UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé

THÈSE présentée par :

Julien DUCAMP

soutenue le : **11 Décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable.

THÈSE dirigée par :

Dr. François GARIN	**Université de Strasbourg**
Dr. Ioana FECHETE	**Université de Strasbourg**
Prof. Philippe TUREK	**Université de Strasbourg**

RAPPORTEURS :

Prof. Patrick Da COSTA	**Université P. & M. Curie, Sorbonne Universités Paris**
Prof. Christian JALLUT	**Université Claude Bernard Lyon 1**

EXAMINATEURS:

Dr. Jacques VEDRINE	**Université P. & M. Curie, Sorbonne Universités Paris**
Dr. Gerard MIGNANI	**Solvay, Lyon**
Ing. Alain BENGAOUER	**CEA, Grenoble**

Remerciements

Ce manuscrit présente les travaux de recherche menés principalement au LCTA (Laboratoire Composants Thermiques et Assemblages), puis au LER (Laboratoire Echangeurs Réacteurs), au sein du CEA Liten à Grenoble et en partenariat avec l'ICPEES (Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé) à Strasbourg. C'est donc naturellement que mes remerciements s'adressent à messieurs Phillippe Bucci, anciennement chef du LCTA, et Frédéric Ducros, chef du LER, pour m'avoir permis de mener ces travaux au sein de leurs unités.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur François Garin, directeur de cette thèse, ainsi que Ioana Fechete et Philippe Turek, co-directeurs de thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur accueil chaleureux lors de mes, malheureusement rares mais néanmoins agréables, venues à Strasbourg.

Toute ma reconnaissance s'adresse également à messieurs Alain Bengaouer et Pierre Baurens, encadrants de cette thèse au sein du CEA de Grenoble, pour leurs encouragements, pour leur disponibilité pour répondre à mes questions et pour leurs nombreux enseignements (notamment à propos de la finalité des modèles numériques).

Je tiens de plus à remercier monsieur Jacques Védrine, professeur à l'université Pierre et Marie Curie, pour avoir présidé le jury de thèse, ainsi que messieurs Patrick Da Costa, professeur à l'université Pierre et Marie Curie, et Christian Jallut, professeur à l'université Claude Bernard, pour avoir accepté d'être rapporteurs et d'évaluer ces travaux. Mes remerciements s'adressent également à Gérard Mignani, docteur-ingénieur à Solvay, à Aziz Dinia, professeur à l'université de Strasbourg et à Christian Coppin, ingénieur à GRTgaz, pour avoir examiné ce travail avec attention.

Je remercie finalement toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ces travaux, et ceux et celles avec qui j'ai tout simplement partagé des moments conviviaux et qui ont rendu ces trois années de thèse si agréables. En commençant par Michel Jouve et Julien Cigna pour leur aide aux réalisations expérimentales et leurs pertinentes observations autour du banc d'essai. Merci à Anthony Stéphane pour voir partagé mon bureau et pour sa compassion à propos des nombreux problèmes rencontrés (« Que des problèmes ! »), à Geneviève Geffraye, la reine des bilans de matière, pour sa bonne humeur au quotidien, à Laurent Bedel, à qui je peux maintenant répondre « Oui elle est finie cette thèse ! », ou encore à Rasmey Try, mon apprenti modélisateur. Merci également à toutes les personnes, stagiaires, post-doc et doctorants, que j'ai côtoyées : Alexia, Vincent, Raja, Achraf, Simon,Brice ; Nicolas, qui n'aura finalement pas réussi à se débarrasser de moi ; Simge, qui, je l'espère, continuera à garder la patate. Merci enfin aux équipes du LCA, notamment pour l'initiation aux mots croisés

pendant les pauses café, et à celles du LER et du D4 pour les parties de coinches endiablées après les repas.

Merci enfin à ma famille, mes amis et particulièrement à ma "partenaire" pour leur soutien et leur aide pendant ces trois années.

Table des matières

Notations **vii**

Introduction générale **1**

Chapitre I Etat de l'art sur la méthanation du dioxyde de carbone, procédés, réacteurs et modélisation **7**

I.1 Introduction . . . 9
I.2 Etat de l'art des procédés et des réacteurs de méthanation . . . 9
I.2.1 La réaction de méthanation du dioxyde de carbone . . . 9
I.2.2 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs . . . 17
I.2.3 Les procédés et démonstrateurs industriels de méthanation . . . 28
I.2.4 Les développements actuels de réacteurs-échangeurs pour les réactions catalytiques athermiques . . . 44
I.2.5 Synthèse de la première partie . . . 54
I.3 Etat de l'art de la modélisation des réacteurs catalytiques et de la cinétique de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone . . . 56
I.3.1 Problématique de la modélisation des milieux poreux . . . 56
I.3.2 Transferts de masse, d'énergie et de quantité de mouvement au sein d'un lit fixe ou d'une mousse cellulaire . . . 62
I.3.3 Modèles cinétiques de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone 73
I.3.4 Synthèse de la seconde partie . . . 78
I.4 Conclusions du premier chapitre . . . 79

Chapitre II Caractérisation expérimentale des performances de trois réacteurs-échangeurs de méthanation spécifiques **81**

II.1 Introduction . . . 83
II.2 Description des moyens expérimentaux utilisés . . . 83
II.2.1 Le catalyseur de référence de l'étude . . . 83
II.2.2 Installations expérimentales . . . 84
II.2.3 Protocoles expérimentaux . . . 87
II.3 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire . . . 89
II.3.1 Description du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire . . . 89
II.3.2 Etude des performances du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire . . . 91
II.4 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 96
II.4.1 Description du réacteur-échangeur . . . 96
II.4.2 Etude des performances du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . 97

II.4.3 Mesure des profils de conversion et de sélectivité par prélèvements de gaz in situ . . . 107
II.4.4 Amélioration de la gestion thermique du réacteur-échangeur : utilisation de différentes températures de refroidissement . . . 111
II.4.5 Conclusions sur l'étude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 115
II.5 Etude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique . . . 117
II.5.1 Le réacteur-échangeur et les structures catalytiques utilisées . . . 117
II.5.2 Etude du comportement du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique . . . 119
II.5.3 Conclusions sur l'étude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique . . . 123
II.6 Désactivation des catalyseurs : phénomènes responsables, conséquences et gestion 124
II.6.1 Etude de la désactivation de quelques milligrammes de catalyseur en conditions isothermes . . . 124
II.6.2 Etude de la désactivation du catalyseur à l'échelle du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 126
II.7 Conclusions du second chapitre . . . 136

Chapitre III Modélisation et analyse numérique des réacteurs-échangeurs étudiés 139
III.1 Introduction . . . 141
III.2 Description des modèles numériques des réacteurs . . . 141
III.2.1 Conservation de la quantité de mouvement . . . 141
III.2.2 Conservation de la matière . . . 142
III.2.3 Conservation de l'énergie . . . 146
III.3 Identification des propriétés hydrodynamiques et thermiques des structures catalytiques utilisées et d'un modèle cinétique . . . 149
III.3.1 Identification des propriétés hydrodynamiques des milieux poreux . . . 149
III.3.2 Détermination des caractéristiques thermiques des lits fixes utilisés . . . 150
III.3.3 Identification des cinétiques de réactions pour la méthanation du dioxyde de carbone . . . 160
III.4 Modélisation du comportement des réacteurs-échangeurs étudiés, résultats et comparaison aux données expérimentales . . . 171
III.4.1 Modélisation du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire . . . 171
III.4.2 Modélisation du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 182
III.4.3 Modélisation du réacteur-échangeur monolithique à mousses . . . 198
III.5 Evaluation des limites et potentialités des configurations de réacteurs-échangeurs étudiées . . . 204
III.5.1 Cadre et objectifs de l'étude . . . 204
III.5.2 Etude du réacteur-échangeur monolithique à mousses . . . 205
III.5.3 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 206
III.5.4 Etude d'une combinaison de réacteurs-échangeurs monolithiques à mousses et à lit fixe milli-structurés . . . 209
III.5.5 Conclusions de l'étude de cas : comparaison des solutions identifiées . . . 212
III.6 Conclusions du troisième chapitre . . . 215

Chapitre IV Conclusions générales 217

Références bibliographiques **227**

Annexe A **Conséquences des spécifications des réseaux de gaz pour l'étape de méthanation d'un procédé de Power-to-gas** **235**

Annexe B **Calcul du taux de conversion et des sélectivités et incertitudes associées** **239**

B.1 Bilan de matière sur les espèces carbonées 239
B.2 Bilan de matière sur les différentes espèces 240
B.3 Bilan de matière utilisant le débit massique mesuré en sortie de réacteur 241
B.4 Calcul du taux de conversion final et incertitudes 242

Annexe C **Résumé des essais réalisés lors de l'étude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré** **243**

Annexe D **Résumé des essais réalisés lors de l'étude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique** **245**

Annexe E **Analyse DRX des catalyseurs utilisés lors de l'étude de la désactivation du catalyseur** **247**

Annexe F **Pertes de pression mesurées aux bornes des structures catalytiques étudiées** **251**

Notations

a_s	Surface spécifique externe du catalyseur en 1/m
C	Concentration molaire en mol/m^3
Cp	Capacité calorifique en J/kg/K
$D_{i,disp}$ ou $D^*_{i,disp}$	Coefficient de dispersion en m^2/s exprimé par rapport à la vitesse barycentrique massique ou molaire
D_k	Coefficient de diffusion en régime de Knudsen en m^2/s
d_c	Diamètre moyen des cellules d'une mousse cellulaire en m
d_p	Diamètre moyen des particules constituant un lit fixe en m
d_{pores}	Diamètre moyen des pores d'un catalyseur en m
EA	Energie d'activation d'une réaction en J/mol
F_i	Flux molaire de l'espèce i en mol/s
GHSV	Vitesse volumétrique horaire ou Gas Hourly Space Vecolity, correspondant au rapport du débit volumique entrant sur le volume du réacteur, en h^{-1}
h	Coefficient d'échange thermique en W/m^2/K
j	Flux de diffusion massique ou de dispersion en kg/s/m^2
K	Perméabilité d'un milieu poreux en m^2
K_i	Constante d'équilibre d'adsorption du constituant i
$K_{eq,j}$	Constante d'équilibre de la réaction j
$k_{0,j}$	Facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de la réaction j
k_j	Constante cinétique de la réaction j
k_s	Coefficient de transfert de matière entre le fluide et le solide en m/s
k_t	Coefficient de transfert de chaleur entre le fluide et le solide en W/m^2/K
lp	Libre parcours moyen d'une molécule en m
M	Masse molaire en kg/mol
N	Ratio entre le diamètre d'un lit fixe et le diamètre des grains le constituant
NL ou Nm^3	Normo-litres ou normo-mètres cubes (Conditions normales : T=273,15 K - P= 1atm)
P	Pression en bar
PCS	Pouvoir calorifique supérieur en kWh/Nm^3
Q	Terme source de chaleur en W/m^3
R	Constante des gaz parfaits R=8,314 J/mol/K

r_j ou r'$_j$	Vitesse de la réaction j en mol/m^3/s exprimée par rapport au volume du lit ou du catalyseur
$\bar{r}_j$	Vitesse de la réaction j en mol/kg/s
S_i	Sélectivité de la réaction vers le constituant i
s	Terme source de matière en mol/m^3/s
T	Température en K
u	Vitesse superficielle ou en fût vide en m/s
$\dot{V}$	Débit volumique en m^3/s
X_{CO_2}	Taux de conversion du dioxyde de carbone
x_i	Fraction molaire du constituant i

Lettres Grecques

$\Delta_r H^0_{298K}$	Enthalpie standard de réaction à 298 K en J/mol
$\Delta_r G^0_{298K}$	Enthalpie libre standard de réaction à 298 K en J/mol
ΔP	Pertes de pression d'un fluide traversant un milieu poreux en bar
β	Coefficient de Forchheimer en m^{-1}
ε	Porosité du milieu poreux
$\varepsilon_{p,interne}$	Porosité interne du catalyseur
λ	Conductivité thermique en W/m/K
λ_{eq}	Conductivité thermique équivalente ou effective d'un milieu poreux en W/m/K
μ	Viscosité dynamique en Pa.s
$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique du constituant i pour la réaction j
ω_i	Fraction massique du constituant i
φ	Flux de chaleur en W/m^2
ρ	Masse volumique ou densité en kg/m^3
τ	Tortuosité du milieu poreux
$\tau_{p,interne}$	Tortuosité des pores du catalyseur
$\boldsymbol{\tau}$	Tenseur des contraintes visqueuses en Pa
θ	Taux de recouvrement à la surface d'un catalyseur

Nombres adimentionnels

Kn	Nombre de Knudsen : Kn=lp/d_{pores}
Pe_p	Nombre de Péclet thermique particulaire : Pe_p=Re_p.Pr
Pr	Nombre de Prandtl : Pr=$\frac{\mu.Cp}{\lambda}$
Re_{dc}	Nombre de Reynolds calculé par rapport au diamètre des cellules d'une mousse cellulaire : Re_{dc}=$\frac{\rho.u.d_c}{\mu}$
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire : Re_p=$\frac{\rho.u.dp}{\mu}$
Sc	Nombre de Schmidt : Sc=$\frac{\mu}{D}$

φ_s	Critère de Weisz : $\varphi_{s,i}^2 = \frac{\sum_j(\nu_{i,j}.r'_j).L^2}{D_{k,i}.C_{gaz,i}}$, où L est une dimension caractéristique du catalyseur
β_s	Critère de Prater : $\beta_{s,i} = \frac{D_{k,i}.C_{gaz,i}.(-\Delta_r H)}{\lambda_s.T_s}$

Indices

0	composante stagnante (en absence d'écoulement de fluide)
acier	relatif à une phase solide en acier (parois d'un réacteur)
ax.	dans la direction axiale de l'écoulement
caloporteur	relatif le fluide caloporteur
disp.	relatif à la dispersion hydrodynamique
entree	en entrée d'un réacteur
f	relatif à une phase fluide
gaz	relatif à une phase gaz
i	relatif au constituant i
j	relatif à la réaction j
op.	conditions opératoires
s	relatif à la phase solide (catalyseur)
sortie	en sortie d'un réacteur
rad.	dans la direction radiale de l'écoulement
ray.	relatif au rayonnement

Introduction générale

L'augmentation continue de la demande énergétique mondiale et la prise de conscience collective de la problématique du réchauffement climatique ont conduit à un fort développement des moyens de production d'énergie électrique à partir de sources renouvelables au cours de cette dernière décennie. Cette évolution est amenée à se poursuivre pendant la décennie à venir, notamment dans l'Union Européenne qui s'est fixé pour objectif d'atteindre une part des énergies renouvelables dans le mix énergétique européen de 20%, soit une part d'environ 35% de la production d'électricité (AIE 2014). A l'horizon 2050, les scénarios envisagés par les différents organismes du secteur énergétique prévoient un pourcentage de sources renouvelables dans le mix énergétique, français et européen, compris entre 40 et 75% (ADEME 2013; 2014).

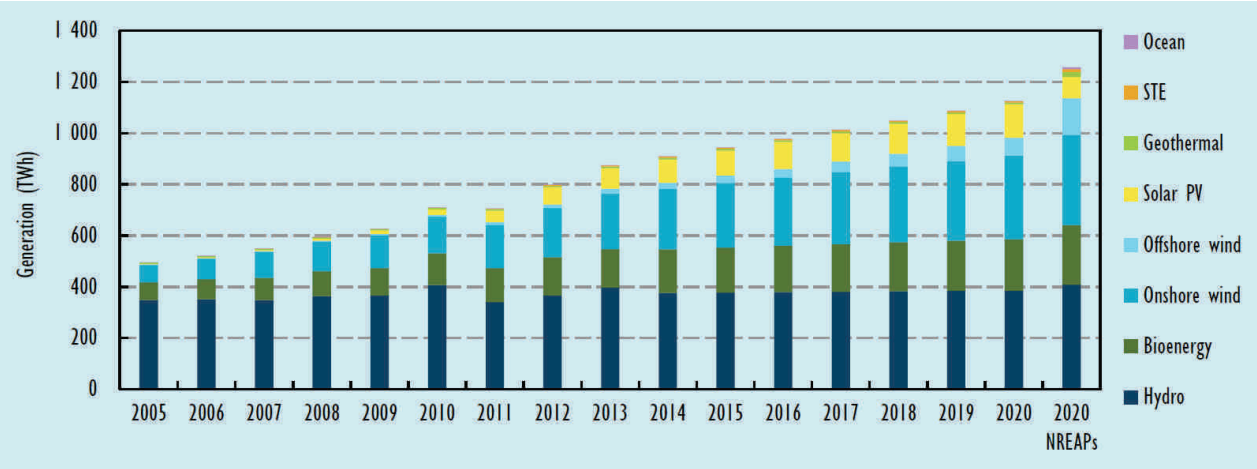


FIGURE 1 – Evolution de la production annuelle d'électricité à partir de sources renouvelables dans l'Union Européenne de 2005 à 2013 et prévisions de l'Agence Internationnale de l'Energie (AIE) et de la commission européenne (NREAPs : National Renewable Energy Action Plans) (AIE 2014).

