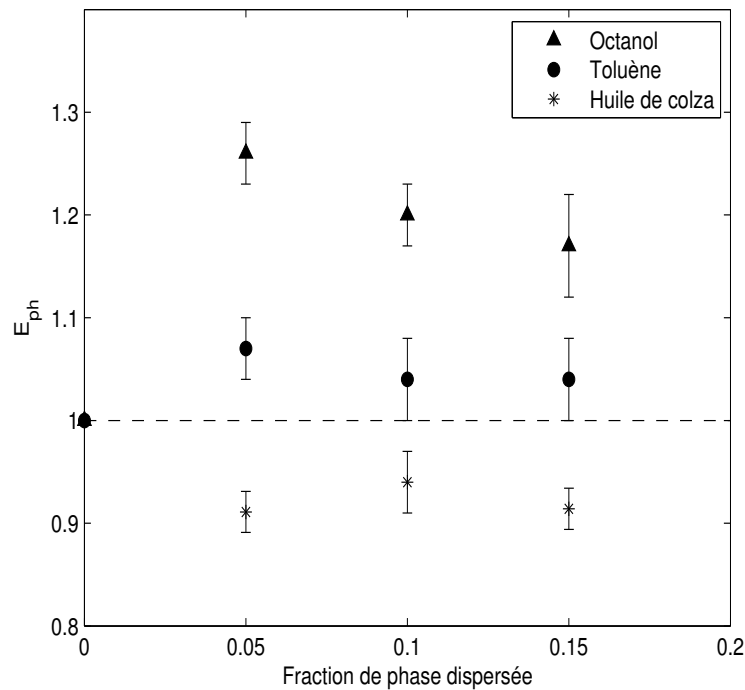


FIGURE 6.3 – Facteur d'intensification E_{ph} en fonction de la fraction de phase dispersée. $N = 1300$ rpm, $Q_{CH_4} = 50$ mL/min, $Q_{CO_2} = 50$ mL/min.

Trois comportements différents peuvent être observés. L'octanol améliore clairement le transfert gaz-liquide, particulièrement à faible fraction de phase dispersée. Des résultats similaires ont été obtenus par [115] pour l'absorption de dioxyde de carbone dans une émulsion eau-3-méthylbutan-1-ol avec un maximum à faible fraction de phase dispersée. Le toluène a un effet assez réduit sur la vitesse d'absorption dans la gamme de fractions volumiques testée. L'huile de colza retarde le transfert de matière à toutes les concentrations testées. Ces observations permettent d'établir une première catégorisation des huiles en fonction de leur influence sur le transfert du dioxyde de carbone. Dans la suite,

il est décidé de poursuivre les expériences majoritairement avec l'octanol et l'huile de colza puisque le toluène n'a que peu d'effet sur le transfert de matière et qu'il présente des risques importants pour la santé.

Influence de la solubilité

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'émulsion peut être calculée comme la moyenne des solubilités dans les phases pures, pondérée par les fractions volumiques. Les valeurs ainsi calculées sont présentées dans le tableau 6.1. La solubilité dans l'huile de colza reste inconnue car aucune valeur n'a pu être obtenue dans la littérature.

TABLE 6.1 – Solubilité du dioxyde de carbone (mol/m^3) dans les émulsions à $T = 20^\circ \text{C}$ et $P_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ atm}$.

Fraction de phase dispersée	Octanol	Toluène
0	12,2	12,2
0,05	12,6	12,9
0,1	13,1	14,0
0,15	14,0	15,8
0,2	14,9	17,6

L'examen des valeurs de solubilité reportées dans ce tableau montre que l'augmentation de ce paramètre ne suffit pas à expliquer la modification du flux d'absorption. En effet, la figure 6.3 montre que dans la plage testée, le facteur d'intensification diminue avec la fraction volumique de phase dispersée alors que la solubilité augmente (tout au moins dans le cas du toluène et de l'octanol). De plus, malgré une solubilité plus importante dans le toluène, le dioxyde de carbone est absorbé plus rapidement lorsque la phase dispersée est composée d'octanol. La solubilité du méthane dans les liquides est une des sources d'imprécision dans la mesure du flux d'absorption. En effet si le méthane est, en mol/L , environ 15 fois moins soluble dans l'eau que le CO_2 , sa solubilité dans les phases organiques n'est pas bien documentée dans la littérature. En cas de solubilité non négligeable du méthane dans la phase dispersée, les bilans de matière devraient prendre en compte un flux d'absorption du méthane.

6.2 Caractérisation globale du transfert de matière

Il est commun de décrire la vitesse d'absorption physique comme le produit d'un coefficient volumique de transfert de matière $k_L a$ par le gradient de concentration. En présence de réaction chimique, un facteur supplémentaire rend compte de la consommation du soluté dans le liquide.

$$R = k_L a * (C^* - C) * E_{ch} \quad (6.2)$$

Cette équation est basée sur l'hypothèse que la résistance à l'interface est négligeable. Cette méthode globale est habituellement destinée à l'absorption dans une seule phase liquide. C'est pourquoi nous devons considérer l'émulsion comme une phase pseudo-homogène dont les propriétés sont intermédiaires entre les propriétés de la phase aqueuse et celles de la phase organique.

6.2.1 Mesure de k_L et de a

La méthode de la droite de Danckwerts décrite à la section 4.3 est utilisée pour déterminer séparément k_L et a . La technique est d'abord testée en l'absence de phase dispersée en réalisant l'absorption dans une solution de carbonates avec des quantités variables de catalyseur. Les conditions expérimentales de la série de mesures sont présentées dans le tableau 6.2.

TABLE 6.2 – Conditions expérimentales pour la détermination de k_L et de a dans la solution de carbonates.

V_{NaOCl} (m^3)	V_{total} (m^3)	$[\text{NaOCl}]$ (mol/m^3)	k_{app} (s^{-1})	Solubilité CO_2 (mol/m^3)
0	$5,00 \cdot 10^{-4}$	0	0,02	12,2
$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	29,7	45,8	12,1
$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-4}$	58,8	90,8	12,0
$1,5 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	87,4	134,8	11,9
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	115,4	178,0	11,8
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	142,9	220,4	11,7
$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,30 \cdot 10^{-4}$	169,8	262,0	11,7

Le tracé de $(R/c^*)^2$ en fonction de $k_{\text{app}} D_{\text{CO}_2}$ (voir figure 6.4) est une droite dont la pente vaut a^2 et l'ordonnée à l'origine $k_L a^2$. La valeur de la solubilité c^* du CO_2 dans la solution varie de manière importante avec la pression partielle de CO_2 dans le gaz. La solubilité du gaz entrant dans la solution est reportée dans le tableau 6.2. Dans l'hypothèse d'une phase gaz parfaitement agitée, il faudrait utiliser la solubilité correspondant à la pression partielle de sortie du réacteur. Cette approche conduit toutefois à une importante surestimation du coefficient de transfert de matière, si bien que l'on préfère utiliser une solubilité moyenne calculée comme suit :

$$C^* = \frac{C_1^* - C_2^*}{\ln \frac{C_1^*}{C_2^*}} \quad (6.3)$$

où C_1^* correspond à la solubilité du mélange équimolaire entrant dans le réacteur et C_2^* correspond à la solubilité du mélange sortant appauvri en dioxyde de carbone.

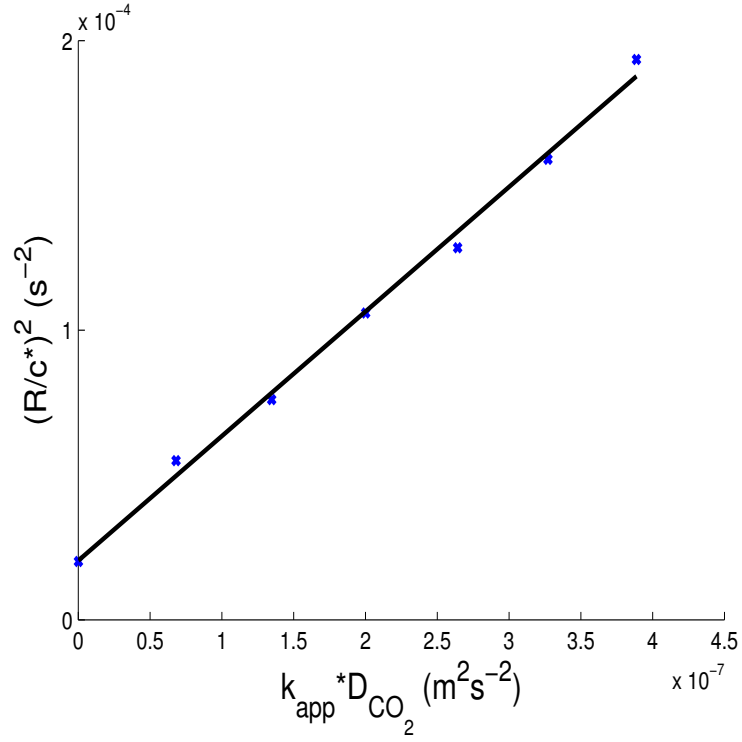


FIGURE 6.4 – Tracé de la droite de Danckwerts. $N = 1000$ rpm, $Q_{CH_4} = 50$ mL/min, $Q_{CO_2} = 50$ mL/min.

Les valeurs de k_L et a qui servent de référence pour les comparaisons avec les k_L et a obtenus en présence d'émulsion sont donc les suivantes :

$$k_L^0 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$a^0 = 18,1 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

6.2.2 Influence de la phase dispersée sur k_L et a

Les expériences résumées dans les tableaux 6.3 et 6.4 sont menées pour déterminer les valeurs de k_L et a en présence d'une phase dispersée.

TABLE 6.3 – Résumé des expériences pour la mesure de k_L et de a dans les émulsions à base d'huile de colza.

Expérience	Fraction volumique de phase dispersée (%)	Volume de catalyseur (mL)	Vitesse d'absorption (mol/s)
HC.2.5	2	5	$2,42.10^{-5}$
HC.2.10	2	10	$2,75.10^{-5}$
HC.2.15	2	15	$3,01.10^{-5}$
HC.2.20	2	20	$3,15.10^{-5}$
HC.5.10	5	5	$2,28.10^{-5}$
HC.5.20	5	10	$2,53.10^{-5}$
HC.5.30	5	15	$2,66.10^{-5}$
HC.5.40	5	20	$2,77.10^{-5}$
HC.10.5	10	5	$2,48.10^{-5}$
HC.10.10	10	10	$2,68.10^{-5}$
HC.10.15	10	15	$2,86.10^{-5}$
HC.10.20	10	20	$2,97.10^{-5}$

Les valeurs de k_L et de a obtenues par la méthode présentée ci-dessus sont comparées aux valeurs de référence obtenues dans la solution de carbonates seule en calculant les ratios k_L/k_L^0 et a/a^0 . Ces données sont reportées sur la figure 6.5.

TABLE 6.4 – Résumé des expériences pour la mesure de k_L et de a dans les émulsions à base d'octanol.

Expérience	Fraction volumique de phase dispersée (%)	Volume de catalyseur (mL)	Vitesse d'absorption (mol/s)
OCT.2.5	2	5	$2,42.10^{-5}$
OCT.2.10	2	10	$2,75.10^{-5}$
OCT.2.15	2	15	$3,01.10^{-5}$
OCT.2.20	2	20	$3,15.10^{-5}$
OCT.5.10	5	5	$2,86.10^{-5}$
OCT.5.20	5	10	$3,13.10^{-5}$
OCT.5.30	5	15	$3,19.10^{-5}$
OCT.5.40	5	20	$3,26.10^{-5}$
OCT.10.5	10	5	$2,97.10^{-5}$
OCT.10.10	10	10	$3,14.10^{-5}$
OCT.10.15	10	15	$3,19.10^{-5}$
OCT.10.20	10	20	$3,27.10^{-5}$

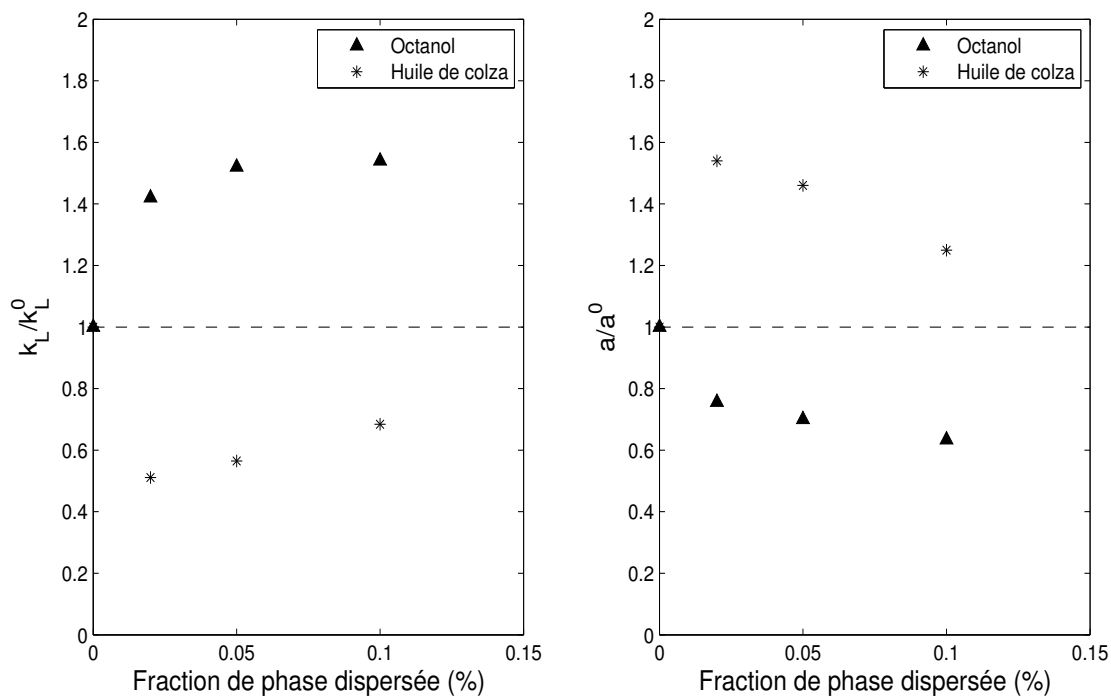


FIGURE 6.5 – Valeurs relatives de k_L et de a en fonction de la fraction de phase dispersée. $N = 1000$ rpm, $Q_{CH_4} = 50$ mL/min, $Q_{CO_2} = 50$ mL/min.

Cette figure montre que l'octanol et l'huile de colza ont des effets opposés à la fois sur k_L et sur a . La présence d'octanol améliore l'hydrodynamique à travers une augmentation de k_L mais conduit à une diminution de l'aire interfaciale alors qu'au contraire, en présence d'huile de colza, a augmente et k_L décroît. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les nombreux résultats publiés dans la littérature à propos de la variation de $k_L a$ sont contradictoires. Pour le système eau-octanol-CO₂, Cents [46] rapporte lui aussi une augmentation de k_L et une diminution de a . Cependant, dans de nombreux travaux, l'aire interfaciale est augmentée avec l'ajout d'une phase organique car la présence gouttelettes diminuerait la vitesse de coalescence des bulles [47]. Expérimentalement, on obtient logiquement une augmentation du coefficient de transfert de matière k_L avec la diffusivité. En effet, sachant que la diffusivité du dioxyde de carbone est environ trois fois plus importante dans l'octanol que dans la solution de carbonates, les résultats de la figure 6.5 sont en accord avec nos attentes.

Les valeurs de $k_L a / k_L a^0$ présentées en figure 6.6 montrent que $k_L a$ est légèrement plus grand en présence d'octanol que dans la solution aqueuse pure alors qu'il est 20% plus faible lorsque la phase dispersée est l'huile de colza.

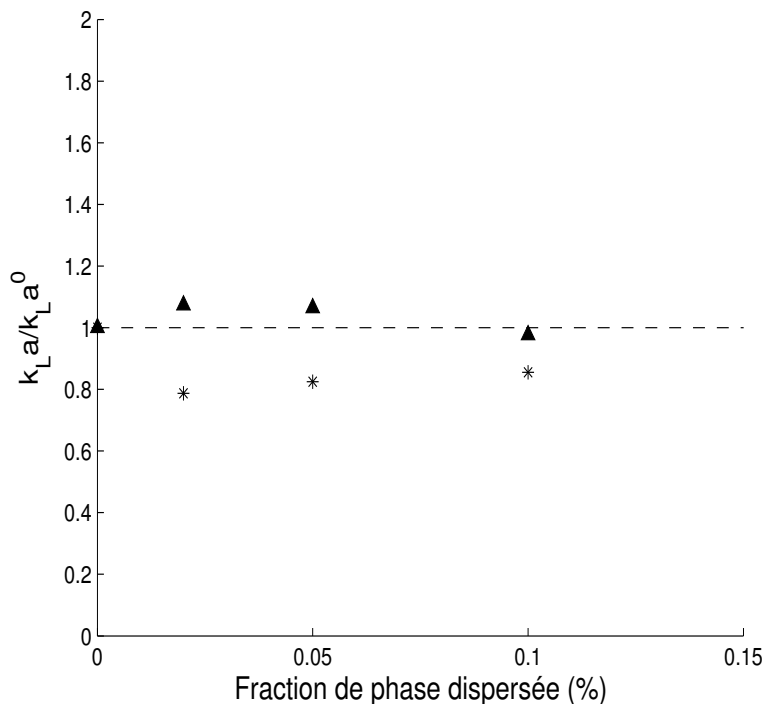


FIGURE 6.6 – Valeurs relatives de $k_L a$ en fonction de la fraction de phase dispersée. $N = 1000$ rpm, $Q_{CH_4} = 50$ mL/min, $Q_{CO_2} = 50$ mL/min.

On peut ainsi attribuer la faiblesse de l'absorption du dioxyde de carbone dans l'émulsion à base d'huile de colza à la dégradation des conditions globales de transfert représentées par $k_L a$. Dans le cas de l'octanol, l'approche classique qui consiste à quantifier le transfert de matière gaz-liquide par la valeur de $k_L a$ ne semble pas adaptée. D'autres mécanismes doivent être proposés pour prendre en compte les effets qui ne sont

pas représentés par l'équation 6.2.

Par exemple, dans l'effet navette décrit dans la littérature, le soluté est d'abord absorbé dans la phase continue puis dans la phase dispersée. A l'opposé, le mécanisme de transfert en parallèle décrit une situation où le gaz peut être absorbé simultanément dans les deux phases.

6.3 Etude des interfaces dans un système gaz-liquide-liquide

6.3.1 Coefficient d'étalement

Dès les premières études sur le transfert d'un soluté gazeux dans une émulsion ([39], [42]), les conditions interfaciales et, à travers elles, la position de la phase dispersée par rapport à la phase gaz, sont mises en avant. Si la phase dispersée peut occuper une partie de l'aire interfaciale, c'est-à-dire dans notre cas : si les gouttelettes d'huile peuvent se répandre sur une partie de la surface des bulles de gaz, alors l'absorption peut avoir lieu simultanément dans les deux phases.

La mesure directe de la tension interfaciale entre le gaz et l'émulsion n'est pas aisée. Il est cependant possible de mesurer d'un côté la tension superficielle entre le gaz et la phase aqueuse $\sigma_{eau-gaz}$ et d'un autre côté la tension superficielle entre le gaz et la phase organique $\sigma_{huile-gaz}$. En y ajoutant la mesure de la tension interfaciale eau-huile $\sigma_{eau-huile}$, on dispose de l'ensemble des informations qui concernent l'interaction des phases deux-à-deux.

Pour rendre compte de la tendance de la phase dispersée à se répandre sur une bulle de gaz, on écrit un bilan de tension superficielle similaire à celui qui est défini pour le mouillage d'un liquide sur un solide. Ce bilan mène à l'expression du coefficient d'étalement S :

$$S = \sigma_{eau-gaz} - (\sigma_{huile-gaz} + \sigma_{eau-huile}) \quad (6.4)$$

Des mesures sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre Tracker (Teclis, France) avec une précision d'environ 1 mN/m. La tension superficielle eau-biogaz mesurée vaut 70 mN/m. Les autres résultats sont présentés dans le tableau 6.5.

TABLE 6.5 – Mesures de tensions superficielles et interfaciales.

Phase organique	$\sigma_{huile-gaz}$ (mN/m)	$\sigma_{eau-huile}$ (mN/m)	S (mN/m)
Octanol	24	9	37
Huile de colza	22	58	-10
Toluène	26	34	10

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de Cents [46] pour l'octanol et le toluène ($S > 0$). Ces deux produits auraient donc tendance à se répandre à la surface des bulles, créant ainsi une interface gaz-phase dispersée inexistante dans le cas de l'huile de colza pour laquelle S est négatif.

6.3.2 Influence sur le transfert

Lorsque la solubilité du gaz dans la phase dispersée est grande, on peut observer une amélioration importante du transfert dans le cas où le transfert en parallèle est possible. Dans la littérature, les résultats de cette approche sont contradictoires. En effet, des travaux rapportent une diminution de $k_L a$ malgré un coefficient d'étalement positif [47]. Dans une étude récente, Pinho and Alves [116] font varier la tension superficielle en modifiant la composition de la phase dispersée. Ceci a pour conséquence de modifier le coefficient d'étalement. Les auteurs observent alors que l'efficacité de Murphree du transfert de matière (notée E) augmente avec S . Ils notent l'existence d'une zone de transition entre une valeur faible de E associée à un coefficient d'étalement inférieur à 0 et une valeur élevée de E dans des conditions où le coefficient d'étalement est supérieur à 0. Les auteurs remarquent aussi que la transition n'est pas toujours centrée autour de $S = 0$ et varie en fonction de la concentration en phase dispersée et de la vitesse d'agitation. La figure 6.7 présente des résultats issus de la littérature pour la valeur de $k_L a / k_L a^0$ en fonction de la valeur de S pour une fraction de phase dispersée de 0,1. Dans les travaux analysés, la nature de la phase organique est variable, tout comme le type de réacteur ainsi que la vitesse d'agitation, ce qui limite la portée de ce graphe à une analyse purement qualitative. En effet, on observe sur ce graphe que l'augmentation de S favorise un rapport $k_L a / k_L a^0$ supérieur à 1 mais qu'il existe des exceptions à la règle.

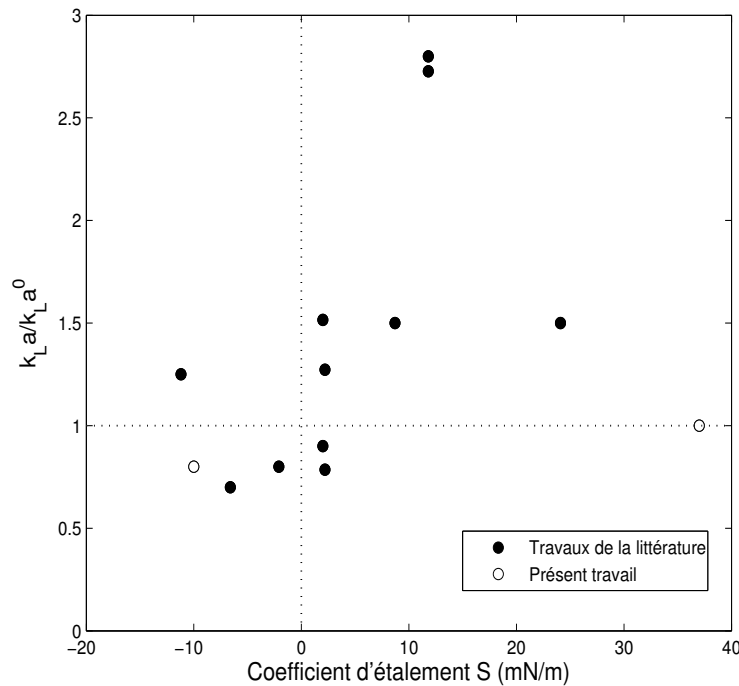


FIGURE 6.7 – Valeurs relatives de $k_L a$ en fonction du coefficient d'étalement S pour une fraction de phase dispersée de 0,1. Sources : [39], [117] [53], présent travail.

L'observation d'une amélioration du transfert ne peut donc pas être reliée uniquement à S puisque cela reviendrait à ignorer les effets des autres paramètres (concentration, solubilité, viscosité, taille des gouttelettes, énergie dissipée...). De plus, ce coefficient d'étalement est établi par une analogie avec le mouillage d'une surface plane dont le comportement peut être très éloigné de celui de l'interface d'une bulle. Pour examiner plus avant l'effet des propriétés interfaciales sur le transfert, on réalise des expériences d'absorption en présence de tensio-actif. On dissout 5 mL de polysorbate 80 (Tween 80) dans la phase organique avant de démarrer l'émulsification. A cause des propriétés moussantes du tensio-actif, il n'a pas été possible de mesurer la vitesse d'absorption en absence de phase organique ou avec l'huile de colza (dans ces conditions, le réacteur se remplit rapidement de mousse et provoque une absorption complète du dioxyde de carbone, probablement à cause de l'aire interfaciale très importante développée dans la mousse). Des travaux issus de la littérature rapportent une influence négligeable [118] ou une diminution de la vitesse d'absorption [119] en présence de tensio-actif. Le facteur d'intensification E_{ph} , calculé en rapportant la vitesse d'absorption dans l'émulsion stabilisée à la vitesse d'absorption dans la solution aqueuse pure, pourrait donc être sous-estimé. Les valeurs obtenues sont présentées à la figure 6.8. On y constate que les émulsions stabilisées améliorent le transfert de matière de manière plus importante que les émulsions sans tensio-actif. La présence de tensio-actif est supposée réduire la taille des gouttelettes et des bulles à cause du ralentissement de la coalescence. Cette stabilisation de l'aire interfaciale expliquerait le comportement monotone du facteur d'intensification avec l'augmentation de la fraction de phase dispersée. La diminution de la taille des gouttelettes permet une augmentation de l'effet navette. La diminution de la taille des bulles fait quant à elle augmenter l'aire interfaciale et par conséquent la vitesse de transfert.

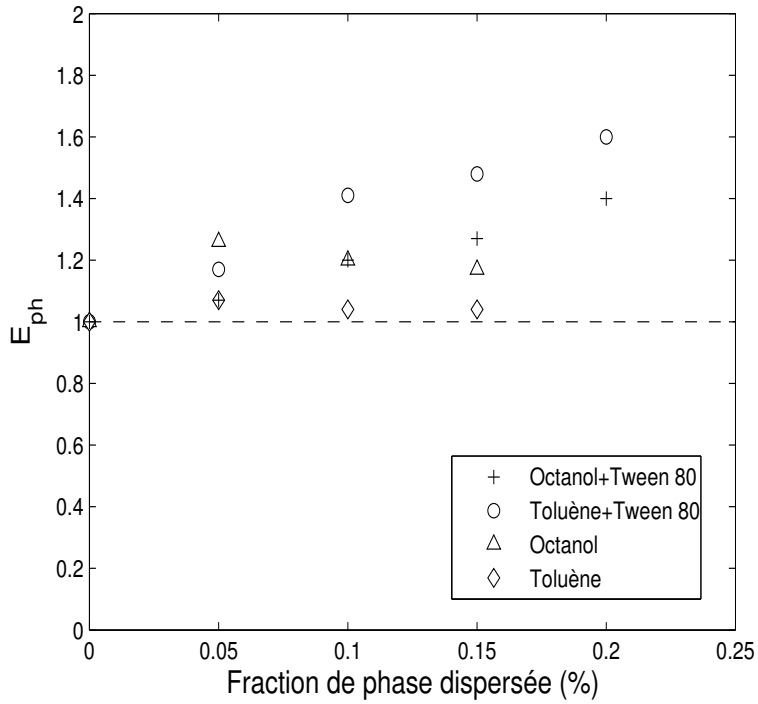


FIGURE 6.8 – Facteur d’intensification E_{ph} en fonction de la fraction de phase dispersée. $N = 1300$ rpm, $Q_{CH_4} = 50$ mL/min, $Q_{CO_2} = 50$ mL/min.

6.3.3 Observation directe des interfaces

L’installation expérimentale développée dans ce travail permet la visualisation des bulles de gaz et des gouttelettes d’huile dans les conditions réelles. Le borescope, couplé à la caméra rapide, permet d’obtenir des images relativement nettes. La plus grande difficulté rencontrée dans ces expériences est l’éclairage de la zone d’intérêt. En effet, les émulsions laissent passer peu de lumière de l’extérieur. Or, pour éviter que les images ne soient floues, il faut utiliser des temps d’exposition faibles ce qui nécessite une forte intensité de lumière. Pour résoudre ce problème, deux sources lumineuses sont utilisées. La première éclaire la cuve de l’extérieur par le fond, elle est positionnée directement en dessous de l’objectif du borescope. La seconde source lumineuse est guidée dans le borescope et éclaire la zone d’observation par le dessus.

On réalise des clichés à différentes vitesses d’agitation et fractions de phase dispersée (octanol et huile de colza uniquement). D’un point de vue général, on remarque que des gouttelettes d’octanol sont attachées à presque toutes les bulles de gaz tandis que les gouttelettes d’huile de colza n’adhèrent qu’aux très petites bulles.

Ces observations nous permettent aussi de mettre en évidence des mécanismes évoqués précédemment : l’effet navette et le transfert en parallèle.

La figure 6.9 illustre l’effet navette. Les positions de deux gouttelettes d’octanol H1 et H2 sont repérées au cours du temps. On s’intéresse à leur mouvement par rapport à une bulle de biogaz. On constate que la gouttelette H1 est initialement collée à la bulle

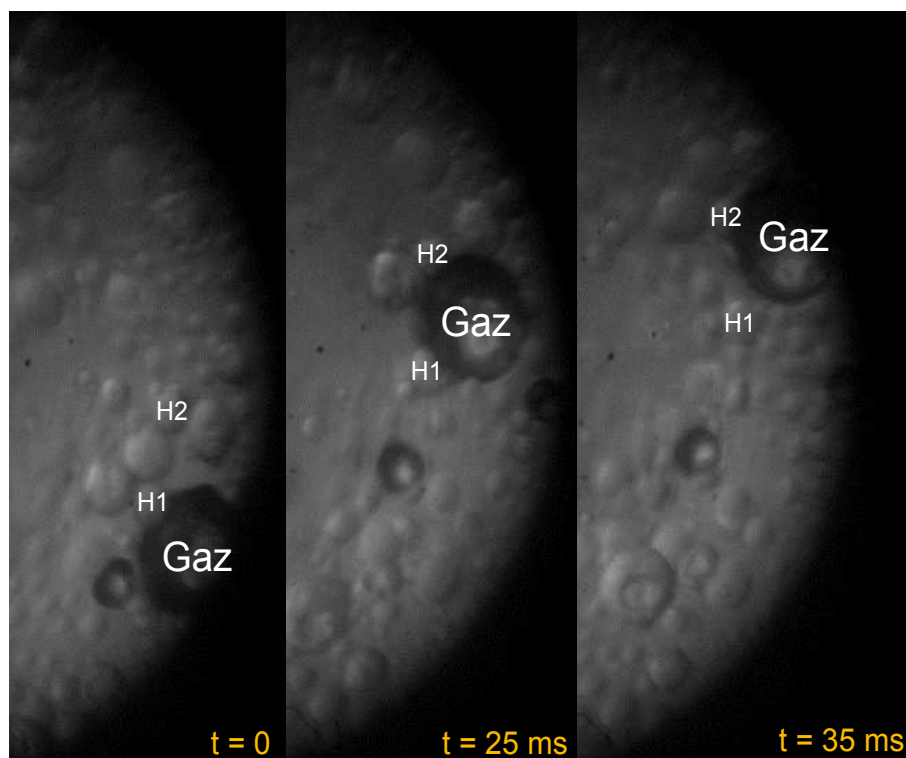


FIGURE 6.9 – Illustration de l’effet navette dans le système eau–octanol–biogaz.

alors que H2 est isolée. Par la suite, H2 se rapproche et adhère à la bulle tandis que H1 s’en éloigne.

La figure 6.10 illustre l’étalement d’une gouttelette d’octanol sur une bulle de biogaz. Le point de départ de ce phénomène est une position très fréquente où une gouttelette d’huile est collée presque point à point à la surface d’une bulle. Dans cette configuration, les deux objets sont en contact sur une très faible surface. Il est même probable qu’une mince couche de liquide de la phase continue les sépare. Depuis cette situation, on peut passer à une autre position dans laquelle la gouttelette n’est plus sphérique mais adopte la courbure de la bulle et en couvre une surface relativement importante. Le phénomène inverse, c’est-à-dire le détachement de la gouttelette de la surface de la bulle, n’a pas été observé. Il est donc impossible de spécifier les conditions qui mènent à ce genre de réarrangement. D’autre part, l’observation de cet événement n’est possible que selon un angle bien précis : la gouttelette doit être située près du plan perpendiculaire à l’axe du borescope et passant par l’équateur de la bulle. Si la gouttelette est devant ou derrière la bulle, on ne remarque pas le changement. Si on ajoute à cela le fait que ce type d’observation est difficile à systématiser, on arrive à la conclusion qu’il nous est impossible de quantifier ce phénomène et, en particulier, de déterminer quelle portion de l’aire interfaciale gaz-liquide est occupée par la phase dispersée.