Cette intégration massive de sources d'énergies renouvelables dans le paysage énergétique se heurte toutefois à la problématique de la gestion des réseaux électriques. La nature intermittente et localisée de la plupart de celles-ci, notamment de l'éolien et du solaire, complique en effet l'équilibrage de ces réseaux, à tout instant, entre la production et la demande en énergie électrique. Afin de permettre cette intégration, les gestionnaires de réseaux recherchent des solutions permettant une gestion flexible des réseaux électriques comme la modulation de la demande, l'optimisation de l'exploitation, et en particulier des moyens de stockage de très grandes capacités.

Les besoins futurs de stockage d'énergie électrique pourront ainsi atteindre des capacités de plusieurs TWh et des durées de stockage de plusieurs jours à plusieurs dizaines de jours, correspondant à des périodes d'excès de production prolongées (voir figure 2). Les moyens de stockage actuels, dont notamment le pompage-turbinage hydraulique, moyen de stockage le plus massif disponible, ne permettent de stocker que des quantités limitées d'énergie et répondent à des besoins qui s'étendent sur de courtes durées, en jours tout au plus. Ces technologies en place aujourd'hui ne suffiront donc pas à couvrir les besoins de stockage à l'horizon 2030 et une augmentation de leur capacité ne pourra être que limitée dans les pays développés du fait des contraintes géographiques et sociétales de ces pays.

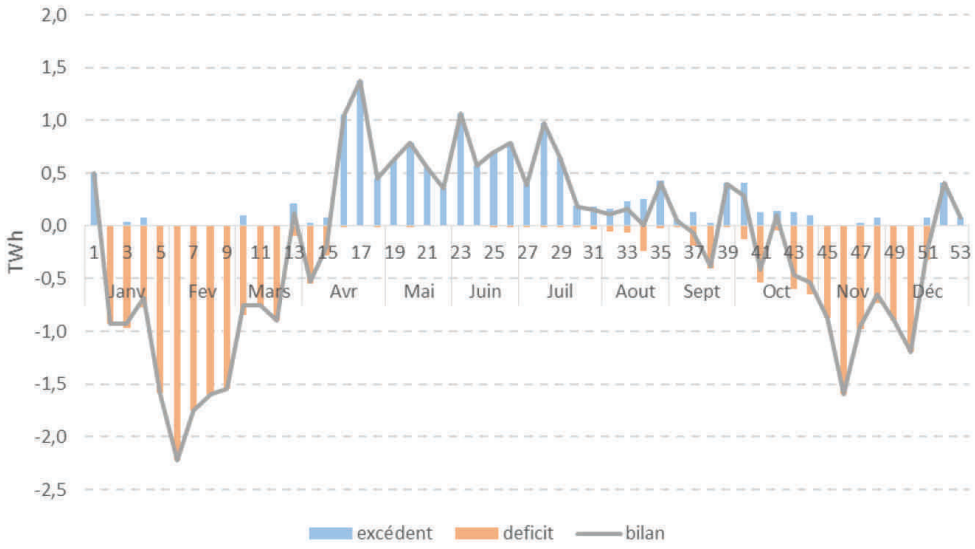


FIGURE 2 – Excédents et déficits de la production électrique hebdomadaire française en 2030 d'après les prévisions de l'ADEME (2014).

Depuis quelques années, l'idée d'un moyen de stockage alternatif aux technologies traditionnelles a émergé et propose d'utiliser les énergies entrant en jeu lors de transformations chimiques. Ce moyen de stockage, appelé « Power-to-gas », propose ainsi de convertir l'énergie électrique en gaz, hydrogène ou méthane, utilisé comme vecteur de stockage et pouvant être injecté dans les réseaux de gaz naturels, dont les infrastructures, déjà existantes, offrent des capacités de stockage et de transport pouvant permettre de répondre aux futurs besoins (voir figure 3).

Considérer uniquement le Power-to-gas sous cet angle serait toutefois trop restrictif. La conversion de l'énergie électrique en gaz offre de nombreuses possibilités d'utilisation finale de cette énergie, comme le chauffage domestique, l'usage industriel (chimie, etc.) ou encore pour la mobilité des personnes, et ne rend donc pas obligatoire le retour à l'électricité de cette énergie transformée. Plus qu'un simple moyen de stockage, il permet de relier réseaux électriques et gaziers afin de créer de la flexibilité et des synergies entre ces deux réseaux (voir figure 4).

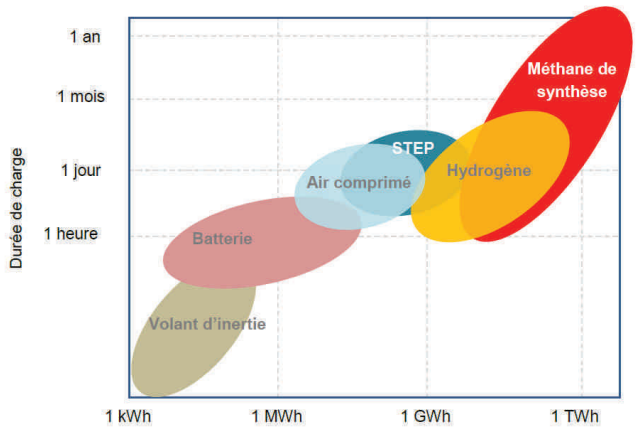


FIGURE 3 – Durée et capacité de différentes technologies de stockage (ADEME 2014).

Le procédé de Power-to-gas est constitué d'une ou deux étapes de conversion essentielle selon le vecteur de stockage final choisi. Ce vecteur peut être soit l'hydrogène (« Power-to-hydrogen »), produit par électrolyse d'eau, soit le méthane (« Power-to-methane »), produit dans une seconde étape dite de méthanation par la conversion d'hydrogène et de dioxyde de carbone. En plus de permettre la valorisation d'un CO_2 « déchet », la réalisation de cette étape supplémentaire permet de limiter les contraintes et le coût de l'adaptation des stockages, de la distribution et de l'utilisation finale du vecteur énergétique. Ceci s'accompagne toutefois d'une baisse de l'efficacité énergétique du procédé, celle-ci passant d'environ 75% pour l'étape d'électrolyse seule à $60\%_{PCS}$ pour un procédé de Power-to-methane (Sterner 2009).

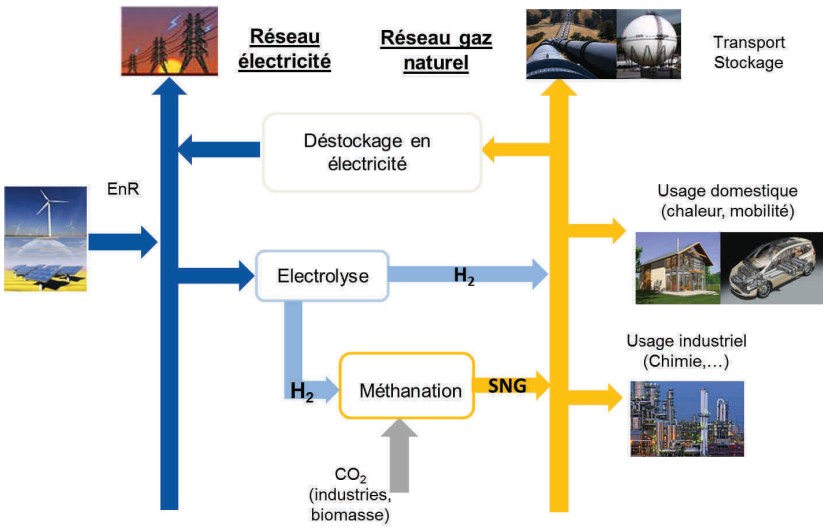


FIGURE 4 – Illustration du concept du Power-to-gas.

L'injection d'hydrogène sur les réseaux de gaz naturels est en effet contrainte par les spécifications de ces derniers, dont un extrait est fourni dans le tableau 1. En particulier, celles portant sur la composition du gaz et son pouvoir calorifique restreignent le cadre d'application du Power-to-hydrogen, le limitant par conséquent aux installations de faibles puissances pour lesquelles les possibilités de dilution par le réseau de gaz seront suffisantes. L'utilisation du vecteur méthane représente une voie plus adaptée à long terme. Cette voie nécessite toutefois

l'optimisation des technologies concernées pour le cahier des charges nouveau du Power-to-gas.

Caractéristique	Spécification du réseau
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	Gaz de type H : entre 10,7 et 12,8 kWh/Nm^3 Gaz de type B : entre 9,5 et 10,5 kWh/Nm^3
Indice de Wobbe	Gaz de type H : entre 13,64 et 15,70 kWh/Nm^3 Gaz de type B : entre 12,01 et 13,06 kWh/Nm^3
Composition	$CO_2 < 2{,}5\%$ $H_2 < 6\%$ $CO < 2\%$

Tableau 1 – Quelques spécifications techniques des réseaux de gaz naturels français, extraites de (GrDF 2009). (*L'indice de Wobbe est défini comme le rapport entre le PCS et la racine carrée de la densité du gaz.*)

Les procédés d'électrolyse, principalement la technologie alcaline, sont au stade commercial et peuvent permettre de répondre de manière satisfaisante à ce cahier des charges. Les développements en cours et les réductions de coûts attendus dans les années à venir font que cette technologie ne constitue pas un verrou actuel sur la faisabilité technologique du Power-to-gas. A contrario, le retour d'expérience à l'échelle industrielle pour la méthanation du CO_2 est très limité malgré la découverte de cette réaction il y a plus d'un siècle par le prix Nobel Paul Sabatier (Sabatier 1902).

Ceci s'explique principalement pas le faible intérêt porté à cette réaction dans le domaine industriel et celui de la production d'énergie mais également par sa problématique complexe liée à ses caractéristiques. C'est une réaction fortement exothermique et équilibrée, c'est à dire à conversion limitée aux températures élevées, ce qui pose le problème de la gestion thermique de la réaction. Cette réaction nécessite également l'utilisation de catalyseurs solides dont les performances peuvent décroître dans le temps, on parle alors de désactivation du catalyseur, celle-ci étant également liée à la gestion thermique de la réaction dans le réacteur. Les solutions industrielles existantes sont issues des procédés développés pour de la mise en œuvre de la méthanation de Syngas (mélange $CO/H_2/CO_2$) dans les années 70 et 80 pour la production continue de méthane à partir de charbon et pour lesquels seule la conversion du CO est réellement significative. Ces solutions sont traditionnellement constituées d'une succession de réacteurs adiabatiques séparés de nombreux échangeurs de chaleur utilisés pour refroidir les gaz et favoriser la recherche de hauts rendements de conversion atteignables à basse température. L'intégration de l'échange thermique au sein des réacteurs a également été abordée mais s'est presque exclusivement restreint à l'utilisation de réacteurs à lits fluidisés pour contrôler la forte exothermicité de la réaction. Ces deux types majeurs de procédés ne sont guère adaptés au cadre nouveau du Power-to-gas, où les tailles d'installations sont plus faibles, où les contraintes de coûts sont plus importantes et où la flexibilité est cruciale. Le développement de nouvelles technologies de réacteurs adaptées à la méthanation du CO_2, dits « réacteurs-échangeurs », qui combinent la réaction chimique à l'échange thermique afin de réduire les coûts, la taille des installations et d'améliorer leur modularité, semble donc être une nécessité pour le développement du Power-to-gas.

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse sont donc dédiés à la conception, l'étude et l'optimisation de réacteurs-échangeurs catalytiques pour réaliser la réaction de méthanation du CO_2 dans le cadre d'application du Power-to-gas. Ces travaux concernent l'étude de réacteurs possédant des configurations et des structures de catalyseur intensifiées afin de répondre de manière innovante aux contraintes imposées. Les problématiques de la gestion thermique de la réaction, de l'obtention de forts taux de conversion (liés à l'injection sur les réseaux gaziers, voir annexe A), et enfin de la désactivation des catalyseurs seront particulièrement abordées. Ces problématiques seront traitées sous un angle expérimental avec la fabrication et le test des réacteurs-échangeurs définis au cours de cette thèse, et sous un angle de modélisation et simulation numérique, avec le développement et l'exploitation de modèles de représentation de ces réacteurs. La formulation du matériau catalytique ne sera cependant pas abordée et un catalyseur commercial à base de nickel sera choisi comme catalyseur de référence pour son coût moindre.

Les éléments de réponses à ces problématiques apportées par ces travaux sont présentés en trois chapitres :

Le premier chapitre est dédié à l'étude de la bibliographie des caractéristiques de la réaction de méthanation du CO_2 et de sa mise en œuvre au sein de réacteurs catalytiques. Les principaux problèmes posés par la mise en œuvre de cette réaction sont présentés, ainsi que les limites des réacteurs et des procédés existants. Les principales voies de développement de réacteurs innovants sont également abordées. Dans une dernière partie, la revue de la bibliographie de la modélisation des phénomènes ayant lieu au sein de réacteurs-échangeurs catalytiques est détaillée.

Dans un second chapitre, l'étude expérimentale de trois réacteurs-échangeurs de conceptions différentes sera présentée. Les caractéristiques de fonctionnement d'un réacteur-échangeur à lit fixe annulaire, d'un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré et enfin d'un dernier réacteur utilisant des mousses métalliques comme support de catalyseur sont mises en évidence. Les performances de réaction et la gestion thermique des réacteurs sont les principaux objectifs de cette étude. L'observation de la désactivation du catalyseur est également un élément récurent de cette étude. Elle est particulièrement étudiée dans une dernière partie avec la réalisation d'essais sur plusieurs centaines d'heures et ses principales causes sont déterminées.

Le troisième chapitre présente finalement les travaux liés à la modélisation et à la simulation des trois réacteurs-échangeurs étudiés. Pour cela, les travaux expérimentaux sur la caractérisation des transferts thermiques au sein des lits fixes, des propriétés hydrodynamiques des structures catalytiques et enfin des vitesses de réactions sont détaillés. Les résultats issus de la simulation des réacteurs sont confrontés et adaptés aux résultats expérimentaux pour permettre de comprendre et d'étudier plus précisément les comportements de ces réacteurs. Une étude de cas utilise finalement ces modèles afin d'explorer les limites et potentialités de ces réacteurs-échangeurs sous des conditions opératoires et des configurations non étudiées expérimentalement.

Les conclusions de ces travaux et leurs perspectives sont finalement exprimées.

Chapitre I

Etat de l'art sur la méthanation du dioxyde de carbone, procédés, réacteurs et modélisation

I.1 Introduction **9**

I.2 Etat de l'art des procédés et des réacteurs de méthanation **9**

I.2.1 La réaction de méthanation du dioxyde de carbone 9

I.2.1.1 Généralités sur la réaction et ses catalyseurs 9

I.2.1.2 Evolution du système réactionnel à l'équilibre thermodynamique 10

I.2.1.3 Les catalyseurs utilisés et les mécanismes de la réaction . . 13

I.2.2 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs 17

I.2.2.1 Empoisonnement des catalyseurs 18

I.2.2.2 Désactivation due à la formation de dépôts de carbone . . 19

I.2.2.3 Les phénomènes de frittage 23

I.2.2.4 Autres causes de désactivation liées à des réactions chimiques ou à des dégradations mécaniques 27

I.2.3 Les procédés et démonstrateurs industriels de méthanation 28

I.2.3.1 Les procédés de méthanation utilisant des réacteurs adiabatiques à lit fixe 29

I.2.3.2 Les procédés de méthanation utilisant des réacteurs-échangeurs à lit fixe ou fluidisé 36

I.2.4 Les développements actuels de réacteurs-échangeurs pour les réactions catalytiques athermiques 44

I.2.4.1 Systèmes et réacteurs visant à améliorer la gestion thermique des réactions catalytiques 44

I.2.4.2 Systèmes et réacteurs spécifiques visant à améliorer la gestion chimique des réacteurs 52

I.2.5 Synthèse de la première partie 54

I.3 Etat de l'art de la modélisation des réacteurs catalytiques et de la cinétique de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone **56**

I.3.1 Problématique de la modélisation des milieux poreux 56

I.3.1.1 Description générale des milieux poreux 56
I.3.1.2 La nécessité d'une représentation simplifiée des milieux poreux : la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique 59
I.3.2 Transferts de masse, d'énergie et de quantité de mouvement au sein d'un lit fixe ou d'une mousse cellulaire 62
I.3.2.1 Equation de conservation de la quantité de mouvement . . 62
I.3.2.2 Equation de conservation de la matière 64
I.3.2.3 Equation de conservation de l'énergie 67
I.3.3 Modèles cinétiques de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone 73
I.3.3.1 Modèles décrivant la cinétique de la réaction de dioxyde de carbone uniquement 73
I.3.3.2 Modèle considérant plusieurs réactions : le modèle de Xu et Froment 75
I.3.4 Synthèse de la seconde partie 78
I.4 Conclusions du premier chapitre **79**

I.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la revue de la bibliographie des caractéristiques de la mise en œuvre de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone, des procédés et des réacteurs utilisés, et de la modélisation des phénomènes intervenant lors de cette mise en œuvre.