Brilman [40] a étudié les interfaces dans les systèmes gaz-liquide-liquide en forçant le contact entre une gouttelette et une bulle. Il a observé que dans ces circonstances toutes les huiles peuvent former des ”complexes gaz-phase organique” similaires à celui présenté sur la figure 6.11. Il propose aussi un critère rendant compte de la possibilité de formation

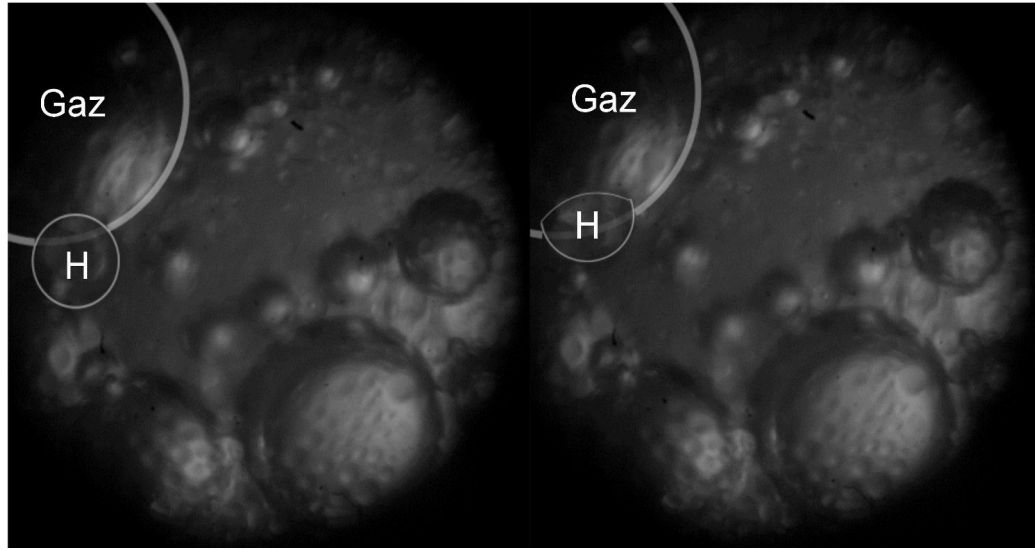


FIGURE 6.10 – Illustration de l'étalement d'une gouttelette d'octanol sur une bulle de biogaz.

d'une telle structure en raisonnant sur la variation de l'énergie de surface (eq. 6.5) pour un système où S est négatif.

$$\left(\frac{d_{bulle}}{d_{gouttelette}} \right)^2 < \frac{\sigma_{huile-eau}}{-S} \quad (6.5)$$

Pour le système eau-huile de colza-biogaz, le diamètre de la bulle doit être inférieur à 2,4 fois le diamètre de la gouttelette.

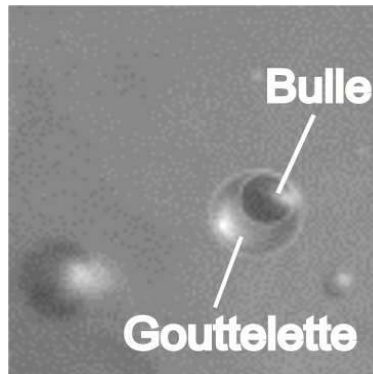


FIGURE 6.11 – Une gouttelette d'huile de colza répandue sur une bulle de gaz.

6.4 Mécanismes et modèles

Selon les mécanismes de transfert envisagés, différents types de modèles peuvent être proposés. Dans la littérature, le transfert en parallèle est souvent rejeté au profit du transfert en série. Le modèle le plus souvent utilisé est basé sur l'effet navette. Cependant, les résultats présentés plus haut constituent un argument probant en faveur du transfert en parallèle. Dans ce cas, il convient d'additionner les flux d'absorption dans chacune des deux phases pour obtenir la vitesse d'absorption totale.

6.4.1 Absorption en série : effet navette

Bruining *et al.* [44] proposent un modèle pour représenter l'effet navette (nommé "grazing effect" dans leurs travaux). Ce modèle exclut le contact direct entre la phase liquide dispersée et le gaz et suppose que les deux phases liquides sont à l'équilibre entre elles. Il postule aussi que les gouttelettes de phase dispersée sont d'une taille unique inférieure à l'épaisseur du film (D/k_L) et que leur concentration dans ce film est identique à la concentration dans le reste du liquide.

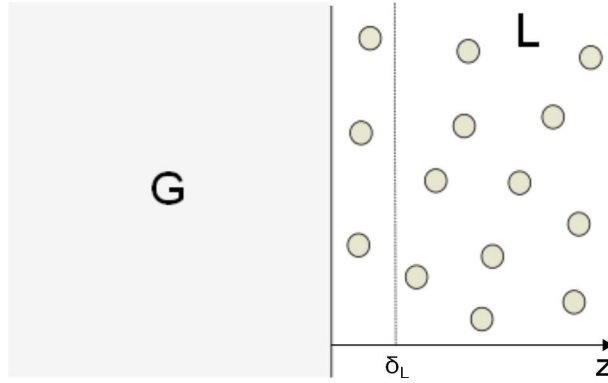


FIGURE 6.12 – Schéma de l'interface gaz-liquide dans les hypothèses du modèle de Bruining *et al.* [44].

Si l'on considère une couche de liquide de taille dz dans la couche limite de diffusion présentée à la figure 6.12, le système est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_C * \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = k_{app}((1 - \epsilon)C + (1 + \epsilon(m_R - 1))\frac{\partial C}{\partial t}) \\ C(t = 0, z > 0) = C_0 \\ C(t > 0, z = 0) = C^i \\ C(t > 0, z \rightarrow \infty) = C_0 \end{array} \right. \quad (6.6)$$

avec

- m_R : ratio entre la solubilité du CO_2 dans la phase dispersée et la solubilité du CO_2 dans l'eau,
- ϵ : fraction de phase dispersée,
- C_0 (mol/m^3) : concentration de CO_2 dissous au sein de la phase liquide.

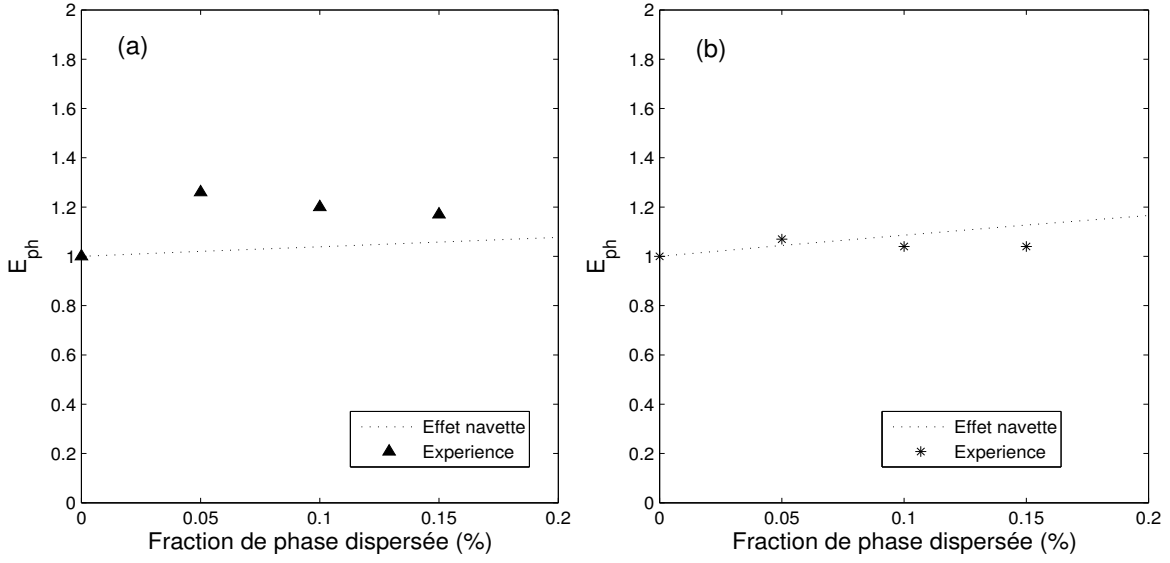


FIGURE 6.13 – Facteur d’intensification : valeurs expérimentales comparées au modèle de Bruining *et al.* [44]. (a) Octanol; (b) Toluène

En utilisant le modèle de renouvellement de surface de Danckwerts, la résolution de ce système permet d’obtenir le flux moyen d’absorption :

$$N_{abs} = k_L a \sqrt{1 + \epsilon(m_R - 1) + (1 - \epsilon)Ha^2} C^i V_L \quad (6.7)$$

On peut ainsi calculer le facteur d’intensification :

$$E_{ph} = \frac{N_{\epsilon \neq 0}}{N_{\epsilon = 0}} = \sqrt{\frac{1 + \epsilon(m_R - 1) + (1 - \epsilon)Ha^2}{1 + Ha^2}} \quad (6.8)$$

Soit en absence de catalyseur ($Ha \ll 1$) :

$$E = \sqrt{1 + \epsilon(m - 1)} \quad (6.9)$$

Ce modèle a l’avantage de donner une expression simple du facteur d’intensification. La figure 6.13 présente une comparaison de nos résultats expérimentaux pour l’octanol (a) et le toluène (b) avec les résultats de ce modèle.

On constate que le modèle fournit un ordre de grandeur correct pour l’intensification produite par le toluène. Expérimentalement, E_{ph} n’augmente cependant pas de manière continue avec la fraction de phase dispersée et semble plutôt se stabiliser. On observe aussi cet effet de fléchissement, voire de diminution, dans le cas de l’octanol. Ici toutefois, le modèle présenté plus haut ne fournit pas des résultats comparables avec les valeurs expérimentales. D’après Dumont et Delmas [47], ce modèle sous-estime le facteur d’intensification d’environ 20%, notamment à cause de son caractère unidimensionnel. Une contribution plus récente de Brilman *et al.* [120] se donne pour objectif d’améliorer ce

modèle en prenant en compte la distribution spatiale des gouttelettes près de l'interface ainsi que le transfert liquide-liquide. Les auteurs montrent ainsi que seules les gouttelettes qui sont très proches de l'interface interviennent dans le processus du transfert. Leur modèle tridimensionnel représente bien les données de Littel *et al.* [41] pour lesquelles la taille des gouttelettes est de 3 μm . Ce dernier paramètre a une grande importance dans les modèles de transfert en série. En effet, une hypothèse importante est la présence de gouttelettes dans la zone de transfert située à proximité de l'interface. Des gouttelettes de petites tailles auraient donc plus d'efficacité dans l'intensification du transfert.

Pour pousser plus loin la comparaison, une mesure de la taille moyenne des gouttelettes d'huile est réalisée. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.6.

TABLE 6.6 – Mesures de la taille de gouttelettes (μm).

ϵ	Octanol	Octanol + Tween 80	Huile de colza	Huile de colza + Tween 80
0,02	-	-	137	100
0,05	119	55	172	133
0,10	131	61	195	177

Pour avoir suffisamment de lumière il est nécessaire de placer l'objectif près du bas de la cuve. D'autre part, il est aussi obligatoire de le placer à la périphérie de la cuve pour éviter le contact avec l'agitateur. Les objets observés à cet endroit ne sont pas forcément représentatifs du contenu du reste du réacteur. Notamment, on a pu observer que les bulles de gaz sont plus petites et grossissent à mesure que l'on s'approche de la surface libre, ce qui est probablement dû au fait que les grosses bulles ont une vitesse ascensionnelle plus importante. D'un autre côté la résolution du système est d'environ 10 μm pour un pixel. Il est donc possible qu'il existe des objets inférieurs à cette taille qui n'ont pas été détectés, même si les plus petites gouttelettes mesurées ont un diamètre de l'ordre de 30 μm . Ainsi, cette méthode n'est pas adaptée pour une mesure absolue de la taille des gouttelettes ou des bulles. Cependant elle peut être utilisée avec une précision raisonnable à des fins de comparaisons.

Ces précautions étant prises, on peut raisonner sur la taille des gouttelettes. Celle-ci est plus importante pour l'huile de colza que pour l'octanol, en accord avec les mesures de tensions interfaciales (voir tableau 6.5). La taille des gouttelettes augmente avec la fraction volumique de phase dispersée. Ce phénomène est explicable par l'augmentation de la fréquence de coalescence. Dans le cas d'un transfert en série, il pourrait être la cause de la stabilisation (ou diminution) du facteur d'intensification aux concentrations d'huile croissantes. Ainsi, l'augmentation de la quantité de phase organique serait contrebalancée par la difficulté des gouttelettes à s'approcher de l'interface.

Comme on pouvait s'y attendre, la taille des gouttelettes diminue aussi avec l'ajout de tensio-actif du fait de la réduction de leur coalescence et de la facilité de fragmentation d'une gouttelette. Ces conditions sont favorables à l'effet navette. Les diamètres des gouttelettes sont cependant toujours supérieurs d'un ordre de grandeur à l'épaisseur du

film de transfert. L'une des hypothèses principales du modèle présenté plus haut n'est donc probablement pas satisfaite.

6.4.2 Absorption en parallèle

En toute généralité, il faut supposer que le transfert du gaz puisse suivre les trois voies présentées sur la figure 6.14.

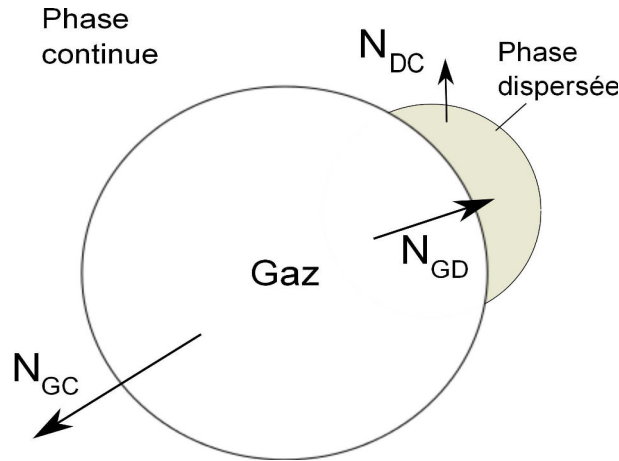


FIGURE 6.14 – Représentation des diverses voies de transfert possibles.

Du gaz vers la phase continue :

$$N_{GC} = J_{GC} * A_{GC} = k_{L,GC}(C_{C,i} - C_C) * A_{GC} \quad (6.10)$$

Du gaz vers la phase dispersée :

$$N_{GD} = J_{GD} * A_{GD} = k_{L,GD}(C_{D,i} - C_D) * A_{GD} \quad (6.11)$$

avec :

- N (mol/s) : vitesse d'absorption du soluté à travers l'interface ;
- J ($mol/s/m^2$) : flux surfacique de soluté à travers l'interface ;
- A (m^2) : surface de l'interface ;
- k_L (m/s) : coefficient de transfert de matière ;
- C_C (mol/L) : concentration de soluté dans la phase continue ;
- $C_{C,i}$ (mol/L) : concentration de soluté dans la phase continue à l'interface gaz - phase continue ;
- C_D (mol/L) : concentration de soluté dans la phase dispersée ;
- $C_{D,i}$ (mol/L) : concentration de soluté dans la phase dispersée à l'interface gaz - phase dispersée ;

Les indices GC et GD représentent respectivement les grandeurs relatives au transfert du gaz vers la phase continue et du gaz vers la phase dispersée.

La vitesse totale d'absorption du gaz s'écrit alors :

$$N_{abs} = N_{GC} + N_{GD} \quad (6.12)$$

On définit alors le facteur d'intensification en présence d'une seconde phase liquide de la manière suivante :

$$E = \frac{N_{\Phi \neq 0}}{N_{\Phi = 0}} = \frac{J_{\Phi \neq 0} * A_{\Phi \neq 0}}{J_{\Phi = 0} * A_{\Phi = 0}} = \frac{k_{L,GC}(C_{C,i} - C_C) * A_{GC} + k_{L,GD}(C_{D,i} - C_D) * A_{GD}}{k_L(C_{C,i} - C_C) * A} \quad (6.13)$$

C'est la forme la plus générale du facteur d'intensification. On peut réduire cette définition à l'aide d'hypothèses simples :

1. les deux phases liquides sont à l'équilibre, ie :

$$C_D = mC_C \quad (6.14)$$

Soit,

$$E = \frac{(k_{L,GC} * A_{GC} + mk_{L,GD} * A_{GD})(C_{C,i} - C_C)}{k_L(C_{C,i} - C_C) * A} \quad (6.15)$$

2. la fraction d'interface gaz-liquide occupée par la phase dispersée A_{GD} vaut ϵA , la fraction d'interface gaz-liquide occupée par la phase continue A_{GC} vaut $(1 - \epsilon)A$

$$E = \frac{(1 - \epsilon)k_{L,GC} + \epsilon mk_{L,GD}}{k_L} \quad (6.16)$$

La valeur numérique de $k_{L,GD}$ est inconnue. Sa mesure directe n'est pas possible avec notre installation expérimentale.

Van Ede *et al.* [45] proposent d'utiliser les définitions de $k_{L,GC}$ et $k_{L,GD}$ associées aux modèles décrits au chapitre 2.1.2 (page 15) :

- le modèle du double film :

$$k_{L,GC} = \frac{D_{L,C}}{\delta_L}, \quad k_{L,GD} = \frac{D_{L,D}}{\delta_L} \quad (6.17)$$

$$E_{ph} = 1 + \epsilon \left(m \frac{D_{L,D}}{D_{L,C}} - 1 \right) \quad (6.18)$$

- le modèle de pénétration :

$$k_{L,GC} = 2\sqrt{\frac{D_{L,C}}{\pi\tau}}, \quad k_{L,GD} = 2\sqrt{\frac{D_{L,D}}{\pi\tau}} \quad (6.19)$$

$$E_{ph} = 1 + \epsilon \left(m \sqrt{\frac{D_{L,D}}{D_{L,C}}} - 1 \right) \quad (6.20)$$

Les résultats de cette approche sont comparés aux valeurs expérimentales sur les figures 6.15 (en présence d'octanol) et 6.16 (en présence de toluène).

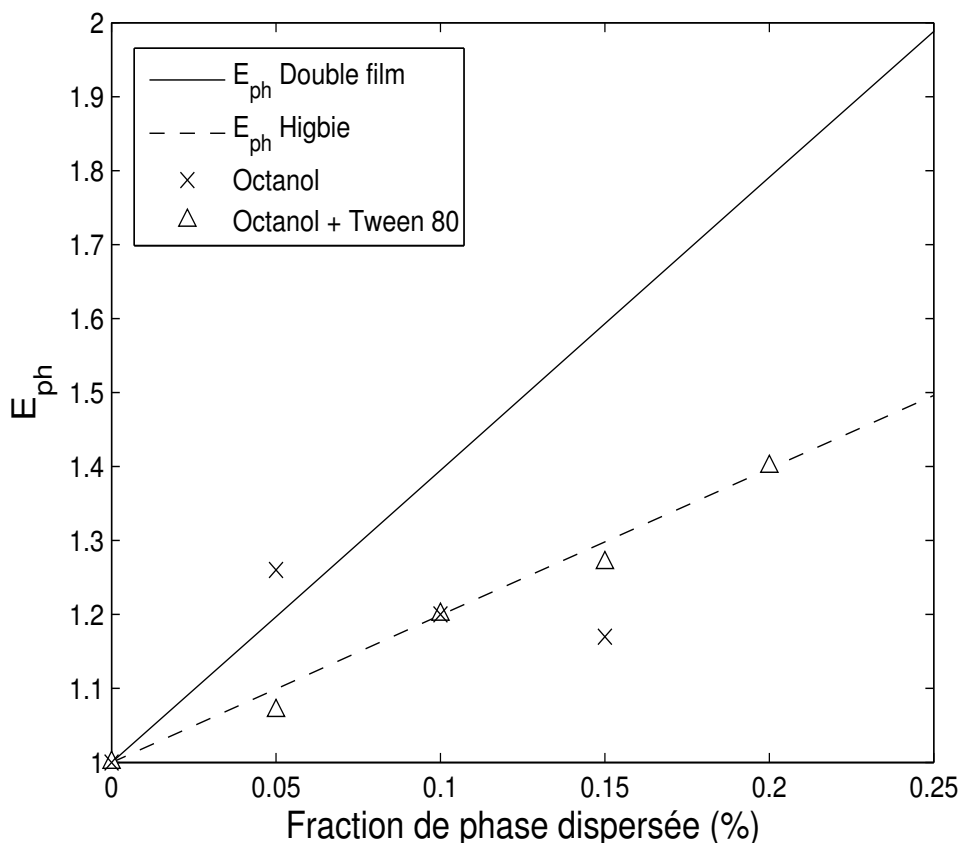


FIGURE 6.15 – Facteur d'intensification : valeurs expérimentales comparées aux modèles de transfert en parallèle dans le cas de l'octanol.

Dans le cas de l'octanol, les modèles basés sur un mécanisme de transfert en parallèle prédisent des valeurs du facteur d'intensification du même ordre de grandeur que l'expérience. Comme nous l'avons évoqué précédemment, en absence de tensio-actif, E_{ph} présente un maximum à faible fraction de phase dispersée. Ce phénomène n'est pas reproduit par les modèles utilisés. Pour l'émulsion stabilisée, l'augmentation est continue et le modèle utilisant l'expression de k_L du modèle de Higbie représente bien les données expérimentales.

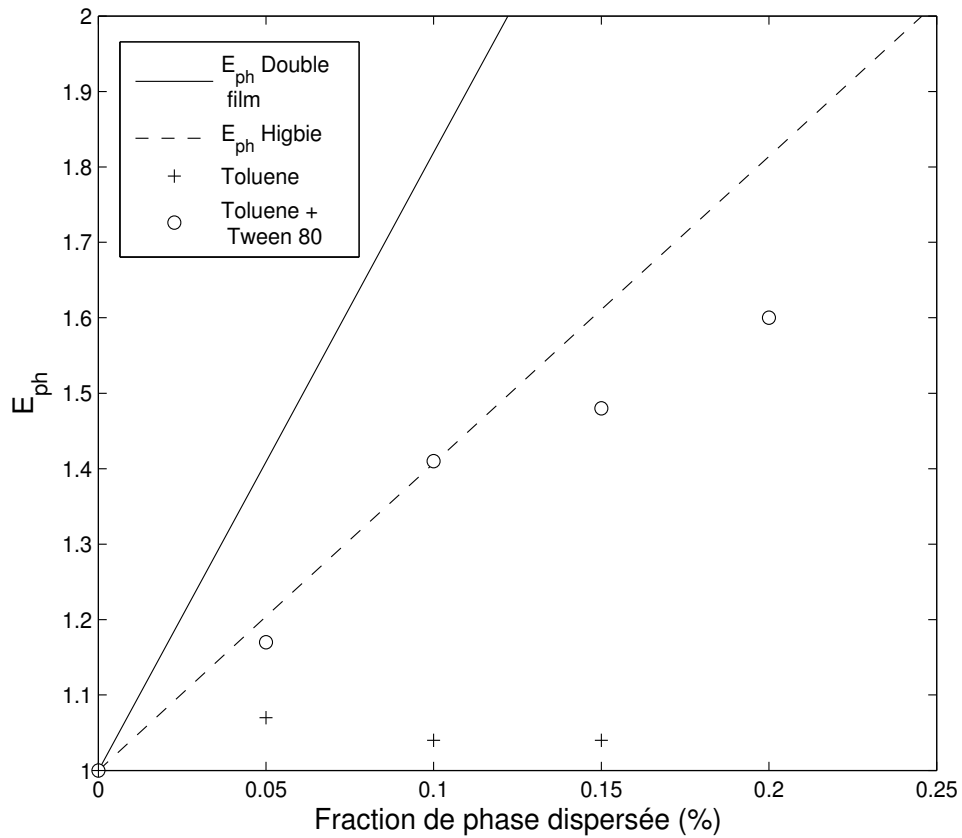


FIGURE 6.16 – Facteur d’intensification : valeurs expérimentales comparées au modèles de transfert en parallèle dans le cas du toluène.

Dans le cas du toluène, les modèles supposant le contact direct entre le gaz et la phase dispersée surestiment largement le facteur d’intensification. Le coefficient d’étalement du système eau-toluène-biogaz est positif mais pas aussi important que pour l’octanol et pourrait le situer dans une zone où la quantité d’huile en contact avec le gaz est inférieure à la fraction de phase dispersée dans le reste de l’émulsion. En présence de Tween 80, toutefois, le schéma semble changer pour passer du transfert en série au transfert en parallèle. Ceci est confirmé par le fait que la tension interfaciale eau-toluène chute en présence de tensio-actif et contribue à augmenter la valeur de S .

6.5 Conclusion

Dans l’optique de purifier le biogaz, l’absorption du dioxyde de carbone dans des émulsions de compositions variables a été étudiée. La mesure de la vitesse d’absorption en présence et en absence de phase dispersée a permis d’identifier l’influence positive ou négative de chaque phase organique testée, via le calcul d’un facteur d’intensification. Si l’octanol a un effet clairement positif sur l’absorption, le toluène a un impact plus modéré et l’huile de colza défavorise le transfert du CO_2 . Les coefficients volumiques de

transfert de matière coté liquide $k_L a$ en présence d'émulsion ont été mesurés à l'aide de la méthode de la droite de Danckwerts et comparés aux valeurs obtenues en absence de phase dispersée. Ils montrent une baisse de 20% dans le cas de l'huile de colza et un effet faible pour l'octanol. L'observation directe du système à l'aide d'un borescope et d'une caméra rapide a permis de mettre en évidence les mécanismes de transfert proposés dans la littérature. L'observation de l'étalement d'une gouttelette d'octanol à la surface d'une bulle de biogaz donne du crédit au mécanisme de transfert en parallèle, jusqu'ici assez peu étudié. La comparaison des données expérimentales à différents modèles a montré que le comportement des gouttelettes de phase dispersée est bien lié aux propriétés interfaciales.

Chapitre 7

Etude expérimentale de l'absorption du CO₂ en micro-mélangeur

Ce chapitre présente les résultats des expériences d'absorption réalisées dans le micro-mélangeur Caterpillar. Une description rigoureuse du montage permettra de mettre en lumière les problématiques inhérentes aux systèmes micro-structurés concernant la mesure de la performance d'absorption. Un modèle de transfert appliqué aux données expérimentales permet la détermination du coefficient de transfert de matière côté liquide k_L et de l'aire interfaciale a et ainsi d'expliquer les phénomènes liés à l'intensification du transfert.

7.1 Description du système

7.1.1 Mesure de la performance d'absorption

Dans un premier temps, on définit la performance d'absorption de l'installation par une efficacité η :

$$\eta = \frac{y_{CO_2}^e - y_{CO_2}^s}{y_{CO_2}^e} \quad (7.1)$$

où $y_{CO_2}^e$ et $y_{CO_2}^s$ représentent les fractions molaires de dioxyde de carbone respectivement à l'entrée et à la sortie du montage.

L'efficacité ainsi mesurée prend en compte tous les éléments de l'installation puisque la mesure de concentration ne peut être faite qu'après le séparateur gaz-liquide. Or, des phénomènes d'absorption peuvent exister dès lors que le gaz est en contact avec le liquide, ce qui est le cas dans le micro-mélangeur lui-même mais aussi dans les équipements situés en aval. Pour pouvoir établir la performance du micro-mélangeur seul, il est nécessaire de savoir si les autres parties de l'installation jouent un rôle dans l'absorption. Les fluides n'étant mélangés qu'à l'intérieur du Caterpillar, aucun phénomène d'absorption n'est à prendre en compte en amont de cet élément.

7.1.2 Configuration initiale

Pour évaluer les capacités d'absorption du micro-mélangeur seul, il conviendrait d'analyser le gaz directement à la sortie du micro-mélangeur. Or, la méthode d'analyse utilisée ici ne tolère pas la présence de liquide, c'est pourquoi il est nécessaire de séparer le mélange avant d'analyser la phase gaz. La sortie du réacteur est donc reliée à un séparateur gaz-liquide. La conformation du tube reliant ces deux éléments est cruciale car elle maintient nécessairement un contact entre le gaz et le liquide, ce qui en fait potentiellement un espace propice à l'absorption.

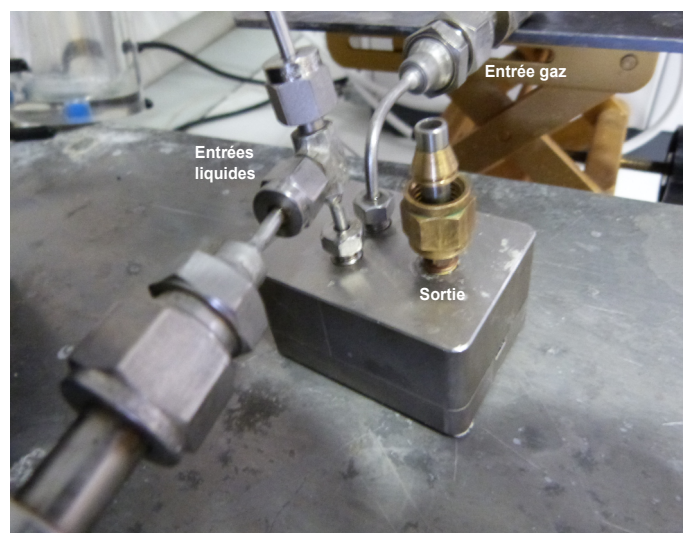


FIGURE 7.1 – Configuration initiale de la sortie du micro-mélangeur.

Dans un premier temps, un tube en métal de 4 mm de diamètre intérieur est placé en sortie du micro-mélangeur (voir figure 7.1). Pour visualiser les différents régimes d'écoulement obtenus en sortie du micromélangeur, ce tube est prolongé par un tuyau en plastique transparent de 4 mm de diamètre intérieur et de 35 cm de longueur. Cette configuration initiale a été utilisée pour établir les protocoles expérimentaux, car on ne peut *a priori* pas négliger l'absorption dans ce tube. Selon les débits d'alimentation, on observe différents types d'écoulement. Lorsque le débit de gaz est faible par rapport au débit de liquide, on peut observer des bulles de gaz d'une taille inférieure au diamètre du tube. Pour un débit de gaz intermédiaire, on observe un écoulement segmenté. Le gaz est alors présent sous forme de longues bulles séparées par des bouchons de liquide (régime de Taylor). La longueur de ces bulles est d'autant plus importante que le débit de gaz est grand. Lorsque la vitesse du gaz augmente par rapport à celle du liquide, on observe un écoulement annulaire ou encore un flux de gaz transportant des gouttes de liquide éparses. Cette première configuration du dispositif expérimental pose deux problèmes majeurs :

- le changement de section ainsi que les accidents (coudes, passage par un raccord) induisent une coalescence des bulles initialement dispersées dans le liquide par le micro-mélangeur. Les caractéristiques du mélange gaz-liquide observé dans le tuyau ne sont donc pas forcément identiques à celles régnant dans le micro-mélangeur.
- il est impossible d'affirmer à partir de l'observation que le gaz est bien dispersé

dans le liquide à l'intérieur du micro-mélangeur. Dans certaines conditions, les deux phases peuvent en effet passer alternativement et n'entrer en contact qu'à la sortie.

7.1.3 Fonctionnement du séparateur gaz-liquide

Dans le séparateur, le mélange gaz-liquide entre par une ouverture dans le couvercle supérieur. Le liquide s'accumule au fond tandis que le gaz ressort par une autre ouverture dans le couvercle supérieur (voir figure 7.2). Lors d'une expérience d'absorption, le remplissage du séparateur permet d'accomplir deux tâches :

- mesurer le débit de liquide par empotage,
- limiter le volume libre dans le séparateur et ainsi permettre une composition la plus homogène possible en phase gaz.

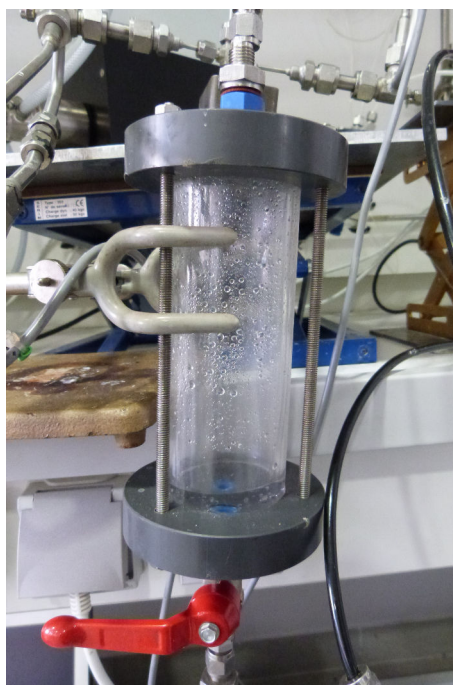


FIGURE 7.2 – Photographie du séparateur gaz-liquide.

Pour évaluer la participation du séparateur au transfert gaz-liquide, une expérience est réalisée avec un séparateur déjà rempli d'une solution $0,5 \text{ M KHCO}_3 / 0,5 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ et en alimentant le réacteur en gaz uniquement. Des mesures par chromatographie montrent que la composition du gaz n'est pas modifiée par son passage dans le séparateur. On en déduit que l'absorption dans cet élément du montage peut être négligée. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la phase liquide ne soit pas agitée. De plus, les débits de gaz sont trop importants pour qu'une faible vitesse d'absorption ait un impact visible sur les concentrations.