Dans une première partie, les caractéristiques de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone sont présentées. Les problématiques liées à la mise en œuvre de cette réaction sont mises en évidence au regard des aspects thermodynamiques et cinétiques de cette réaction, ainsi que des phénomènes pouvant causer la désactivation des catalyseurs utilisés. La revue des procédés et des réacteurs utilisés pour cette réaction permet ensuite d'aborder les solutions existantes pour résoudre une partie des problèmes. La méthanation du monoxyde de carbone ayant été plus largement employée que celle du dioxyde de carbone, les procédés de méthanation de monoxyde de carbone sont également abordés.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée à un état de l'art de la modélisation de réacteurs-échangeurs catalytiques pour la méthanation du dioxyde de carbone. Les modélisations des phénomènes hydrodynamiques et des transferts de chaleur et de masse en milieux poreux sont présentées. Les quelques modèles de cinétiques de réaction existant pour la méthanation du dioxyde de carbone sont ensuite présentés.

Une conclusion termine le chapitre en présentant les points durs ou litigieux que cette bibliographie révèle sur notre application et nos objectifs.

I.2 Etat de l'art des procédés et des réacteurs de méthanation

I.2.1 La réaction de méthanation du dioxyde de carbone

Cette partie présente les principales caractéristiques de la réaction de méthanation de CO_2 au travers de l'étude de l'équilibre thermodynamique de celle-ci, qui fixe les limites et les contraintes sur la conversion. Sont également présentés les mécanismes supposés de la réaction, qui éclairent sur les écritures cinétiques possibles de celle-ci et les contraintes sur le procédé résultant de réactions parallèles. Les premières problématiques liées à la mise en œuvre de cette réaction, et à sa modélisation, sont ensuite abordées.

I.2.1.1 Généralités sur la réaction et ses catalyseurs

La réaction d'hydrogénation, ou méthanation, du dioxyde de carbone, encore appelée réaction de Sabatier (Sabatier 1902), réalise la production de méthane et d'eau à partir de CO_2 et d'hydrogène. Sa principale caractéristique est d'être équilibrée et fortement exothermique.

Son équation est :

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad (\Delta_r H^0_{298K} = -165\ kJ/mol) \tag{I.1}$$

Cette réaction peut également être vue comme la combinaison de la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) et de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone. Cette combinaison est parfois nommée « voie indirecte » de la méthanation de CO_2. Elle s'écrit :

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad (\Delta_r H^0_{298K} = 41\ kJ/mol) \tag{I.2}$$
$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (\Delta_r H^0_{298K} = -206\ kJ/mol) \tag{I.3}$$

En phase gazeuse, la molécule de CO_2 est d'une grande stabilité liée à celle de ses liaisons oxygène-carbone, le carbone étant dans son état d'oxydation maximal. En conséquence, la mise en œuvre de la réaction de méthanation du CO_2 nécessite le recours à un catalyseur afin de rendre cette molécule plus réactive.

I.2.1.2 Evolution du système réactionnel à l'équilibre thermodynamique

L'étude de l'équilibre thermodynamique permet de représenter l'état du système réactionnel à l'équilibre, c'est à dire celui qu'il atteindrait à des échelles de temps (ou temps de passage d'un réacteur) très grandes. Ce genre d'étude ne rend pas compte des différentes vitesses des réactions pouvant se produire et donc de la réalité de la production. Il indique les limites de la conversion possible.

Lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone, plusieurs réactions impliquant les réactifs et/ou les produits de la réaction peuvent avoir lieu. Dans leurs travaux, Gao et al. (2012) ont listé les réactions communément retenues. Parmi ces réactions se trouvent les voies directe et indirecte de méthanation citées auparavant *(R1,R2 et R5)*, ainsi que des réactions conduisant à la formation de carbone solide comme la réaction de Boudouart *(R4)*, le crackage du méthane*(R6)* ou encore la décomposition des oxydes de carbone *(R7-R8)*. Enfin, les réactions de Fischer-Tropsch *(R9-R10)* et la réaction inverse du reformage à sec *(R3)* sont également thermodynamiquement envisageables.

Dans le cas de la méthanation de CO_2 en conditions stœchiométriques (rapport H_2/CO_2=4), Gao et al. (2012) ont calculé que le carbone solide et les molécules possédant plusieurs atomes de carbone ne sont présentes qu'à l'état de traces à l'équilibre thermodynamique. Celui-ci est calculé par les auteurs par une méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs pour des pressions comprises entre 1 et 100 bar et des températures situées entre 200 et 800°C. Les calculs montrent cependant que, dans la limite des espèces prises en compte, le carbone solide est présent à l'équilibre thermodynamique pour des ratios H_2/CO_2 égaux à 2 pour des pressions de 1 et 30 atm et des températures inférieures à 600°C. La formation de carbone solide lors de la mise en œuvre de la méthanation du CO_2 sera abordée plus précisément dans la section I.2.2.

Réaction	Formule	Nom de réaction	$\Delta_r H_{298K}$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta_r G_{298K}$ (kJ.mol^{-1})
R1	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$	Méthanation de CO	-206,1	-141,8
R2	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2\ H_2O$	Méthanation de CO_2	-165	-113,2
R3	$2\ CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$	Inverse du reformage à sec	-247,3	-170,4
R4	$2\ CO = C_{(s)} + CO_2$	Réaction de Boudouard	-172,4	-119,7
R5	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	Gaz à l'eau	-41,2	-28,6
R6	$CH_4 = 2\ H_2 + C_{(s)}$	Craquage du méthane	74,8	-50,7
R7	$CO + H_2 = C_{(s)} + H_2O$	Réduction du CO	-131,3	-91,1
R8	$CO_2 + 2\ H_2 = C_{(s)} + 2\ H_2O$	Réduction du CO_2	-90,1	-62,5
R9	$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} + nH_2O$	Réaction de Fischer-Tropsch	-	-
R10	$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n} + nH_2O$	Réaction de Fischer-Tropsch	-	-

Tableau I.1 – Principales réactions pouvant entrer en jeu lors de la méthanation de CO_2, adapté de Gao et al. (2012) et Gao et al. (2015).

L'étude présentée ici se limite à celle de l'équilibre thermodynamique dans le cas de la méthanation de CO_2 en conditions stœchiométriques et dans la limite des réactions identifiées dans le tableau I.1. En utilisant les résultats obtenus par Gao et al. (2012), il est supposé que cet équilibre peut être représenté en considérant les réactions R1, R2, R3 et R5. Parmi ces réactions, seules deux sont indépendantes, les réactions R2 et R5 ont par exemple été utilisées.

L'écriture de l'équilibre thermodynamique de ces réactions conduit à la définition de constantes d'équilibre, $K_{j,eq}$, permettant de représenter l'état du système à l'équilibre en fonction des conditions (T,P) considérées.

$$K_{j,eq}(T) = exp\frac{-\Delta_r G_j^0(T)}{RT} = \prod_i a_{eq,i}^{\nu_{i,j}} \tag{I.4}$$

où $a_{eq,i}$ est l'activité du constituant i à l'équilibre thermodynamique.

Le taux de conversion de CO_2, X_{CO_2}, et la sélectivité en méthane, S_{CH_4}, sont définies comme suit :

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,entree} - F_{CO_2,sortie}}{F_{CO_2,entree}} \tag{I.5}$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,sortie}}{F_{CO_2,entree} - F_{CO_2,sortie}} \tag{I.6}$$

Les figures I.1 et I.2 montrent l'évolution de ces deux grandeurs avec la température et la pression dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. Les données thermodynamiques nécessaires au calcul sont issues de données thermodynamiques compilées par McBride et al. (1993). Les gaz sont considérés parfaits dans les gammes de température et de pression étudiées.

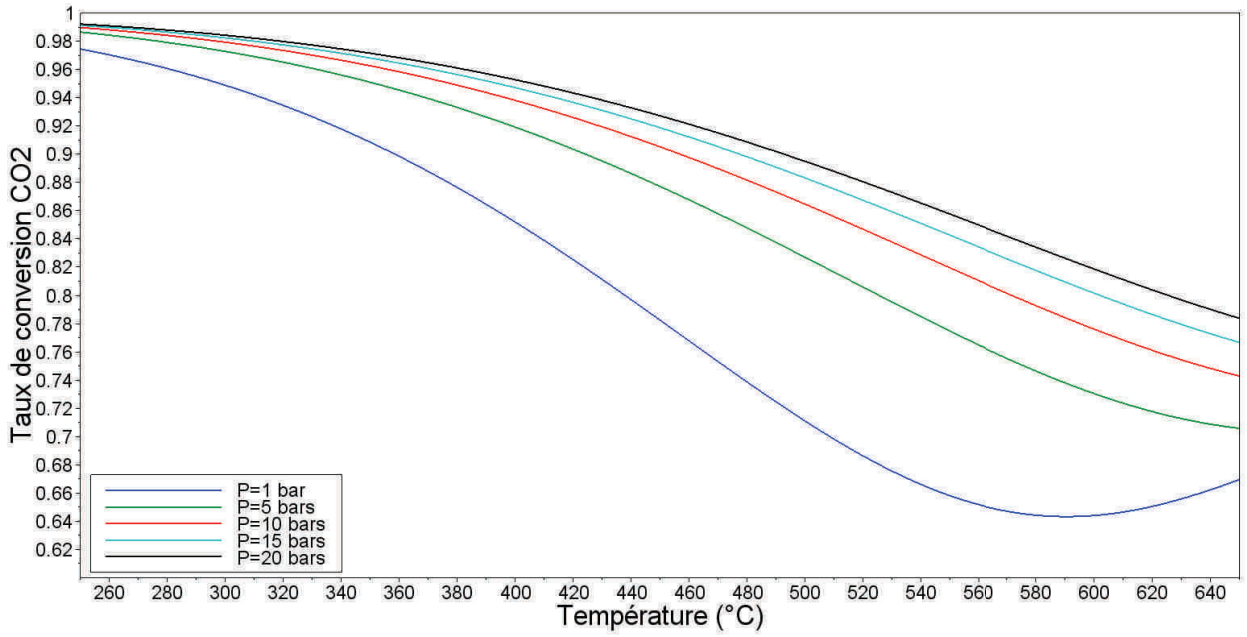


FIGURE I.1 – Évolution du taux de conversion de CO_2 à l'équilibre thermodynamique pour un mélange stœchiométrique en fonction de la température à différentes pressions opératoires.

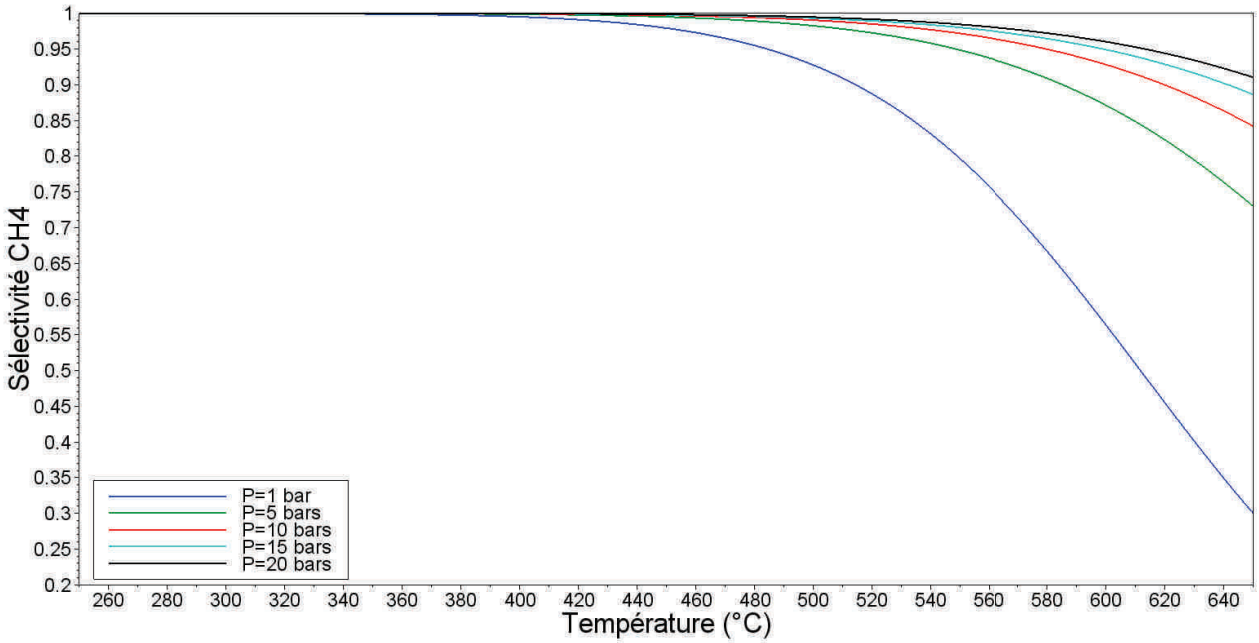


FIGURE I.2 – Évolution de la sélectivité en CH_4 à l'équilibre thermodynamique pour un mélange stœchiométrique en fonction de la température à différentes pressions opératoires.

L'obtention d'un taux de conversion et d'une sélectivité en méthane élevés nécessite une pression opératoire élevée et une température relativement basse. Cette observation est conforme aux règles de modération de Van't Hoff et de Le Chatelier, la réaction de méthanation étant exothermique et entrainant une diminution du nombre de moles gazeuses. La sélectivité en méthane à l'équilibre est proche de 100% dès lors que la température est inférieure à 450°C. Le

taux de conversion est plus sensible à la température. L'obtention d'un taux supérieur à 95% requiert des températures inférieures à 430°C, voire de l'ordre de 320°C par exemple pour un fonctionnement à la pression atmosphérique.

Si le déplacement de l'équilibre thermodynamique est notable lorsque la pression augmente de 1 à 5 bar, il devient moins évident au-delà. Le gain de conversion entre une pression de 5 et 20 bar n'est par exemple que de 1,5% à 350°C, celle-ci passant alors de 97% à 98,5% . L'utilisation d'une pression supérieure à 15 bar ne semble donc pas justifiée d'un point de vue thermodynamique pour l'obtention de taux de conversion élevés, compte-tenu de l'impact de celle-ci sur le coût d'une installation.

En conclusion, il peut être noté qu'une première problématique de la mise en œuvre de la méthanation de CO_2 est ici mise en évidence : à l'équilibre thermodynamique, qui constitue par principe l'état fixant les taux de conversion et les sélectivités maximums réalisables, de basses températures sont nécessaires à l'obtention de fortes conversions et sélectivités, alors que l'on sait que les cinétiques de réactions augmentent avec la température d'après la loi d'Arrhénius. La maitrise des températures opératoires, c'est-à-dire la gestion thermique de la réaction, apparait donc d'une importance capitale. Ceci est d'autant plus vrai que l'exothermicité de la réaction est forte et qu'en conséquence l'évacuation de la chaleur dégagée par la réaction est difficile.

I.2.1.3 Les catalyseurs utilisés et les mécanismes de la réaction

Afin que la molécule de CO_2 soit réactive, l'énergie de sa liaison carbone - oxygène doit être diminuée. Ceci est réalisable en ayant recours à un catalyseur. Ces catalyseurs sont généralement constitués d'une phase active métallique, siège de la réaction, qui est dispersée sur un support de nature oxyde comme l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) ou la cérine (CeO_2). Les métaux de transition du groupe VIII B comme le ruthénium, le rhodium, le cobalt ou encore le nickel sont utilisés pour la phase active du catalyseur. Le dernier est le plus largement utilisé en raison de son plus faible coût.

Ces éléments présentent des activités, ou capacité à convertir les réactifs, différentes selon l'importance de leurs interactions avec les molécules réactives. Ces différences peuvent être représentées sous forme de courbes « volcaniques » en fonction de l'énergie de dissociation de la molécule sur la phase active. Un exemple de courbe volcanique est présenté dans la figure I.3 dans le cas de la méthanation de CO (Bligaard et al. 2004). Ces courbes mettent en évidence le rôle de la phase active dans l'acte catalytique : pour les éléments se trouvant à la droite de cette courbe, l'activité est limitée par une barrière énergétique de dissociation trop élevée, tandis que pour les éléments se trouvant sur la gauche de cette courbe, elle est limitée par une trop grande énergie d'adsorption entre le métal et les molécules adsorbées. Le catalyseur doit ainsi interagir avec la molécule afin d'assister sa dissociation, mais ne doit pas la stabiliser, ou « fixer », à sa surface.

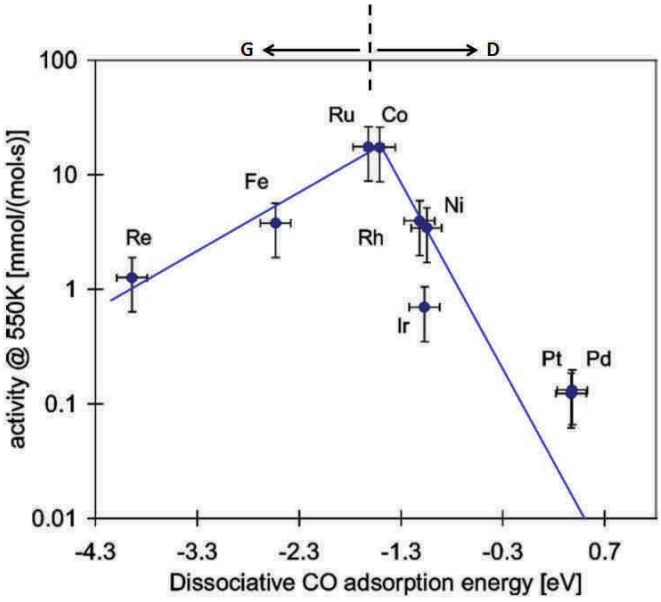


FIGURE I.3 – Exemple de courbe « volcanique » dans le cas de la méthanation de CO (Bligaard et al. 2004).

Le support du catalyseur joue également un rôle important sur les performances du catalyseur par ses interactions avec la phase active métallique et par la surface spécifique qu'il déploie, sur laquelle est dispersée la phase active. Selon ses propriétés, le support peut également interagir de manière significative avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme de la réaction. La méthode de fabrication du catalyseur est également importante car elle conditionne aussi les interactions entre le support et la phase active. La nature du support et la méthode de préparation influencent ainsi l'activité, la sélectivité et enfin la stabilité du catalyseur (Aldana et al. 2013, Aziz et al. 2015, Gao et al. 2015). Le choix du support du catalyseur est aussi lié à des contraintes de stabilité mécanique et thermique et de coût.

Le mécanisme catalytique de la réaction de méthanation du CO_2 n'a que récemment fait l'objet d'études approfondies. Deux types de mécanismes sont aujourd'hui évoqués : le premier suppose le passage par le monoxyde de carbone comme intermédiaire, qui serait ensuite converti en méthane via le mécanisme de la méthanation de CO. Le second suppose la conversion directe du CO_2 en méthane via la formation de carbonates et formiates à la surface du support du catalyseur. Ces deux mécanismes peuvent de plus coexister sur le catalyseur. Dans tous les cas, l'hydrogène est adsorbé et dissocié à la surface de la phase active.

Dans le premier mécanisme, le CO_2 est tout d'abord adsorbé puis dissocié à la surface de la phase active du catalyseur pour former un intermédiaire CO adsorbé (ou mono-carbonyle). Cette étape a été plusieurs fois mise en évidence par spectroscopie infrarouge et spectroscopie photoéletronique X (Aldana et al. 2013, Beuls et al. 2012, Eckle et al. 2011). Après cette étape de dissociation, l'hydrogénation du CO_2 suit le même mécanisme que l'hydrogénation du CO.

Le mécanisme de la méthanation du monoxyde de carbone ne fait toutefois pas consensus (Alstrup 1995, Karelovic et Ruiz 2013, Wang et al. 2011). Une première famille de mécanismes suppose une adsorption suivie d'une dissociation, directe ou assistée par hydrogène, du CO en carbone à la surface de la phase active du catalyseur :

$$CO_{ads} + * \rightarrow C_{ads} + O_{ads}$$
$$CO_{ads} + H_{ads} \rightarrow COH_{ads} + * \rightarrow C_{ads} + OH_{ads}$$

Tandis qu'une seconde famille de mécanismes proposent un intermédiaire de réaction de type CH_xO (x=1,2) sans passer par un carbone adsorbé. La nature exacte du mécanisme de la réaction semble enfin différer selon la phase active du catalyseur et les conditions de réaction (Gao et al. 2015).

Les mécanismes de la dissociation du CO peuvent également faire intervenir différents sites d'adsorption selon la structure locale de la phase active. Il est ainsi possible de différencier les sites dits de terrasse ou de marche d'un catalyseur, les sites de marche étant présentés comme plus favorables à la dissociation de CO (Andersson et al. 2008, Sehested et al. 2005). Cette différenciation énergétique des sites d'adsorption de la phase active peut ainsi expliquer la sensibilité des réactions d'hydrogénation de CO_2 et CO vis à vis de la structure de la phase active, et de la taille de ses cristallites en particulier (Rostrup-Nielsen et al. 2007). Deux exemples de mécanismes complets de la réaction d'hydrogénation du CO_2 sont présentés dans le tableau I.2.

(a) H-assisted carbon monoxide dissociation	(b) Unassisted carbon monoxide dissociation
1. $CO_2 + 2^* \leftrightarrow CO^* + O^*$	1. $CO_2 + 2^* \leftrightarrow CO^* + O^*$
2. $H_2 + 2^* \leftrightarrow 2H^*$	2. $H_2 + 2^* \leftrightarrow 2H^*$
3. $CO^* + 2H^* \leftrightarrow H_2CO^* + 2^*$	3. $CO^* + ^* \rightarrow C^* + O^*$ (RDS)
4. $H_2CO^* + ^* \rightarrow CH^* + OH^*$ (RDS)	4. $C^* + H^* \leftrightarrow CH^* + ^*$
5. $CH^* + 3H^* \leftrightarrow CH_4 + 4^*$	5. $CH^* + 3H^* \leftrightarrow CH_4 + 4^*$
6. $O^* + H^* \leftrightarrow OH^* + ^*$	6. $O^* + H^* \leftrightarrow OH^* + ^*$
7. $OH^* + H^* \rightarrow H_2O + 2^*$	7. $OH^* + H^* \rightarrow H_2O + 2^*$

Tableau I.2 – Possibilités de mécanismes de la méthanation de CO_2 impliquant le CO comme intermédiaire de réaction, adapté de Karelovic et Ruiz (2013) par Gao et al. (2015).

Sur des catalyseurs à support peu acide (basique), le mécanisme d'hydrogénation du CO_2 implique la formation de carbonates à la surface du support du catalyseur. Ce mécanisme est en particulier privilégié lorsque le support du catalyseur possède un caractère acide moins marqué que les supports alumine ou silice. C'est le cas des supports à base de cérine et de zircone par exemple.

Dans le cadre de leur étude sur un catalyseur à base de nickel supporté sur un oxyde cérine-zircone, Aldana et al. (2013) ont proposé un mécanisme faisant intervenir la formation d'un carbonate, hydrogéné en formiate, puis à son tour hydrogéné en méthane (voir figure I.4).

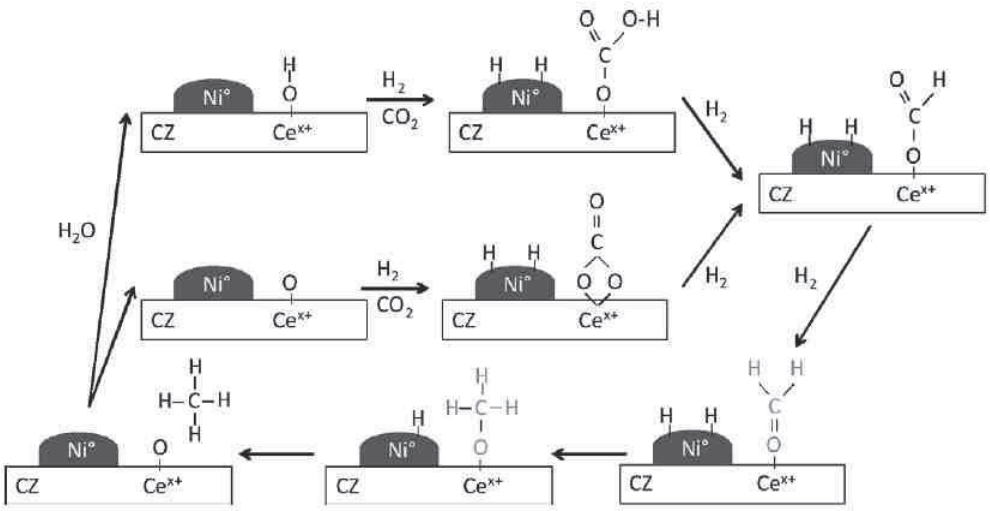


FIGURE I.4 – Mécanisme de la réaction d'hydrogénation du CO_2 proposé par Aldana et al. (2013).

Plus récemment, un mécanisme similaire à été proposé par Pan et al. (2014) sur le même type de catalyseur (voir figure I.5). Ce mécanisme diffère cependant par l'étape d'hydrogénation du formiate et fait intervenir un intermédiaire $-CH_2OH$, identifié par analyse infrarouge in situ.

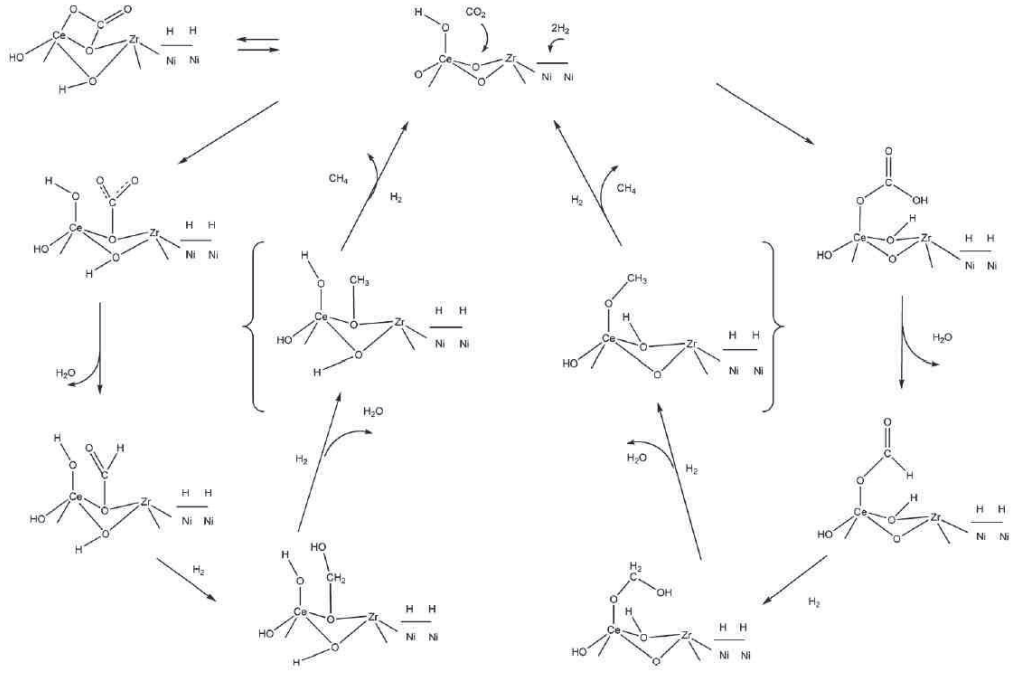


FIGURE I.5 – Mécanisme de la réaction d'hydrogénation du CO_2 proposé par Pan et al. (2014).

Le fait que l'adsorption et la dissociation/hydrogénation du CO_2 prenne place à la surface du support et non sur la phase métallique, laissée par conséquent libre pour l'hydrogène peut expliquer la meilleure activité de ces catalyseurs en comparaison des supports silice ou alumine, où il y a compétition entre l'adsorption du CO_2 et de l'hydrogène sur la phase active. Ces catalyseurs utilisant des supports plus basiques apparaissent ainsi très prometteurs pour l'hydrogénation du CO_2, alors qu'ils semblent moins avantageux pour la méthanation du CO, ce dernier s'adsorbant toujours sur la phase active (Aldana et al. 2013).

Remarque :
De nombreuses études ont été menées dans le cadre du reformage du méthane, réaction inverse de la méthanation. Les mécanismes proposés privilégient alors généralement le passage par un intermédiaire CO, se dissociant en carbone ou en intermédiaire CH_xO (Avetisov et al. 2010). Un exemple de mécanisme complexe représentant à la fois la voie directe de la méthanation de CO_2 et la voie indirecte a été proposé par Xu et Froment (1989). Ce mécanisme propose le passage par des intermédiaires CHO et CH_2O, convertis en méthane dans des étapes d'hydrogénation successives.

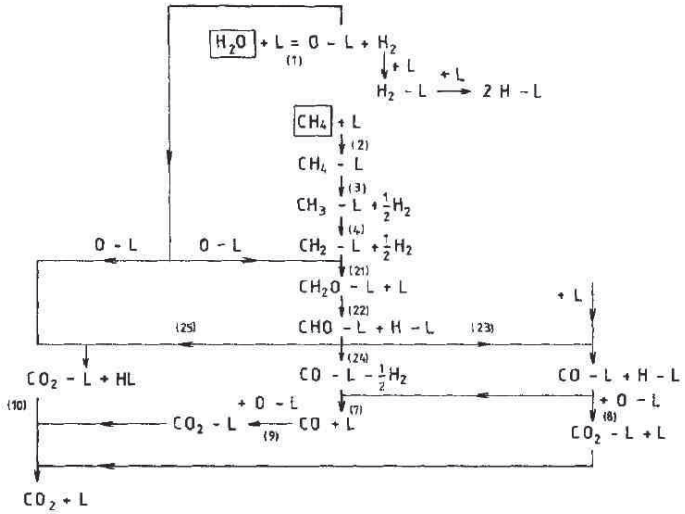


FIGURE I.6 – Mécanisme proposé par Xu et Froment dans le cadre du reformage du méthane (Xu et Froment 1989).

I.2.2 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs

Cette section présente les principaux phénomènes de désactivation des catalyseurs de méthanation. Le catalyseur de référence dans le cadre de cette thèse étant un catalyseur à base de nickel déposé sur alumine, les dégradations affectant ce type de catalyseur seront particulièrement abordées. Les principales causes identifiées de la désactivation de ces catalyseurs sont l'empoisonnement, la formation de dépôts de carbone à la surface du catalyseur et les phénomènes de frittage.

I.2.2.1 Empoisonnement des catalyseurs

L'empoisonnement des catalyseurs a lieu lorsque qu'un composé s'adsorbe fortement, et de façon quasi-irréversible, à la surface du catalyseur. La désactivation du catalyseur est alors due à l'occupation des sites actifs du catalyseur par ce composé, limitant le nombre de sites réactifs disponibles pour la réaction. La désactivation est également due à une modification électronique des sites réactifs voisins, ce qui diminue leurs intéractions avec les molécules réactives et les rend moins actifs. Dans le cas d'un catalyseur à base de nickel, les principaux poisons sont le phosphore, l'arsenic, ou encore plus couramment le souffre (Bartholomew 2001).

L'empoisonnement des catalyseurs à base de nickel par le souffre est d'autant plus important que son état d'oxydation est faible et qu'il se dissocie facilement à la surface du nickel. Il est ainsi plus important lorsque que le souffre est présent sous la forme H_2S que SO_2, l'empoisonnement se produisant à des très faibles teneurs en sulfure d'hydrogène, de l'ordre de la dizaine de partie par millards (ppb). La figure I.7 montre ainsi l'évolution de l'activité de différents catalyseurs pour la méthanation de CO en fonction de la concentration en sulfure d'hydrogène dans le gaz.

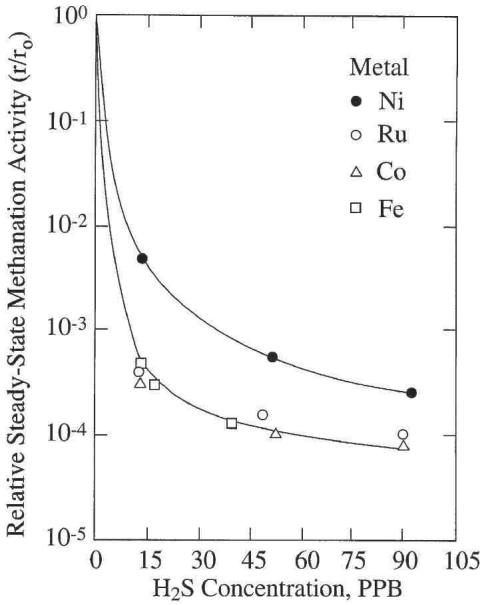


FIGURE I.7 – Evolution de l'activité relative de différents catalyseurs pour la méthanation de CO en fonction de la teneur du gaz en H_2S (1 bar, 400°C, 1% CO dans H_2 pour Co, Fe et Ru ; 4% CO dans H_2 pour Ni) (Bartholomew 2001).

La sensibilité des catalyseurs à l'empoisonnement au souffre peut toutefois être réduite par ajout de molybdène ou de bore, le souffre s'adsorbant préférentiellement sur ces éléments. La seule manière d'empêcher totalement l'empoisonnement des catalyseurs semble cependant l'élimination des traces de poisons potentiels présentes dans le gaz d'alimentation. Ce problème n'étant par conséquent pas directement lié aux réacteurs de méthanation, il ne sera pas abordé dans cette thèse.