7.1.4 Configurations finales

Configuration 1

Pour limiter l'effet de la coalescence, le raccord de sortie de la configuration initiale est remplacé par un raccord dont le diamètre interne est inférieur à 1 mm. La longueur de la liaison entre le micro-mélangeur et le séparateur est diminuée au maximum dans le but d'évaluer la contribution du réacteur seul (cette configuration est visible à la figure 7.3). Le volume total de la zone de contact entre les phases gaz et liquide est de $1,21 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

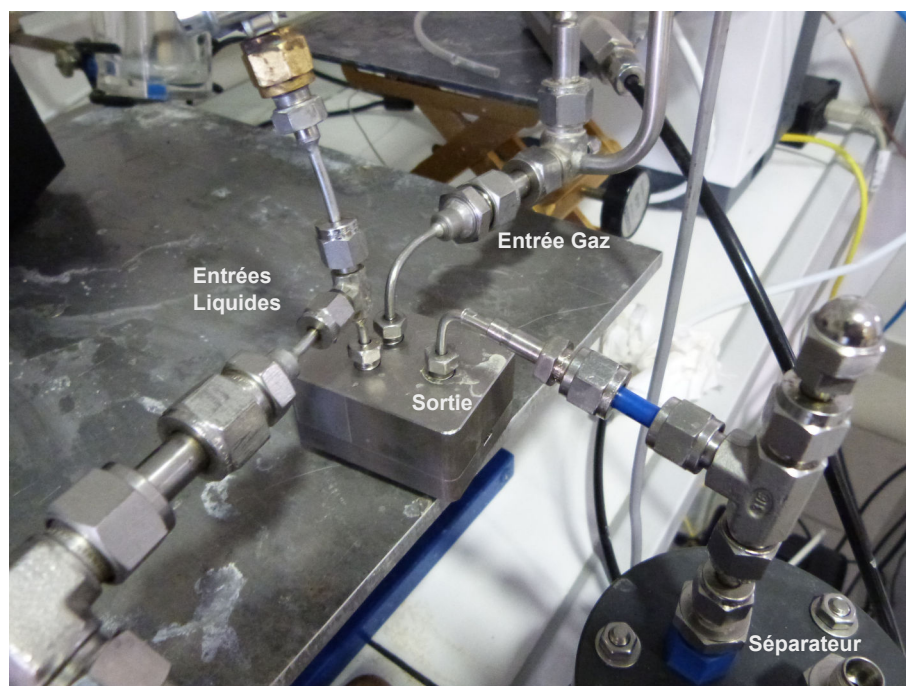


FIGURE 7.3 – Photographie de l'environnement direct du micro-mélangeur dans la configuration 1.

Configuration 2

Un tube en plastique de diamètre intérieur 3,1 mm et de longueur 20 cm est ajouté à la sortie du micro-mélangeur pour permettre l'observation directe de l'écoulement gaz-liquide. Cette deuxième configuration est visible sur la figure 7.4. Tous les autres éléments sont identiques à la configuration 1. Le volume total de la zone de contact entre les phases gaz et liquide est dans ce cas de $3,30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

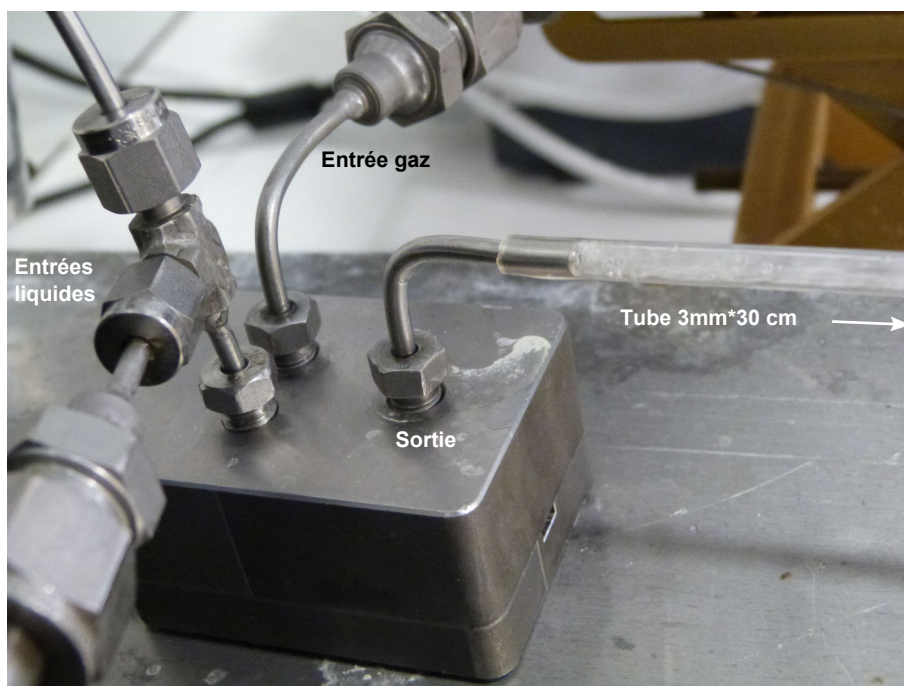


FIGURE 7.4 – Photographie de l’environnement direct du micro-mélangeur dans la configuration 2.

7.2 Influence des conditions expérimentales

Les paramètres étudiés sont : le débit de gaz, le débit de liquide et la nature du solvant. Les expériences d’absorption sont réalisées avec un gaz comprenant des quantités égales de dioxyde de carbone et de méthane. Le débit de gaz est réglé grâce aux régulateurs de débit dans une plage allant de 13 mL/min à 50 mL/min. Le débit de liquide est réglé par une pompe à engrenages sur une plage allant de 0 à 70 mL/min. Les expériences d’absorption physique sont menées dans l’eau distillée, tandis qu’une solution basique permet d’évaluer l’apport de la réaction chimique à l’absorption.

7.2.1 Efficacité d’absorption physique des différentes configurations

Configuration 1

Dans ce système, la distance entre le micro-mélangeur et le séparateur gaz-liquide est réduite au maximum, de manière à évaluer au plus proche la performance du mélangeur seul. Les valeurs d’efficacité d’absorption en fonction du débit d’eau pour différents débits de gaz sont reportées à la figure 7.5.

La tendance est similaire à celle observée dans la configuration initiale. Pour chaque débit de gaz, l’efficacité d’absorption présente un maximum pour des débits de liquide différents. Lorsque le débit de gaz est faible ($Q_G = 13$ mL/min), le maximum est mal déterminé mais il est probablement situé entre $Q_L = 20$ mL/min et $Q_L = 30$ mL/min.

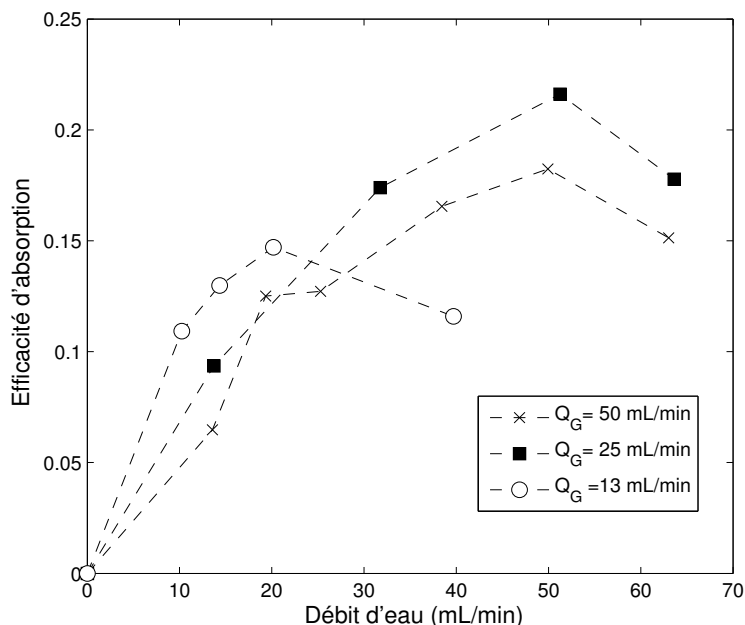


FIGURE 7.5 – Efficacité d’absorption physique en fonction du débit d’eau dans la configuration 1.

Il est à noter que dans ces conditions, il est difficile de réaliser des expériences précises. En effet, le faible débit de gaz ne permet pas de remplacer rapidement le contenu du séparateur. Le gaz à analyser est alors susceptible d’être dilué dans le gaz initialement contenu dans le séparateur et de voir sa concentration faussée. D’autre part, la pression augmentant avec le débit de liquide, il devient rapidement impossible d’injecter du gaz dans le micro-mélangeur. Pour des débits de gaz de 25 mL/min et 50 mL/min, on observe un maximum pour un débit liquide Q_L entre 40 et 50 mL/min. L’efficacité est plus élevée pour $Q_G = 25$ mL/min car le temps de passage du gaz dans le mélangeur est plus important.

Lorsque Q_L augmente, la pression à l’entrée du micro-mélangeur (représentée à la figure 7.6) augmente ce qui a pour effet de modifier l’équilibre entre le dioxyde de carbone plus soluble et l’eau. Ainsi, pour des débits de liquide inférieurs à 50 mL/min, l’augmentation de l’efficacité peut être expliquée en partie par une meilleure solubilité. Lorsque Q_L est supérieur à 50 mL/min, le temps de passage du gaz devient si court que l’efficacité est limitée même si la vitesse de transfert est importante.

Configuration 2

Le but de ces expériences est de voir s’il est possible de profiter de la dispersion créée par le micro-mélangeur pour prolonger l’absorption dans un tube à la sortie. Par rapport à la configuration initiale, cette configuration bénéficie d’un design différent au niveau de la sortie du micro-mélangeur : le raccord qui collecte le mélange gaz-liquide possède un diamètre interne très faible (inférieur à 1 mm) et permet ainsi d’éviter la coalescence qui avait lieu dans la configuration initiale. Ce raccord amène la dispersion dans un tube de

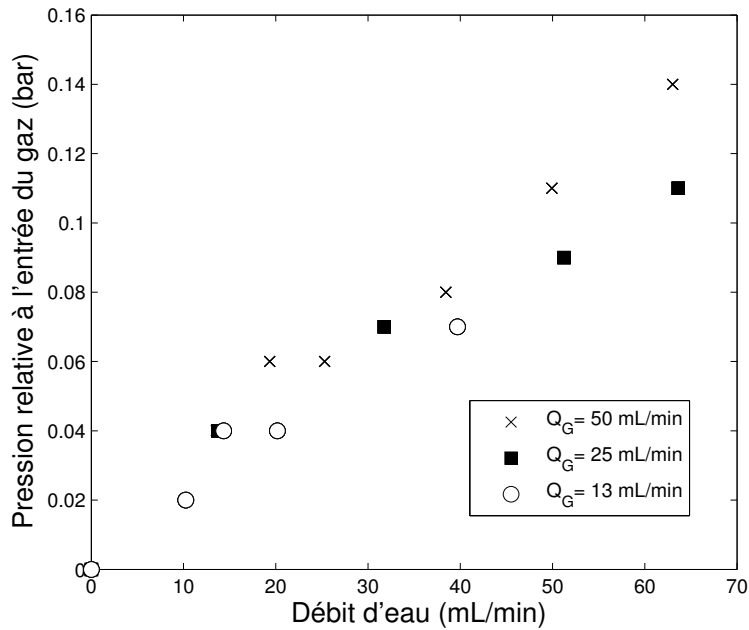


FIGURE 7.6 – Surpression à l’entrée du micro-mélangeur en fonction du débit d’eau dans la configuration 1.

3 mm de diamètre intérieur.

Les valeurs d’efficacité d’absorption en fonction du débit d’eau pour différents débits de gaz sont reportées sur la figure 7.7. Ces graphes présentent la même allure que ceux de la figure 7.5 obtenus pour la configuration 1. Pour chaque débit de gaz, il existe un débit d’eau qui maximise l’efficacité d’absorption. Pour un faible débit de gaz ($Q_G = 13$ mL/min), le maximum pourrait se situer entre $Q_L = 25$ mL/min et $Q_L = 40$ mL/min. Pour des débits de gaz moyens et élevés ($Q_G = 25$ mL/min et $Q_G = 50$ mL/min) le maximum se situe autour de $Q_L = 40$ mL/min. Ces constats, similaires à ceux issus de l’étude de la configuration 1, appellent les mêmes conclusions.

Comparaison des configurations

Les valeurs d’efficacité des deux configurations sont comparées à la figure 7.8 pour un débit de gaz de 50 mL/min.

Ce graphe démontre que l’absorption a aussi lieu dans le tube, spécialement lorsque le débit de liquide est élevé. En terme d’absorption, la rétention du gaz, l’aire et la forme de l’interface gaz-liquide ainsi que la qualité du mélange sont d’une très grande importance. Ces observations sont donc à rapprocher de l’état de la dispersion gaz-liquide. En effet, la variation des débits entraîne une modification importante de la morphologie de l’écoulement.

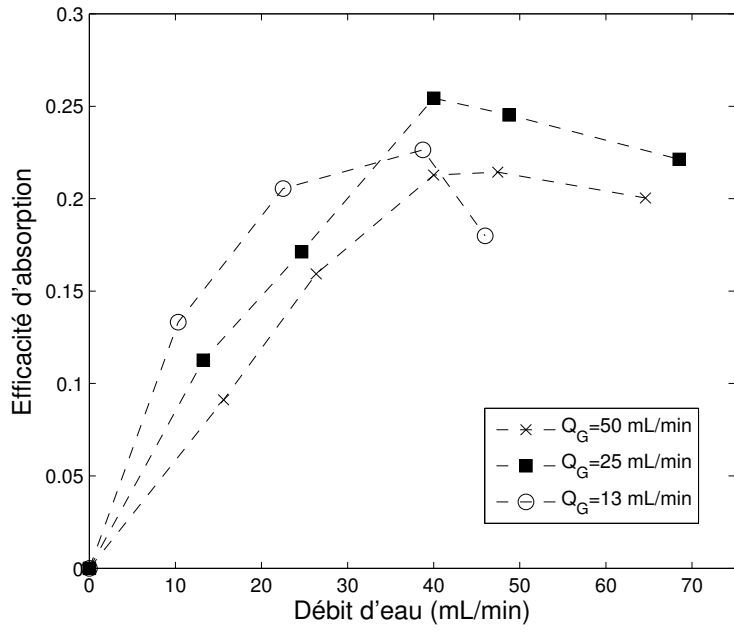


FIGURE 7.7 – Efficacité d'absorption physique en fonction du débit d'eau dans la configuration 2.

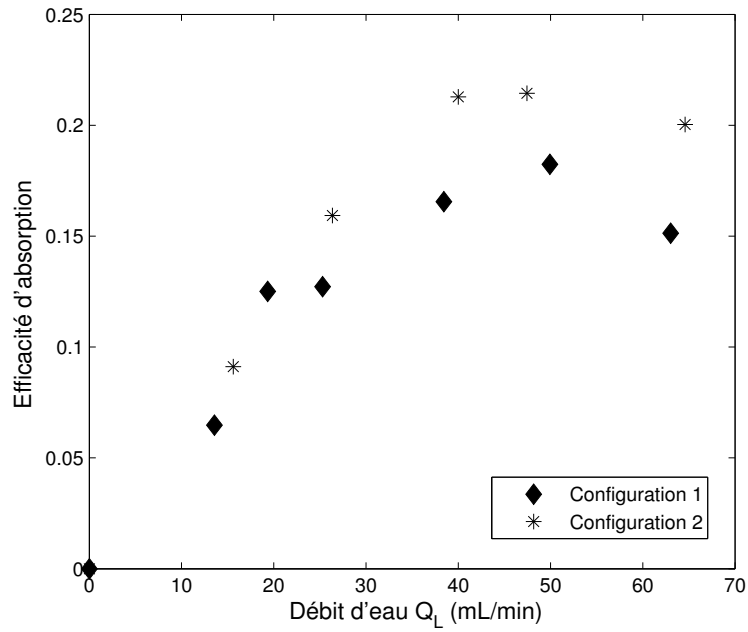


FIGURE 7.8 – Comparaison de l'efficacité d'absorption physique en fonction du débit d'eau pour les deux configurations. $Q_G = 50$ mL/min

7.2.2 Qualité de la dispersion gaz-liquide

Dans la configuration 2, un tube transparent relie la sortie du micro-mélangeur à l'entrée du séparateur gaz-liquide. L'observation directe de la dispersion gaz-liquide est alors possible comme le montrent les photographies de la figure 7.9.



FIGURE 7.9 – Images de la dispersion gaz-liquide à la sortie du micro-mélangeur (à gauche) et à la fin du tube d'observation (à droite), pour un débit de gaz de $Q_G = 50$ mL/min et des débits de liquide de $Q_L = 20$ mL/min (en haut), $Q_L = 40$ mL/min (au milieu) et $Q_L = 60$ mL/min (en bas).

On constate ainsi que les bulles produites lors du passage du gaz dans le micro-mélangeur sont plus petites à l'entrée du tube d'observation mais grossissent par coalescence le long de ce dernier. La taille des bulles observées à l'entrée du tube d'observation constitue, même si elle n'est que qualitative, une indication assez fiable de la qualité de la dispersion créée dans le micro-mélangeur.

Ainsi, lorsque le débit de liquide est faible, les bulles sont de grande taille dès la sortie du micro-mélangeur. Sous certaines conditions, il est même possible que le gaz et le liquide

passent alternativement dans le réacteur, le volume interne du micro-mélangeur n'étant que de $78 \mu\text{L}$, ce qui signifierait que le contact entre les deux phases est très réduit. A la fin du tube, les bulles occupent toute la section du tube et sont séparées par de courts bouchons de liquide (régime de Taylor).

Pour une valeur intermédiaire de Q_L , les bulles sont plus petites et produisent une aire interfaciale élevée. Après une phase de coalescence, un régime stable s'installe où les bulles ont un diamètre inférieur au diamètre interne du tube. Finalement, à fort débit de liquide, la faible rétention du gaz est contrebalancée par l'effet positif créé par la petite taille des bulles sur l'aire interfaciale.

7.2.3 Absorption en présence de réaction chimique

Les valeurs d'efficacité d'absorption en fonction du débit de liquide dans la configuration initiale sont reportées à la figure 7.10 pour une phase aqueuse d'eau pure et une solution constituée de bicarbonate de potassium 0,5 M et de carbonate de potassium 0,5 M. En l'absence de catalyseur, la constante vitesse de la réaction de consommation du CO_2 est de l'ordre de 10^{-2} s^{-1} . Le débit total de gaz est de 50 mL/min .

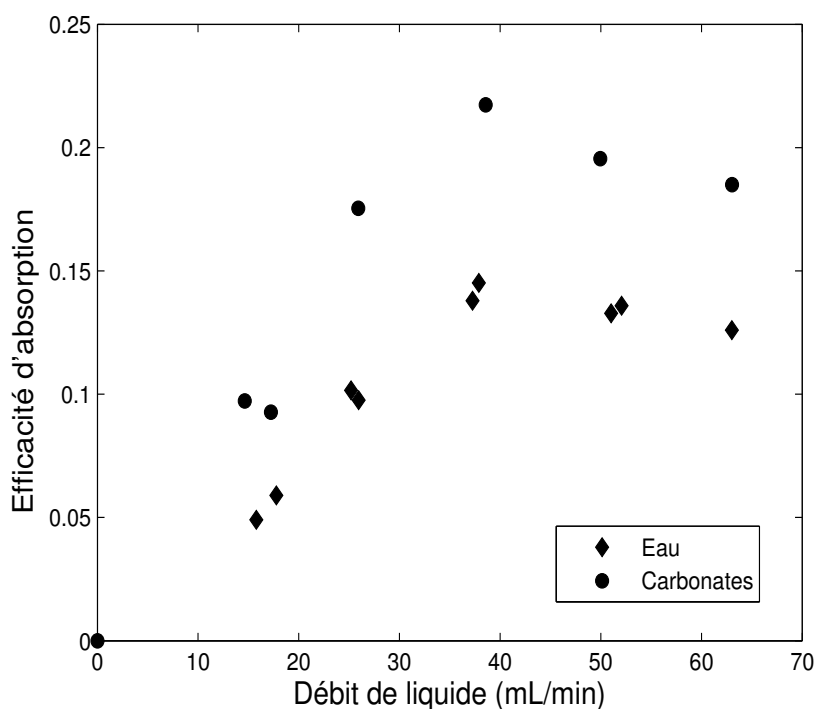


FIGURE 7.10 – Efficacité d'absorption en fonction du débit d'eau (absorption physique) ou du débit de la solution de carbonates (absorption chimique).

L'efficacité d'absorption est logiquement plus importante dans la solution de bicarbonate/carbonate de potassium du fait de l'accélération due à la réaction chimique. Cependant, quel que soit le solvant, on observe la présence d'un maximum pour un débit de liquide d'environ 40 mL/min . Lorsque les débits de liquide sont inférieurs à cette valeur,

on observe en sortie du micro-mélangeur de grosses bulles de gaz. Compte tenu de l'opacité du réacteur, il est impossible de connaître la répartition des phases à l'intérieur et il est possible que le mélangeur soit par moment rempli entièrement de gaz. Dans ce cas l'absence de contact entre le gaz et le liquide pourrait expliquer la faiblesse de l'absorption. Le maximum d'absorption correspond à une valeur du rapport entre débit de liquide et débit de gaz Q_L/Q_G légèrement inférieure à 1. Ces conditions opératoires semblent être les plus adaptées au transfert de matière. En sortie, on observe des bulles de plus petite taille séparées par des bouchons de liquide. Pour des débits de liquide plus importants, l'absorption diminue vers des valeurs intermédiaires. La taille des bulles de gaz observées en sortie ne varie pas beaucoup mais la vitesse globale d'écoulement augmente, réduisant par là même le temps de séjour du gaz. C'est cette diminution du temps de contact entre les deux phases qui semble être à l'origine de la chute des performances d'absorption.

7.3 Mesure de $k_L a$

La mesure du coefficient volumique de transfert de matière côté liquide $k_L a$ permet de caractériser le système de manière globale et de comparer sa performance avec d'autres types de contacteurs gaz-liquide.

7.3.1 Modèle de transfert

Le modèle développé pour exploiter les résultats expérimentaux repose sur les hypothèses suivantes :

- les deux phases s'écoulent à co-courant sans dispersion axiale (réacteur piston idéal),
- l'absorption du méthane est négligeable,
- la résistance au transfert dans la phase gazeuse est négligeable.

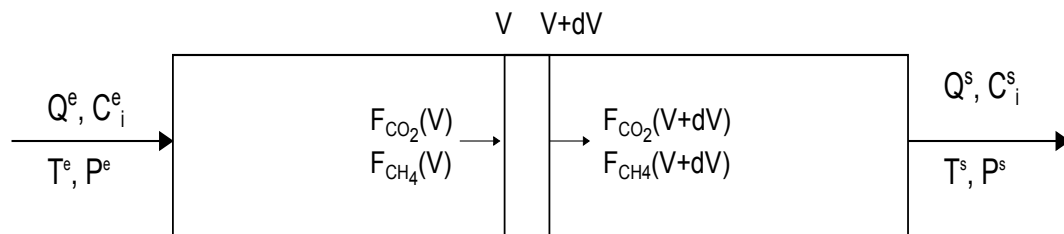


FIGURE 7.11 – Schéma du réacteur dans le cadre du modèle d'interprétation des résultats

Les bilans de matière différentiels en phase gaz sur les deux composants sont les suivants :

$$F_{CO_2}(V) = F_{CO_2}(V) + \frac{\partial F_{CO_2}}{\partial V} dV + (1 - \epsilon) \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} dV + R\epsilon_L dV \quad (7.2)$$

$$F_{CH_4}(V) = F_{CH_4}(V) + \frac{\partial F_{CH_4}}{\partial V} dV + (1 - \epsilon) \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} dV \quad (7.3)$$

Avec :

- F_i (mol/s) : débit molaire de i en phase gaz
- C_i (mol/m³) : concentration molaire de i en phase gaz
- R (mol/m³/s) : vitesse d'absorption par unité de volume de liquide
- ϵ_L (m³_{liquide}/m³_{total}) : rétention liquide calculée par rapport des débits liquide et total
- V (m³) : volume du réacteur utilisé comme coordonnée pour le modèle

En régime permanent, les concentrations ne dépendent que de la position dans le réacteur et les équations précédentes s'écrivent alors :

$$\frac{dF_{CO_2}}{dV} = -R\epsilon_L \quad (7.4)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dV} = 0 \quad (7.5)$$

Le flux molaire de i est le produit du débit volumique total Q et de la concentration molaire C_i qui sont tous deux variables le long du réacteur.

$$Q * \frac{dC_{CO_2}}{dV} + C_{CO_2} * \frac{dQ}{dV} = -R\epsilon_L \quad (7.6)$$

$$Q * \frac{dC_{CH_4}}{dV} + C_{CH_4} * \frac{dQ}{dV} = 0 \quad (7.7)$$

Soit, en substituant 7.7 dans 7.6 :

$$Q * \frac{dC_{CO_2}}{dV} + C_{CO_2} * \left(-\frac{Q}{C_{CH_4}} * \frac{dC_{CH_4}}{dV} \right) = -R\epsilon_L \quad (7.8)$$

Les pressions étant faibles, on peut considérer le gaz comme un mélange de gaz parfaits :

$$C_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{RT} = \frac{P * y_{CO_2}}{RT} \quad (7.9)$$

$$C_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{RT} = \frac{P * (1 - y_{CO_2})}{RT} \quad (7.10)$$

En considérant la pression totale P et la température T comme uniformes, on trouve :

$$\frac{QP}{RT} * \frac{1}{1 - y_{CO_2}} * \frac{dy_{CO_2}}{dV} = -R\epsilon_L \quad (7.11)$$

Le débit Q peut être déterminé à partir d'un bilan de matière (en régime permanent le flux molaire de méthane est conservé) :

$$F_{CH_4}(V) = F_{CH_4}^e \quad (7.12)$$

$$Q(V) = \frac{Q^e * C_{CH_4}^e}{C_{CH_4}(V)} \quad (7.13)$$

$$Q(V) = Q^e * \frac{1 - y_{CO_2}^e}{1 - y_{CO_2}(V)} \quad (7.14)$$

où l'exposant e se rapporte aux grandeurs à l'entrée du réacteur. Soit, en remplaçant dans l'équation 7.11 :

$$\frac{Q^e P}{RT} * \frac{1 - y_{CO_2}^e}{(1 - y_{CO_2})^2} * dy_{CO_2} = -R\epsilon_L dV \quad (7.15)$$

7.3.2 Absorption physique

Le flux volumique d'absorption dans le cas d'une absorption physique peut s'écrire de la manière suivante :

$$R = k_L a * (C_{CO_2,L}^i - C_{CO_2,L}) \quad (7.16)$$

Avec :

- $C_{CO_2,L}^i$ (mol/m³) : concentration du dioxyde de carbone à l'interface côté liquide, en équilibre avec la pression partielle de dioxyde de carbone à l'interface côté gaz,
- $C_{CO_2,L}$ (mol/m³) : concentration du dioxyde de carbone en phase liquide.

Si l'on suppose que la résistance au transfert en phase gazeuse est négligeable (c'est à dire que la fraction molaire de CO_2 à l'interface à la même valeur qu'au sein du gaz) et que la loi de Henry décrit bien l'équilibre à l'interface :

$$C_{CO_2,L}^i = P_{CO_2}^i * H = P_{tot} * y_{CO_2} * H \quad (7.17)$$

Avec :

- H (mol/m³/Pa) : constante de Henry du dioxyde de carbone dans le solvant utilisé.

La concentration en dioxyde de carbone dans le liquide est calculée à l'aide d'un bilan de matière sur la phase liquide en régime permanent :

$$F_{CO_2,L}(V) + R\epsilon_L dV = F_{CO_2,L}(V + dV) \quad (7.18)$$

Le débit volumique de liquide Q_L est uniforme à travers le réacteur donc :

$$\frac{dC_{CO_2,L}}{dV} = \frac{R\epsilon_L}{Q_L} \quad (7.19)$$

On obtient finalement l'équation 7.20 qu'on résout numériquement par la méthode d'Euler explicite.

$$\frac{dy_{CO_2}}{dV} = -k_{La} * (P_{tot} * y_{CO_2} * H - C_{CO_2,L}) * \frac{RT\epsilon_L}{Q^e P_{tot}} * \frac{(1 - y_{CO_2})^2}{1 - y_{CO_2}^e} \quad (7.20)$$

La fonction objectif 7.21 est minimisée en faisant varier le paramètre k_{La} .

$$F = (y_{CO_2}^{exp} - y_{CO_2}^{mod})^2 \quad (7.21)$$

Avec :

- $y_{CO_2}^{exp}$: valeur expérimentale de la fraction molaire de dioxyde de carbone en sortie du montage
- $y_{CO_2}^{mod}$: valeur de la fraction molaire de dioxyde de carbone en sortie du montage évaluée à l'aide du modèle

Différentes valeurs d'initialisation pour k_{La} comprises dans le domaine [0,01-1] sont testées sans que le résultat de l'optimisation ne varie.

Configuration 1

Les résultats pour la configuration 1 sont présentés sur la figure 7.12

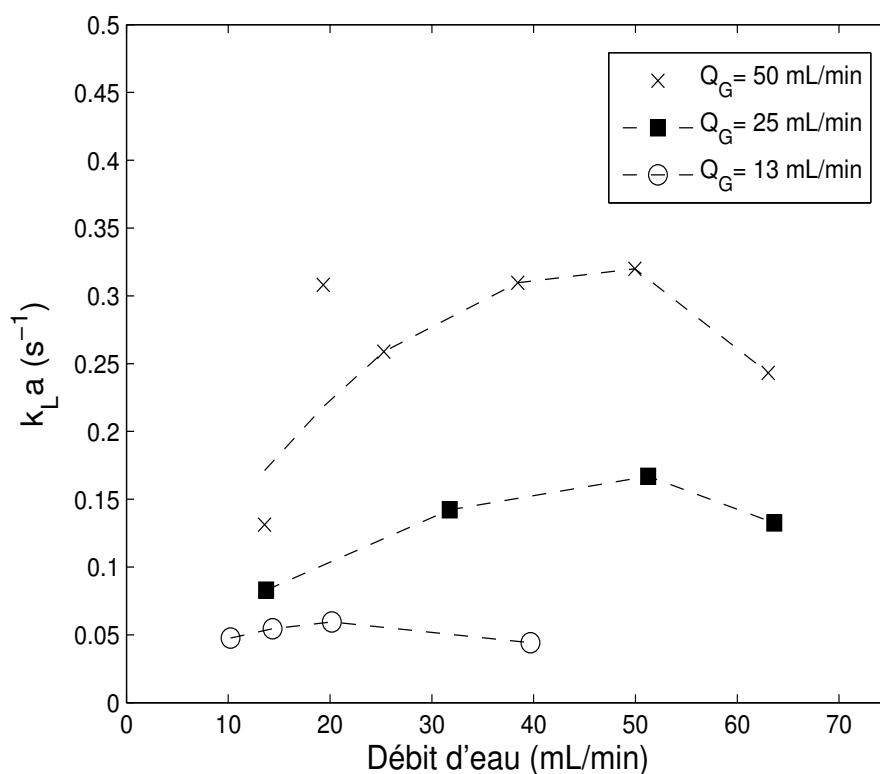


FIGURE 7.12 – Valeurs de k_{La} en fonction du débit d'eau pour différents débits de biogaz.

Les valeurs de k_La s'échelonnent entre 0,05 et 0,3 s⁻¹ et augmentent avec le débit de gaz, ce qui constitue un comportement différent de celui observé lors des mesures directes d'efficacité d'absorption (paragraphe 7.2). En effet, à débit liquide fixé, l'efficacité présentait un maximum en fonction du débit de gaz. Or, bien que cette efficacité ne soit que légèrement plus faible lorsque le débit de gaz est très important, les résultats de la figure 7.12 montrent que l'intensité du transfert est plus importante à débit élevé, ce qui se traduit par une valeur de k_La plus élevée. Pour chaque débit de gaz, k_La semble passer par un maximum lorsque le débit d'eau augmente.

Configuration 2

Les résultats pour la configuration 2 sont présentés à la figure 7.13

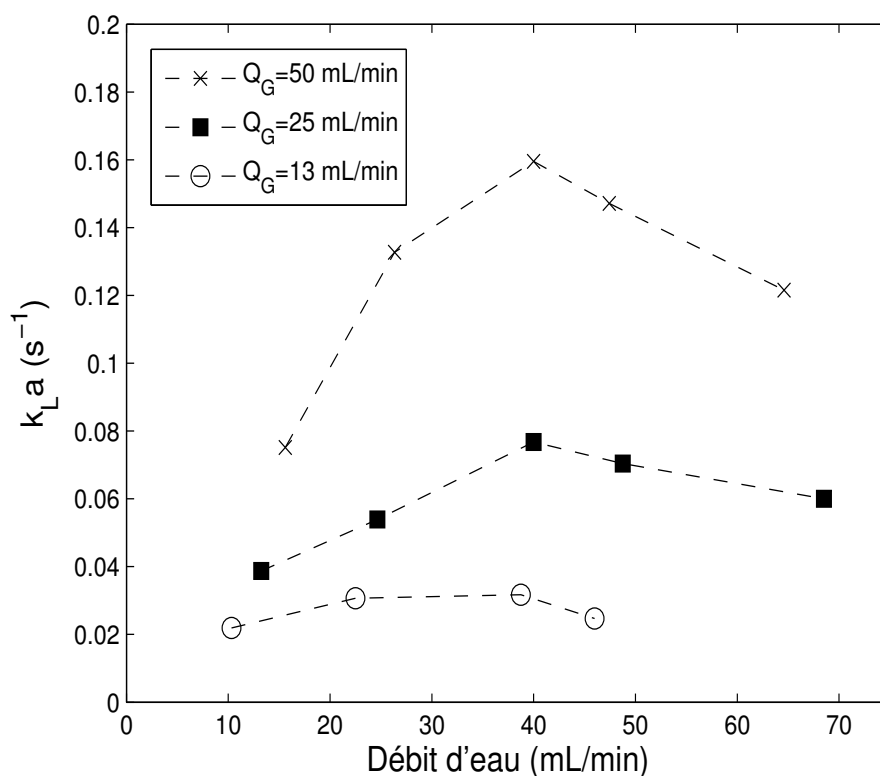


FIGURE 7.13 – Valeurs de k_La en fonction du débit d'eau pour différents débits de biogaz.