Paradoxalement, ces poisons peuvent être utilisés pour effectuer un pré-traitement des catalyseurs afin de limiter la présence d'autres phénomènes entrainant leur désactivation. Par

exemple, des catalyseurs de reformages peuvent être exposés à une certaine quantité de souffre afin de limiter la formation de dépôts de carbone, au prix d'une activité catalytique réduite (Rostrup-Nielsen 1984).

I.2.2.2 Désactivation due à la formation de dépôts de carbone

Les dépôts de carbone entrainent un encrassement et souvent, une désactivation des catalyseurs. La formation de dépôts de carbone, aussi appelé « cokage », peut avoir plusieurs origines. Les dépôts de carbone peuvent en effet être issus de la réaction de dismutation du CO, également appelée réaction de Boudouard, de la réduction des oxydes de carbone à la surface du catalyseur ou encore du craquage du méthane (réactions R4, R6, R7 et R8 dans le tableau I.1). Les termes « dépôts de carbone » et « coke » sont généralement équivalents bien qu'ils soient parfois utilisés selon l'origine du carbone : le terme dépôts de carbone étant utilisé pour la dismutation du CO et le terme coke pour la décomposition d'hydrocarbures (Bartholomew 2001).

Plusieurs formes de carbone peuvent être formées à la surface des catalyseurs. La première est une forme de carbone atomique adsorbé, ou carbone α, directement issu des réactions précédemment citées. Le carbone α est également considéré comme un intermédiaire de réaction de la méthanation de CO dans certains mécanismes, comme cela a été discuté dans la section précédente. Le carbone α est parfois appelé carbone réactif car il est relativement facile à ré-oxyder ou ré-hydrogéner. Ce carbone peut ensuite réagir et polymériser sous la forme de film de carbone polymérique β qui, à haute température (>500-600°C), peut se transformer en carbone graphitique, ou pyrolitique, peu réactif voire inerte. Le carbone α peut également réagir avec le nickel pour former du carbure de nickel ou diffuser dans les cristallites de nickel et former des fibres de carbone (Bartholomew 2001).

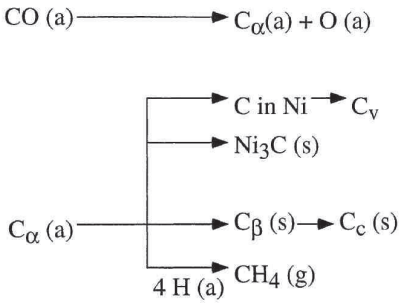


FIGURE I.8 – Mécanisme de formation et de transformation des dépôts de carbone à partir de la dissociation du CO (Bartholomew 2001).

Les conséquences de la formation de ces dépôts de carbone sont multiples. L'accumulation de carbone à la surface du catalyseur bloque l'accès aux sites actifs du catalyseur et conduit donc à une baisse d'activité. La formation de polymères ou de films (principalement de carbone β et de carbone graphitique) peuvent causer l'encapsulation des cristallites de la phase active et l'obstruction des pores du support. Enfin, la formation de fibres de carbone à l'interface entre le support et les cristallites de nickel peut entrainer la perte de la phase active par détachement, ainsi qu'une fragilisation du support pouvant causer la destruction du catalyseur.

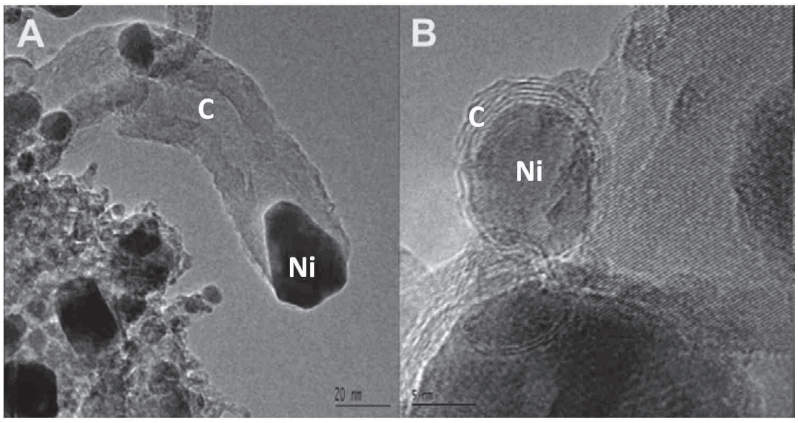


FIGURE I.9 – (A) Image de fibre de carbone et (B) image de couche d'encapsulation (B) faites par microscopie électronique sur un catalyseur $Ni/MgAl_2O_4$ (Aasberg-Petersen et al. 2011).

Pour un catalyseur donné, la vitesse de formation, voire l'existence, de ces dépôts de carbone est très dépendante des conditions opératoires et de l'atmosphère réactionnelle, en particulier de la présence d'hydrogène et de vapeur d'eau. D'un point de vue thermodynamique, les conditions propices aux dépôts de carbone peuvent être représentées par des zones de stabilité dans des diagrammes ternaires C,H,O. Un exemple de diagramme, calculé par minimisation de l'énergie de Gibbs, est donné dans la figure I.10. A titre d'exemple, les points correspondant aux conditions de méthanation de CO_2 et CO ont été représentés. Pour ces calculs, l'hypothèse des gaz parfaits a été faite et les propriétés thermodynamiques du carbone solide utilisées sont celles du carbone graphite .

D'après ce diagramme, établi en considérant les propriétés thermodynamiques d'un grand nombre d'espèces contenant des atomes d'hydrogène, de carbone et/ou d'oxygène, la présence de dépôts de carbone dans des conditions de méthanation, c'est-à-dire avec de fortes proportions d'hydrogène (partie gauche du diagramme), est favorisée par une augmentation de la température, avec un déplacement de la limite de stabilité du carbone graphite vers les plus faibles fractions de carbone. Dans ces conditions, une augmentation de la pression défavorise ces dépôts, excepté à basse température (300°C) où elle ne semble n'avoir aucune influence. L'influence de la température et de la pression sont toutefois inversées lorsque l'on considère de faibles fractions d'hydrogène (partie droite du diagramme).

Enfin, dans les hypothèses du calcul, la méthanation de CO_2 dans des conditions stœchiométriques semble épargnée par la formation de ces dépôts dans les conditions de température et de pression considérées, ce qui n'est pas le cas de la méthanation de CO stœchiométrique.

Les compositions à l'équilibre thermodynamique sont cependant influencées par les interactions du catalyseur avec le carbone, ce qui modifie les conditions de stabilité de ce dernier en comparaison avec la considération du carbone graphite seul. D'après Pedersen et al. (1980), la limite de formation du carbone à la surface d'un catalyseur à base de nickel est ainsi déplacée vers des conditions plus sévères. Cet effet dépend cependant de la nature et la structure du catalyseur, ainsi que de la forme de carbone considérée et semble favorisé par de faibles tailles de cristallites de nickel.

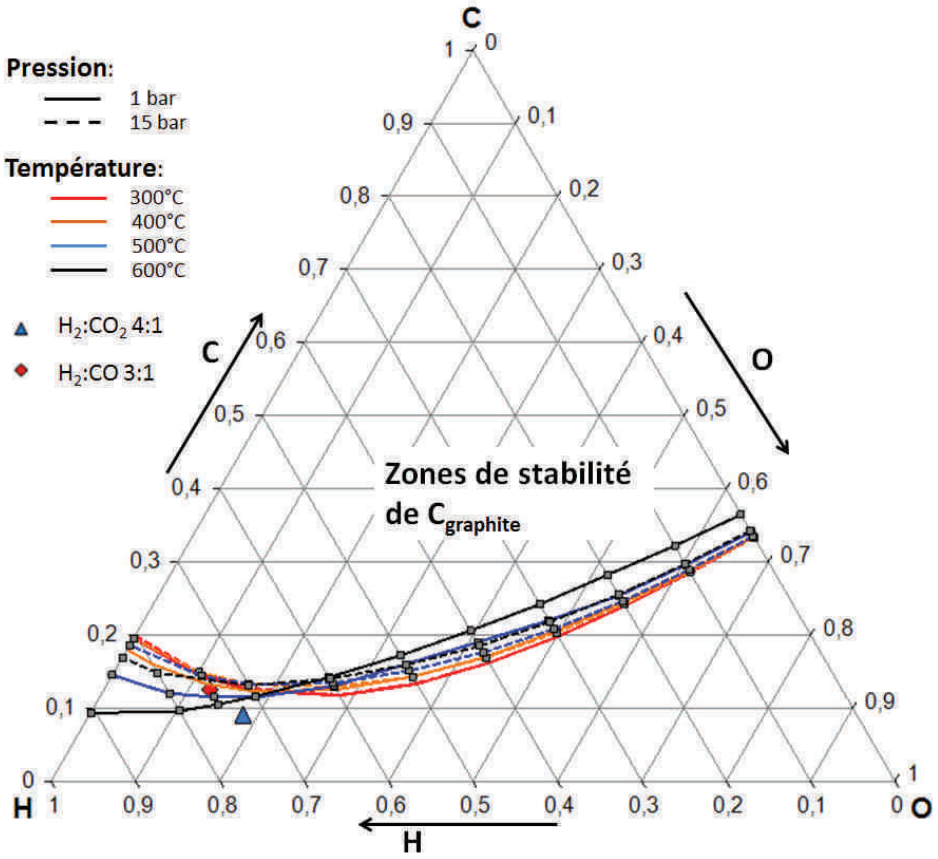


FIGURE I.10 – Diagramme ternaire C,H,O représentant les zones de stabilité du carbone graphite pour différentes températures et pressions.

Dans la réalité, c'est à dire dans le cas d'un système hors équilibre thermodynamique, l'analyse des aspects cinétiques est essentielle pour la compréhension des phénomènes de dépôts de carbone. La présence des différentes formes de carbone ne sera en effet possible que si leur vitesse de formation respective est supérieure à leur vitesse de disparition.

La figure I.11 présente par exemple les différentes vitesses de formation et d'hydrogénation du carbone atomique adsorbé C_α et polymérique C_β lors de la mise œuvre de la méthanation de CO sur un catalyseur à base de nickel. Dans cet exemple, la vitesse de formation du carbone C_α est inférieure à la vitesse d'hydrogénation de celui-ci lorsque la température est inférieure à 325°C, l'accumulation de cette forme de carbone à la surface du catalyseur est donc faible voire inexistante. De même, la vitesse d'hydrogénation du carbone C_β est supérieure à sa vitesse de formation lorsque la température est supérieure à 425°C, ce carbone sera donc peu présent à la surface du catalyseur dans ces conditions. En revanche, lorsque la température est intermédiaire, la vitesse d'hydrogénation du carbone C_α est inférieure à sa vitesse de formation, ce dernier s'accumulera à la surface du catalyseur et pourra polymériser en carbone C_β, à une vitesse supérieure à la vitesse d'hydrogénation du carbone C_β. Dans ces conditions, le carbone C_α et surtout le carbone C_β peuvent par conséquent s'accumuler à la surface du catalyseur et causer la désactivation de ce dernier alors que le carbone solide n'est thermodynamiquement pas stable.

Ce phénomène lié aux différentes cinétiques de réactions a été observé dans le cas de la méthanation de CO par Pedersen et al. (1980) à des températures inférieures à 330°C. Dans ce cas, le dépôt de carbone aboutit à la formation de film d'encapsulation de carbone C_β qui cause la désactivation du catalyseur. La formation de film d'encapsulation peut toutefois être encore observée à des températures légèrement supérieures selon le catalyseur utilisé (Nguyen et al. 2013). Cette désactivation, parfois appelée « β -desactivation », ne se produit toutefois qu'avec des pressions partielles de CO suffisamment élevées. La méthanation de CO_2 semble de plus être épargnée par ce type de dépôt dans ces conditions de température.

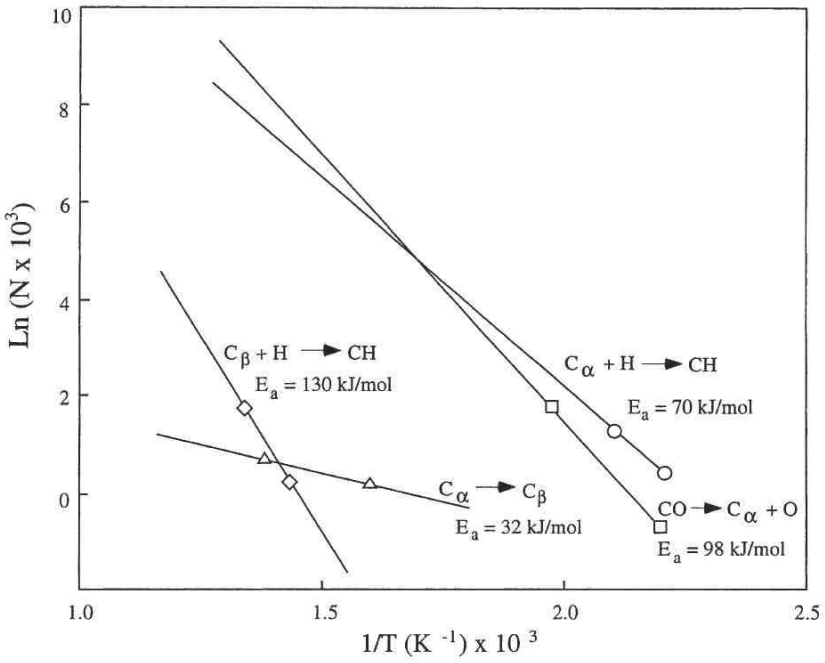


FIGURE I.11 – Vitesses de formation et d'hydrogénation des carbones α et β lors de la méthanation de CO sur un catalyseur à base de nickel (Bartholomew 2001).

Le tableau I.3 regroupe ainsi les gammes de températures de formation et d'hydrogénation des différentes formes de carbone. Ces valeurs dépendent toutefois des conditions opératoires, en particulier des pressions partielles d'eau, d'hydrogène et de molécules carbonées, ainsi que de la nature et de la structure du catalyseur.

Forme de carbone	Températures de formation (°C)	Température du maximum d'hydrogénation (°C)
Carbone adsorbé (C_α)	200-400	200
Carbone polymérique (C_β)	250-500	400
Carbone filamenteux, fibres (C_v)	300-1000	400-600
Carbure de nickel	150-250	275
Carbone graphitique (C_c)	500-550	550-850

Tableau I.3 – Températures de formation et d'hydrogénation des différentes formes de dépôts de carbone, d'après Bartholomew (1982).

La prévention des phénomènes de dépôts de carbone peut être faite en modifiant les conditions opératoires de réaction. Une augmentation des quantités d'hydrogène et/ou d'eau par rapport à celles des espèces carbonées a pour effet de réduire ces dépôts. L'utilisation de promoteurs tels que l'iridium ou le platine permet également de réduire la formation de ces dépôts. L'ajout d'alcali au support a également pour effet de les réduire en augmentant l'adsorption de l'eau (Bartholomew 1982). De plus, la taille des cristallites de nickel influence la formation de dépôts de carbone, cette dernière étant défavorisée par des petites particules (Aasberg-Petersen et al. 2011).

La régénération des catalyseurs ayant subi une désactivation par dépôts de carbone peut être effectuée par hydrogénation ou par oxydation de ces dépôts par un traitement sous H_2, H_2O, O_2 ou encore CO_2. L'hydrogénation du carbone α peut être effectuée par un traitement sous hydrogène à des températures relativement basses, entre 200 et 400°C, celle du carbone polymérique β peut être effectuée à des températures comprises entre 400 et 700°C, la vitesse d'hydrogénation étant plus élevée à haute température. L'utilisation de températures élevées (>500°C) est également nécessaire pour l'hydrogénation du carbone graphitique. En comparaison, l'oxydation des dépôts de carbone sous oxygène peut être réalisée à des températures plus basses, de l'ordre de 300°C. La régénération complète des catalyseurs est toutefois difficile à obtenir pour différentes raisons. Tout d'abord, la totalité du carbone présent à la surface du catalyseur n'est pas toujours éliminée. De plus, les traitements effectués pour régénérer les catalyseurs peuvent entrainer des modifications de la structure de ce dernier, notamment aux températures élevées au cours du traitement. Ceci est notamment le cas pour les traitements oxydants, les réactions d'oxydations étant fortement exothermiques. Enfin, la régénération des catalyseurs peut s'accompagner de pertes de masse de la phase active. Cette perte est principalement due à la présence de carbone sous forme de fibres, ou filaments entre le support et les cristallites, leur élimination entrainant le détachement des cristallites de la phase oxyde (Bartholomew 1982, Kopyscinski 2010).