Les valeurs de k_La s'échelonnent entre 0,02 et 0,16 s⁻¹ et augmentent avec le débit de gaz. Le coefficient volumique de transfert k_La semble passer, là encore, par un maximum lorsque le débit d'eau augmente, et ce pour chacun des débits de gaz étudiés. Par rapport à la configuration 1, les valeurs de k_La obtenues pour les mêmes débits sont divisées de moitié. L'intensité du transfert de matière est donc moins importante dans ce second système, ce qui peut être lié à la coalescence des bulles dans le tube d'observation.

Estimation des différentes contributions

Les valeurs de $k_L a$ ainsi déterminées sont des valeurs globales pour le système pris dans sa totalité : le micro-mélangeur, le tube qui le relie au séparateur et le séparateur gaz-liquide. Comme nous l'avons indiqué plus haut, des expériences spécifiques indiquent que l'on peut négliger l'absorption dans le séparateur. Selon la représentation schématique du système présentée à la figure 7.14, les valeurs mesurées sont $(k_L a)_{conf1}$ et $(k_L a)_{conf2}$. La valeur caractéristique du Caterpillar seul que nous cherchons à calculer est $(k_L a)_{MM}$. Tous les temps de passage τ sont calculés sur la base du débit total d'alimentation et du volume. Les valeurs numériques présentées ci-dessous sont associées aux conditions expérimentales suivantes :

- débit d'eau $Q_L = 40$ mL/min
- débit de biogaz $Q_G = 50$ mL/min

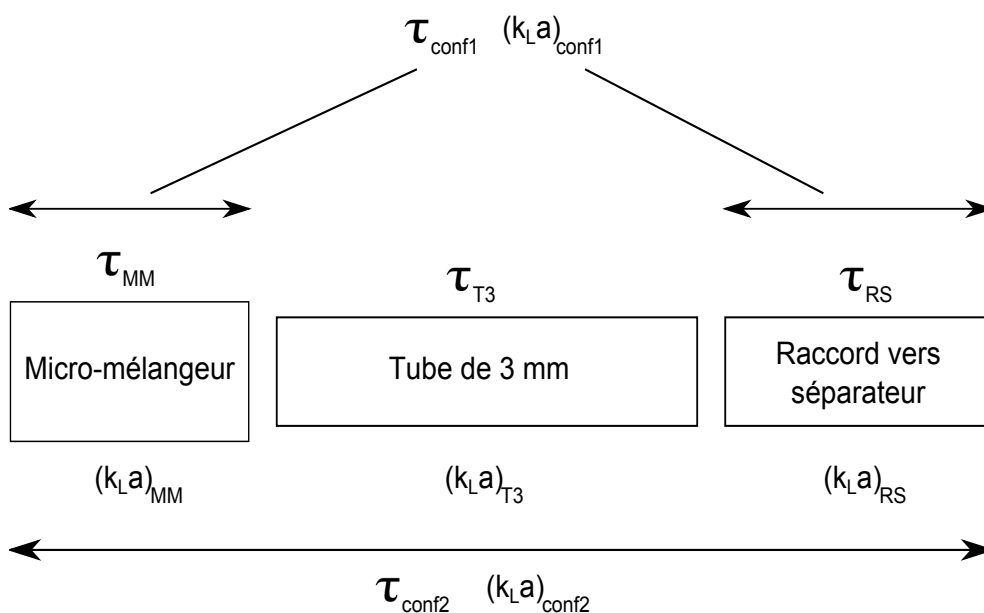


FIGURE 7.14 – Représentation schématique des différentes parties du système contribuant à l'absorption.

La configuration 1 présente deux éléments sur trois : le tube de 3 mm de diamètre est absent. Les deux contributions de ce système sont liées [121] par la relation 7.22 :

$$(k_L a)_{conf1} * \tau_{conf1} = (k_L a)_{MM} * \tau_{MM} + (k_L a)_{RS} * \tau_{RS} \quad (7.22)$$

Les contributions dans la configuration 2 sont calculées ainsi :

$$\begin{aligned} (k_L a)_{conf2} * \tau_{conf2} &= (k_L a)_{MM} * \tau_{MM} + (k_L a)_{T3} * \tau_{T3} + (k_L a)_{RS} * \tau_{RS} \\ &= (k_L a)_{conf1} * \tau_{conf1} + (k_L a)_{T3} * \tau_{T3} \end{aligned} \quad (7.23)$$

On peut ainsi déterminer la valeur de $(k_L a)_{T3}$ qui est estimée à $0,08 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par Vandu et al. [122] pour le transfert air-eau dans des canaux de faible diamètre (1 à 3 mm).

Finalement, si l'on suppose que le coefficient de transfert du raccord vers le séparateur est identique à celui de tube T3, on peut estimer la contribution du micro-mélangeur seul à l'aide de l'équation 7.22. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que les deux éléments comparés sont constitués de tubes du même diamètre et que le régime d'écoulement et la taille des bulles, établis dès les premiers centimètres du tube T3, varie peu par la suite. Sous ces précautions d'interprétation, on peut estimer le coefficient de transfert du micro-mélangeur seul à $(k_L a)_{MM} = 3,5 \text{ s}^{-1}$.

TABLE 7.1 – Valeurs numériques pour le calcul des différentes contributions pour $Q_L = 40 \text{ mL/min}$ et $Q_G = 50 \text{ mL/min}$.

Elément	$\tau \text{ (s)}$	$k_L a * \tau$	$k_L a \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Conf2	2,2	0,35	0,16
Conf1	0,81	0,24	0,3
T3	1,4	0,11	0,078
MM	0,052	0,18	3,5
RS	0,75	0,059	0,078

7.3.3 Absorption avec réaction chimique

Le système utilisé pour l'absorption chimique présenté au chapitre 4.3 est utilisé. Pour rappel, l'expression de la vitesse d'absorption dans ce système est la suivante :

$$R = k_L a \sqrt{1 + \frac{k_{app} D}{k_L^2}} C^i \quad (7.24)$$

Si l'on reprend l'équation 7.15 avec cette nouvelle expression de R , on obtient :

$$\frac{dy_{CO_2}}{dV} = -\frac{HRT\epsilon_L}{Q^e P_{tot}(1 - y_{CO_2}^e)} * a * \sqrt{k_L^2 + k_{app} D} * y_{CO_2}(1 - y_{CO_2})^2 \quad (7.25)$$

La fonction objectif 7.26 est minimisée en faisant varier le paramètre $k_L a$.

$$F = \sum_{i=1}^4 (y_{CO_2}^{exp,i} - y_{CO_2}^{mod,i})^2 \quad (7.26)$$

où l'indice i représente l'une des 4 expériences réalisées en faisant varier la concentration de catalyseur (tableaux 7.2 et 7.3). L'optimisation permet donc de trouver les valeurs de k_L et a qui assurent le meilleur accord entre les valeurs de y_{CO_2} mesurées en

sortie du réacteur d'une part et les valeurs de y_{CO_2} calculées par le modèle d'autre part, et ce pour l'ensemble des 4 expériences.

Les conditions choisies pour ces expériences sont celles qui permettent une manipulation aisée :

- un débit de liquide de 40 mL/min permet de remplir le séparateur en moins de 10 minutes. Ce délai est suffisant pour l'établissement d'un régime d'écoulement stable et permet de limiter la durée d'une expérience.
- un débit de gaz de 50 mL/min assure une bonne mobilité du gaz et limite les effets de dilution dans le séparateur.

Configuration 1

Les expériences réalisées pour la mesure de k_L et a sont résumées dans le tableau 7.2.

TABLE 7.2 – Résumé des expériences pour la détermination de k_L et a dans la configuration 1.

C_{NaOCl} (mol/m ³)	k_{app} (s ⁻¹)	Rétention liquide	Fraction molaire de CO ₂ en sortie (%)
20,5	31,6	0,43	12,0
40,2	62,0	0,42	9,13
59,1	91,3	0,42	8,70
77,4	119	0,44	5,92

Les valeurs de k_L et a permettant d'avoir le meilleur accord entre ces données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle sont :

$$k_L = 6,02 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$$

$$a = 802 \text{ m}^{-1}$$

$$k_L a = 0,48 \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs expérimentales de la fraction molaire de dioxyde de carbone en fonction de la concentration du catalyseur sont aussi reportées à la figure 7.15 où elles sont comparées aux résultats du modèle utilisant les paramètres k_L et a ci-dessus, à titre de vérification. La valeur de $k_L a$ ainsi obtenue peut être comparée à celle issue de la méthode d'absorption physique (page 122) : $k_L a_{physique} = 0,30 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur. Le fait que la diffusivité du dioxyde de carbone soit plus élevée dans la solution de carbonates que dans l'eau, pourrait impliquer une valeur de k_L plus importante dans le cas de l'absorption chimique. L'influence du solvant sur l'aire interfaciale est plus difficile à estimer : la solution de KHCO₃/K₂CO₂ pourrait inhiber la coalescence des bulles, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter l'aire interfaciale.

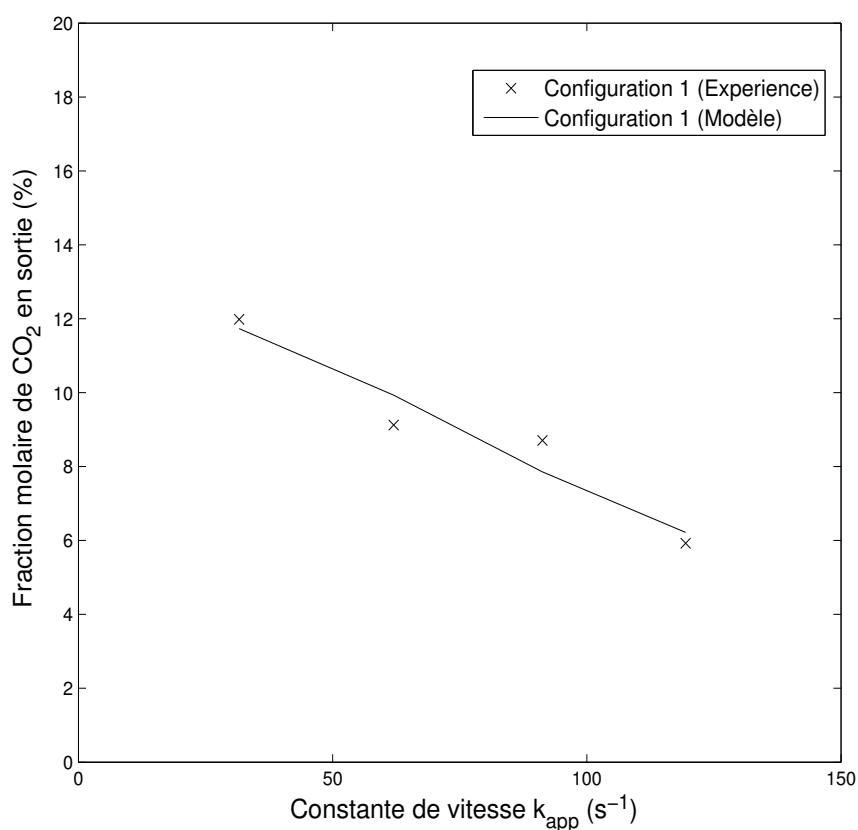


FIGURE 7.15 – Fraction molaire de dioxyde de carbone en sortie du réacteur en fonction de la vitesse de la réaction dans la configuration 1.

Configuration 2

Les expériences réalisées pour la mesure de k_L et a sont résumées dans le tableau 7.3.

TABLE 7.3 – Résumé des expériences pour la détermination de k_L et a dans la configuration 2.

C_{NaOCl} (mol/m ³)	k_{app} (s ⁻¹)	Rétention liquide	Fraction molaire de CO ₂ en sortie (%)
10,3	16,0	0,44	15,9
20,5	31,6	0,43	13,1
30,4	47,0	0,42	8,00
40,2	40,2	0,42	5,90

Les valeurs de k_L et a permettant d'avoir le meilleur accord entre ces données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle sont :

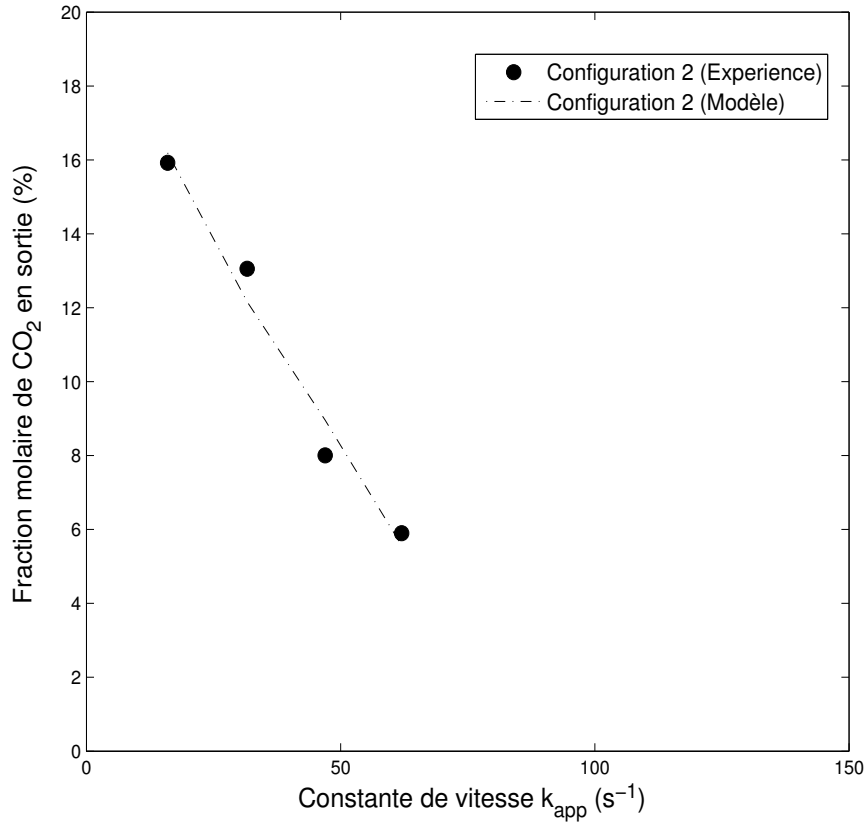


FIGURE 7.16 – Fraction molaire de dioxyde de carbone en sortie du réacteur en fonction de la vitesse de la réaction dans la configuration 2.

$$k_L = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$a = 599 \text{ m}^{-1}$$

$$k_L a = 0,14 \text{ s}^{-1}$$

Les valeurs expérimentales de la fraction molaire de dioxyde de carbone en fonction de la vitesse apparente de réaction sont aussi reportées à la figure 7.16 où elles sont comparées aux fractions molaires de dioxyde de carbone estimées à partir du modèle utilisant les paramètres k_L et a ci-dessus, à titre de vérification. La comparaison de la valeur de $k_L a$ ainsi obtenue avec celle issue de la méthode d'absorption physique (page 123) $k_L a_{physique} = 0,16 \text{ s}^{-1}$ montre que ces valeurs diffèrent très peu.

Par rapport à la configuration 1, les valeurs de k_L et de a sont plus faibles. Le long du tube reliant le micro-mélangeur au séparateur, les bulles coalescent, ce qui peut expliquer la diminution de l'aire interfaciale globale. La diminution du coefficient de transfert k_L peut, quant à elle, être expliquée par une moins bonne efficacité de mélange. Finalement, les performances d'absorption ne sont que légèrement supérieures alors que le

volume de contact gaz-liquide est multiplié par 2,75 entre les deux configurations, ce qui montre que l'intensité du transfert est bien plus importante dans la première configuration et donc que le micro-mélangeur est le siège d'une part très importante du transfert.

Estimation des différentes contributions

L'un des objectifs de la mise en place et de la comparaison des configurations était de pouvoir mesurer l'apport de chaque partie du système à la séparation et, *in fine*, de caractériser l'efficacité du mélangeur seul. Cet objectif est rempli grâce aux mesures réalisées en absorption physique. Dans le cas de l'absorption en présence de réaction chimique ce n'est pas possible : dans certaines conditions (notamment lorsque la vitesse de réaction est faible) la configuration 1 est plus efficace que la configuration 2 malgré un temps de passage plus faible. Les calculs *a posteriori* du nombre de Hatta placent les expériences en régime de réaction intermédiaire ($0,3 < Ha < 3$) même si, pour les faibles concentrations de catalyseur, on s'approche de la limite basse. Ce phénomène reste donc pour l'instant inexpliqué mais met en lumière de possibles phénomènes d'interdépendance entre les contributions des différentes parties : il est possible que la présence d'un élément dans le montage modifie les performances des autres parties (à travers, par exemple, un changement dans les conditions d'écoulement).

7.3.4 Comparaison avec les travaux de la littérature

Les micro-mélangeurs ont été largement utilisés pour la production d'émulsions aux propriétés contrôlées [123] ou pour réaliser des opérations de transfert liquide-liquide [124]. Pour le transfert gaz-liquide, les réacteurs micro-structurés les plus fréquemment étudiés sont les réacteur à film tombant ([26],[125]) et les micro-canaux. Le tableau 7.4 fournit un résumé non-exhaustif des travaux de la littérature proposant des valeurs de $k_L a$. Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs mesurées dans les présents travaux, notamment pour les systèmes constitués de canaux d'un diamètre comparable à celui utilisé ici.

7.4 Conclusion

Des expériences d'absorption du dioxyde de carbone contenu dans un biogaz synthétique ont été réalisées en utilisant un micro-mélangeur. Les mesures permettent de montrer qu'il est possible de capturer dans l'eau jusqu'à 25% du CO_2 contenu dans le gaz. Dans une variante du système, l'ajout d'un tube destiné à l'observation de la dispersion gaz-liquide a un impact assez faible sur l'efficacité d'absorption car celui-ci est beaucoup moins performant que le micro-mélangeur. Ceci est confirmé par des mesures de $k_L a$ pour différentes conditions expérimentales. La détermination de $k_L a$ grâce à des mesures d'absorption physique d'un côté et d'absorption avec réaction chimique de l'autre conduit à des résultats similaires : les valeurs de $k_L a$ s'échelonnent -selon les systèmes et les débits d'alimentation- entre $0,02$ et $0,5 \text{ s}^{-1}$ et offrent une bonne comparaison avec la littérature. Pour le micro-mélangeur $k_L a$ est estimé à $3,5 \text{ s}^{-1}$ ce qui témoigne de sa forte intensité de transfert de matière.

TABLE 7.4 – Résumé des travaux sur la mesure de $k_L a$ en micro-canal issus de la littérature.

Auteur	Gaz	Système	k_L (m/s)	a (m ⁻¹)	$k_L a$ (s ⁻¹)
Berčič and Pintar [34]	CH ₄	Canaux circulaires d=1,5 ; 2,5 ; 3,1 mm	-	-	0,006 - 0,3
Roudet et al. [126]	Air	Canaux rectangulaires d _H = 2 mm	1 - 5.10 ⁻⁴	200 - 1600	0,05 - 0,7
Sobieszuk et al. [127]	CO ₂	Canaux circulaires d = 0,4 mm	-	-	2 - 6,0
Tan et al. [128]	CO ₂	Canaux rectangulaires d _H = 0,44 mm	1 - 7.10 ⁻⁴	-	-
Wang et al. [129]	O ₂	Canaux rectangulaires d _H = 66,7 ; 133,3 ; 266,7 μm	-	-	0,4 - 2
Yue [36]	CO ₂	Canaux rectangulaires d _H = 666,7 μm	5 - 15.10 ⁻⁴	3000 - 9000	0,2 - 21

Chapitre 8

Etude expérimentale du reformage catalytique du biogaz en canal étroit

Ce chapitre présente les résultats des expériences de reformage du biogaz. Les mesures de conversion des réactifs en fonction de la température sont présentées et mises en relation avec les différents schémas réactionnels possibles. La détermination des concentrations de sortie en fonction de la variation du temps de passage dans le réacteur permet d'évaluer la vitesse apparente de réaction et de mettre en évidence d'éventuelles limitations diffusionnelles.

8.1 Définitions

Les définitions adoptées pour l'ensemble de ce chapitre sont regroupées dans cette section.

8.1.1 Conversion

Le calcul du taux de conversion d'un réactif permet de savoir quelle fraction de ce réactif a été transformée. Il est compris entre 0 et 1.

Conversion du méthane :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^e - F_{CH_4}^s}{F_{CH_4}^e} \quad (8.1)$$

Conversion du dioxyde de carbone :

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^e - F_{CO_2}^s}{F_{CO_2}^e} \quad (8.2)$$

Avec :

- X_i (-) : taux de conversion de l'espèce i ,
- F_i^e, F_i^s (mol/s) : débit molaire de l'espèce i respectivement en entrée et en sortie du réacteur.

La mesure du débit molaire en sortie de réacteur nécessite la mesure du débit volumique. Cette mesure est complexe à cause des changements de température importants le long du flux de gaz. Pour cette raison, on fait appel au raisonnement suivant pour obtenir les valeurs numériques des taux de conversion à partir des seules fractions molaires :

$$X_i = \frac{F_i^e - F_i^s}{F_i^e} \quad (8.3)$$

$$X_i = \frac{Q^e C_i^e - Q^s C_i^s}{Q^e C_i^e} \quad (8.4)$$

Avec :

- Q^e, Q^s (m³/s) : débit volumique total respectivement en entrée et en sortie du réacteur,
- C_i (mol/m³) : concentration molaire de l'espèce i .

Si l'on considère que l'on est en présence d'un mélange de gaz parfaits (pression proche de la pression atmosphérique) :

$$X_i = \frac{Q^e \frac{P^e y_i^e}{RT^e} - Q^s \frac{P^s y_i^s}{RT^s}}{Q^e \frac{P^e y_i^e}{RT^e}} \quad (8.5)$$

Avec

- P^e, P^s (Pa) : pression totale respectivement en entrée et en sortie du réacteur,
- T^e, T^s (K) : température respectivement en entrée et en sortie du réacteur,
- y_i (mol/m³) : fraction molaire de l'espèce i .
- R (J/K) : constante des gaz parfaits.

Or, l'azote étant inerte, son débit molaire est conservé :

$$F_{N_2}^e = F_{N_2}^s \quad (8.6)$$

$$Q^e \frac{P^e y_{N_2}^e}{RT^e} = Q^s \frac{P^s y_{N_2}^s}{RT^s} \quad (8.7)$$

Finalement, on fait l'hypothèse que la pression est constante (la variation de pression mesurée est inférieure à 0,02 bar) :

$$\frac{Q^s}{Q^e} = \frac{T^s y_{N_2}^e}{T^e y_{N_2}^s} \quad (8.8)$$

En utilisant ce résultat dans l'équation 8.5, on obtient :

$$X_i = \frac{y_i^e - y_i^s \frac{y_{N_2}^e}{y_{N_2}^s}}{y_i^e} \quad (8.9)$$

8.1.2 Temps de séjour

Le temps de séjour t_s des molécules dans le réacteur est défini par :

$$t_s = \int_0^V \frac{dV}{Q} \quad (8.10)$$

A cause de la réaction chimique, Q varie tout au long du réacteur et cette relation n'est pas intégrable en l'état.

On définit toutefois un temps de passage τ qui sera égal au temps de séjour dans le cas où Q ne varie pas :

$$\tau = \frac{V}{Q^e} \quad (8.11)$$

Enfin, on introduit un temps de passage modifié qui prend en compte la masse de catalyseur plutôt que le volume du réacteur :

$$\tau' = \frac{M_{\text{catalyseur}}}{Q^e} \quad (8.12)$$

8.2 Influence de la température

Cette section met en évidence l'influence de la température sur les réactions de reformage. Dans un premier temps, les valeurs théoriques des taux de conversion des réactifs à l'équilibre sont décrites. Ensuite, les valeurs expérimentales sont présentées et commentées.

Un test « à blanc » est d'abord réalisé, c'est-à-dire en absence de catalyseur. Les taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone sont présentés à la figure 8.1.

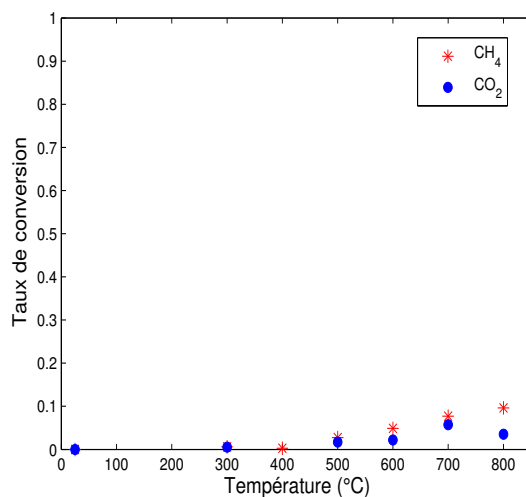


FIGURE 8.1 – Conversion des réactifs en fonction de la température en absence de catalyseur pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 18 : 18 : 64$.

Les taux de conversion augmentent avec la température mais ne dépassent jamais 10% car l'énergie de la liaison C-H dans la molécule de méthane est importante (431 kJ/mol). La quantité d'énergie nécessaire pour la réaction peut être abaissée par l'utilisation d'un catalyseur. Le ruthénium (utilisé ici sur un support d'alumine) est connu pour avoir une activité catalytique importante ainsi qu'une résistance à la formation de coke [130], [131]. La masse de catalyseur placée dans le canal de réaction est fixée pour toutes les expériences à 25 mg.

8.2.1 Conversions à l'équilibre

Les conversions maximales des réactifs peuvent être calculées à partir des concentrations à l'équilibre. Les résultats diffèrent largement selon que l'on autorise ou non la présence de carbone solide dans la résolution de l'équilibre chimique. Le cas simple de l'absence de carbone est présenté en premier lieu.

Sans formation de carbone

La figure 8.2 présente les fractions molaires à l'équilibre en fonction de la température pour tous les constituants dans le cas d'un mélange de départ de composition $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 18 : 18 : 64$.

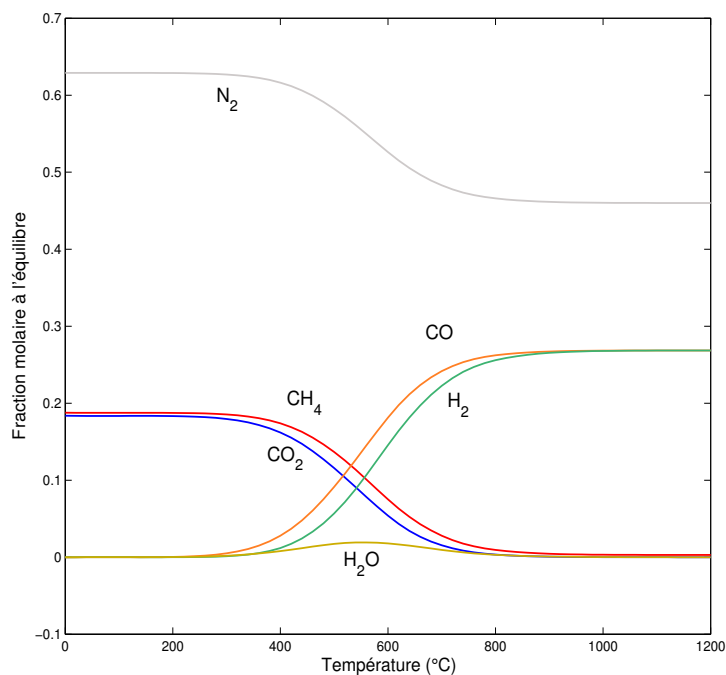


FIGURE 8.2 – Fraction molaire des constituants du gaz en fonction de la température pour une composition de départ de $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 18 : 18 : 64$

On constate que les compositions d'équilibre sont identiques à la composition de

départ pour des températures inférieures à 300°C. A partir de 400°C, les réactifs sont consommés pour produire dihydrogène, monoxyde de carbone et eau. Au-delà de 800°C, les réactifs ont disparu et la composition du mélange n'évolue plus.

La composition d'équilibre dépend naturellement de la composition de départ. Dans ce travail, quatre ratios $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ sont étudiés : 1,7, 1,3, 1 et 0,75. Nous nous intéresserons donc à quatre courbes d'équilibre qui sont proposées à la figure 8.3.

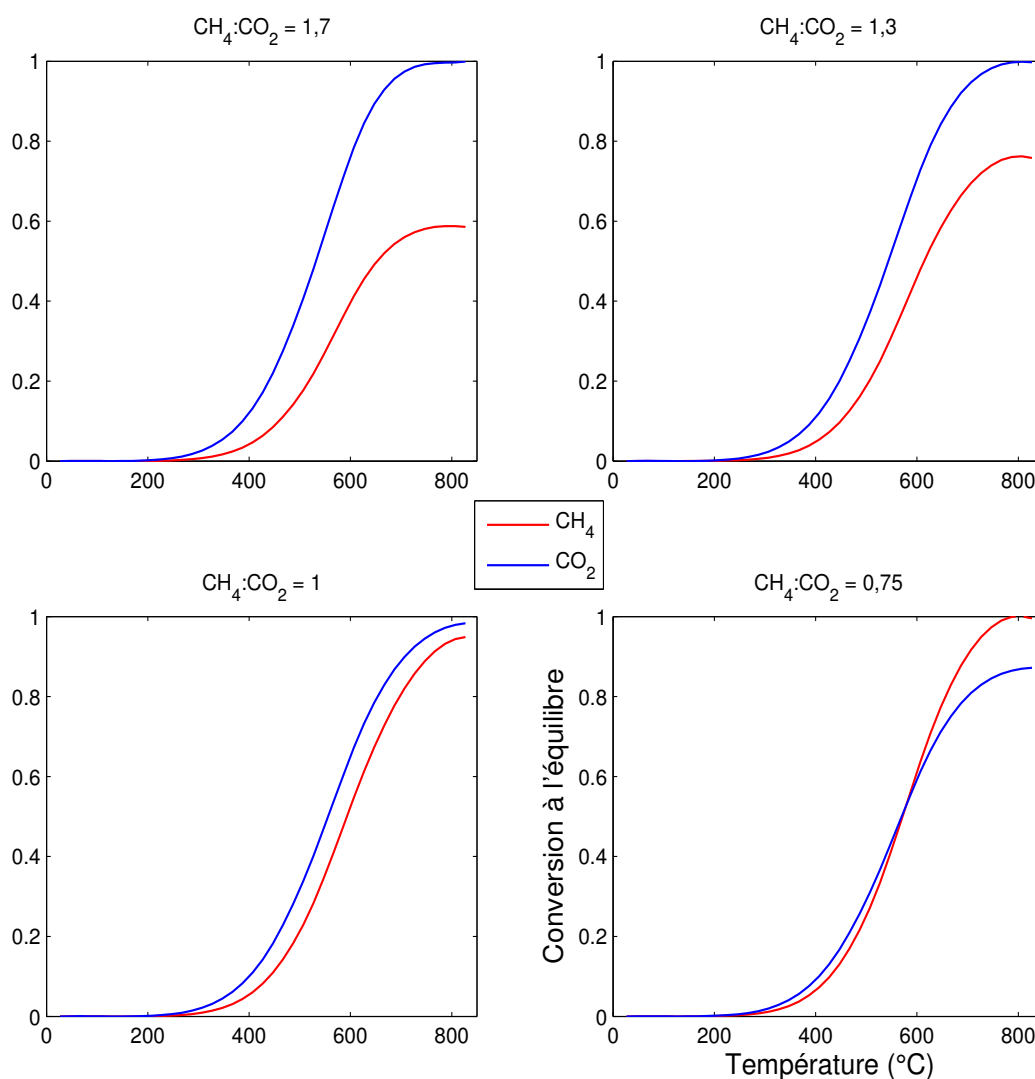


FIGURE 8.3 – Taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone en fonction de la température pour différents ratios $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$.

Lorsque le méthane est en excès dans l'alimentation (ratios de 1,7 et 1,3), son taux de conversion est toujours inférieur à celui du dioxyde de carbone. A l'inverse si le dioxyde de carbone est en excès (ratio de 0,75), le taux de conversion du méthane est meilleur. Si le mélange est équimolaire (ratio de 1) la conversion du dioxyde de carbone est légèrement

supérieure à cause de la réaction inverse de Water-Gas-Shift (eq. 8.13).



Cette réaction affecte aussi la distribution des produits en consommant le dihydrogène formé pour le convertir en monoxyde de carbone et en eau.

La figure 8.4 permet de comparer les taux de conversion à différents ratio séparément pour chaque réactif.

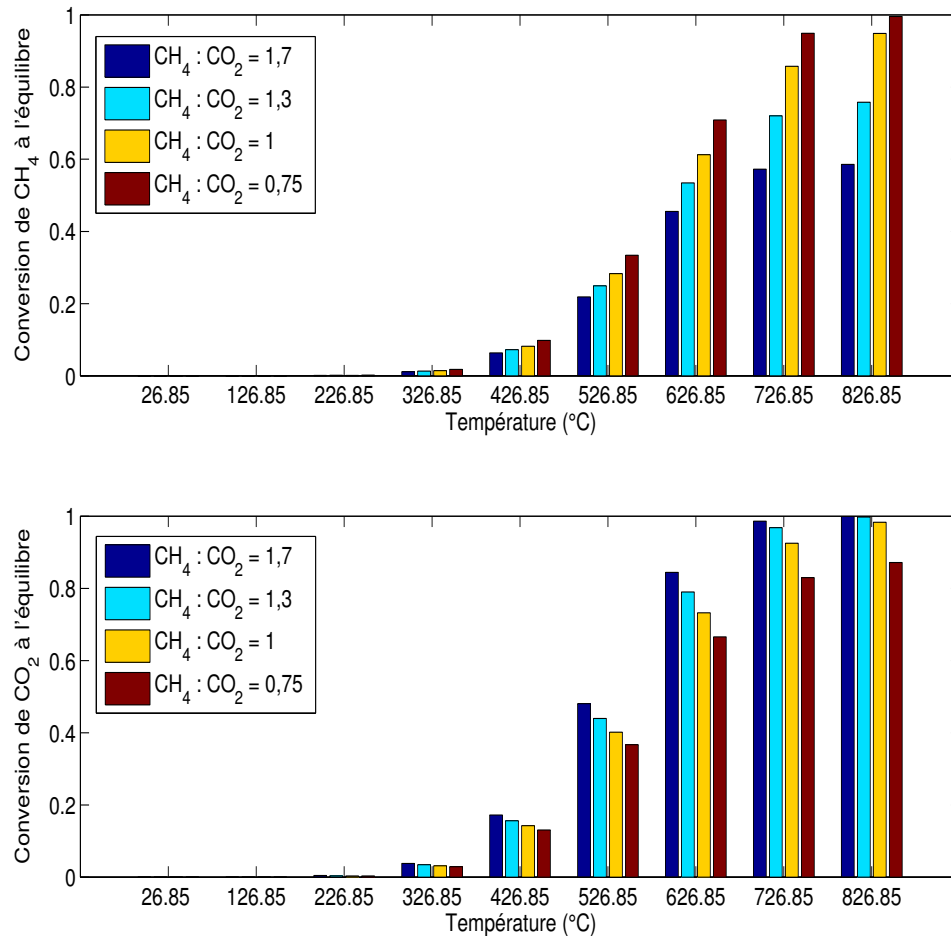


FIGURE 8.4 – Taux de conversion du méthane (en haut) et du dioxyde de carbone (en bas) en fonction de la température pour différents ratios CH₄ : CO₂.

On constate qu'à des températures élevées le taux conversion à l'équilibre du dioxyde de carbone dépend moins du ratio CH₄ : CO₂ que le taux de conversion du méthane qui y est très sensible et n'atteint 100% que lorsque le méthane est le réactif limitant. Ceci est dû, d'une part, au fait que les ratios d'alimentation testés sont plutôt supérieurs à 1 (car le constituant majeur du biogaz est le méthane) mais aussi au fait que le dioxyde de carbone est toujours consommé par la réaction 8.13.

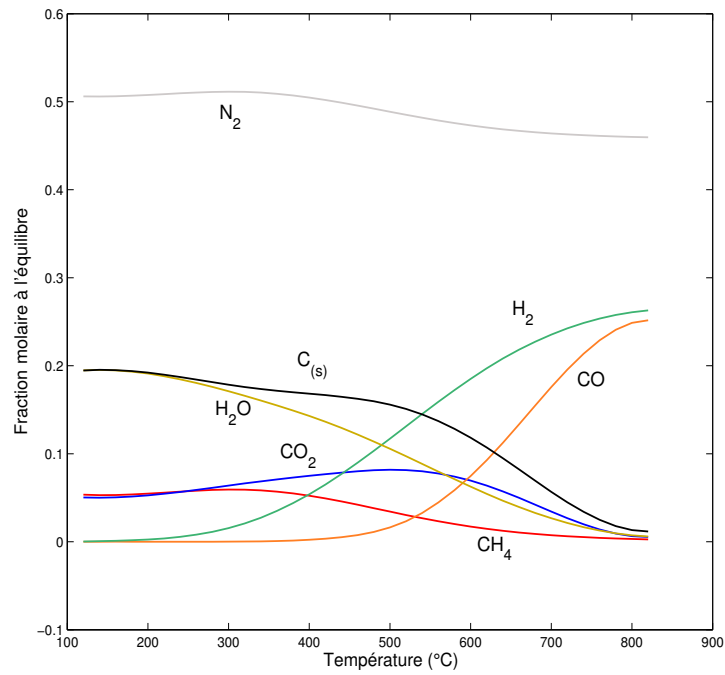


FIGURE 8.5 – Fraction molaire des constituants du gaz en fonction de la température pour une composition de départ de $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 18 : 18 : 64$

Réaction	$\Delta H_{298}^0 (kJ.mol^{-1})$
(1) $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	-172
(2) $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	75
(3) $\text{H}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131
(4) $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90

TABLE 8.1 – Réactions menant à la formation de carbone [68]

Avec formation de carbone

Si l'on ajoute le carbone en phase solide aux constituants possibles lors de la résolution de l'équilibre, on obtient une répartition très différente comme on peut le voir à la figure 8.5.

Dans ce cas de figure, les quantités de carbone solide et d'eau formées à l'équilibre est importante, elles ne diminuent que pour des températures supérieures à 800°C car les réactions impliquées (tableau 8.1) sont plutôt favorisées à faible température et subissent la concurrence de la réaction de reformage à haute température [72]. Plus précisément, la réaction (1) de dismutation du monoxyde de carbone apparait pour des températures inférieures à 700°C , tandis que la réaction (2) de dissociation du méthane est favorisée si la température est supérieure à 560°C [132]. Dans l'intervalle commun de 560 à 700°C , la formation de carbone serait due aux deux réactions en parallèle.

Les conversions à l'équilibre de CH_4 et CO_2 en fonction de la température pour les différentes compositions d'alimentation sont présentées en figure 8.6.

La conversion des deux réactifs est importante à faible température lorsque la formation de carbone est prise en compte dans les calculs d'équilibre. Les courbes présentent plusieurs parties :

- une augmentation de la conversion jusqu'aux environs de 150°C qui correspond aux réactions de formation de carbone à faible température mentionnée plus haut,
- une diminution entre 150 et 550°C due à la réaction exothermique $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ qui est de moins en moins favorisée lorsque la température augmente, affaiblissant la conversion du CO_2 [72],
- une augmentation au dessus de 550°C engendrée par l'augmentation de la constante d'équilibre de la réaction de reformage.

8.2.2 Conversions expérimentales

Les valeurs expérimentales des taux de conversion en présence de catalyseur sont en accord avec les conversions maximales théoriques calculées sans carbone solide. En revanche, si le carbone est pris en compte, le taux de conversion du dioxyde de carbone à haute température révèle une incohérence (voir figure 8.7). En effet, les valeurs expérimentales ne peuvent *a priori* pas dépasser la conversion à l'équilibre. Plusieurs explications peuvent être avancées parmi lesquelles :

- la formation de carbone solide n'a pas lieu dans ce système, ce qui semble être caractéristique de certains catalyseurs utilisant des métaux nobles [133],
- tous les constituants possibles du système n'ont pas été pris en compte dans les calculs d'équilibre (formation éventuelle d'alcane ou de méthanol [72]),
- le modèle thermodynamique utilisé pour représenter le potentiel chimique du carbone solide n'est pas suffisamment précis.

Dans le reste de ce document, on qualifiera d'équilibre les valeurs obtenues par le calcul en absence de carbone solide.

L'erreur expérimentale est majoritairement due aux variations du débit d'alimentation, elles-mêmes issues des fluctuations dans la régulation des débitmètres. Une question peut aussi être posée sur l'établissement du régime permanent qui semble être rapide (étant données les dimensions du système) mais qui pourrait être à l'origine de la variabilité observée dans les mesures, notamment à faible débit. L'ensemble des valeurs expérimentales (moyennes des deux ou trois valeurs mesurées pour chaque ensemble de conditions) sont présentées dans les tableaux 8.2 et 8.3.

8.3 Influence du débit d'alimentation

Le débit volumique d'alimentation est un paramètre clé du fonctionnement du réacteur. Même si le débit volumique n'est pas constant dans le réacteur, il sera d'autant plus faible que le débit d'entrée est faible. On peut ainsi raisonner sur le temps de séjour des molécules pour comprendre le comportement du taux de conversion.

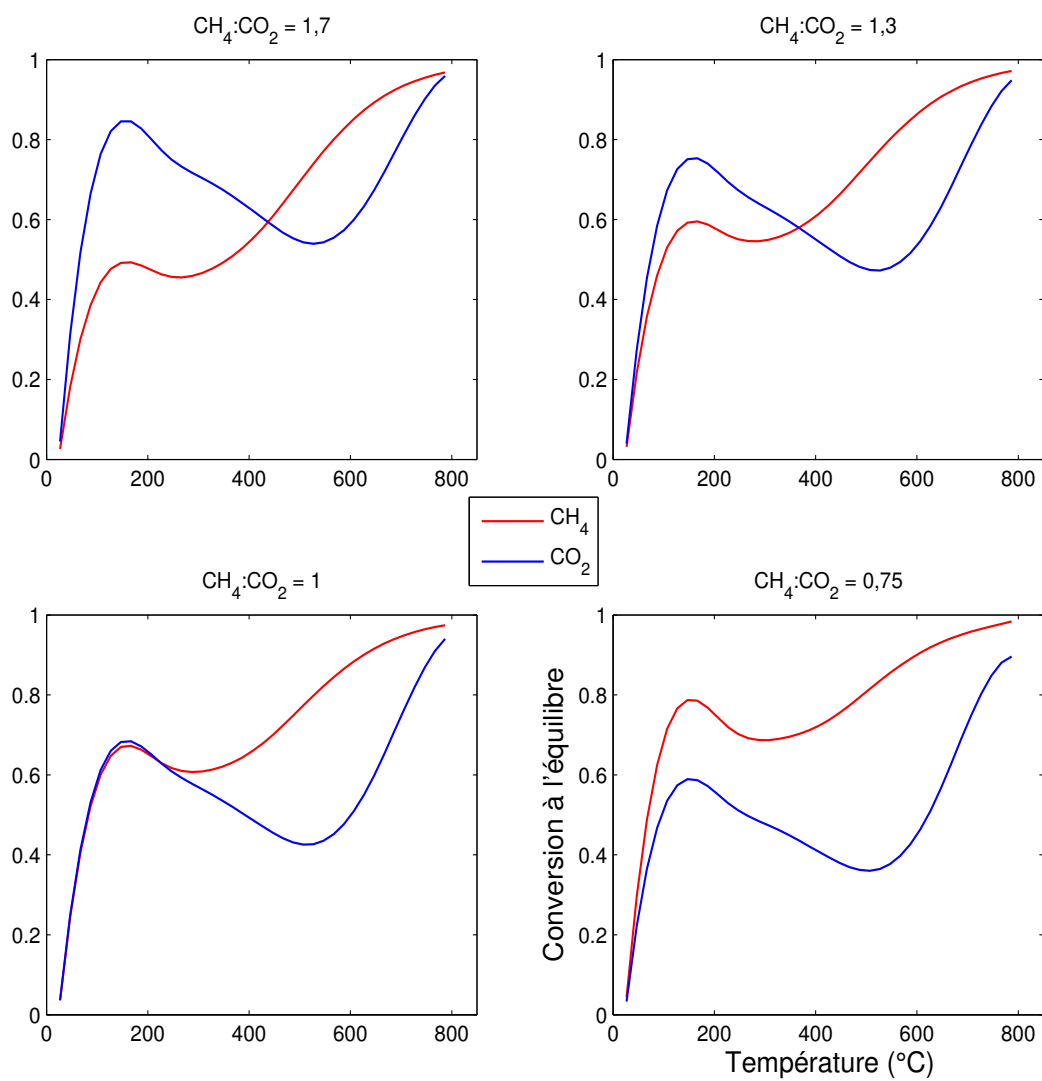


FIGURE 8.6 – Taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone en fonction de la température pour différents ratios $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$.

TABLE 8.2 – Valeurs du taux de conversion du méthane dans les différentes conditions expérimentales testées.

CH₄ : CO₂	Q^e (mL/min)	T(°C)						
		30	300	400	500	600	700	800
1,7	45	0,00	0,00	0,07	0,16	0,25	0,43	0,54
1,7	80	0,00	0,01	0,02	0,12	0,21	0,29	0,42
1,7	100	0,00	-0,02	-0,01	0,07	0,17	0,30	0,45
1,7	120	0,00	-0,01	0,02	0,09	0,16	0,19	0,33
1,3	20	0,00	-0,02	0,08	0,23	0,52	0,68	0,76
1,3	45	0,00	0,01	0,04	0,16	0,34	0,57	0,71
1,3	80	0,00	0,00	0,03	0,16	0,25	0,33	0,49
1,3	100	0,00	0,07	0,08	0,10	0,28	0,31	0,44
1,3	120	0,00	-0,01	-0,01	0,08	0,20	0,27	0,42
1	20	0,00	0,03	0,08	0,19	0,66	0,89	0,99
1	45	0,00	0,05	0,07	0,22	0,49	0,83	0,93
1	80	0,00	-0,01	0,05	0,25	0,41	0,49	0,70
1	100	0,00	0,00	0,06	0,14	0,22	0,45	0,72
1	120	0,00	-0,01	0,02	0,12	0,29	0,51	0,60
0,75	45	0,00	0,02	0,09	0,31	0,66	0,89	0,98
0,75	80	0,00	0,00	0,04	0,21	0,38	0,75	0,82
0,75	100	0,00	0,02	0,04	0,15	0,36	0,59	0,81
0,75	120	0,00	-0,01	0,02	0,09	0,16	0,19	0,33

TABLE 8.3 – Valeurs du taux de conversion du dioxyde de carbone dans les différentes conditions expérimentales testées.

CH₄ : CO₂	Q^e (mL/min)	T (°C)						
		30	300	400	500	600	700	800
1,7	45	0,00	0,00	0,13	0,37	0,55	0,85	1,00
1,7	80	0,00	0,00	0,06	0,28	0,45	0,65	0,84
1,7	100	0,00	-0,01	0,03	0,20	0,42	0,70	0,90
1,7	120	0,00	0,00	0,05	0,21	0,37	0,46	0,69
1,3	20	0,00	-0,01	0,13	0,38	0,75	0,91	0,97
1,3	45	0,00	0,00	0,06	0,26	0,57	0,86	1,00
1,3	80	0,00	0,00	0,09	0,30	0,45	0,60	0,80
1,3	100	0,00	0,06	0,08	0,22	0,43	0,52	0,68
1,3	120	0,00	0,01	0,05	0,21	0,41	0,55	0,50
1	20	0,00	-0,01	-0,01	0,20	0,79	0,57	0,84
1	45	0,00	0,04	0,06	0,28	0,59	0,87	0,97
1	80	0,00	0,01	0,11	0,39	0,60	0,69	0,87
1	100	0,00	0,00	0,09	0,14	0,29	0,60	0,87
1	120	0,00	0,00	0,05	0,20	0,43	0,68	0,76
0,75	45	0,00	0,00	0,08	0,30	0,64	0,81	0,91
0,75	80	0,00	0,00	0,05	0,23	0,42	0,70	0,73
0,75	100	0,00	0,01	0,05	0,16	0,40	0,61	0,77
0,75	120	0,00	0,01	0,05	0,18	0,29	0,45	0,67

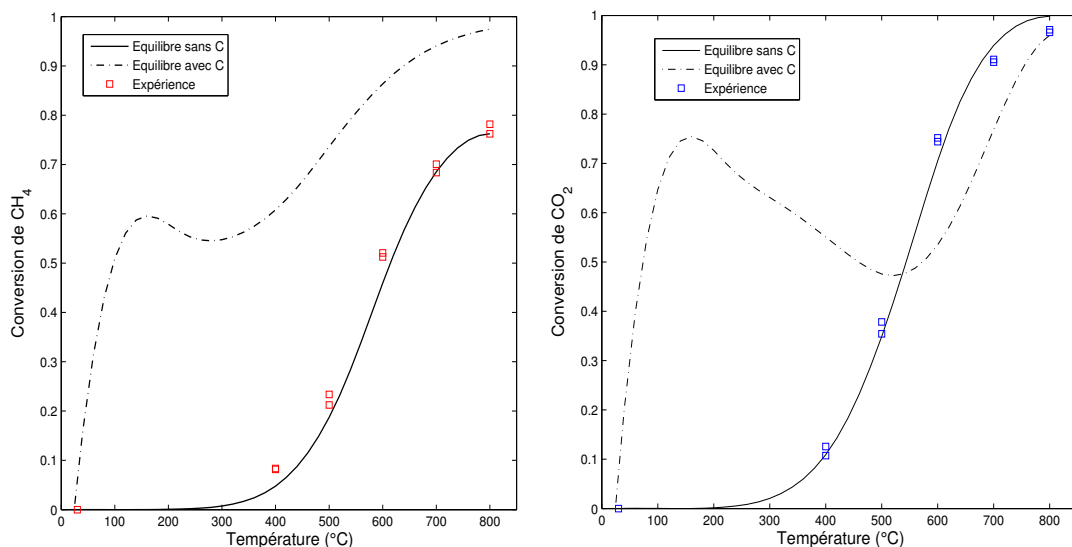


FIGURE 8.7 – Taux de conversion du méthane (à gauche) et du dioxyde de carbone (à droite) en fonction de la température pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1.3$ et un débit volumique d'alimentation de 20 mL/min.

8.3.1 Conversions expérimentales

La figure 8.8 présente les valeurs du taux de conversion du méthane en fonction du débit volumique d'alimentation et de la température pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$.

Ces valeurs sont en accord avec la tendance attendue : le taux de conversion diminue lorsque le débit volumique augmente à cause de la chute du temps de séjour moyen des molécules dans le réacteur. Cet effet est particulièrement marqué à température élevée (supérieure à 500°C) lorsque les taux de conversion dépassent 20%. Pour des températures plus faibles, la contrainte d'équilibre chimique est plus importante. Comme on peut le voir à la figure 8.9, la conversion à l'équilibre est faible ce qui implique que, même si les cinétiques sont défavorisées à basse température, un temps de séjour moyen court permet quand même de mener à bien la réaction.

On remarque aussi sur cette figure que le taux de conversion tend vers sa valeur à l'équilibre lorsque le temps de passage devient grand, ce qui correspondrait à un débit volumique d'entrée tendant vers 0. L'écart entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique est attribué à des variations de débit dues à la régulation des débitmètres. Pour des débits faibles, ces variations peuvent engendrer des écarts de concentration importants qui ne sont pas pris en compte dans le calcul du taux de conversion.

La figure 8.10 présente les valeurs du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du débit volumique d'alimentation et de la température pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$. La figure 8.11 compare les valeurs du taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps de passage aux valeurs d'équilibre pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$. Les mêmes remarques que pour le méthane sont valables ici.

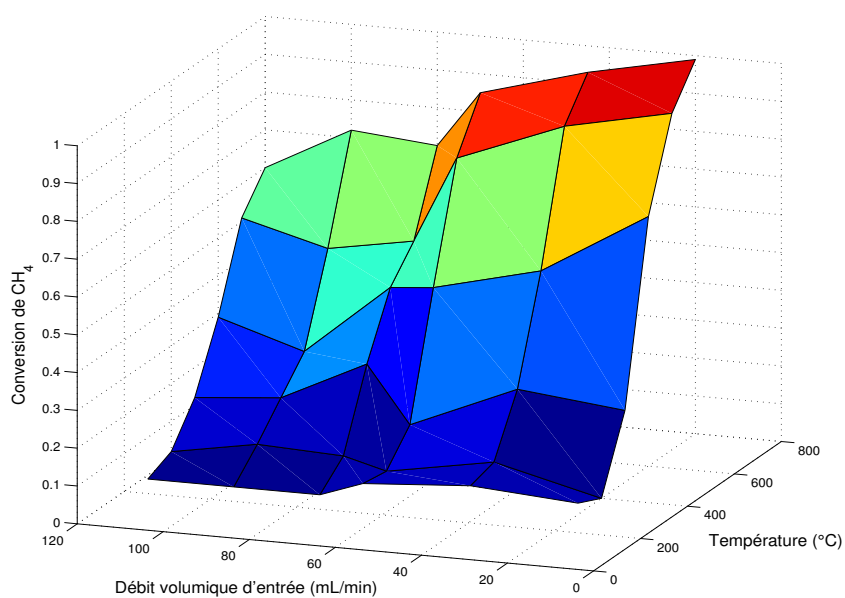


FIGURE 8.8 – Taux de conversion du méthane en fonction du débit volumique d'entrée et de la température pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$.

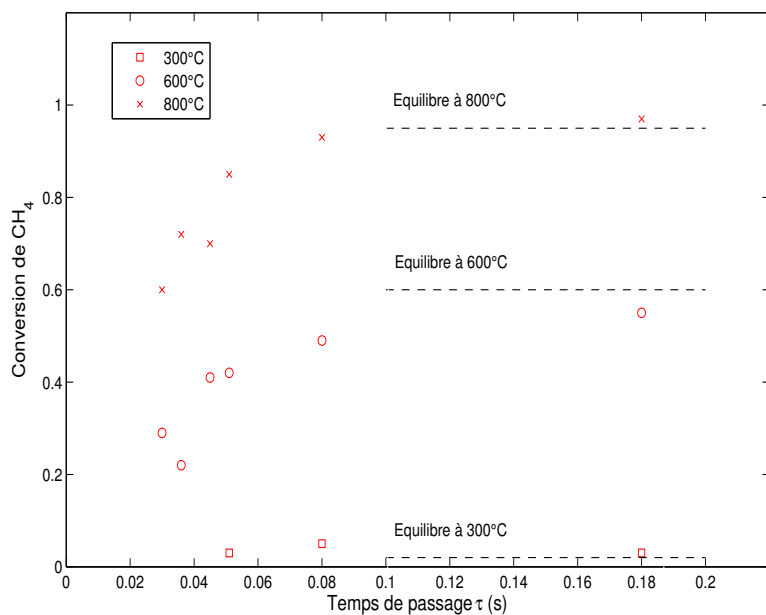


FIGURE 8.9 – Taux de conversion du méthane en fonction du temps de passage τ comparé au taux de conversion à l'équilibre pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$.

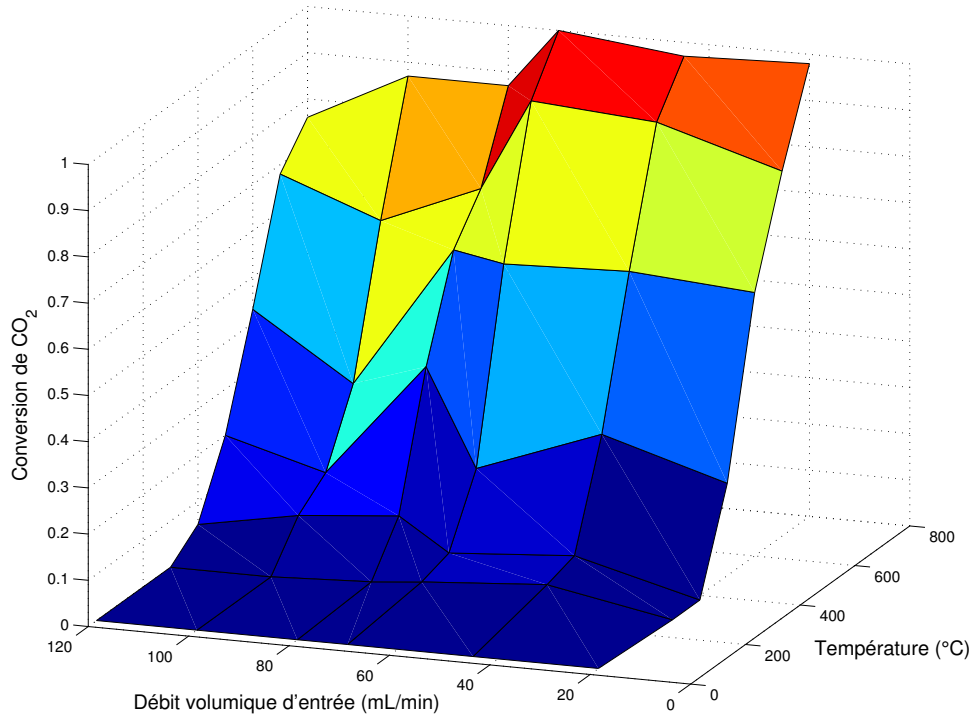


FIGURE 8.10 – Taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du débit volumique d’entrée et de la température pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$.

On peut en conclure que pour obtenir une conversion maximale, un temps de passage d’au moins 80 ms est nécessaire, ce qui correspond à un débit d’alimentation de 45 mL/min. C’est l’un des résultats imputables à l’utilisation d’un système de faibles dimensions. Pour un même temps de passage modifié ($\tau' = M_{\text{catalyseur}}/Q^e$), les performances sont meilleures que dans un système de dimensions plus importantes [91], [92]. La valeur qui permet ici d’obtenir une conversion maximale des deux réactifs est de :

$$\tau' = 9,3 \text{ g.h/m}^3$$

A titre de comparaison, dans un tube de diamètre 1 cm et de longueur 28 cm, il faut atteindre $\tau' = 70 \text{ g.h/m}^3$ pour obtenir les conversions maximales [134]. A cause de la rareté des études portant sur le ruthénium en tant que catalyseur, il est impossible de présenter une comparaison plus rigoureuse.

8.4 Influence de la composition d’alimentation

Pour chaque débit d’alimentation, plusieurs compositions sont testées. Dans le paragraphe qui suit, le ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ sera représenté par la lettre R .

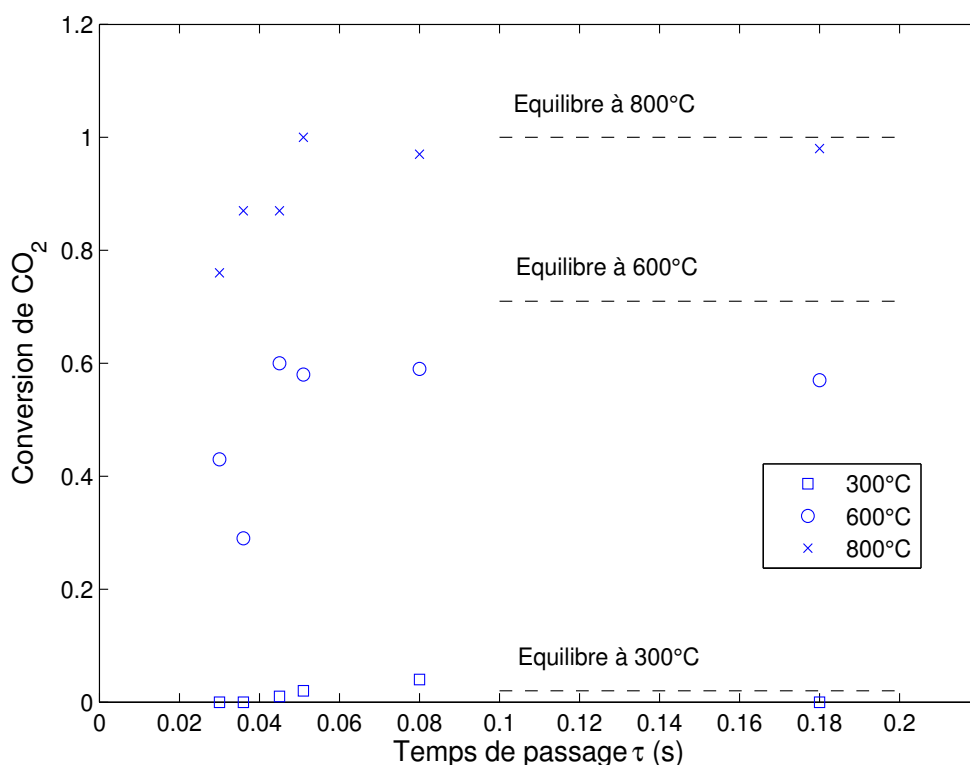


FIGURE 8.11 – Taux de conversion du dioxyde de carbone en fonction du temps de passage τ comparé au taux de conversion à l'équilibre pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1$.

8.4.1 Conversions expérimentales

La figure 8.12 présente les valeurs des taux de conversion du méthane et du dioxyde de carbone en fonction du ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ pour un débit de 45 mL/min et différentes températures. Les résultats obtenus s'inscrivent dans la tendance dessinée par les calculs d'équilibre (figure 8.4). Le taux de conversion du méthane diminue lorsque R augmente, tandis que celui du dioxyde de carbone augmente dans le même temps. Ceci est bien entendu lié au fait que pour $R > 1$, le méthane est en excès et alternativement que pour $R < 1$, le dioxyde de carbone est en excès. La tendance est d'autant plus visible pour le méthane que les ratios testés sont en majorité supérieurs à 1. De plus, la réaction inverse de Water-Gas-Shift consomme du CO_2 si bien que, même lorsqu'il est en excès, sa conversion reste importante.

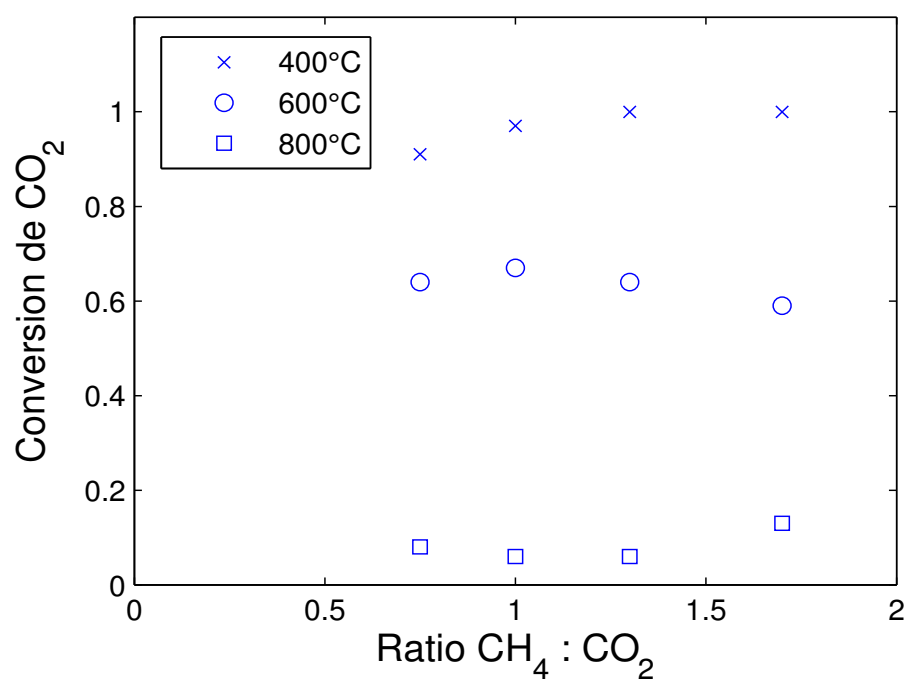
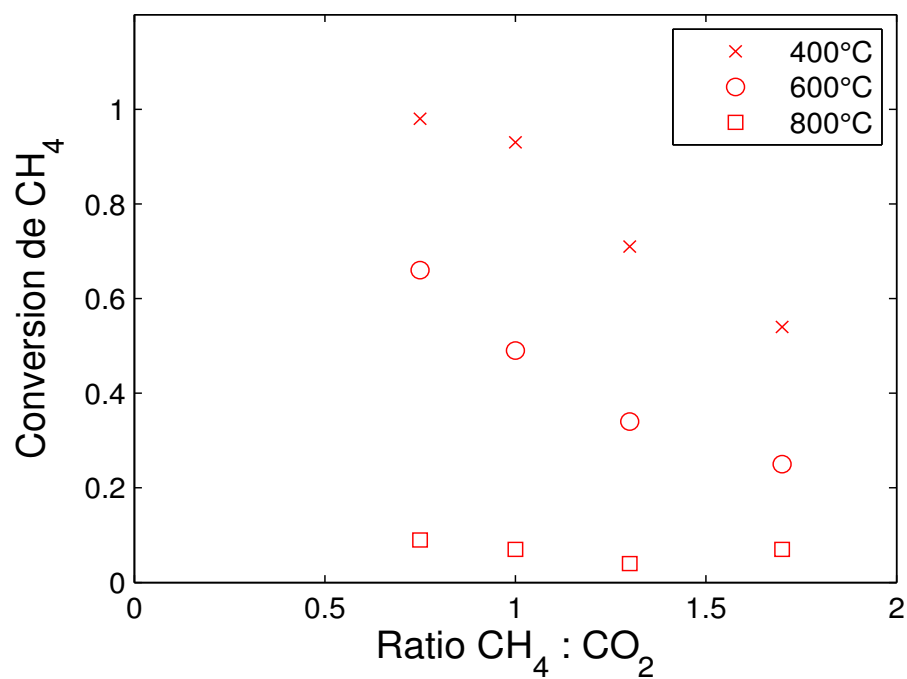


FIGURE 8.12 – Taux de conversion du méthane (en haut) et du dioxyde de carbone (en bas) en fonction du ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ à différentes températures

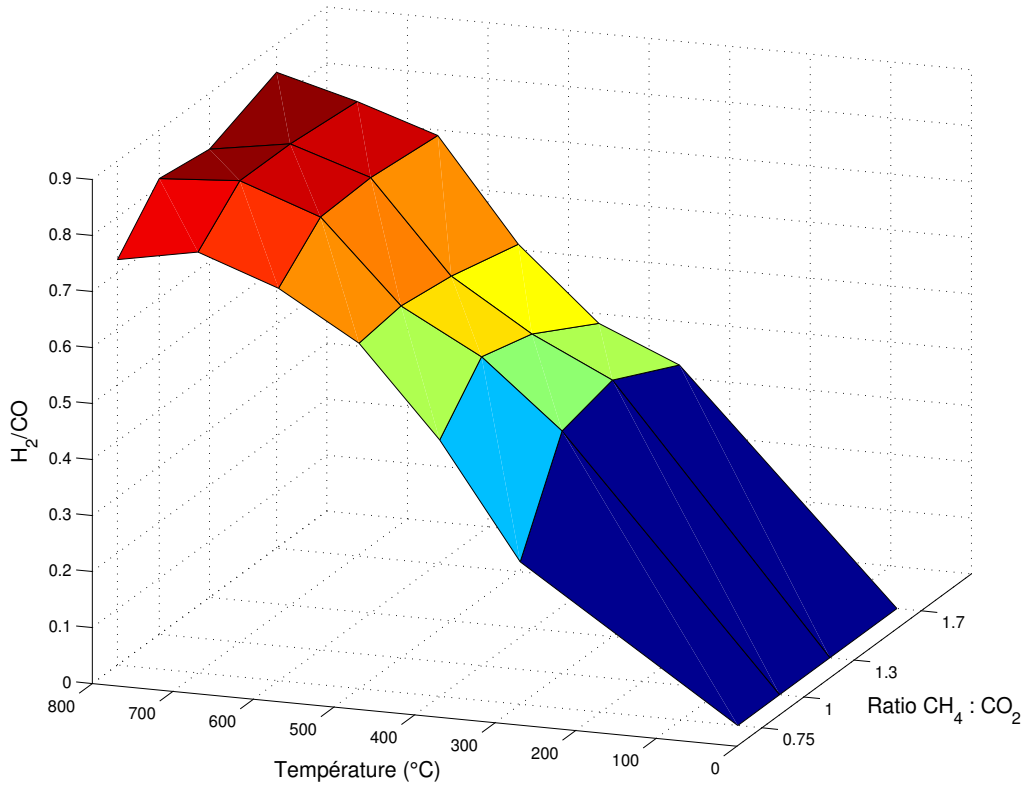


FIGURE 8.13 – Ratio H_2/CO en fonction de R et de la température pour un débit volumique d'entrée de 45 mL/min ($\tau = 0,08$ s).