En conclusion, la limitation de la formation de dépôts de carbone est possible grâce à un contrôle des conditions opératoires et de la composition du gaz réactif. En particulier, la diminution de la proportion d'espèces carbonées devant celles d'espèces contenant des atomes d'hydrogène ou d'oxygène peut permettre d'éviter l'apparition de ces phénomènes. Ceci est possible par ajustement du ratio $CO_2/CO/H_2$ en amont du réacteur, par une réaction de Water Gas Shift par exemple, et par ajout de vapeur d'eau aux gaz réactifs. Dans le cas de la méthanation de CO_2 stœchiométrique, la composition du gaz ne devrait pas conduire à la formation de dépôts de carbone à basse température, contrairement à la méthanation du CO. Malgré les compositions calculées à l'équilibre thermodynamique, il n'est pas acquis que la formation de ces dépôts soit évitée en particulier à haute température. Il peut donc s'avérer essentiel d'assurer un certain contrôle des températures au sein du réacteur de méthanation afin de s'affranchir de ces phénomènes.

I.2.2.3 Les phénomènes de frittage

Les phénomènes dits de frittage décrivent principalement la croissance des cristallites de la phase active du catalyseur qui sont dispersées à la surface de la phase support. L'utilisation de ce terme peut également faire référence aux modifications structurelles pouvant être subies par le support du catalyseur.

Le frittage des cristallites de la phase active est piloté par la réduction de l'énergie de surface des cristallites. Ce phénomène se produit généralement à haute température (>500˚C) et peut se produire selon différents mécanismes : par migration des cristallites à la surface du support et coalescence de ces dernières ou par migration d'atomes émis par une cristallite qui migrent à la surface du support du catalyseur et sont captés par une autre cristallite de plus grande taille (voir figure I.12). La température influence grandement le mécanisme de frittage prépondérant. La croissance par migration et coalescence de cristallites est par exemple prépondérante à des températures inférieures à 600˚C sous des atmosphères H_2/H_2O, alors que le mécanisme par migration atomique devient majoritaire au-delà (Sehested 2006). De manière générale les vitesses d'augmentation de la taille des cristallites métalliques, d_{Metal}, peuvent s'écrire sous la forme (Rostrup-Nielsen et al. 2007) :

$$\frac{d_{Metal}}{d^0_{Metal}} = (1 + kt)^{(1/n)} \tag{I.7}$$

où k est un paramètre dépendant de la mobilité des atomes ou cristallites, de la dispersion de celles-ci et des conditions opératoires comme la température et l'atmosphère réactive. Pour un mécanisme par migration et coalescence des cristallites, la valeur de n est proche de 7, alors qu'elle est proche de 3 pour un mécanisme de migration atomique.

Il existe enfin un dernier mécanisme se rapprochant du mécanisme par migration atomique et qui implique la migration des atomes de la phase active en phase gazeuse. Le mécanisme de frittage par migration atomique et celui par migration en phase gazeuse sont regroupés sous le terme de vieillissement d'Ostwald. Le phénomène de frittage par migration atomique en phase gazeuse ne se produit que sous des conditions spécifiques. Il intervient principalement à très haute température, ou sous une atmosphère particulière. Ainsi, la formation de carbonyles de nickel pontés (bi- ou tri-carbonyls, également appelés « sous-carbonyles ») accélère les phénomènes de frittage en augmentant la mobilité et la volatilité du nickel. Ce phénomène est rencontré lors de la méthanation de CO, sous de fortes pressions partielles de CO et à basse température (<300˚C) (Pedersen et al. 1980). Dans ces conditions, des carbonyles peuvent être formés en grande quantité en raison de l'accumulation du CO à la surface du catalyseur et de la faible vitesse d'hydrogénation de ce dernier, ce qui conduit à une croissance accélérée de la taille des cristallites de nickel.

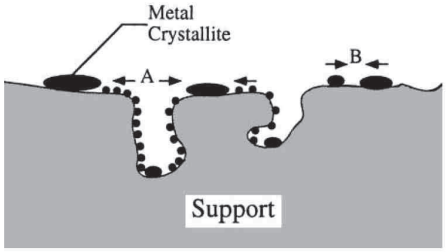


FIGURE I.12 – Illustration des mécanismes de frittage des cristallites métalliques : *(A)* - par migration atomique ;*(B)* - par migration et coalescence des cristallites (Bartholomew 2001).

A haute température, la phase support peut elle aussi être concernée par des phénomènes regroupés sous le terme frittage du support. Ils incluent des mécanismes de diffusion en surface,

d'évaporation/condensation d'atomes volatils, de croissance de grains par diffusion aux joints de grains ou encore de changement de phase (Bartholomew 2001).

Les conséquences directes des phénomènes de frittage sont une diminution de la surface spécifique de la phase active et parfois aussi de celle du support. Ces diminutions sont dues d'une part à la croissance des cristallites métalliques et d'autre part à la fermeture des pores du support pouvant piéger des cristallites à l'intérieur de ces derniers. Il est intéressant de noter que la croissance des cristallites métalliques ne semble pas être limitée par la taille des pores du support du catalyseur, une réorganisation de la structure du catalyseur support-cristallite pouvant s'opérer lorsque la taille des cristallites devient supérieure à la taille des pores (Sehested et al. 2006).

La modification de la surface active du catalyseur et de celle du support affecte obligatoirement la réactivité du catalyseur. Dans le cas de la méthanation de CO sur un catalyseur à base de nickel, Rostrup-Nielsen et al. (2007) ont montré que la perte de surface active s'accompagne d'une perte d'activité catalytique. En reliant l'activité catalytique dans des conditions de référence (250°C, 1 bar, 1% de CO dans H_2) à la surface spécifique de nickel, les auteurs ont de plus montré que cette perte d'activité n'était pas proportionnelle à l'évolution de cette surface (voir figure I.13). D'après ces résultats, la diminution de l'activité spécifique du catalyseur est d'environ 60% pendant les 2000 premières heures puis ralentit pour atteindre une diminution globale de plus de 80% au bout de 8000 heures. Au regard de l'activité du catalyseur dans les conditions de référence décrites précédemment, la diminution est d'environ 94% sur cette même durée (voir tableau I.4). Cette forte sensibilité de la réaction de méthanation de CO à la taille des cristallites de nickel est attribuée à la proportion de sites d'adsorption dits de marches, plus actifs, par rapports aux sites dits de terrasses, la proportion des sites de marches diminuant lorsque la taille des cristallites augmente.

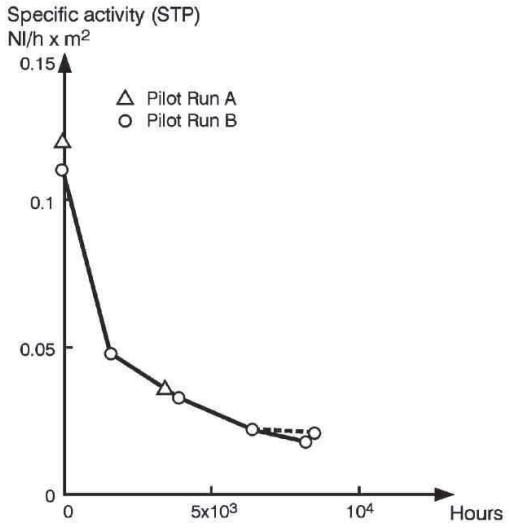


FIGURE I.13 – Activité spécifique d'un catalyseur à base de nickel en fonction du temps d'utilisation dans un procédé de méthanation (Rostrup-Nielsen et al. 2007).

Time on stream (h)	r^o (250 °C) Nl/h/g	H_2-area (m^2/g)	d_{Ni} (H_2-area) (nm)
0	0.85	7.9	19.4
1612	0.21	4.6	33.3
3862	0.12	3.8	40.4
6350	0.065	3.0	51.1
8127	0.042	2.5	61.4
8450	0.055	2.8	54.8

Tableau I.4 – Évolution temporelle de l'activité dans des conditions de référence, de la surface active et de la taille moyenne des cristallites métalliques d'un catalyseur à base de nickel (Rostrup-Nielsen et al. 2007).

Comme énoncé précédemment, les phénomènes de frittage sont favorisés lorsque la température augmente, car la mobilité des cristallites et/ou atomes métalliques, ou du support, augmente. L'atmosphère réactive possède également un rôle important dans ces phénomènes, ces derniers étant favorisés par des atmosphères oxydantes, notamment en présence de vapeur d'eau comme présenté dans la figure I.14. Dans cet exemple, les lignes pleines correspondent à une évolution décrite par une équation de la forme de l'équation I.7 pour un mécanisme de migration et coalescence de cristallites. On remarquera que cette équation ne représente pas l'évolution temporelle à des températures supérieures à 550°C et sous une forte pression partielle d'eau, ce qui indique un changement dans le mécanisme de frittage (Sehested et al. 2006). Cette forte influence de la pression partielle d'eau est attribuée à la formation de complexes avec le nickel $Ni_2 - OH$, qui sont plus mobiles que les atomes de nickel.

Les phénomènes de frittage dépendent également de la structure du catalyseur. De petites tailles de cristallites montrent ainsi une meilleure aptitude au frittage, car elles sont plus mobiles, ce qui explique le comportement asymptotique de la désactivation liée à ces phénomènes. Le support du catalyseur, et en particulier les interactions entre le support et le métal, influence également la croissance des cristallites en limitant leur mobilité. Les interactions métal-support sont par exemple généralement plus élevées pour de l'alumine que de la silice. La méthode de préparation du catalyseur détermine également l'importance des intéractions métal-support et donc de la vitesse de croissance des cristallites (Aldana et al. 2013).

Les interactions métal-support sont également affectées par la présence de promoteurs ou d'impuretés. Les oxydes de barium, calcium, ou encore la cerine CeO_2 sont par exemple des agents réducteurs de la mobilité de la phase active. A l'inverse, la présence de souffre, de plomb ou encore de potassium peut augmenter cette mobilité et donc la croissance des cristallites (Bartholomew 2001).

Enfin, il est à noter qu'une certaine régénération est possible, la redispersion des cristallites de nickel peut en effet être effectuée par un traitement sous oxygène et/ou dichlore à des températures supérieures à 500-550°C (Bartholomew 2001). Il est cependant peu probable que cette redispersion permette la totale récupération de l'activité initiale du catalyseur.

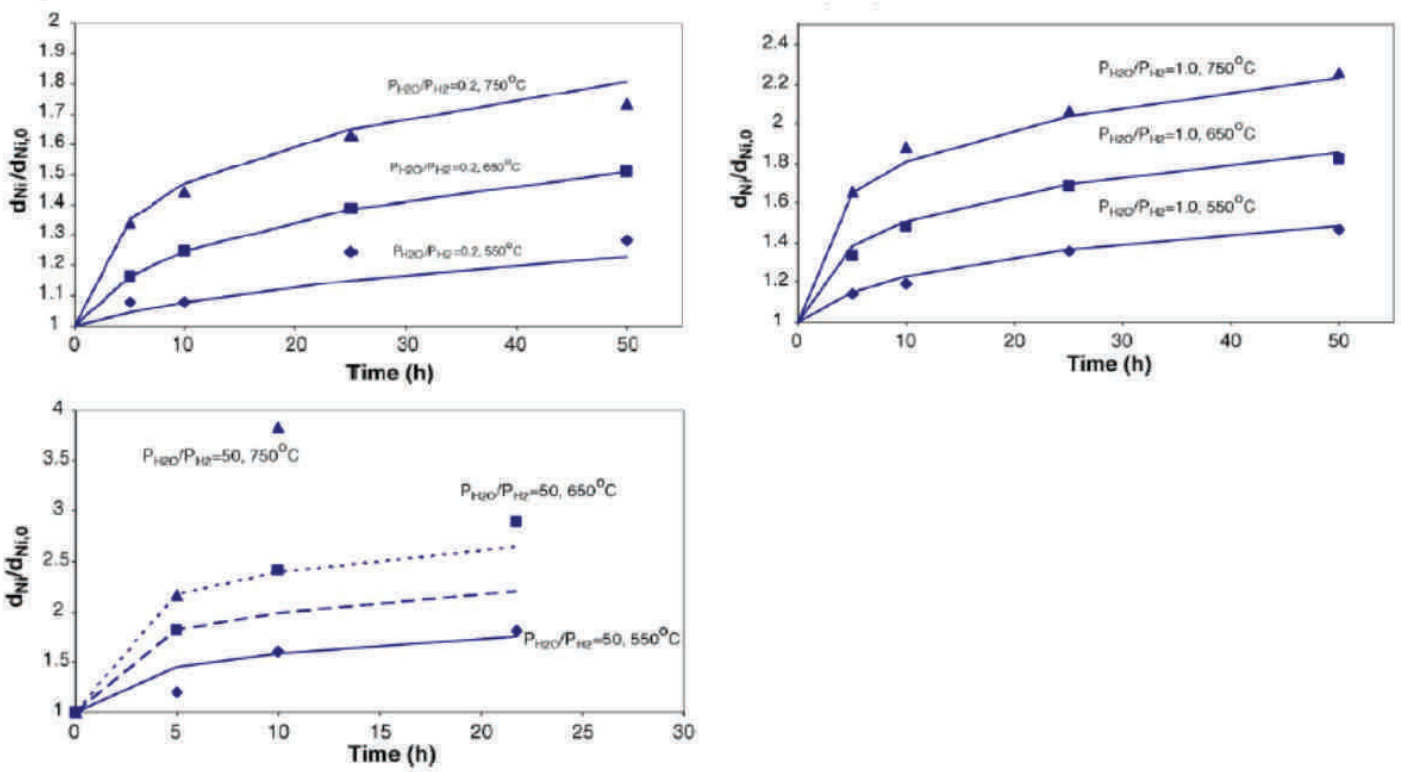


FIGURE I.14 – Effet de la température et de la pression partielle d'eau (pression totale de 1 bar) sur l'évolution de la taille moyenne des cristallites pour un catalyseur Ni/Al_2O_3 (Sehested et al. 2006).

En conclusion, il apparait que les phénomènes de frittage ne peuvent que difficilement être évités autrement que par la recherche d'une température opératoire la plus basse possible. La diminution de la teneur en eau dans le gaz est également favorable mais difficilement réalisable car l'eau est un produit de la réaction. La formulation de catalyseurs plus stables face à ces phénomènes représente également un moyen de lutter contre ces phénomènes et peut permettre d'élever la limite des températures admissibles. La maitrise des températures au sein des réacteurs demeure donc, là aussi, essentielle.

I.2.2.4 Autres causes de désactivation liées à des réactions chimiques ou à des dégradations mécaniques

La dégradation de catalyseurs à base de nickel supporté sur de l'alumine peut également être due à la réaction du nickel avec l'alumine pour former de l'aluminate de nickel selon la réaction :

$$Al_2O_{3(s)} + Ni_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons NiAl_2O_{4(s)} + H_{2(g)} \tag{I.8}$$

Cette réaction est favorisée à haute température et sous une atmosphère oxydante, notamment en présence de vapeur d'eau. L'ajout de MgO au support ($MgAl_2O_4$) ou encore de potassium permet de limiter l'occurrence de cette réaction. Le potassium possède cependant le désavantage d'accélérer le frittage des cristallites de nickel (Sehested et al. 2006).

Certaines atmosphères peuvent aussi entrainer la perte de la phase métallique en phase gazeuse. Outre leur effet sur le frittage (voir section I.2.2.3), les carbonyles de nickel pouvant être formés sous des pressions partielles de CO élevées peuvent entrainer une perte de nickel du fait de leur volatilité plus importante (voir figure I.15). La formation de tétra-carbonyles $Ni(CO)_4$ peut causer la volatilisation du nickel entrainant la perte de masse active du catalyseur, évacuée sous forme gazeuse.

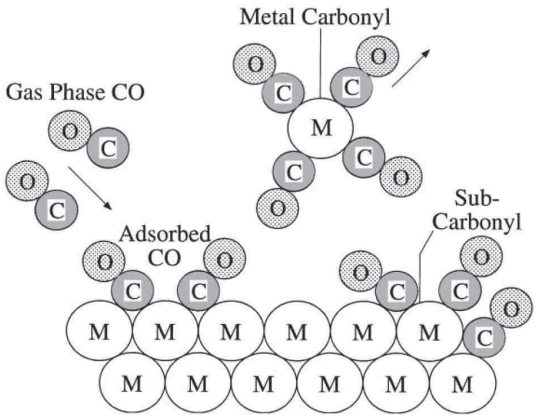


FIGURE I.15 – Mécanisme de formation de carbonyle de nickel (M) en présence de CO (Bartholomew 2001).

Enfin, la désactivation apparente du catalyseur peut également être d'origine mécanique. Elle peut en effet être due au broyage du catalyseur, lors du remplissage d'un réacteur par exemple, à l'attrition de celui-ci en fonctionnement ou encore à l'érosion d'un dépôt de catalyseur. Si la première cause est commune aux principaux types de réacteurs, les deux dernières concernent avant tout les réacteurs à lits fluidisés et à slurry pour l'attrition des catalyseurs, et les réacteurs utilisant un catalyseur sous forme de dépôt pour l'érosion.