8.4.2 Distribution des produits

On définit un autre ratio qui représente la distribution des produits à la sortie du réacteur : le ratio de la concentration en hydrogène et de la concentration en monoxyde de carbone noté H_2/CO . La figure 8.13 présente les valeurs de ce ratio en fonction de la composition d'alimentation et de la température.

On constate que le ratio H_2/CO est inférieur à 1 dans toutes les conditions testées alors que la stoechiométrie de la réaction principale 8.14 conduit à un ratio égal à 1.



Simultanément, la réaction inverse de Water-Gas-Shift 8.15 consomme du dihydrogène pour produire du monoxyde de carbone :



C'est cette dernière réaction qui permet d'expliquer la faiblesse du ratio H_2/CO . Cependant, cette réaction étant endothermique ($\Delta H_{298}^0 = 41 \text{ kJ/mol}$), le ratio devrait diminuer avec la température au contraire de la tendance observée ici. La mesure de la

quantité d'eau produite serait utile pour évaluer l'importance de cette réaction mais elle n'a pas été possible dans notre système. D'autres auteurs [134] font le même constat et expliquent l'augmentation du ratio H_2/CO par l'occurrence de la réaction de reformage à la vapeur :



L'augmentation de la quantité de méthane dans l'alimentation a un effet positif sur le ratio H_2/CO surtout pour $R > 1$ car la quantité d'atomes d'hydrogène disponible devient de plus en plus importante. D'après les calculs d'équilibre de [72], la production d'hydrogène diminue pour des températures supérieures à 900°C si R est inférieur à 1. Le même raisonnement est valable pour la disponibilité de l'oxygène lorsqu'on fait varier la quantité de dioxyde de carbone dans l'alimentation.

8.5 Mesure de la vitesse de réaction

8.5.1 Mesure de la vitesse dans un réacteur piston

La mesure de la vitesse apparente de disparition des réactifs et d'apparition des produits nous renseigne sur l'efficacité du réacteur ainsi que sur d'éventuelles limitations dues au transfert. Dans l'hypothèse où le canal se conduit comme un réacteur piston, la vitesse instantanée n'est pas uniforme. Les auteurs de [135] ont démontré qu'il est toutefois possible de mesurer la vitesse dans un réacteur piston avec variation du débit volumique entre l'entrée et la sortie. Pour cela, ils utilisent l'analogie entre le réacteur piston et une série de petits réacteurs fermés à volume variable qui progressent dans le réacteur pendant un temps de séjour t_s différent du temps de passage τ .

Ainsi, si l'on raisonne sur une tranche de réacteur de volume ΔV variable mais suffisamment mince pour que l'on puisse la considérer comme parfaitement agitée, la vitesse de formation du produit j peut s'écrire :

$$r_j = \frac{1}{\Delta V} \frac{dn_j}{dt_s} \quad (8.17)$$

Avec

- r_j ($mol/m^3/s$) : vitesse de production nette de j
- ΔV (m^3) : volume du réacteur fermé
- n_j (mol) : quantité de matière de j
- t_s (s) : temps de séjour dans le réacteur.

Le volume de la tranche est noté ΔV_e et ΔV_s respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur (voir figure 8.14). L'abscisse décrit la position de la tranche dans le réacteur (elle varie entre 0 et V).

La tranche étant parfaitement agitée, on peut écrire :

$$r_j(V') = \left(\frac{1}{\Delta V} \frac{d(C_j \Delta V)}{dt_s} \right)_{V'} \quad (8.18)$$

Soit, en divisant numérateur et dénominateur par ΔV_e :

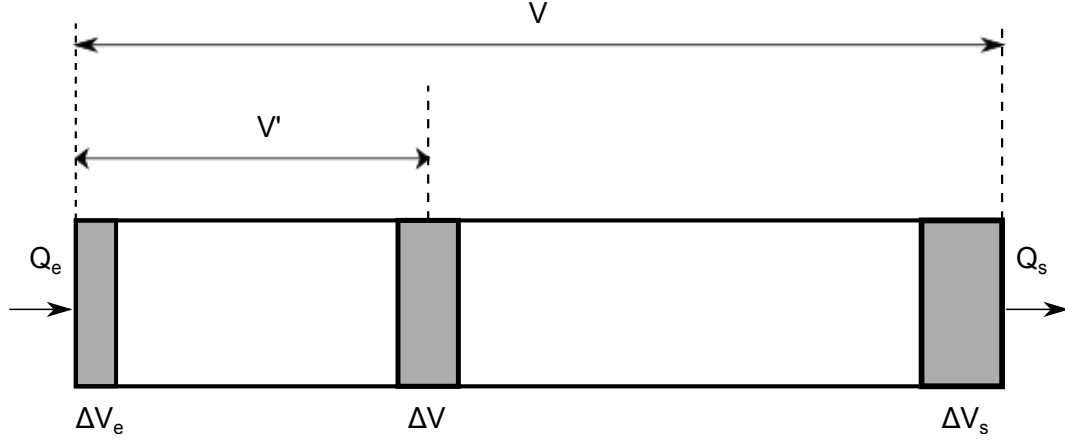


FIGURE 8.14 – Schéma du réacteur piston avec les notations utilisées dans le développement.

$$r_j(V') = \left(\frac{1}{\frac{\Delta V}{\Delta V_e}} \frac{d(C_j \frac{\Delta V}{\Delta V_e})}{dt_s} \right)_{V'} \quad (8.19)$$

L'expansion du volume du réacteur fermé, représentée par le rapport $\Delta V/\Delta V_e$, peut être remplacée par le rapport Q/Q_e du débit volumique courant au débit volumique d'entrée par analogie entre le réacteur piston et une suite de petits réacteurs à volumes variables.

$$r_j(V') = \left(\frac{1}{\frac{\Delta Q}{\Delta Q_e}} \frac{d(C_j \frac{\Delta Q}{\Delta Q_e})}{dt_s} \right)_{V'} \quad (8.20)$$

Finalement, si l'on se réfère aux définitions établies au paragraphe 8.1.2, on constate que :

$$d\tau = \frac{\Delta Q}{\Delta Q_e} dt_s \quad (8.21)$$

Ainsi, en introduisant le débit molaire F_j égal au produit de la concentration molaire C_j et du débit volumique Q , on obtient une expression utile de la vitesse à l'abscisse V' :

$$r_j(V') = \left(\frac{d\left(\frac{F_j}{Q_e}\right)}{d\tau} \right)_{V'} \quad (8.22)$$

Naturellement, cette définition est aussi valable pour la vitesse de consommation d'un réactif au signe près.

Enfin, en utilisant une expression de la vitesse plus adaptée à une réaction hétérogène, on peut obtenir un autre résultat utile. En effet, si l'on utilise comme extensité la masse de catalyseur et non le volume du réacteur, on peut définir la vitesse de formation du produit j comme :

$$r'_j = \frac{1}{m} \frac{dn_j}{dt} \quad (8.23)$$

Le développement présenté plus haut reste valable en remplaçant le temps de passage τ par le temps de passage modifié τ' (voir paragraphe 8.1.2), aboutissant à l'expression de la vitesse par unité de masse de catalyseur :

$$r'_j(V') = \left(\frac{d\left(\frac{F_j}{Q_e}\right)}{d\tau'} \right)_{V'} \quad (8.24)$$

8.5.2 Résultats

Les formules données ci-dessus nous permettent d'évaluer la vitesse de formation (resp. de disparition) de l'espèce j en mesurant la dérivée de la courbe représentant F_j/Q_e (resp. $-F_j/Q_e$) en fonction de τ ou τ' . Un exemple de ce raisonnement est proposé à la figure 8.15.

Il est important de noter que cette méthode permet d'accéder exclusivement à la vitesse en sortie de réacteur. Pour connaître les vitesses le long du réacteur, il faudrait avoir accès à l'évolution des concentrations.

On observe qu'à 300°C, le rapport F/Q_e est indépendant du temps de passage τ pour toutes les espèces. Ainsi, quelque soit le débit, la pente est quasiment nulle, ce qui correspond à une vitesse de réaction égale à 0.

Au contraire, à 800°C, le rapport F/Q_e augmente avec le temps de passage pour les produits et diminue pour les réactifs. Dans les deux cas, il semble tendre vers une valeur asymptotique pour des temps de passage importants. Cette observation confirme que pour les débits les plus faibles, la conversion des réactifs atteint un maximum fixé par l'équilibre chimique. De plus, le fait que la pente de la courbe diminue vers les temps de passage importants indique que la vitesse de réaction devient plus faible, ce qui est cohérent si l'on s'approche de l'équilibre. A l'inverse, pour des valeurs de τ faibles, la pente est plus grande, indiquant une vitesse de réaction plus importante. Lorsque τ tend vers 0 (c'est-à-dire, à volume constante, lorsque Q_e tend vers l'infini), la vitesse est la même dans tout le réacteur qui agit alors comme un réacteur parfaitement agité. Par conséquent, le débit molaire de sortie d'un produit j est égal à $r_j * V$ et le rapport F_j/Q_e tend vers $r_j * \tau = 0$.

Le calcul des valeurs numériques de la vitesse nécessite la régression des données expérimentales.

Si une régression de type logarithmique semble adaptée pour la plupart des jeux de données, elle n'est pas valable pour les faibles températures où les pentes sont très faibles voire nulles. C'est pourquoi les valeurs ainsi calculées ne sont fiables qu'à partir d'environ 500°C. En dessous de cette température, les vitesses sont très faibles. L'ensemble des valeurs calculées est reporté aux tableaux 8.4 et 8.5 (certaines valeurs sont absentes car leur détermination est trop approximative).

Les figures 8.17 et 8.18 montrent l'évolution de la vitesse de formation du monoxyde de carbone et du dihydrogène à la sortie du réacteur en fonction de la température et du débit volumique d'entrée.

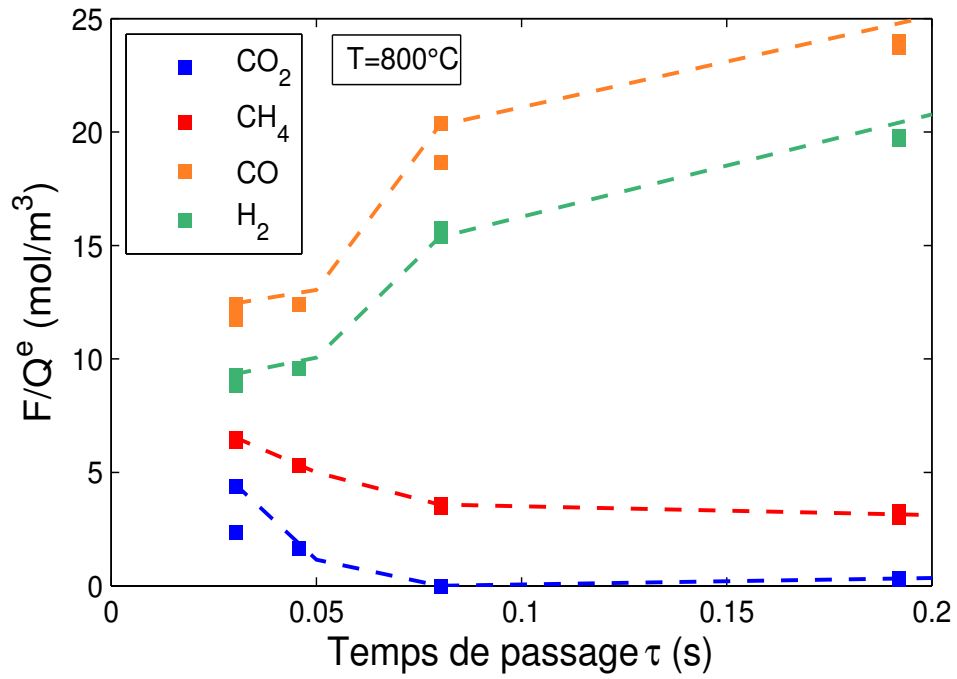
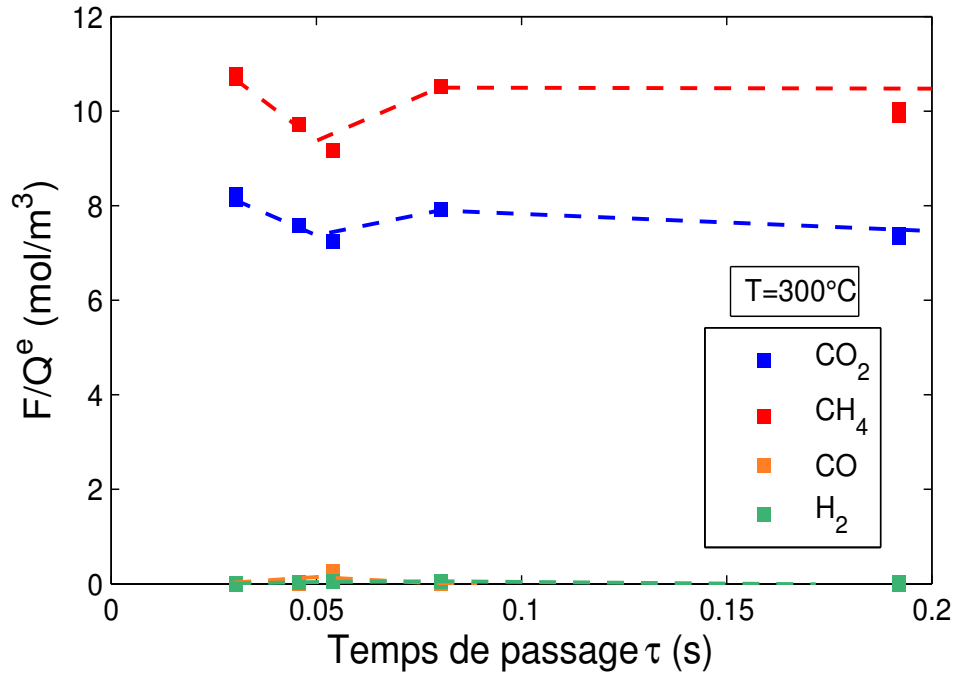


FIGURE 8.15 – Valeur du rapport F_j/Q_e en fonction de τ pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1.3$ à deux températures différentes.

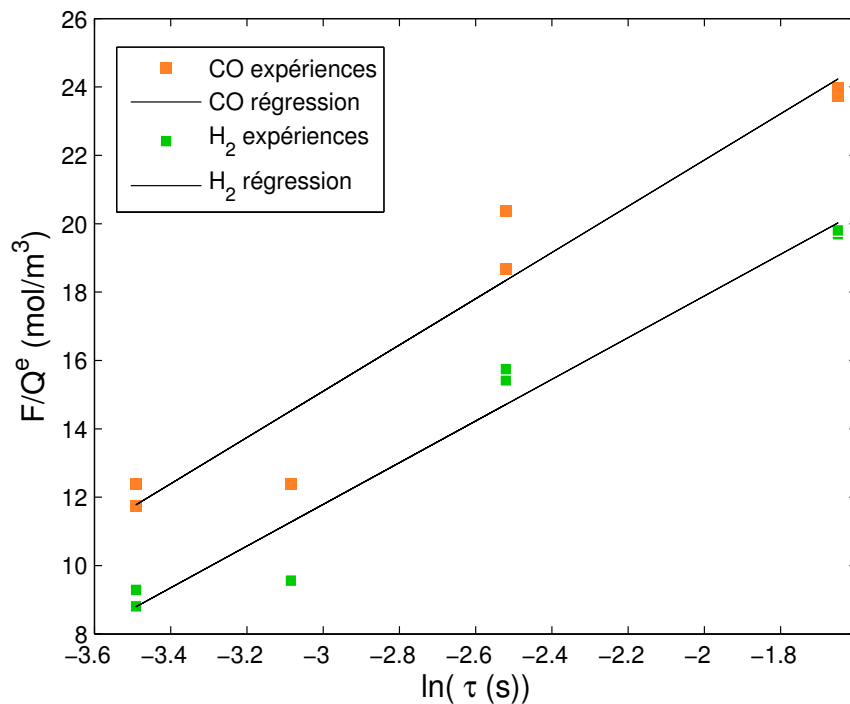


FIGURE 8.16 – Exemple de régression pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1.3$ à 800°C .

Pour ces deux produits majoritaires, on constate que, pour chaque débit testé, la vitesse augmente avec la température jusqu'à 700°C . Ce comportement était prévisible car il est lié à l'augmentation des constantes cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme de reformage. Cependant, cette augmentation de la vitesse cesse lorsque la température dépasse 700°C . Cette tendance, observée pour tous les débits testés, n'a pas pu être expliquée.

On peut également observer que les vitesses de formation de CO et H_2 sont d'autant plus importantes que le débit d'entrée est fort. Ceci s'interprète en terme de diminution du temps de séjour des molécules dans le réacteur : si les réactifs ont moins de temps pour réagir, leur concentration reste élevée jusqu'à la sortie du réacteur, contribuant à entretenir une vitesse de réaction importante. Cependant, établir des relations entre débit de réactifs et vitesse de réaction peut mener à des erreurs d'interprétation dues à l'éventuelle existence de limitations diffusionnelles.

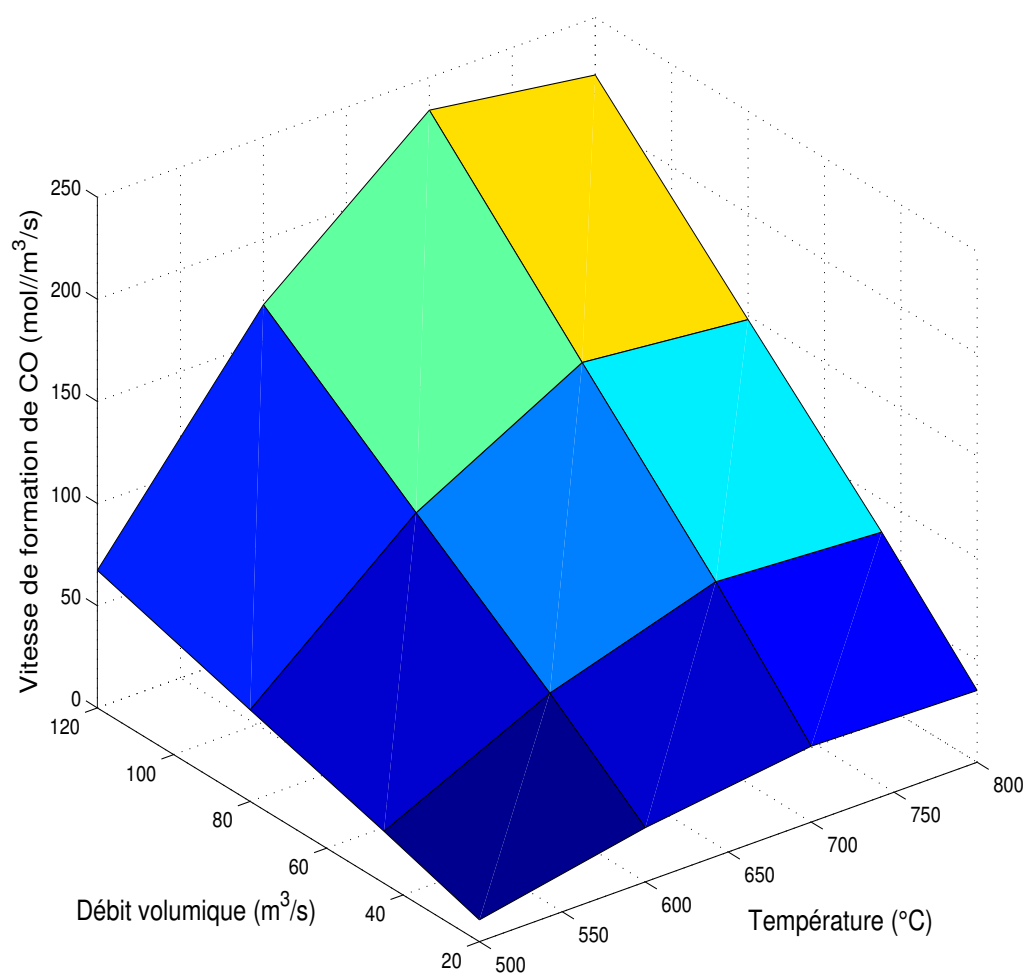


FIGURE 8.17 – Vitesse de formation de CO en fonction de la température et du débit volumique pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1.3$

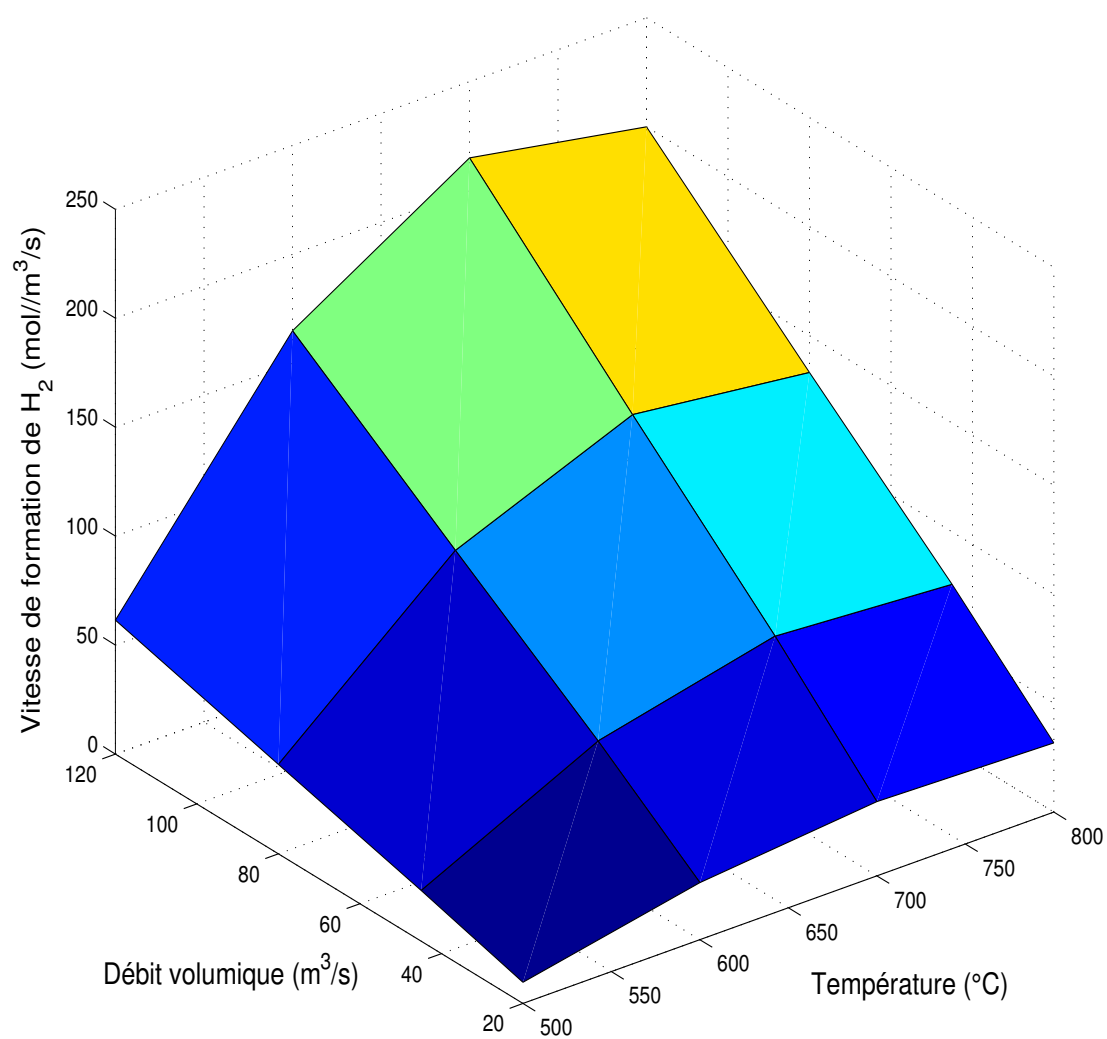


FIGURE 8.18 – Vitesse de formation de H_2 en fonction de la température et du débit volumique pour un ratio $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1.3$

TABLE 8.4 – Valeurs de la vitesse de formation (en mol/m³/s) du monoxyde de carbone dans les différentes conditions expérimentales testées.

CH ₄ : CO ₂	Q ^e (mL/min)	T(°C)			
		500	600	700	800
1,7	45	31,7	47,0	102,3	82,2
1,7	80	55,0	81,6	178	143
1,7	120	82	121	265	213
1,3	20	10,7	26,6	37,2	35,2
1,3	45	25,5	63,7	89,0	84,1
1,3	80	44,8	112	156,3	148
1,3	120	67,3	168	234	222
1	20	-	21,2	24,0	23,5
1	45	-	53,4	60,9	59,8
1	80	-	93,5	105,7	104
1	120	-	143	162	159
0,75	45	94,7	109	150	141
0,75	80	-	187	-	243
0,75	120	171	291	400	377

TABLE 8.5 – Valeurs de la vitesse de formation (en mol/m³/s) du dihydrogène dans les différentes conditions expérimentales testées.

CH ₄ : CO ₂	Q ^e (mL/min)	T(°C)			
		500	600	700	800
1,7	45	21,1	45,4	91,1	80,5
1,7	80	36,6	78,7	158	140
1,7	120	54,7	118	236	209
1,3	20	9,77	26,2	34,1	31,8
1,3	45	23,3	62,6	81,4	75,9
1,3	80	41,0	110	143	133
1,3	120	61,5	165	215	200
1	20	-	15,9	21,0	17,1
1	45	-	40,3	53,2	43,5
1	80	-	69,9	92,3	75,4
1	120	-	107	141	116
0,75	45	69,4	91,6	124	111
0,75	80	-	157	-	191
0,75	120	126	245	332	197

8.6 Limitations diffusionnelles

La réaction catalytique prend place sur des sites actifs situés à la surface des particules de ruthénium elles-mêmes dispersées sur la surface interne des grains d'alumine. Pour pouvoir réagir, les réactifs présents dans le flux de biogaz doivent donc d'abord diffuser à travers la couche limite pour atteindre la surface du grain de catalyseur (transfert externe) puis diffuser dans le solide poreux (transfert interne). Les molécules peuvent alors s'adsorber sur un site pour réagir. La désorption des produits leur permet de ressortir du grain par diffusion dans une nouvelle étape de transport interne. Finalement, après diffusion à travers la couche limite, ils rejoignent le gaz en écoulement. Ces étapes sont représentées schématiquement sur la figure 8.19.

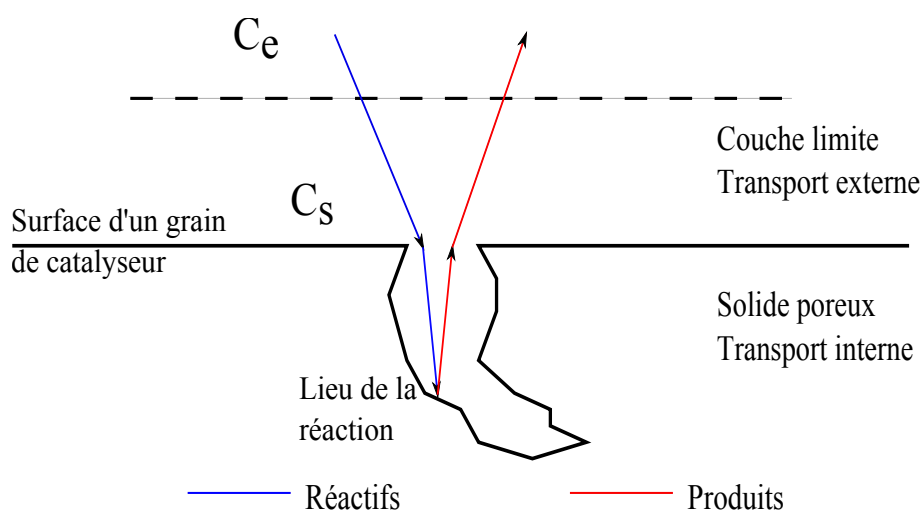


FIGURE 8.19 – Schéma des différentes étapes de transport nécessaires à la réaction catalytique hétérogène.

C'est la plus lente de ces étapes qui détermine la vitesse mesurée expérimentalement. En étudiant ces étapes, on peut savoir si l'une d'elles provoque un ralentissement tel qu'il serait susceptible de limiter la vitesse de la réaction.

NOTE :

Dans notre cas, il est souhaitable d'ajouter une étape de transport car le flux de gaz ne traverse pas à proprement parler le lit de catalyseur dont la hauteur ne dépasse pas un cinquième de la profondeur du canal. La disposition du catalyseur est rappelée à la figure 8.20.

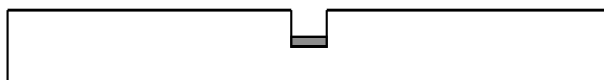


FIGURE 8.20 – Schéma de la disposition du catalyseur au fond du canal.

Etant donnée cette disposition particulière, il convient de se demander si les molécules présentes dans le flux de gaz ont accès facilement à la couche de catalyseur. Le régime d'écoulement laminaire dans le canal (le nombre de Reynolds ne dépasse jamais 50) peut, en effet, entraîner la présence d'un gradient de concentration sur la hauteur du canal. Il apparaît difficile d'accéder au gradient de concentration mais il est possible de comparer le temps caractéristique de diffusion t_j^{diff} de l'espèce j au temps de séjour dans le réacteur qui peut-être sous-estimé par le temps de passage τ . Si on définit la longueur caractéristique de diffusion comme étant égale à la hauteur du canal, on surestime le temps caractéristique de diffusion. On compare ainsi un temps de séjour sous-estimé et d'un temps de diffusion surestimé.

$$t_j^{diff} = \frac{h^2}{D_j} \quad (8.25)$$

Avec :

- h (m) : longueur de diffusion caractéristique (profondeur du canal, égale à 1 mm),
- D_j (m^2/s) : diffusivité de l'espèce j dans le gaz.

L'estimation des diffusivités dans un mélange multiconstituant est complexe. Le choix est ici fait de calculer les diffusivités binaires du méthane dans l'azote d'un côté et du dioxyde de carbone dans l'azote d'un autre côté puisque l'azote est le constituant majeur du mélange. En effet, dans ces conditions de dilution, on peut faire l'hypothèse que les molécules de méthane ou de dioxyde de carbone entrent surtout en contact avec des molécules de diazote, ce qui justifie d'utiliser les diffusivités binaires. Les valeurs sont estimées à partir de la formule 8.26 [136] :

$$D_{AB} = \frac{1,8583 \cdot 10^{-3} T^{3/2}}{P \Omega_{D,AB} \sigma_{AB}^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (8.26)$$

Avec :

- D_{AB} (cm^2/s) : diffusivité de A dans B,
- T (K) : température du gaz,
- P (atm) : pression du gaz,
- $\Omega_{D,AB}$ (–), σ_{AB} (Å) : paramètres des potentiels de Lennard-Jones,
- M_A , M_B (g/mol) : masses molaires des constituants du mélange.

Avec les valeurs de la littérature [137], on calcule les diffusivités et les temps caractéristiques de diffusion à 300°C et 700°C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.6.

Les temps de diffusion diminuent lorsque la température augmente à cause de l'augmentation de la diffusivité. Ces temps de diffusion sont plus faibles que tous les temps de passage expérimentaux. Cependant, pour un débit de 120 mL/min, le temps de passage est de 0.03 s : les temps de diffusion et les temps de séjour sont alors assez proches. Dans ces circonstances extrêmes (temps de passage le plus faible) le transport des réactifs sur la hauteur du canal pourrait être problématique. Notamment, la consommation des réactifs sur la couche de catalyseur fait chuter la concentration locale si les molécules de méthane et de dioxyde de carbone ont des difficultés à y accéder.