I.2.3 Les procédés et démonstrateurs industriels de méthanation

Les réactions de méthanation ont été pendant longtemps principalement utilisées pour l'élimination de traces de CO dans le procédé de synthèse de l'ammoniac. Les premiers procédés de méthanation, utilisés pour la production de gaz naturel de synthèse (SNG), à partir de gazéification de charbon, ont vu le jour en Allemagne lors de la seconde guerre mondiale. Ce n'est cependant qu'à partir des années 60-70, suite à une forte hausse du prix du gaz, que la synthèse de SNG à partir de charbon a reçu un réel intérêt industriel. Dans ce cadre, de nombreux procédés de synthèse de SNG ont ainsi été développés au cours de la période située entre les années 60 et 80. L'intérêt porté à la méthanation de CO_2 est apparu quant à lui plus récemment notamment avec l'émergence du concept de Power-to-Gas.

Cette section est consacrée aux principaux procédés de synthèse de SNG existants. Ces procédés, dédiés pour la plupart à la gazéification de charbon, visent toutefois le traitement en continu de grands débits de gaz et mettent principalement en œuvre la méthanation de CO. Ils

répondent donc à des problématiques éloignées de celles d'un procédé de Power-to-gas. L'unique démonstrateur de méthanation de CO_2 dans le cadre du Power-to-gas développé par la société ETOGAS sera également détaillé.

I.2.3.1 Les procédés de méthanation utilisant des réacteurs adiabatiques à lit fixe

Parce qu'il représente la structure de réacteur catalytique la plus simple, le réacteur adiabatique à lit fixe a été largement utilisé dans les procédés de production de SNG à partir de la gazéification de charbon. Ce type de réacteur n'étant pas directement refroidi, les procédés l'utilisant sont constitués par la mise en série de réacteurs adiabatiques, chacun étant suivi d'un échangeur thermique qui évacue la chaleur générée par la réaction et refroidis le gaz produit.

I.2.3.1.1 Le procédé Lurgi

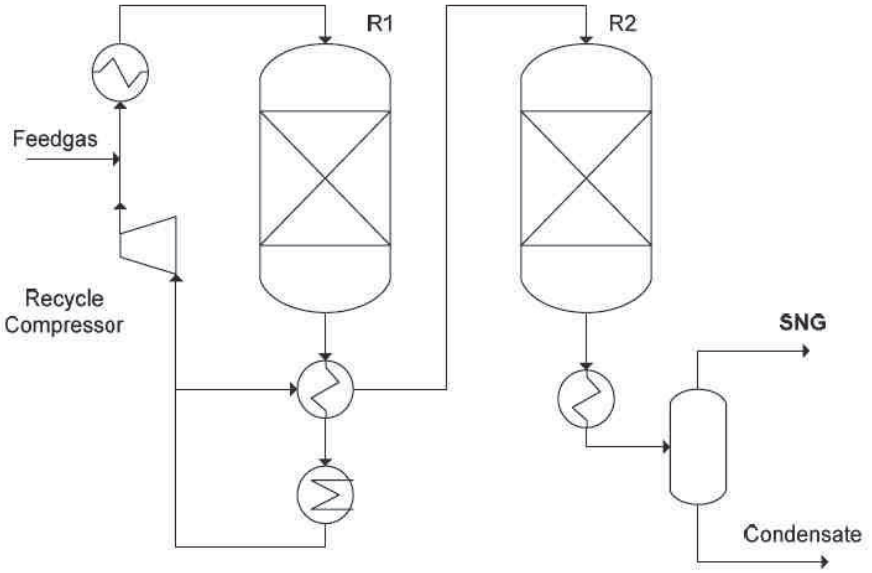


FIGURE I.16 – Schéma du procédé de méthanation Lurgi (Kopyscinski 2010).

Ce procédé (Figure I.16) développé dans les années 30 en Allemagne pour la production de SNG à partir de charbon, fut l'un des premiers procédés de production de SNG commercialisés dans les années 60-70. L'unité de méthanation est composée de deux réacteurs adiabatiques à lit fixe, séparés par des échangeurs de chaleur permettant de refroidir les gaz issus du premier réacteur et de récupérer la chaleur produite par la réaction. Un recyclage du gaz issu du premier réacteur est opéré pour limiter la température au sein de celui-ci, au prix d'un surcoût énergétique lié à la compression des gaz. Le recyclage du gaz permet d'augmenter la capacité calorifique du gaz entrant ainsi que de limiter la conversion obtenue, et donc la chaleur dégagée, dans le premier réacteur adiabatique du fait du déplacement d'équilibre généré par l'ajout de produits de la réaction.

Les conditions opératoires typiques de ce procédé sont résumées dans le tableau I.5. Il sera noté que les compositions sont exprimées en gaz sec malgré la présence d'eau dans les gaz. Dans ces conditions, près de 90% du gaz issu du premier réacteur sont recyclés afin de limiter

la température à 450°C. Du fait de la forte conversion déjà atteinte, l'élévation de température est plus limitée (élévation de 55°C) au sein du second réacteur et ne nécessite pas de mesures particulières. A la sortie du second réacteur, le monoxyde de carbone est presque entièrement converti, contrairement au CO_2 dont la proportion est encore très élevée. Le gaz produit par ce procédé n'est donc pas compatible avec une injection sur un réseau gazier. Une étape de purification est par conséquent nécessaire, ce qui entraine un coût d'installation plus élevé.

	Feed gas	Fixed bed reactor R1		Fixed bed reactor R2	
		inlet	outlet	inlet	outlet
temp., °C	270	300	450	260	315
gas flow rate (wet), $m^3_N \cdot h^{-1}$	18.2	96.0	89.6	8.2	7.9
dry gas composition, vol%					
H_2	60.1	21.3	7.7	7.7	0.7
CO	15.5	4.3	0.4	0.4	0.05
CO_2	13.0	19.3	21.5	21.5	21.3
CH_4	10.3	53.3	68.4	68.4	75.9
C_{2+}	0.2	0.1	0.05	0.05	0.05
N_2	0.9	1.7	2.0	2.0	2.0

Tableau I.5 – Conditions opératoires typiques du procédé de méthanation Lurgi (Kopyscinski 2010).

Lors des essais réalisés, la température d'équilibre de 450°C dans le premier réacteur est atteinte en utilisant 20% du lit fixe après 120 heures de fonctionnement. Ce point se déplace ensuite dans le réacteur du fait de la désactivation du catalyseur pour finalement se situer à 32% du lit après 4000 heures de fonctionnement (voir figure I.17). Le sur-dimensionnement des réacteurs adiabatiques permet de disposer de suffisamment de catalyseur pour compenser sa désactivation et augmenter la durée de vie des lits catalytiques. En comparaison avec le catalyseur neuf, la surface de nickel du catalyseur après 4000 heures de fonctionnement a diminué de 50%, et la taille de cristallites de nickel a augmenté de 4 à 7,5 nm, signe de la désactivation du catalyseur par des phénomènes de frittage.

Ce procédé de méthanation est utilisé depuis 1984 dans l'installation de production de SNG à partir de charbon Great Plains aux Etats-Unis. Dans cette installation, le procédé de méthanation est dédié exclusivement à la méthanation de CO, le CO_2 présent dans le gaz étant séparé en amont de l'étape de méthanation. La production de cette installation fut de 3,5 millions de Nm^3/jour jusqu'en 1992 puis augmentée à 4,8 Nm^3/jour grâce à des améliorations continues (Kopyscinski 2010).

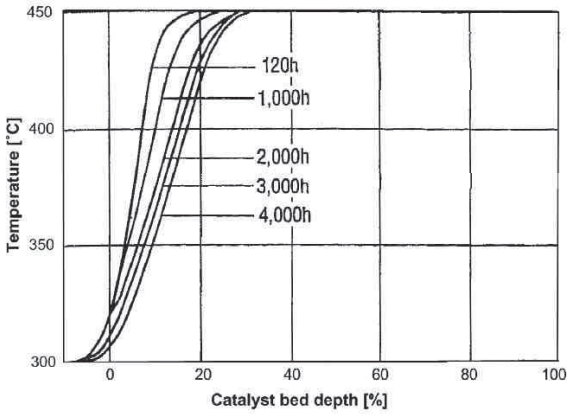


FIGURE I.17 – Profil de température dans le premier réacteur du procédé de méthanation Lurgi en fonction du temps d'utilisation (Kopyscinski 2010).

I.2.3.1.2 Le procédé HICOM

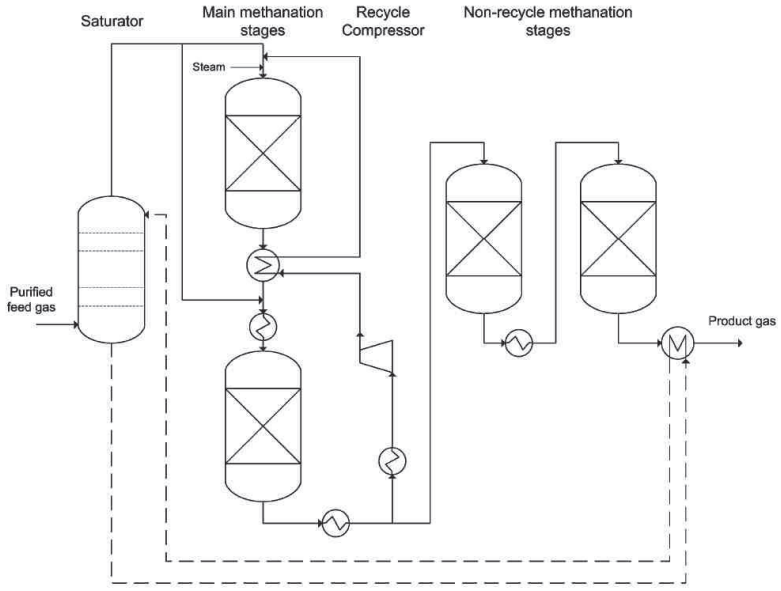


FIGURE I.18 – Schéma du procédé de méthanation HICOM (Kopyscinski 2010).

Ce procédé, développé par la British Gas Corporation utilise également une stratégie de recyclage pour limiter la température maximale dans le premier réacteur de méthanation. La particularité de ce procédé est cependant d'effectuer une réaction de Water Gas Shift (WGS) dans le réacteur de méthanation pour ajuster le ratio H_2/CO, trop faible en sortie de gazéifieur, afin d'éviter la formation de dépôt de carbone. Pour cela, de la vapeur d'eau est ajoutée au gaz d'alimentation en amont du procédé. Ce procédé est constitué de deux premiers réacteurs de méthanation, suivi de un, ou plusieurs réacteurs fonctionnant à plus basse température pour achever la conversion. Des échangeurs de chaleur sont présents entre chaque réacteur pour refroidir les gaz.

L'ajout de vapeur d'eau en amont des réacteur présente plusieurs avantages outre la combinaison de la réaction de Water Gas Shift à la réaction de méthanation. Il permet tout d'abord de contribuer à la réduction des températures au sein des réacteurs en raison de la forte capacité calorifique de la vapeur d'eau et du déplacement d'équilibre thermodynamique qu'il entraine. Cet ajout permet également de réduire la formation de dépôts de carbone en favorisant la gazéification de ces derniers. En contrepartie, l'ajout de vapeur d'eau favorise les dégradations du catalyseur par frittage et réduit le rendement énergétique du procédé, la vapeur d'eau devant être produite et surchauffée, à partir de la chaleur de réaction dans le procédé HICOM.

Le gaz utilisé pour effectuer la recycle est prélevé à la sortie du second réacteur et injecté en amont du premier. Par ailleurs, l'alimentation du gaz issu de la gazéification est étagée entre les deux premiers réacteurs, ce qui permet de réduire le taux de recyclage et la quantité de vapeur d'eau ajoutée pour limiter la température dans le premier réacteur.

Plusieurs essais d'une durée allant jusqu'à 2000 heures ont été réalisés avec des catalyseurs de 3,2 et 5,4 mm de diamètre. Les conditions opératoires et les compositions de gaz typiques sont données dans le tableau I.6. Ce procédé a été employé dans une unité semi-industrielle en Écosse permettant de convertir 5300 m^3 de syngas par heure.

	Feed gas	Product gas
Inlet temp. (°C)	230	320
Pressure (bar)	25	70
Maximum temp. (°C)	460	640
Dry gas composition (vol.%)		
H_2	11.7	5.5
CO	12.6	1.1
CO_2	43.0	53.1
CH_4	31.7	39.3
N_2	1.0	1.1

Tableau I.6 – Exemple de conditions opératoires du procédé de méthanation HICOM (Kopyscinski 2010).

I.2.3.1.3 Le procédé RMP

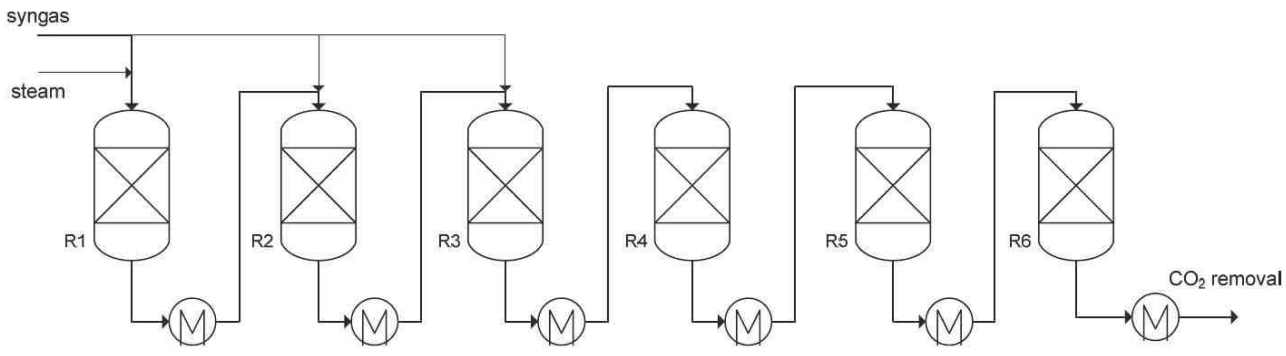


FIGURE I.19 – Schéma d'un procédé de méthanation RMP à 6 réacteurs (Kopyscinski 2010).

Contrairement aux procédés présentés précédemment, ce procédé développé par la Ralph M. Parsons Compagny n'utilise pas de recyclages internes pour contrôler la température dans les réacteurs de méthanation. La température atteinte dans les réacteurs est réduite par l'ajout de vapeur d'eau en amont du premier réacteur et par une alimentation étagée du syngas entre les trois premiers réacteurs. La température en sortie des premiers réacteurs est très élevée, de l'ordre de 770°C. Le gaz passe ensuite dans une série de plusieurs autres réacteurs pour assurer la conversion souhaitée.

Les avantages et inconvénients de ce procédé sont les mêmes que dans le procédé HICOM concernant l'ajout de vapeur d'eau, en revanche, l'absence de recycle permet d'éliminer les surcoûts de compression, au prix de températures plus élevées et donc de dégradations de catalyseurs certainement accrues. Plusieurs essais furent menés avec des pressions et des compositions de gaz variables, le tableau I.7 fournit les conditions opératoires pour un essai réalisé à 27 bar. Encore une fois, la proportion élevée de CO_2 dans le gaz produit nécessite une étape de capture pour obtenir un SNG admissible sur un réseau de gaz naturel.

Un procédé similaire, utilisant trois réacteurs adiabatiques en série a été développé par l'Imperial Chemical Industrie (Grande Bretagne). De la même manière, de la vapeur d'eau est ajoutée en amont du premier réacteur pour limiter la température à 750°C. L'alimentation n'est cependant pas étagée : la quantité d'eau introduite pour limiter la température est par conséquent supérieure au procédé RMP : elle représente environ 48% du débit total du gaz d'alimentation pour le procédé RMP contre environ 67% pour le procédé ICI. Le catalyseur utilisé a été spécialement développé pour l'application. Ce catalyseur présente un fort chargement en nickel, environ 60% massique en oxyde de nickel, et a montré une bonne activité et sélectivité en méthane pendant un essai de 1500 heures (Kopyscinski 2010).

	inlet	**outlet**					
	R1	**R1**	**R2**	**R3**	**R4**	**R5**	**R6**
temp., °C (inlet)		482	538	538	538	316	260
temp., °C (outlet)	482	773	779	773	717	604	471
press., bar	27.3	26.7	25.6	24.6	23.6	22.6	21.5
syngas vol% (inlet)	40		30	30	-	-	-
steam/gas	1.20	0.88	0.56	0.43	0.50	0.65	0.83
dry gas composition, vol%							
H_2	49.8	53.5	48.1	43.1	36.9	22.9	9.3
CO	49.8	14.0	18.5	20.6	15.3	5.6	0.88
CO_2	0.1	25.8	24.0	23.6	29.2	39.9	46.8
CH_4	0.3	5.7	9.4	12.6	18.6	31.6	43.0

Tableau I.7 – Conditions opératoires du procédé RMP à 27 bars (Kopyscinski 2010).