Paramètre	300°C	700°C
$D_{CH_4-N_2} (cm^2/s)$	0,68	0,75
$D_{CO_2-N_2} (cm^2/s)$	0,49	0,53
$t_{CH_4}^{diff} (s)$	0,015	0,013
$t_{CO_2}^{diff} (s)$	0,021	0,020

TABLE 8.6 – Résumé des valeurs de diffusivités et de temps caractéristiques de diffusion dans le canal calculées à 300 et 700°C.

8.6.1 Transport externe

En reprenant les notations de la figure 8.19, on peut écrire la densité de flux de matière de l'espèce j traversant la couche limite de la manière suivante :

$$N_j = k_D(C_j^e - C_j^s) \quad (8.27)$$

Avec :

- k_D (m/s) : coefficient de transfert de matière,
- C_j^e, C_j^s (mol/m^3) : concentration de l'espèce j respectivement à l'extérieur de la couche limite et à la surface du grain de catalyseur.

L'efficacité du processus est donc représentée par un coefficient de transfert de matière k_D qu'il est possible de déterminer à l'aide d'une corrélation du nombre de Sherwood pour un écoulement autour d'une sphère [138] :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_j} = 2 + 1.8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (8.28)$$

Avec :

- d_p (m) : diamètre de la particule de catalyseur,
- D_j (m^2/s) : diffusivité de l'espèce j dans le gaz,
- Re (-) : nombre de Reynolds,
- Sc (-) : nombre de Schmidt.

Calcul du nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds de l'écoulement autour de la particule s'écrit :

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad (8.29)$$

Avec :

- ρ (kg/m^3) : masse volumique du mélange gazeux,
- u (m/s) : vitesse d'écoulement du gaz en fût vide,
- d_p (m) : diamètre de la particule de catalyseur,
- μ ($Pa.s$) : viscosité du mélange gazeux.

Le calcul de la viscosité des gaz purs en fonction de la température est réalisé à partir des potentiels de Lennard-Jones [139] selon la formule :

$$\mu = 2,6693.10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega} \quad (8.30)$$

Avec :

- μ (g/cm/s) : viscosité du gaz pur,
- M (g/mol) : masse molaire du gaz pur,
- T (K) : température,
- Ω (-), σ_{AB} (Å) : paramètres des potentiels de Lennard-Jones,

A partir des données sur les constituants majeurs du mélange (N_2 , CO_2 , CH_4) on peut estimer la viscosité du mélange à l'aide de la relation semi-empirique de Wilke [140] :

$$\mu_{mélange} = \sum_{i=1}^3 \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^3 x_j \Phi_{ij}} \quad (8.31)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (8.32)$$

Avec :

- μ_i (Pa.s) : viscosité de i pur,
- x_i (-) : fraction molaire de i ,
- M_i (g/mol) : masse molaire de i ,

Les données utilisées dans les calculs sont répertoriées au tableau 8.7.

TABLE 8.7 – Valeurs numériques pour le calcul des nombres adimensionnels à 700°C.

Constituant	x	μ (Pa.s)	ρ (kg/m ³)	D (m ² /s)
CH_4	0,20	2,68.10 ⁻⁵	0,20	7,46.10 ⁻⁵
CO_2	0,20	2,31.10 ⁻⁵	0,55	5,35.10 ⁻⁵
N_2	0,60	2,89.10 ⁻⁵	0,35	-
Mélange		2,72.10 ⁻⁵	0,36	-

Les calculs sont menés pour un débit total d'alimentation de 100 mL/min et à une température de 700°C. Il en résulte une vitesse de 1,67 m/s. Le diamètre moyen des particules mesuré à l'aide d'un granulomètre laser (les détails de la mesure sont en annexe) est de 17 μ m. Dans ces conditions, le nombre de Reynolds vaut :

$$Re = 0,38$$

Calcul du nombre de Schmidt

Le nombre de Schmidt est calculé séparément pour le méthane et le dioxyde de carbone car leurs diffusivités sont différentes :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_j} \quad (8.33)$$

Les données utilisées dans les calculs sont répertoriées dans le tableau 8.7. A la température de 700°C, les valeurs obtenues sont :

$$Sc_{CH_4} = 1,0$$

$$Sc_{CO_2} = 1,4$$

Calcul du coefficient de transfert de matière

Les valeurs de la conductance de transfert de matière pour le méthane et le dioxyde de carbone sont ensuite calculées à l'aide de la relation 8.28. Le tableau 8.8 résume les valeurs numériques utilisées pour les calculs.

TABLE 8.8 – Résumé des valeurs utilisées pour le calcul de la fraction de résistance externe au transfert pour $Q_e = 100 \text{ mL/min}$ et $T=700^\circ\text{C}$, $r = 400 \text{ mol/m}^3$.

Espèce	$D \text{ (m}^2\text{/s)}$	Re	Sc	Sh	$k_D \text{ (m/s)}$	$C_j^e \text{ (mol/m}^3\text{)}$	f_e
CH_4	$7,46 \cdot 10^{-5}$	0,38	1,0	3,1	14	3,9	$2 \cdot 10^{-5}$
CO_2	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,38	1,4	3,2	10	3,7	$3 \cdot 10^{-5}$

Connaissant la valeur de k_D , on peut estimer le gradient de concentration dans la couche limite autour du grain. Un bilan de matière en régime permanent permet d'établir la relation avec la vitesse apparente globale de la réaction :

$$k_D(C_j^e - C_j^s)A_p = rV_p \quad (8.34)$$

Avec :

- $r \text{ (mol/m}^3\text{/s)}$: vitesse apparente de la réaction,
- $A_p \text{ (m}^2\text{)}$: surface du grain de catalyseur,
- $V_p \text{ (m}^3\text{)}$: volume du grain de catalyseur.

On suppose que les grains de catalyseur sont sphériques et on définit la fraction de résistance externe par :

$$f_e = \frac{C_j^e - C_j^s}{C_j^e} = \frac{rV_p}{k_D C_j^e A_p} = \frac{rd_p}{6k_D C_j^e} \quad (8.35)$$

Comme on peut le voir dans le tableau 8.8, la fraction de résistance externe est faible, ce qui implique que le gradient de concentration dans la couche limite est négligeable, pour le méthane comme pour le dioxyde de carbone. Les mêmes calculs réalisés avec un débit faible (20 mL/min) ou une température peu élevée (300°C) procurent des résultats similaires.

8.6.2 Transport interne

On assimile ici le grain de catalyseur à un milieu pseudo-homogène dans lequel le transfert de matière est contrôlé par un coefficient de diffusion effectif D^f :

$$D_j^{eff} = \frac{\epsilon_p D_j}{\tau_p} \quad (8.36)$$

Avec :

- D_j^{eff} (m^2/s) : diffusivité effective de l'espèce j dans le solide poreux,
- ϵ_p (–) : porosité interne du catalyseur,
- τ_p (–) : tortuosité des pores du solide,
- D_j (m^2/s) : diffusivité de l'espèce j dans un pore.

Estimation de D

La valeur de D_j est conditionnée par le régime de diffusion dans les pores du catalyseur. En effet, si le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur que la taille des pores, les collisions ont lieu avec la paroi plutôt qu'avec les autres molécules du milieu. La valeur du libre parcours moyen est déterminée par la relation :

$$l = \frac{RT}{\pi \sqrt{2} P N \sigma^2} \quad (8.37)$$

Avec :

- R ($J/mol/K$) : constante des gaz parfaits,
- T (K) : température du gaz,
- P (Pa) : pression du gaz,
- σ ($\text{\AA}$) : diamètre moyen des molécules.

Le libre parcours moyen des molécules d'intérêt à 700°C est le suivant :

$$l_{CH_4} = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$l_{CO_2} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Quant au diamètre moyen des pores du catalyseur, il a été mesuré par une méthode d'adsorption (les détails sont présentés en annexe) et vaut environ $1,4 \cdot 10^{-8}$ m. Puisque le libre parcours moyen des molécules est largement supérieur au diamètre moyen des pores, la diffusivité des gaz est la diffusivité de Knudsen :

$$D_K = \frac{1}{3} \delta \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (8.38)$$

Soit, à 700°C :

$$D_{K,CH_4} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/s$$

$$D_{K,CO_2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/s$$

Estimation de ϵ et τ_p

La valeur de la tortuosité τ_p est difficile à obtenir. Pour les besoins du calcul, nous utiliserons des valeurs classiques pour des catalyseurs à base d'alumine [141] : $\epsilon = 0,5$ et $\tau_p = 7,5$.

Critère de Weisz

Finalement, on vérifie l'existence d'une résistance en calculant le critère de Weisz qui compare la vitesse maximale de réaction chimique au débit de diffusion du réactif. Pour des particules sphériques :

$$\Phi = \frac{rd_p^2}{36D^fC_s} \quad (8.39)$$

Avec :

- r ($mol/m^3/s$) : vitesse de réaction,
- d_p (m) : diamètre des particules de catalyseur,
- D^{eff} (m^2/s) : diffusivité effective,
- C_s (mol/m^3) : concentration en surface.

Le tableau 8.9 résume les valeurs utilisées pour les calculs. Le fait que le critère de Weisz soit largement inférieur à 1 indique que la demande chimique est moins importante que les possibilités de transport diffusionnel, de sorte que le processus de diffusion interne ne limite pas la vitesse de réaction.

TABLE 8.9 – Résumé des valeurs utilisées pour le calcul de la fraction de résistance externe au transfert pour $Q_e = 100 \text{ mL/min}$ et $T=700^\circ\text{C}$, $r = 400 \text{ mol/m}^3$.

Espèce	D^f (m^2/s)	C_s (mol/m^3)	Φ
CH_4	$1,11.10^{-8}$	3,9	0,07
CO_2	$6,73.10^{-9}$	3,7	0,12

8.7 Résistance à la désactivation

Au cours des expériences menées ici, il n'a pas été observé de désactivation du catalyseur. Pour s'en assurer, il serait nécessaire de mener des expériences de longue durée.

Les images réalisées au microscope électronique à balayage n'ont pas permis d'observer de différences entre un échantillon de catalyseur frais et un autre contenant du catalyseur usagé.

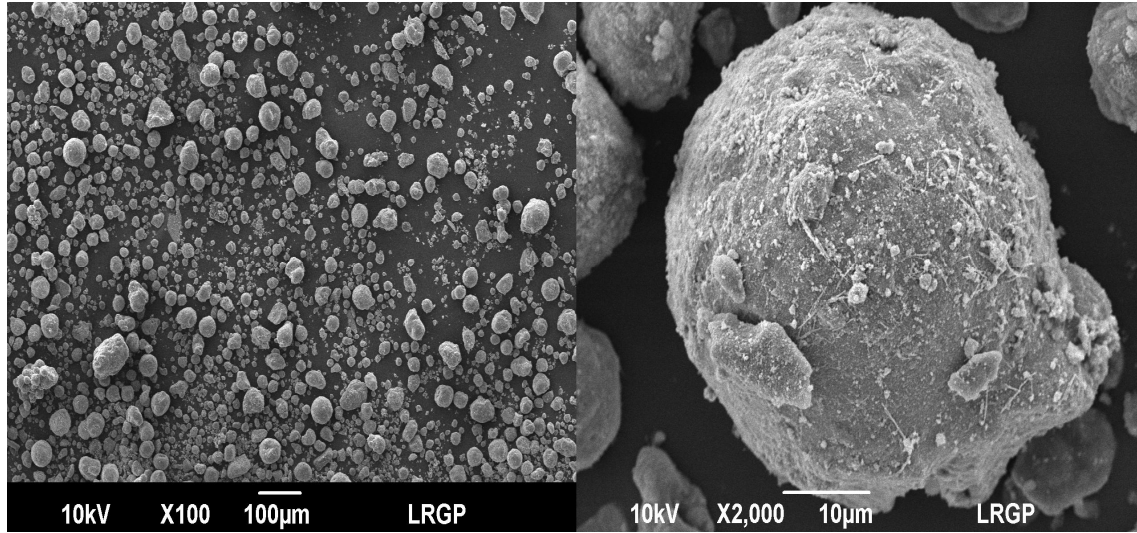


FIGURE 8.21 – Images MEB d'un échantillon de catalyseur usagé.

Parmi les causes de désactivation se trouvent la fusion des particules de métal qui conduit à la diminution de la surface active, la réaction du métal avec le support et la formation de couches de carbone recouvrant les particules de métal [133]. L'absence de désactivation ne signifie pas l'absence de carbone solide qui peut prendre des formes filamenteuses qui ne participent pas à la désactivation.

La formation de coke peut être détectée par l'intermédiaire d'un bilan sur le carbone. S'il n'y a pas de formation de carbone, on doit vérifier le bilan suivant :

$$F_{CH_4}^e + F_{CO_2}^e = F_{CH_4}^s + F_{CO_2}^s + F_{CO}^s \quad (8.40)$$

L'indicateur BC défini par l'équation 8.41 doit alors être égal à 1. S'il est inférieur, il atteste de la formation de carbone :

$$BC = \frac{\left(\frac{y_{N_2}^e}{y_{N_2}^s}\right) (y_{CH_4}^s + y_{CO_2}^s + y_{CO}^s)}{y_{CH_4}^e + y_{CO_2}^e} \quad (8.41)$$

Dans le cas de nos expériences, la valeur de BC est toujours supérieure à 0,95 (en moyenne $BC = 1,03$) ce qui indique une faible formation de carbone.

8.8 Conclusion

La conception rigoureuse et l'exploitation d'un réacteur original a rendu possible l'étude du reformage catalytique direct du biogaz. Les nombreux paramètres expérimentaux considérés (température, débit d'alimentation, composition de l'alimentation) ont permis une caractérisation précise du système. Les conditions optimales (qui permet d'atteindre les conversions maximales des deux réactifs) déterminées sont un débit volumique d'entrée de 45 mL/min, une température d'au moins 700°C et un ratio $CH_4 : CO_2$ proche de 1. A partir de la mesure de la vitesse de réaction en fin de canal, on a pu estimer que le

système est exempt de limitations diffusionnelles. Enfin, le comportement à long terme du catalyseur semble être favorisé par l'absence de carbone solide, ce qui doit encore être confirmé par l'expérience. L'absence de contaminants aide aussi au maintien de la performance catalytique. Le biogaz synthétique utilisé est en effet exempt d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène qui sont généralement considérés comme des poisons pour le catalyseur. Une étude à long terme doit donc nécessairement évaluer l'effet de leur présence sur le processus de reformage.

Cinquième partie

Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse et présentés dans ce document ont permis d'étudier plusieurs voies de valorisation pour le biogaz issu du procédé de digestion anaérobie. Le potentiel de production de biogaz à travers le monde est très important et il est judicieux de chercher les moyens de l'utiliser au mieux. La première voie de valorisa-

tion étudiée a été la purification permettant d'obtenir du bio-méthane. C'est le thème de la séparation CH_4-CO_2 qui a été ici abordé. Deux procédés innovants ont pu être testés pour répondre à cette problématique :

1. l'absorption dans une émulsion, où certaines phases organiques permettent l'amélioration des conditions de transfert. Parmi les trois produits testés, l'octanol et le toluène se montrent efficaces pour l'absorption du dioxyde de carbone même si le coefficient de transfert de matière côté liquide ne présente pas de variation importante. Les expériences réalisées permettent d'observer un phénomène décrit dans la littérature comme étant au cœur d'un mécanisme de transfert dit « en parallèle ». En effet, selon les conditions interfaciales du système, la phase dispersée peut se répandre sur les bulles de gaz et participer directement à l'absorption. S'il est mis en place en continu (avec régénération du solvant), ce procédé présente l'intérêt d'améliorer l'absorption physique, proposant une alternative à l'absorption chimique qui est plus coûteuse et plus complexe à opérer. Le choix de la paire phase organique-phase aqueuse devrait être fait de manière à maximiser l'affinité pour le dioxyde de carbone et obtenir un coefficient d'étalement largement positif. La mesure de la puissance dissipée permettrait aussi d'affiner les interprétations en raisonnant sur la taille des gouttelettes et la viscosité de l'émulsion.
2. l'utilisation d'un dispositif d'absorption micro-structuré qui présente de très bonnes capacités de transfert. Le micro-mélangeur Caterpillar (IMM), d'abord destiné au mélange de fluides, s'avère être un absorbeur performant, montrant des coefficients de transfert de matière côté liquide allant jusqu'à 0.5 s^{-1} . L'observation directe du mélange n'a pas été possible dans cette version métallique du Caterpillar qui fonctionne comme une boîte noire. La connaissance des caractéristiques de la dispersion à l'intérieur du micro-mélangeur permettrait d'affiner le modèle utilisé pour l'exploitation des données d'absorption. L'un des objectifs initiaux qui était de tester l'utilisation deux phases liquides n'a pas pu être atteint à cause de notre incapacité à faire circuler trois phases simultanément dans le réacteur. Surmonter cette difficulté technique nécessiterait une régulation plus fine des faibles débits. Les possibilités d'amélioration de ce procédé sont l'utilisation d'un solvant physique plus performant, la maîtrise de la température ou encore le couplage avec un autre dispositif d'absorption comme un micro-canal pour profiter de la dispersion créée dans le micro-mélangeur.

La comparaison de ces procédés avec les options déjà existantes passe par l'évaluation de la consommation énergétique. La mesure de la puissance dissipée dans les deux systèmes est une première étape, qui pourrait être complétée par une simulation des procédés intégrés basée les valeurs de $k_L a$.

La seconde option est la production de gaz de synthèse par reformage direct du biogaz. Le procédé de reformage au CO_2 du méthane a été largement étudié durant les dernières années car il présente l'intérêt de convertir deux gaz à effet de serre en produits

intéressants pour l'industrie chimique. Un réacteur en forme de canal carré de côté 1 mm a été développé pour tester la réaction. L'ensemble de l'installation expérimentale a été le sujet d'une analyse de risque de type AMDEC simplifiée. Les résultats montrent qu'une conversion totale des réactifs peut être obtenue pour une température supérieure à 700°C et un débit volumique de réactifs inférieur ou égal à 45 mL/min. L'influence de la composition d'alimentation a aussi été évaluée : un ratio stœchiométrique est idéal pour la réaction. Le gaz de synthèse produit dans ces conditions contient légèrement plus de monoxyde de carbone que d'hydrogène ce qui est intéressant si l'on souhaite mettre en place un procédé de type Fischer-Tropsch pour la production de carburants. Le catalyseur utilisé n'a pas montré de signe de désactivation pendant les durées -plutôt courtes- d'utilisation. Des expériences de longue durée seraient nécessaires pour évaluer plus précisément ce dernier point. D'autres points d'amélioration méritent d'être cités : la mise en place du catalyseur (notamment par imprégnation sur la surface du canal) et la forme du canal de réaction (des canaux plus étroits pourraient permettre d'utiliser des temps de passage encore plus faibles).

Bibliographie

- [1] Rajendra K. Pachauri and Andy Reisinger. Changements climatiques 2007 : Rapport de synthèse, 2007.
- [2] ADEME, AFGNV, SUEZ, IFP, MEEDDAT, GDF, and ATEE. État des lieux et potentiel du biométhane carburant. *Rapport de synthèse*, 2008.
- [3] Abdelmajid Rakib. *Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique*. PhD thesis, Université du Littoral Côte d’Opale, France, April 2012.
- [4] Mihai Nicolae Radulescu. *Systèmes de cogénération d’électricité et de chaleur avec piles à combustible de type PEMFC ou SOFC et vaporeformage externe*. PhD thesis, Nancy Université, France, 2006.
- [5] Margareta Persson, Owe Jönsson, and Arthur Wellinger. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. In *IEA Bioenergy task*, volume 37, 2006.
- [6] E. Ryckebosch, M. Drouillon, and H. Vervaeren. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35(5) :1633–1645, May 2011.
- [7] Renato Baciocchi, Andrea Corti, Giulia Costa, Lidia Lombardi, and Daniela Zingaretti. Storage of carbon dioxide captured in a pilot-scale biogas upgrading plant by accelerated carbonation of industrial residues. *Energy Procedia*, 4 :4985–4992, 2011.
- [8] Somboon Chaemchuen, Nawasad Alam Kabir, Kui Zhou, and Francis Verpoort. Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy. *Chemical Society Reviews*, 42(24) :9304–9332, November 2013.
- [9] Subhankar Basu, Asim L. Khan, Angels Cano-Odena, Chunqing Liu, and Ivo F. J. Vankelecom. Membrane-based technologies for biogas separations. *Chemical Society Reviews*, 39(2) :750, 2010.
- [10] Katherine Starr, Xavier Gabarrell, Gara Villalba, Laura Talens, and Lidia Lombardi. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste Management*, 32(5) :991–999, May 2012.
- [11] WG Whitman. A preliminary confirmation of the two-film theory of gas absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, 29 :146, 1923.
- [12] R. Higbie. The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 31 :365, 1935.
- [13] P. V. Danckwerts. Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(6) :1460–1467, June 1951.

- [14] John J. Carroll, John D. Slupsky, and Alan E. Mather. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6) :1201–1209, November 1991.
- [15] Xia Gui, ZhiGang Tang, and Weiyang Fei. Solubility of CO₂ in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5) :2420–2429, May 2011.
- [16] Yuming Xu, Richard P. Schutte, and Loren G. Hepler. Solubilities of carbon dioxide, hydrogen sulfide and sulfur dioxide in physical solvents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70(3) :569–573, 1992.
- [17] Ruth E. Baltus, Benjamin H. Culbertson, Sheng Dai, Huimin Luo, and David W. DePaoli. Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(2) :721–727, January 2004.
- [18] Christian Bidart, Romel Jiménez, Carlos Carlesi, Mauricio Flores, and Álex Berg. Synthesis and usage of common and functionalized ionic liquids for biogas upgrading. *Chemical Engineering Journal*, 175 :388–395, November 2011.
- [19] Sang Hyun Park, Ki Bong Lee, Jae Chun Hyun, and Sung Hyun Kim. Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamine and mixed alkanolamine solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(6) :1658–1665, March 2002.
- [20] Anusha Kothandaraman. *Carbon dioxide capture by chemical absorption : a solvent comparison study*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, Etats-Unis d’Amérique, 2010.
- [21] Inna Kim and Hallvard F. Svendsen. Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(3) :390–395, May 2011.
- [22] Guojie Qi, Shujuan Wang, Hai Yu, Leigh Wardhaugh, Paul Feron, and Changhe Chen. Development of a rate-based model for CO₂ absorption using aqueous NH₃ in a packed column. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17 :450–461, September 2013.
- [23] Christine Roizard. *Absorption avec réaction chimique*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [24] Wolfgang Ehrfeld, Volker Hessel, and Holger Löwe. *Microreactors New Technology for Modern Chemistry*. Wiley, April 2004.
- [25] Catherine XUEREB and Joëlle AUBIN. *Microréacteurs pour l’industrie*. Ed. Techniques Ingénieur, 2013.
- [26] M. Zangir, A. Gavrilidis, Ch. Wille, and V. Hessel. Carbon dioxide absorption in a falling film microstructured reactor : experiments and modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(6) :1742–1751, March 2005.
- [27] Haocui Zhang, Guangwen Chen, Jun Yue, and Quan Yuan. Hydrodynamics and mass transfer of gas–liquid flow in a falling film microreactor. *AIChE Journal*, 55(5) :1110–1120, 2009.

- [28] Volker Hessel, Panagiota Angeli, Asterios Gavriilidis, and Holger Löwe. Gas–liquid and gas–liquid–solid microstructured reactors : contacting principles and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(25) :9750–9769, December 2005.
- [29] Achilleas Constantinou. *CO₂ absorption in microstructured membrane reactors*. PhD thesis, UCL (University College London), Royaume-Uni, 2012.
- [30] Klaus Jähnisch, Volker Hessel, Holger Löwe, and Manfred Baerns. Chemistry in microstructured reactors. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(4) :406–446, 2004.
- [31] Nam-Trung Nguyen and Zhigang Wu. Micromixers—a review. *Journal of Micro-mechanics and Microengineering*, 15(2) :R1, February 2005.
- [32] Hélène Debas. *Émulsification en systèmes microstructurés*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, November 2009.
- [33] Axel Günther, Saif A. Khan, Martina Thalmann, Franz Trachsel, and Klavs F. Jensen. Transport and reaction in microscale segmented gas–liquid flow. *Lab on a Chip*, 4(4) :278–286, July 2004.
- [34] Gorazd Berčič and Albin Pintar. The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the taylor flow through capillaries. *Chemical Engineering Science*, 52(21–22) :3709–3719, November 1997.
- [35] R. Pohorecki, P. Sobieszuk, K. Kula, W. Moniuk, M. Zieliński, P. Cygański, and P. Gawiński. Hydrodynamic regimes of gas–liquid flow in a microreactor channel. *Chemical Engineering Journal*, 135, Supplement 1 :S185–S190, January 2008.
- [36] Jun Yue, Guangwen Chen, Quan Yuan, Lingai Luo, and Yves Gonthier. Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flow through a rectangular microchannel. *Chemical Engineering Science*, 62(7) :2096–2108, April 2007.
- [37] Guangwen CHEN, Jun YUE, and Quan YUAN. Gas-liquid microreaction technology : Recent developments and future challenges. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(5) :663–669, October 2008.
- [38] R.V. Chaudhari, A. Bhattacharya, and B.M. Bhanage. Catalysis with soluble complexes in gas-liquid-liquid systems. *Catalysis Today*, 24(1–2) :123–133, June 1995.
- [39] Fumitake Yoshida, Tsuneo Yamane, and Yoshio Miyamoto. Oxygen absorption into oil-in-water emulsions. a study on hydrocarbon fermentors. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 9(4) :570–577, 1970.
- [40] Derk Willem Frederik Brilman. *Mass transfer and chemical reaction in gas-liquid-liquid systems*. PhD thesis, Universiteit Twente, Pays-Bas, December 1998.
- [41] R. J. Littel, G. F. Versteeg, and W. P. M. Van Swaaij. Physical absorption of CO₂ and propene into toluene/water emulsions. *AIChE Journal*, 40 :1629–1638, October 1994.
- [42] V. Linek and P. Beneš. A study of the mechanism of gas absorption into oil-water emulsions. *Chemical Engineering Science*, 31(11) :1037–1046, 1976.
- [43] W. Wesley Eckenfelder, Lawrence W. Raymond, and Donald T. Lauria. Effect of various organic substances on oxygen absorption efficiency. *Sewage and Industrial Wastes*, 28(11) :1357–1364, November 1956.

- [44] W.J. Bruining, G.E.H. Joosten, A.A.C.M. Beenackers, and H. Hofman. Enhancement of gas-liquid mass transfer by a dispersed second liquid phase. *Chemical Engineering Science*, 41(7) :1873–1877, 1986.
- [45] C.J. Van Ede, R. Van Houten, and A.A.C.M. Beenackers. Enhancement of gas to water mass transfer rates by a dispersed organic phase. *Chemical Engineering Science*, 50(18) :2911–2922, September 1995.
- [46] Antonius Harold Gerrit Cents. *Mass transfer and hydrodynamics in stirred gas-liquid-liquid contactors*. PhD thesis, Universiteit Twente, Pays-Bas, December 2003.
- [47] E. Dumont and H. Delmas. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems : a review. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 42(6) :419–438, June 2003.
- [48] M.M. Sharma and R.A. Mashelkar. Absorption with reaction in bubble columns. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 28 :10–21, 1968.
- [49] V.D. Mehta and M.M. Sharma. Mass transfer in mechanically agitated gas—liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, 26(3) :461–479, March 1971.
- [50] T. R. Das, Amitava Bandopadhyay, R. Parthasarathy, and R. Kumar. Gas—liquid interfacial area in stirred vessels : The effect of an immiscible liquid phase. *Chemical Engineering Science*, 40(2) :209–214, 1985.
- [51] L.-K. Ju, J.F. Lee, and W.B. Armiger. Enhancing oxygen transfer in bioreactors by perfluorocarbon emulsions. *Biotechnol. Prog.*, 7(323–329), 1991.
- [52] A. B. van der Meer, A. A. C. M. Beenackers, R. Burghard, N. H. Mulder, and J. J. Fok. Gas/liquid mass transfer in a four-phase stirred fermentor : Effects of organic phase hold-up and surfactant concentration. *Chemical Engineering Science*, 47(9–11) :2369–2374, June 1992.
- [53] A. Lekhal, R.V. Chaudhari, A.M. Wilhelm, and H. Delmas. Gas-liquid mass transfer in gas-liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Science*, 52(21–22) :4069–4077, November 1997.
- [54] J.D. MacMillan and D.I.C. Wang. Mechanisms of oxygen transfer enhancement during submerged cultivation in perfluorochemical-in-water dispersions. *Ann. NY Acad. Sci.*, 589 :283–300, 1990.
- [55] J.L. Rols, J.S. Condoret, C. Fonade, and G. Goma. Modeling of oxygen transfer in water through emulsified organic liquids. *Chemical Engineering Science*, 46(7) :1869–1873, 1991.
- [56] Ibrahim T. M. Hassan and Campbell W. Robinson. Oxygen transfer in mechanically agitated aqueous systems containing dispersed hydrocarbon. *Biotechnology and Bioengineering*, 19(5) :661–682, 1977.
- [57] Matthieu Fleys. *Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2006.
- [58] S Logdberg and H.A. Jakobsen. Natural gas conversion : The reforming and fischer-tropsch processes, 2010.
- [59] Finn Joensen and Jens R. Rostrup-Nielsen. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2) :195–201, March 2002.

- [60] Yasuyuki Matsumura and Jianhua Tong. Methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor for pure hydrogen production. *Topics in Catalysis*, 51(1) :123–132, 2008.
- [61] A.Y. Tonkovich, S. Perry, Y. Wang, D. Qiu, T. LaPlante, and W.A. Rogers. Microchannel process technology for compact methane steam reforming. *Chemical Engineering Science*, 59(22–23) :4819–4824, November 2004.
- [62] Georgios D. Stefanidis and Dionisios G. Vlachos. Intensification of steam reforming of natural gas : Choosing combustible fuel and reforming catalyst. *Chemical Engineering Science*, 65(1) :398–404, January 2010.
- [63] Xuli Zhai, Yinhong Cheng, Zhongtao Zhang, Yong Jin, and Yi Cheng. Steam reforming of methane over ni catalyst in micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12) :7105–7113, June 2011.
- [64] M. Mbodji, J.M. Commenge, L. Falk, D. Di Marco, F. Rossignol, L. Prost, S. Valentin, R. Joly, and P. Del-Gallo. Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor : Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation. *Chemical Engineering Journal*, 207–208 :871–884, October 2012.
- [65] J. R. Rostrup-Nielsen. Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, 18(4) :305 – 324, 1993.
- [66] J.R. Rostrup-Nielsen. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 85(1) :31–43, January 1984.
- [67] Jens Sehested. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, 217(2) :417–426, July 2003.
- [68] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C.V. Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, and S.G. Thomsen. Natural gas to synthesis gas – catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3(2) :423–459, May 2011.
- [69] A. Effendi, Z.-G. Zhang, K. Hellgardt, K. Honda, and T. Yoshida. Steam reforming of a clean model biogas over ni/al₂o₃ in fluidized- and fixed-bed reactors. *Catalysis Today*, 77(3) :181–189, December 2002.
- [70] Vasant Choudhary, Kartick Mondal, Ajit Mamman, and Upendra Joshi. Carbon-free dry reforming of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal oxide catalyst. *Catalysis Letters*, 100(3) :271–276, 2005.
- [71] J.R. Rostrup-Nielsen and J.H.B. Hansen. CO₂-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, 144(1) :38–49, November 1993.
- [72] M. Khoshtinat Nikoo and N.A.S. Amin. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*, 92(3) :678–691, March 2011.
- [73] Christina Papadopoulou, Haris Matralis, and Xenophon Verykios. Utilization of biogas as a renewable carbon source : Dry reforming of methane. In László Gucci and András Erdôhelyi, editors, *Catalysis for Alternative Energy Generation*, pages 57–127. Springer New York, January 2012.
- [74] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice. CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Reviews*, 41(1) :1–42, 1999.

- [75] V.A. Tsipouriari and X.E. Verykios. Carbon and oxygen reaction pathways of CO₂ reforming of methane over ni/la₂o₃ and ni/al₂o₃ catalysts studied by isotopic tracing techniques. *Journal of Catalysis*, 187(1) :85–94, October 1999.
- [76] A. Nandini, K.K. Pant, and S.C. Dhingra. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over ni-k/CeO₂-al₂o₃ catalyst. *Applied Catalysis A : General*, 308 :119–127, July 2006.
- [77] T. Wurzel, S. Malcus, and L. Mleczko. Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 55(18) :3955–3966, September 2000.
- [78] John B. Claridge, Malcolm L. H. Green, Shik Chi Tsang, Andrew P. E. York, Alexander T. Ashcroft, and Peter D. Battle. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters*, 22(4) :299–305, 1993.
- [79] S. Ted Oyama, Pelin Hacarlioglu, Yunfeng Gu, and Doohwan Lee. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production : Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(13) :10444–10450, July 2012.
- [80] Y. H. Hu and E. Ruckenstein. Pulse-MS study of the partial oxidation of methane over ni/la₂o₃ catalyst. *Catalysis letters*, 34(1-2) :41–50, 1995.
- [81] Andrew P.E. York, Tiancun Xiao, and Malcom L.H. Green. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22(3) :345–358, 2003.
- [82] J. Piña and D. O. Borio. Modeling an simulation of an autothermal reformer. *Latin American applied research*, 36(4) :289–294, October 2006.
- [83] K. Aasberg-Petersen, J.-H. Bak Hansen, T. S. Christensen, I. Dybkjaer, P. Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S. E. L. Winter Madsen, and J. R. Rostrup-Nielsen. Technologies for large-scale gas conversion. *Applied catalysis. A, General*, 221(1-2) :379–387, 2001.
- [84] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, and K. Eguchi. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 241(1–2) :261–269, February 2003.
- [85] Liubov Kiwi-Minsker and Albert Renken. Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today*, 110(1–2) :2–14, December 2005.
- [86] Gunther Kolb and Volker Hessel. Micro-structured reactors for gas phase reactions. *Chemical Engineering Journal*, 98(1–2) :1–38, March 2004.
- [87] J. M. Commenge, L. Falk, J. P. Corriou, and M. Matlosz. Microchannel reactors for kinetic measurement : Influence of diffusion and dispersion on experimental accuracy. In Prof Dr Michael Matlosz, Prof Dr Wolfgang Ehrfeld, and Prof Dr-Ing Jörg Peter Baselt, editors, *Microreaction Technology*, pages 131–140. Springer Berlin Heidelberg, January 2001.
- [88] Mohamed A. Al-Nakoua and Muftah H. El-Naas. Combined steam and dry reforming of methane in narrow channel reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9) :7538–7544, May 2012.

- [89] Eyup Simsek, Ahmet K. Avci, and Z. Ilksen Önsan. Investigation of catalyst performance and microstructured reactor configuration for syngas production by methane steam reforming. *Catalysis Today*, 178(1) :157–163, December 2011.
- [90] Benn J. Eilers. *Microchannel steam-methane reforming under constant and variable surface temperature distributions*. PhD thesis, Oregon State University, Etats-Unis d’Amérique, June 2010. Graduation date : 2010.
- [91] U. Izquierdo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, J. Requies, M.B. Güemez, P.L. Arias, G. Kolb, R. Zapf, A.M. Gutiérrez, and J.R. Arraibi. Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8) :7026–7033, April 2012.
- [92] Mustafa Karakaya, Seda Keskin, and Ahmet K. Avci. Parametric study of methane steam reforming to syngas in a catalytic microchannel reactor. *Applied Catalysis A : General*, 411–412 :114–122, January 2012.
- [93] Chunshe Cao, Yong Wang, and Robert T. Rozmiarek. Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts. *Catalysis Today*, 110(1–2) :92–97, December 2005.
- [94] Eyup Simsek, Mustafa Karakaya, Ahmet K. Avci, and Z. Ilksen Önsan. Oxidative steam reforming of methane to synthesis gas in microchannel reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2) :870–878, January 2013.
- [95] Osnat Younes-Metzler, Jakob Svagin, Søren Jensen, Claus Hviid Christensen, Ole Hansen, and Ulrich Quaade. Microfabricated high-temperature reactor for catalytic partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A : General*, 284(1–2) :5–10, April 2005.
- [96] Ahmed. S.A. Al-Fatesh, Anis. H. Fakeeha, and Ahmed. E. Abasaeeda. Effects of selected promoters on ni/y-al₂o₃ catalyst performance in methane dry reforming. *Chinese Journal of Catalysis*, 32(9–10) :1604–1609, September 2011.
- [97] Philipp Kolbitsch, Christoph Pfeifer, and Hermann Hofbauer. Catalytic steam reforming of model biogas. *Fuel*, 87(6) :701–706, May 2008.
- [98] Jan Van herle, Yves Membrez, and Olivier Bucheli. Biogas as a fuel source for SOFC co-generators. *Journal of Power Sources*, 127(1–2) :300–312, March 2004.
- [99] Zhan-Guo Zhang, Guangwen Xu, Xin Chen, Kazunori Honda, and Tadashi Yoshida. Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas. *Fuel Processing Technology*, 85(8–10) :1213–1229, July 2004.
- [100] C.S. Lau, A. Tsolakis, and M.L. Wyszynski. Biogas upgrade to syn-gas (h₂–CO) via dry and oxidative reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1) :397–404, January 2011.
- [101] D.G. Avraam, T.I. Halkides, D.K. Liguras, O.A. Bereketidou, and M.A. Goula. An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18) :9818–9827, September 2010.
- [102] U. Izquierdo, V.L. Barrio, N. Lago, J. Requies, J.F. Cambra, M.B. Güemez, and P.L. Arias. Biogas steam and oxidative reforming processes for synthesis gas and hydrogen production in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18) :13829–13842, September 2012.

- [103] Sadao Araki, Naoe Hino, Takuma Mori, and Susumu Hikazudani. Autothermal reforming of biogas over a monolithic catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(5) :477–481, September 2010.
- [104] S. Weisenberger and A. Schumpe. Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 k to 363 k. *AIChE Journal*, 42(1) :298–300, 1996.
- [105] Geert E. H. Joosten and Peter V. Danckwerts. Solubility and diffusivity of nitrous oxide in equimolar potassium carbonate-potassium bicarbonate solutions at 25.deg. and 1 atm. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 17(4) :452–454, October 1972.
- [106] C. W. Ye and J. Li. Density, viscosity, and surface tension of n-octanol-phosphoric acid solutions in a temperature range 293.15–333.15 k. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(10) :1515–1521, August 2012.
- [107] Peter G. T. Fogg. *Solubility of gases in liquids : a critical evaluation of gas/liquid systems in theory and practice*. J. Wiley, Chichester ; New York, 1991.
- [108] Fernando J. V. Santos. Standard reference data for the viscosity of toluene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1) :1, 2006.
- [109] Robert H. Perry, D. W. Green, and J. Maloney. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. McGraw-Hill Professional Publishing, 1997.
- [110] P V Danckwerts and M M Sharma. The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines (with some notes on hydrogen sulphide and carbonylsulphide). *The Chemical Engineer*, CE(8) :CE244–CE280, 1966.
- [111] B. Benadda, M. Prost, S. Ismaily, R. Bressat, and M. Otterbein. Validation of the gas-lift capillary bubble column as a simulation device for a reactor by the study of CO₂ absorption in Na₂CO₃/NaHCO₃ solutions. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 33(2) :55–59, June 1994.
- [112] Ryszard Pohorecki and Wadysaw Moniuk. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 43(7) :1677–1684, 1988.
- [113] A.H.G. Cents, D.W.F. Brilman, and G.F. Versteeg. CO₂ absorption in carbonate/bicarbonate solutions : The danckwerts-criterion revisited. *Chemical Engineering Science*, 60(21) :5830–5835, November 2005.
- [114] P. V. Danckwerts. *Gas-liquid reactions*. McGraw-Hill Book Co., 1970.
- [115] Zhigang Zhang, Wei Chen, Sansan Yu, and Wenxiu Li. Enhancement of gas-to-water mass-transfer rates by the second liquid phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(7) :3223–3227, April 2010.
- [116] Henrique J. O. Pinho and Sebastião S. Alves. Effect of spreading coefficient on gas-liquid mass transfer in gas-liquid-liquid dispersions in a stirred tank. *Chemical Engineering Communications*, 197(12) :1515–1526, 2010.
- [117] Thanh Hai Ngo. *Gas absorption into emulsions*. PhD thesis, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Allemagne, 2012.
- [118] R. Farajzadeh, A. Barati, H. A. Delil, J. Bruining, and P. L. J. Zitha. Mass transfer of CO₂ into water and surfactant solutions. *Petroleum Science and Technology*, 25(12) :1493–1511, 2007.

- [119] Diego Gómez-Díaz, Nelma Gomes, José A. Teixeira, and Isabel Belo. Oxygen mass transfer to emulsions in a bubble column contactor. *Chemical Engineering Journal*, 152(2–3) :354–360, October 2009.
- [120] D.W.F. Brilman, M.J.V. Goldschmidt, G.F. Versteeg, and W.P.M. van Swaaij. Heterogeneous mass transfer models for gas absorption in multiphase systems. *Chemical Engineering Science*, 55(15) :2793–2812, August 2000.
- [121] Madhvanand N. Kashid, Albert Renken, and Liubov Kiwi-Minsker. Gas–liquid and liquid–liquid mass transfer in microstructured reactors. *Chemical Engineering Science*, 66(17) :3876–3897, September 2011.
- [122] C. O. Vandu, H. Liu, and R. Krishna. Mass transfer from taylor bubbles rising in single capillaries. *Chemical Engineering Science*, 60(22) :6430–6437, November 2005.
- [123] Odile Carrier. *De la formation de gouttelettes à l’émulsification : approche expérimentale à microéchelle*. PhD thesis, Université de Lorraine, France, 2012.
- [124] K. Benz, K.-P. Jäckel, K.-J. Regenauer, J. Schiewe, K. Drese, W. Ehrfeld, V. Hessel, and H. Löwe. Utilization of micromixers for extraction processes. *Chemical Engineering & Technology*, 24(1) :11–17, January 2001.
- [125] H. Monnier, L. Falk, F. Lapique, R. Hadjoudj, and C. Roizard. Intensification of g/l absorption in microstructured falling film. application to the treatment of chlorinated VOC’s – part i : Comparison between structured and microstructured packings in absorption devices. *Chemical Engineering Science*, 65(24) :6425–6434, December 2010.
- [126] Matthieu Roudet, Karine Loubiere, Christophe Gourdon, and Michel Cabassud. Hydrodynamic and mass transfer in inertial gas–liquid flow regimes through straight and meandering millimetric square channels. *Chemical Engineering Science*, 66(13) :2974–2990, July 2011.
- [127] Pawel Sobieszuk, Ryszard Pohorecki, Pawel Cygański, and Jacek Grzelka. Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the taylor gas–liquid flow in a microchannel. *Chemical Engineering Science*, 66(23) :6048–6056, December 2011.
- [128] J. Tan, Y. C. Lu, J. H. Xu, and G. S. Luo. Mass transfer performance of gas–liquid segmented flow in microchannels. *Chemical Engineering Journal*, 181–182 :229–235, February 2012.
- [129] Xi Wang, Yumei Yong, Chao Yang, Zai-Sha Mao, and Dandan Li. Investigation on pressure drop characteristic and mass transfer performance of gas–liquid flow in micro-channels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 16(1-2) :413–423, January 2014.
- [130] U.L Portugal, A.C.S.F Santos, S Damyanova, C.M.P Marques, and J.M.C Bueno. CO₂ reforming of CH₄ over rh-containing catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 184(1–2) :311–322, June 2002.
- [131] Glenn Jones, Jon Geest Jakobsen, Signe S. Shim, Jesper Kleis, Martin P. Anderson, Jan Rossmeisl, Frank Abild-Pedersen, Thomas Bligaard, Stig Helveg, Berit Hinneemann, Jens R. Rostrup-Nielsen, Ib Chorkendorff, Jens Sehested, and Jens K. Nørskov. First principles calculations and experimental insight into methane steam

- reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 259(1) :147–160, October 2008.
- [132] Shaobin Wang, G. Q. (Max) Lu, and Graeme J. Millar. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts : state of the art. *Energy & Fuels*, 10(4) :896–904, January 1996.
 - [133] Devendra Pakhare and James Spivey. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews*, February 2014.
 - [134] A. Serrano-Lotina and L. Daza. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8) :4089–4094, March 2014.
 - [135] Gerard Scacchi. *Cinetique et catalyse*. Lavoisier, Paris, 2011.
 - [136] Robert C. Reid, J. M. Prausnitz, and Thomas Kilgore Sherwood. *The properties of gases and liquids / Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, New York, 1977.
 - [137] A. H. P. Skelland. *Diffusional mass transfer*. Wiley, New York, 1974.
 - [138] Daizo Kunii and Octave Levenspiel. *Fluidization engineering*. Wiley, New York, 1969.
 - [139] R. Byron Bird, Warren E. Stewart, and Edwin N. Lightfoot. *Transport Phenomena, Revised 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd edition edition, December 2006.
 - [140] C. R. Wilke. A viscosity equation for gas mixtures. *The journal of chemical physics*, 18(4) :517–519, 1950.
 - [141] Jacques Villiermaux. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. Tec & Doc, 1993.

Sixième partie

Annexes

Annexe A

Analyseur de biogaz

Le dispositif acheté pour l'analyse en continue de la composition du biogaz est un analyseur de modèle « GAS 3240R BIOGAS » fabriqué par l'équipementier GEIT (**G**as **E**ngineering and **I**nstrumentation **T**echnologies, Belgique). Cet appareil est équipé de deux détecteurs pour la mesure de CO_2 et CH_4 et d'une cellule électrochimique pour la mesure de H_2S .

A.1 Détecteurs infrarouges à double faisceau

Un détecteur NDIR fonctionne sur le principe fondamental selon lequel la majorité des gaz absorbent la lumière. L'absorption se produit à des longueurs d'onde spécifiques qui sont déterminées par la structure moléculaire du gaz, et cette absorption est directement proportionnelle à la quantité de gaz présente dans l'échantillon. De nombreux facteurs affectent l'absorption, mais seule la mesure de la concentration de gaz doit être réalisée. Les autres facteurs sont les changements de température, la pression atmosphérique, les concentrations de gaz d'arrière-plan, la clarté du chemin optique et de la dérive du détecteur.

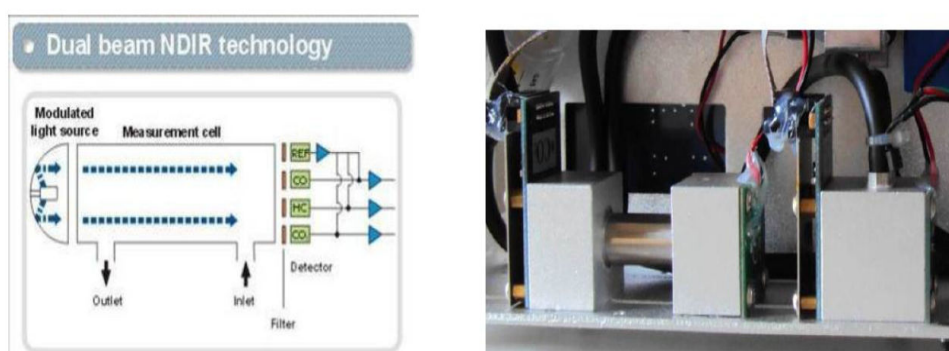


FIGURE A.1 – Schéma de principe et photographie du détecteur NDIR.

Comme indiqué à la figure A.1, deux faisceaux sont envoyés simultanément dans la cellule. L'un des deux faisceaux possède une longueur d'onde qui n'est pas absorbée par

le gaz à mesurer. Il permet donc de mesurer le bruit, c'est à dire la partie du signal qui n'est pas liée à la présence du gaz d'intérêt. En soustrayant les deux signaux, on obtient une réponse plus claire et qui varie moins dans le temps.

A.2 Cellule électrochimique

Les cellules électrochimiques à 3 électrodes sont composées de :

- l'électrode de travail (aussi appelée l'électrode de détection) est conçue pour optimiser l'oxydation ou la réduction du gaz toxique à mesurer. Cette électrode permet au gaz d'entrer en contact à la fois avec l'électro-catalyseur et l'électrolyte pour créer une interface « 3 phases » gaz, liquide et solide. Les deux autres électrodes de la cellule, la contre-électrode (ou électrode négative) et l'électrode de référence ont généralement la même composition chimique que l'électrode de travail.
- l'électrolyte de la cellule fournit un contact électrique ionique entre les électrodes. L'électrode de travail est la surface où l'oxydation électrochimique (cas du H₂S) se produit. Un catalyseur de grande surface est utilisé pour optimiser la performance du capteur, résultant en un capteur à haute capacitance avec une sensibilité aux interférences électromagnétiques. Cette électrode est exposée à l'air extérieur et est donc directement exposée à tous les gaz dans l'air y compris le gaz à mesurer. Par conséquent, cette électrode peut être « empoisonnée » si elle est exposée à certains gaz qui s'adsorbent sur le catalyseur. La contre-électrode balance la réaction de l'électrode de travail ; si l'électrode de travail oxyde les gaz, la contre-électrode doit alors réduire une autre molécule, généralement la molécule d'O₂, pour générer un courant équivalent dans le sens opposé.
- l'électrode de référence ancre le potentiel de l'électrode de travail pour s'assurer qu'il fonctionne toujours dans la bonne région de la courbe courant-tension. Il est important que l'électrode de référence ait un potentiel stable, en gardant l'électrode de travail au bon potentiel électrochimique pour maintenir une sensibilité constante, une bonne linéarité et une sensibilité minimale aux gaz interférents. Le circuit potentiostat assure que la contre-électrode est alimentée avec autant de courant que nécessaire, et maintient un potentiel fixe à l'électrode de travail, quelle que soient les conditions de travail.

A.3 Spécifications complètes

Caractéristiques générales de l'appareil sont les suivantes :

- Boitier rack 19"
- 2 détecteurs NDIR pour la mesure du CO₂ et du CH₄ (en
- 2 cellules électrochimiques ECD pour la mesure du H₂S amont et H₂S aval
- Afficheur LCD display (240 x 128) avec fonction rétroéclairage
- Clavier pour configuration et calibration
- 1 sortie analogique 4-20mA par canal de mesure
- Port de communication sériel RS232
- 2 relais d'alarme par canal de mesure, avec 2 seuils d'alarme librement configurables
- Débitmètre d'analyse avec vanne pointeau de réglage (débit nominal 1L/min)

- Fonction auto-zéro sur air ambiant programmable
- Raccords air/gaz en acier inoxydable
- Conformité EN 60529

En terme de qualité de mesure, les chiffres suivants sont avancés par le constructeur.

Gaz	Technologie	Plage	Résolution	Répétabilité	Précision*	T90
CO2	NDIR	0-50%	0,01%	±1% FS	±2% FS	< 10 s
CH4	NDIR	0-100%	0,01%	±1% FS	±2% FS	< 10 s
H2S-amont	ECD	0-9999 ppm	1 ppm	±1% FS	±3% FS	< 30 s
H2S-aval	ECD	0-50 ppm	1 ppm	±1% FS	±3% FS	< 30 s

où FS signifie « Full Scale », soit « Pleine Echelle » et T90 est le temps nécessaire pour obtenir 90% de la vraie valeur.

Annexe B

Chromatographie

Le dispositif acheté pour l'analyse de la composition du gaz sortant du reformeur est un chromatographe de modèle « Micro GC 490 » fabriqué par l'équipementier Agilent (USA). Cet appareil est équipé d'une colonne COX et d'un détecteur TCD.

B.1 Paramètres opératoires

La séparation des différentes espèces présentes dans le mélange de gaz est assuré par leurs affinités très variables pour la phase stationnaire présente dans la colonne. Cette colonne permet une séparation adéquate des espèces qui nous intéressent : CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2 et CO comme en témoigne le chromatogramme présenté à la figure B.1

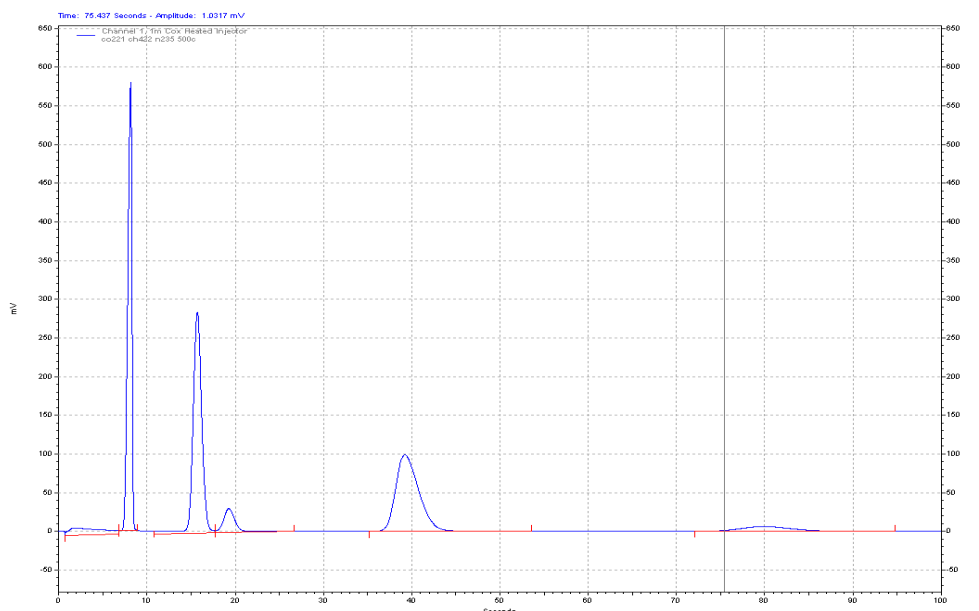


FIGURE B.1 – Chromatographe typique des expériences de reformage du biogaz.

Les paramètres d'acquisition de l'échantillon et les conditions d'utilisation de l'appareil sont listés ci-dessous.

B.2 Spécifications complètes

L'appareil est équipé d'un canal d'acquisition sur lequel sont reliés :

- un filtre (de type « genie membrane separator ») retenant l'humidité et les éventuelles particules,
- une pompe qui permet l'admission de l'échantillon,
- une ligne de gaz porteur (argon),
- la colonne COX de dimension 0.7 mm ID x 1 m,
- un détecteur de type TCD.

Annexe C

AMDEC simplifiée

L'analyse AMDEC (**A**nalyse des **M**odes de **D**éfaillance, de leurs **E**ffets et de leur **C**riticité) est un outil permettant d'assurer la sûreté de fonctionnement d'une installation. Dans notre cas, l'analyse a été menée *a priori*, de manière à éviter tout incident sur une expérience qui présente de nombreux risques. La méthode utilisée ici a été adaptée pour les besoins du laboratoire par M. Richard LAINE.

C.1 Cadre et méthodologie

C.1.1 Acquisition des données

La première étape consiste à décrire l'installation en la divisant en sous-ensembles cohérents du point de vue du fonctionnement et des risques. Une description très brève du pilote sous-forme de tableau (C.1) permet de faire un premier inventaire des risques.

TABLE C.1 – Premier inventaire sur le procédé

Eléments d'entrée	Fluides	CH_4 , CO_2 , N_2 eau de refroidissement
	Solides	Catalyseur Ru/ Al_2O_3
Eléments de sortie	Produits	Gaz : CH_4 , CO_2 , N_2 , H_2 CO
	Déchets	Catalyseur usagé
Paramètres du procédé	Température	20 - 750 °C
	Pression	Surpression inférieure à 1 bar.

Un schéma de l'installation divisée en sous-ensemble est proposée à la figure C.1

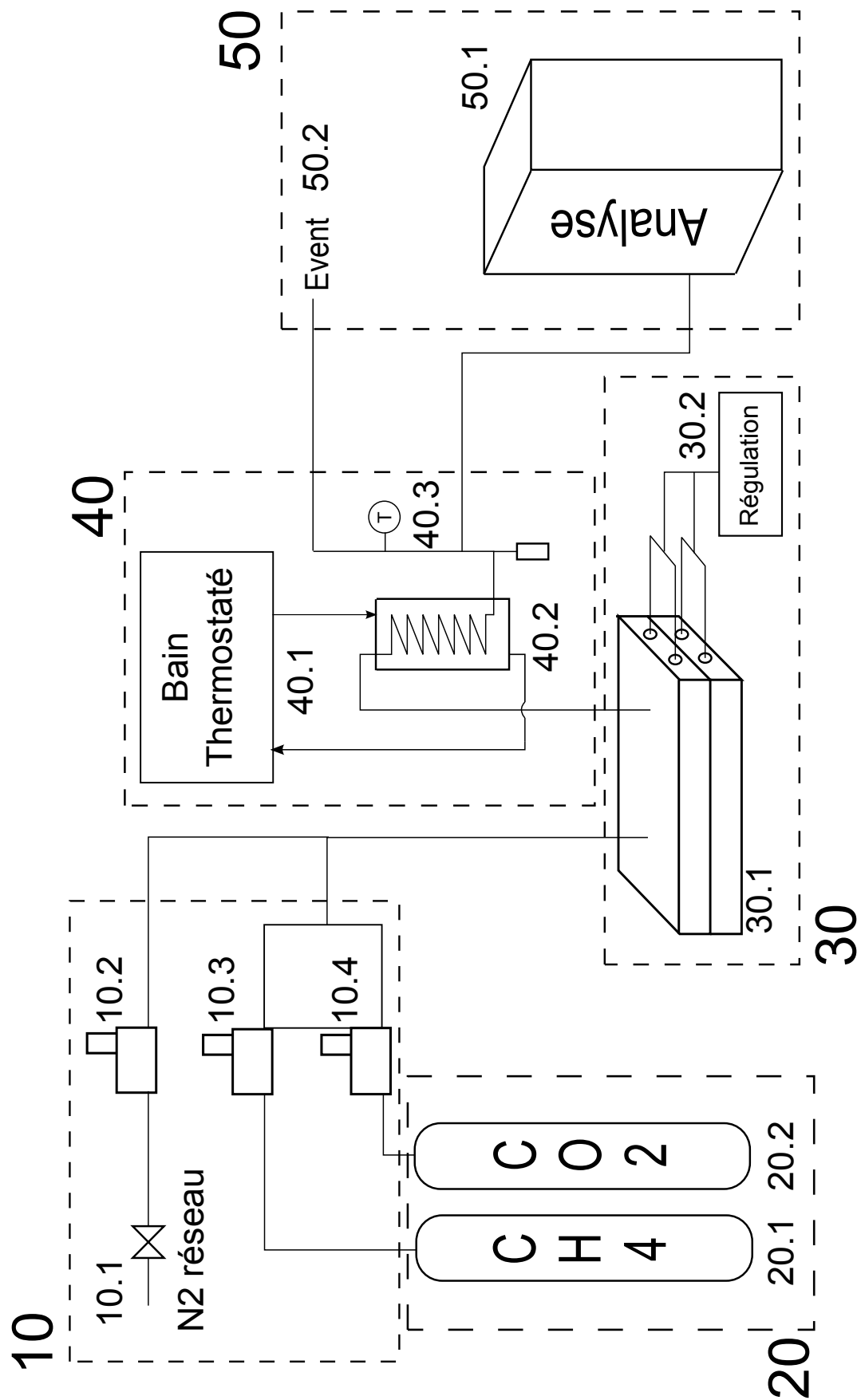


FIGURE C.1 – Schéma de l'installation.

C.1.2 Evaluation des risques

Les risques sont listés pour chaque sous ensemble du montage et le mode ainsi que l'effet de la défaillance sont précisés. L'évaluation des risques est ensuite basée sur 3 critères :

- la probabilité d'apparition notée de 1 (extrêmement rare) à 6 (très fréquent)
- la sévérité notée de 1 (n'occasionne de dommages ni aux personnes ni au système) à 6 (accident dont les effets dépassent les limites du laboratoire)
- la probabilité de détection notée de 1 (présence de signes avant coureurs de défaillance facilement détectables) à 4 (aucun signe avant coureur de la défaillance)

Dans la notation, on ne prend en compte ni les effets liés à un non-respect des consignes, ni les effets dus à la conséquence d'une première défaillance. La multiplication entre-eux de ces 3 indices donne accès à la criticité d'une défaillance. A partir de là, on juge qu'une criticité supérieure à 12 impose la mise en place d'une action corrective. Si la criticité est inférieure à 12, et que la sévérité est inférieure ou égale à 3, on met en place une sécurité passive. Enfin, une criticité inférieure à 12 alliée à une sévérité supérieure ou égale à 4 impose l'arrêt de l'installation.

L'analyse se fait donc par étape successive et la mise à jour d'une défaillance problématique pour la sécurité permet d'améliorer le système (par exemple en ajoutant une sécurité passive qui peut faire baisser la probabilité d'apparition ou la sévérité).

C.2 Résultats

La figure C.2 résume l'état de l'AMDEC à la fin de la procédure. Ce travail a conduit au remplacement de certains éléments du montage (tubes) et à la mise en place de sécurités passives (barrières physiques) ainsi qu'au respect de plusieurs listes de contrôle conditionnant le démarrage, l'arrêt et l'utilisation à long terme du pilote.

Ref	Fonction	Composante	Effet de la défaillance	Mode	Détection	Prob d'apparition	Sévérité	Prob de détection	Criticité	Action recommandée	Action à mettre en place		
10													
10.1	Permet l'apport de N2	N2 réseau	Pas d'inertage : risque d'explosion ou d'incendie	Problème sur le réseau	Visuel (débit:mètre)	2	 3	1	 6	Respecter le protocole.	Checklist de démarrage/arrêt		
10.2	Permet de réguler le débit de N2	Débitmètre N2	Pas d'inertage ou inertage insuffisant : risque d'explosion ou d'incendie	Mauvaise régulation	Visuel (débit:mètre)	2	 3	1	 6	Respecter le protocole.	Checklist de démarrage/arrêt		
20.1	Permet l'apport de CH4	Bouteille de CH4	Incendie/explosion	Fuite manodétendeur	Sonore (centrale d'alarme)	1	 3	1	 3	Test d'étanchéité	Checklist d'utilisation à		
20.1	Permet l'apport de CH4	Bouteille de CH4	Incendie/explosion	Fuite flexible	Sonore (centrale d'alarme)	2	 3	1	 6	Test d'étanchéité régulier	Checklist d'utilisation à long terme	Flexible métallique	
20.1	Permet l'apport de CH4	Bouteille de CH4	Incendie/explosion	Fuite raccord	Sonore (centrale d'alarme)	2	 3	1	 6	Test d'étanchéité	Checklist d'utilisation à		
20.2	Permet l'apport de CO2	Bouteille de CO2	Intoxication	Fuite	Sonore (centrale d'alarme)	2	 2	1	 4	Test d'étanchéité	Checklist d'utilisation à		
30.1	Lieu de la réaction	Réacteur	Fuite de gaz inflammable	Fuite	Lecture de pression	2	 3	1	 6	Tester l'étanchéité sous flux de N2	Checklist de démarrage/arrêt	Checklist en cours d'expérience	
30.2	Réguler la température du réacteur	Régulateur température	Température trop élevée à l'événement (gaz inflammable)	Défaillance	Lecture de température de consigne.	1	 3	2	 6	Respecter le protocole. Contrôle	Checklist de démarrage/arrêt	Checklist en cours d'expérience	
40.1	Fournit l'eau de refroidissement du condenseur	Bain thermostaté	Température trop élevée à l'événement (gaz inflammable)	Puissance insuffisante	Lecture de la température de sortie de l'échangeur	2	 3	1	 6	Respecter le protocole. Contrôle régulier du bon	Checklist de démarrage/arrêt	Checklist en cours d'expérience	
40.2	Permet de refroidir le gaz et de condenser l'eau	Echangeur/condenseur	Température trop élevée à l'événement (gaz inflammable)	Bouchage	Lecture de température en sortie d'échangeur	1	 3	1	 3	Contrôle régulier de la température en sortie	Checklist de démarrage/arrêt	Checklist en cours d'expérience	

FIGURE C.2 – Schéma de l'installation.

Valorisation du biogaz par purification et par reformage

Mots-clés : biogaz, valorisation, absorption, reformage, intensification

Les travaux réalisés au cours de cette thèse et présentés dans ce document ont permis d'étudier plusieurs voies de valorisation pour le biogaz issu du procédé de digestion anaérobie. Deux procédés innovants ont été testés pour obtenir du bio-méthane. Le premier est l'absorption dans une émulsion, où certaines phases organiques permettent l'amélioration des conditions de transfert. Parmi les trois produits testés, l'octanol et le toluène se montrent efficaces pour l'absorption du dioxyde de carbone même si le coefficient de transfert de matière côté liquide ne présente pas de variation importante. Les expériences réalisées permettent de montrer que selon les conditions interfaciales du système, la phase dispersée peut se répandre sur les bulles de gaz et participer directement à l'absorption. Le second procédé testé est un dispositif micro-structuré d'absorption qui présente de très bonnes capacités de transfert. Le micro-mélangeur Caterpillar (IMM), d'abord destiné au mélange de fluides, s'avère être un absorbeur performant, montrant des coefficients volumiques de transfert de matière côté liquide allant jusqu'à $0,5 \text{ s}^{-1}$. La seconde option est la production de gaz de synthèse par reformage direct du biogaz. Le procédé de reformage au CO_2 du méthane a été largement étudié durant les dernières années car il présente l'intérêt de convertir deux gaz à effet de serre en produits intéressants pour l'industrie chimique. Un réacteur en forme de canal carré de 1 mm de côté a été développé pour tester la réaction. Les résultats ont montré qu'une conversion totale des réactifs pouvait être obtenue pour une température supérieure à 700°C et un débit volumique de réactifs inférieur ou égal à 45 mL/min . L'influence de la composition d'alimentation a aussi été étudiée : un ratio stœchiométrique est idéal pour la réaction.

Biogas valorization by purification and reforming

Keywords : biogas, valorization, absorption, reforming, intensification

The present work is focused on biogas valorization. Two innovative processes were investigated in order to obtain bio-methane. The first one is CO_2 absorption into an emulsion where some organic phases are responsible for an improvement of the mass transfer. Among the product tested, octanol and toluene proved to be efficient for carbon dioxide absorption even if the liquid side volumetric mass transfer coefficient did not show important variations. Experiments showed that according to the interfacial properties of the system, the dispersed phase can spread over the gas bubbles and be involved in the transfer directly. The second process considered is a micro-structured device displaying excellent mass transfer characteristics. Initially designed for the mixing of fluids, the IMM Caterpillar micro-mixer, proved to be an efficient absorption device with liquid side volumetric mass transfer coefficients up to 0.5 s^{-1} . The second option is the production of syngas by direct reforming of the biogas. The dry methane reforming was extensively studied during the past few years since it can convert two greenhouse gases into valuable products for the chemical industries. A 1 mm side square channel reactor was designed in order to investigate the reaction. Results showed that a total reactant conversion could be achieved with a minimum temperature of 700°C and a maximum volumetric flowrate of 45 mL/min . The influence of feed composition was also assessed : a stoichiometric ratio is ideal for the reaction.