I.2.3.1.4 Le procédé TREMP

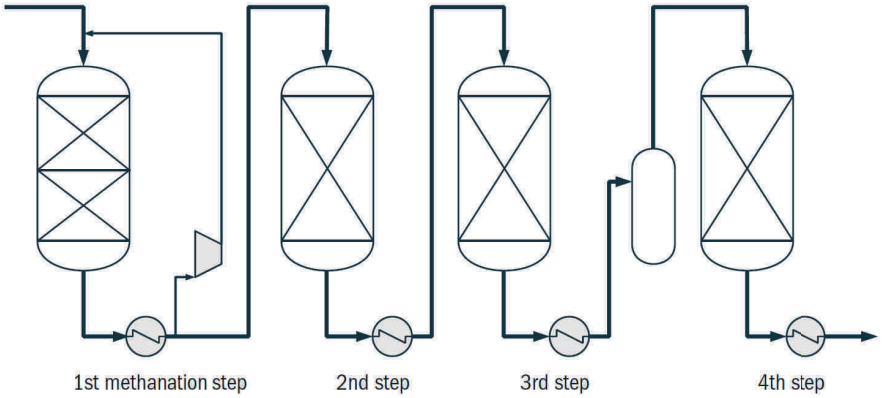


FIGURE I.20 – Schéma du procédé TREMP avec quatre réacteurs et une étape de condensation intermédiaire (Jensen et al. 2011).

Le procédé de méthanation TREMP (Topsøe Recycle Energy Efficient Methanation Process) a été développé par Haldor Topsøe dans les années 70-80 dans le cadre du projet « NFE - Nuclear long distance energy transportation » au Danemark et en Allemagne. Ce projet visait à récupérer et transporter la chaleur produite par un réacteur nucléaire haute température. Le procédé consistait en une première étape de vapo-reformage de méthane (pilote EVA) suivie d'une étape de méthanation du mélange H_2 et CO formé (pilote ADAM).

Le procédé TREMP est constitué d'une succession de 3 ou 4 réacteurs adiabatiques avec des échangeurs de chaleur intercalés entre chaque réacteur. Selon les cas, une étape de condensation peut être effectuée avant le dernier réacteur (voir figure I.20). Comme pour le procédé Lurgi, l'élévation de température au sein du premier réacteur est limitée par une recycle de gaz. Le procédé TREMP utilise cependant une température plus élevée en sortie de premier réacteur (entre 600 et 700˚C) afin de produire de la vapeur surchauffée. L'utilisation d'une température plus élevée permet de plus de réduire le taux de recyclage en aval du premier réacteur : environ 70% pour une température de 600˚C (voir tableau I.8). Un exemple de conditions opératoires de ce procédé dans le cadre du pilote ADAM I est donné dans le tableau I.8. D'après cet exemple, le GHSV (Gas Hourly Space Velocity), définit comme le ratio entre le débit de gaz et le volume du réacteur, du procédé de méthanation global n'est que d'environ 744 h^{-1}.

Afin de travailler à ces températures élevées, un catalyseur à base de nickel (MCR-2X) a été spécialement développé par Haldor Topsøe. Ce catalyseur contient 22% de nickel déposé sur une structure céramique « stabilisée » dont la nature n'est pas précisée. Sa surface spécifique est d'environ 55 m^2/g et la taille de cristallites de nickel est de l'odre de 20 nm. Ce catalyseur présente une bonne résistance aux dépôts de carbone se produisant lors de la méthanation de CO à 330˚C et aux phénomènes de frittage des cristallites de nickel (Jensen et al. 2011, Nguyen et al. 2013).

	Alimentation (Syngas)	R1 Entrée	R1 Sortie	R2 Sortie	R3 Sortie	Produit
Température(°C)		300	604	451	303	23
Pression (bar)	27,3	27,2	27,1	27,05	27	27
Débit (Nm^3/h)	535	1416	1255	348	334	119
Composition (%)						
H_2	65,45	36,88	20,96	8,10	1,77	3,11
CO	9,84	4,28	1,17	0	0	0
CO_2	8,96	6,13	4,46	2,07	0,95	1,67
CH_4	11,3	28,12	37,44	44,36	47,28	82,95
H_2O	-	19,19	29,82	38,84	43,06	0,10
N_2	4,4	5,41	6,15	6,64	6,93	12,16
GHSV (h^{-1})	-	4453	3946	3823	4021	-

Tableau I.8 – Conditions opératoires du procédé TREMP pour le pilote ADAM I, constitué de trois réacteurs adiabatiques, adapté de Harms et al. (1980).

Dans les années 80, la stabilité du procédé TREMP a été démontrée sur des durées de plusieurs milliers d'heures. Une certaine désactivation du catalyseur est cependant observée et se traduit par le déplacement du front réactif au sein du réacteur (voir figure I.21). De récents développements menés par Haldor Topsøe semblent avoir rendu le catalyseur MCR-2X plus stable, comme le montrent les profils de températures mesurés à différents temps d'utilisation présentés dans la figure I.21.

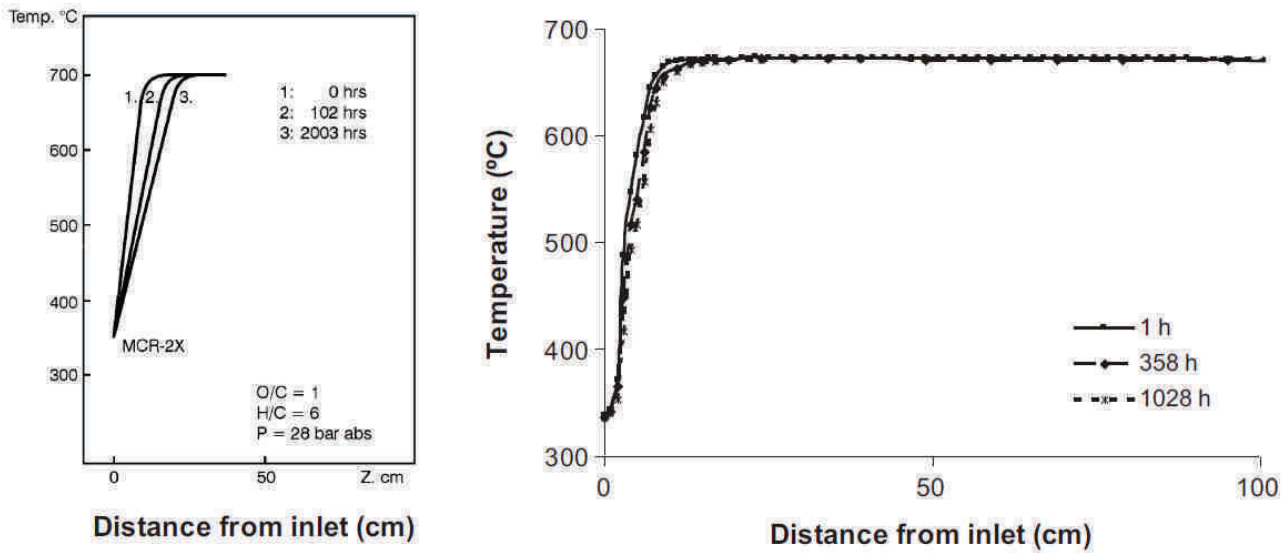


FIGURE I.21 – Profils de température mesurés en fonction du temps dans un réacteur adiabatique avec le catalyseur MCR-2X : procédé TREMP dans les années 80 (gauche) (adapté de Harms et al. (1980) par Rostrup-Nielsen et al. (2007)- après des développements récents (droite) (Nguyen et al. 2013).

Enfin, le procédé TREMP peut fonctionner avec des températures d'alimentation basses (entre 200 et 300°) pour la mise en œuvre de la méthanation de CO sans risquer de désactivation accélérée grâce à la combinaison du catalyseur MCR-2X et d'un autre catalyseur sans nickel (catalyseur Cu/Zn/Al). Ce catalyseur est alors placé au début du réacteur afin de réaliser la conversion nécessaire pour élever la température à une valeur compatible avec l'utilisation de catalyseur à base de nickel (environ 330°C) (Haldor-Topsøe 2015, Jensen et al. 2011).

Le procédé TREMP est aujourd'hui utilisé dans des usines de gazéification de charbon et de biomasse dont l'usine de Quinghua en Chine permettant la production de 1,4 milliards de Nm^3 de SNG par an à partir de charbon (Haldor-Topsøe 2015)). Haldor Topsøe participe également à un projet de Power-to-gas au Danemark visant la production de $10Nm^3/h$ à partir de CO_2 issu d'un procédé de méthanisation. La production de SNG par l'étage de méthanation est d'environ 5 Nm^3/h, ce qui correspond à une puissance électrique alimentant un électrolyseur d'environ 100 kW.

I.2.3.2 Les procédés de méthanation utilisant des réacteurs-échangeurs à lit fixe ou fluidisé

Parce qu'ils permettent de combiner les fonctions réactionnelles et le refroidissement des gaz, les réacteurs-échangeurs ont également été utilisés pour la production de SNG à partir de la gazéification de charbon. Cette combinaison des fonctions permet de réduire le nombre d'équipements nécessaire pour obtenir des conversions élevées, et donc de réduire la taille de l'installation et l'investissement par rapport aux procédés utilisant des réacteurs à lit fixe adiabatique. Parce que ces contraintes d'encombrement et de coûts sont très présentes dans la problématique du Power-to-gas, les réacteurs-échangeurs sont étudiés pour cette application.

L'utilisation de réacteur-échangeur à lit fixe se heurte néanmoins aux problèmes posés par la gestion thermique de la réaction en lien avec la dégradation des catalyseurs, c'est pourquoi un certain nombre de procédés ont été conçus avec des réacteurs à lit fluidisé, procurant de meilleures performances thermiques. Dans la plupart des cas, l'utilisation seule de ce type de réacteur ne suffit pas à résoudre le problème de la gestion thermique et nécessite, comme pour les réacteurs à lit fixe, la prise de mesure visant à réduire la chaleur générée par la réaction.

I.2.3.2.1 Le procédé Linde

Ce procédé développé par Linde AG utilise deux réacteurs à lits fixes : le premier étant adiabatique, l'autre étant un réacteur-échangeur permettant un fonctionnement quasi-isotherme (voir figure I.22). Afin de permettre ce type de fonctionnement, le réacteur dit « isotherme » comporte un grand nombre de tubes de refroidissement directement noyés dans le lit fixe. Un schéma de ce type de réacteur est donné en figure I.23. Le procédé de méthanation Linde permet de répartir les réactifs à travers ces deux types de réacteurs, voire d'envoyer les gaz issus du réacteur isotherme dans le réacteur adiabatique afin d'augmenter la conversion du syngas. De la vapeur d'eau, produite dans le circuit de refroidissement du réacteur isotherme et surchauffée en sortie du réacteur adiabatique, peut être mélangée au réactifs afin de mieux contrôler la température et de limiter l'apparition de dépôts de carbone.

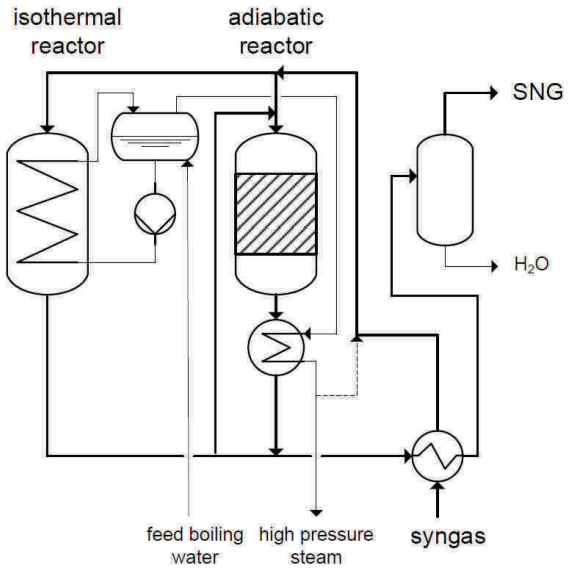


FIGURE I.22 – Schéma du procédé de méthanation Linde avec un réacteur isotherme et un réacteur adiabatique (Kopyscinski 2010).

L'utilisation du réacteur isotherme permet ici d'obtenir une bonne conversion des réactifs en un seul étage. Dans ce type de réacteur, la température demeure en effet suffisamment basse pour que la conversion ne soit pas limitée par celle imposée par l'équilibre thermodynamique, contrairement aux procédés à lits fixes adiabatiques qui nécessitent plusieurs réacteurs séparés par des échangeurs de chaleur. Elle permet également d'intégrer la production du SNG et de la vapeur d'eau dans un seul équipement. Toutefois, la difficulté de la gestion thermique de la réaction conduit à une conception de réacteur complexe afin de réduire les résistances thermiques présentes dans le lit catalytique pour obtenir un fonctionnement quasi-isotherme. Aucune information sur les conditions opératoires de ce procédé n'a toutefois été trouvée. Ce réacteur est aujourd'hui toujours commercialisé, pour la production de méthanol notamment.

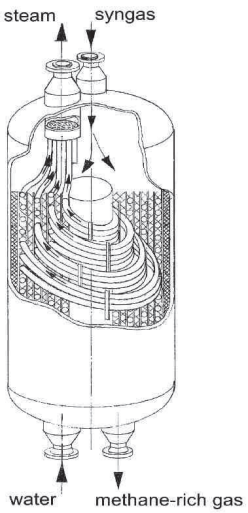


FIGURE I.23 – Schéma du réacteur isotherme de Linde (Kopyscinski 2010).

I.2.3.2.2 Procédés utilisant des réacteurs à lit fluidisé

La recherche du contrôle thermique de la réaction a conduit au développement de plusieurs procédés utilisant des réacteurs à lit fluidisé. L'avantage principal de ce type de réacteur est de présenter une très bonne homogénéité des températures au sein du lit, grâce au mélange généré par la fluidisation, ainsi que de meilleurs échanges en paroi en comparaison de ceux obtenus dans des réacteurs à lit fixe. Un autre avantage est de permettre l'utilisation de grains de catalyseur de très petites dimensions (de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres), permettant de limiter les résistances de diffusion à l'intérieur des grains, sans conduire à des pertes de charges rédhibitoires. L'attrition des catalyseurs générée par le mouvement des grains reste cependant un problème majeur pour cette technologie et nécessite un étage aval de séparation/filtration des particules fines et un remplacement fréquent du catalyseur.

Cette technologie de réacteur ne procure cependant qu'une relative flexibilité au débit de gaz, du fait de la nécessité de fluidiser le lit de catalyseur. De plus, le comportement hydrodynamique de ces réacteurs rend plus difficile l'accès aux très hauts taux de conversion du fait des rétro-mélanges générés par la circulation du catalyseur. Cette technologie de réacteurs est ainsi plus adaptée pour la production continue de SNG à partir de la gazéification de charbon que pour une application de Power-to-gas.

Deux démonstrateurs de production de SNG à partir de charbon en lit fluidisé ont été développés aux États-Unis entre les années 50 et 60 par le Bureau of Mines et la Bituminous Coal Research Inc. (BCR) avec le projet Bi-Gas. Le premier réacteur à lit fluidisé développé par le Bureau of Mines possède un diamètre de lit catalytique de 19 mm et une hauteur d'environ 1,8 m. Malgré ce faible diamètre, des élévations de températures d'environ 100°C ont été mesurées. Un second réacteur possédant un diamètre de lit de 25,4 mm a ensuite été conçu avec une alimentation étagée afin d'améliorer la gestion thermique de la réaction. Le réacteur présente trois points d'injection de réactif, ce qui permet de limiter à environ 20°C l'élévation de température (voir figure I.24).

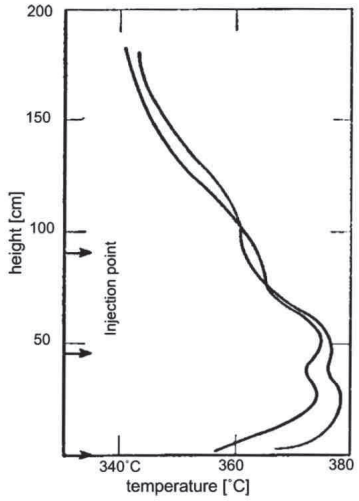


FIGURE I.24 – Profils de température mesurés dans le réacteur à lit fluidisé développé par le Bureau of Mines (USA) (Kopyscinski 2010).

Le réacteur conçu par la BCR (voir figure I.25) dans le projet Bi-Gas possède un diamètre nettement supérieur, d'environ 150 mm, pour une hauteur de 4,5 m, la hauteur de la zone réactive du réacteur étant de 2,5 m. Afin de contrôler l'exothermicité de la réaction, le refroidissement est directement inséré à l'intérieur du lit fluidisé, avec une surface d'échange interne de 3 m^2. L'alimentation des réactifs est également étagée avec un point d'injection intermédiaire. Ce réacteur pouvait fonctionner à très haute pression, entre 69 et 87 bar, et permettait l'obtention de taux de conversion en CO supérieurs à 96%.

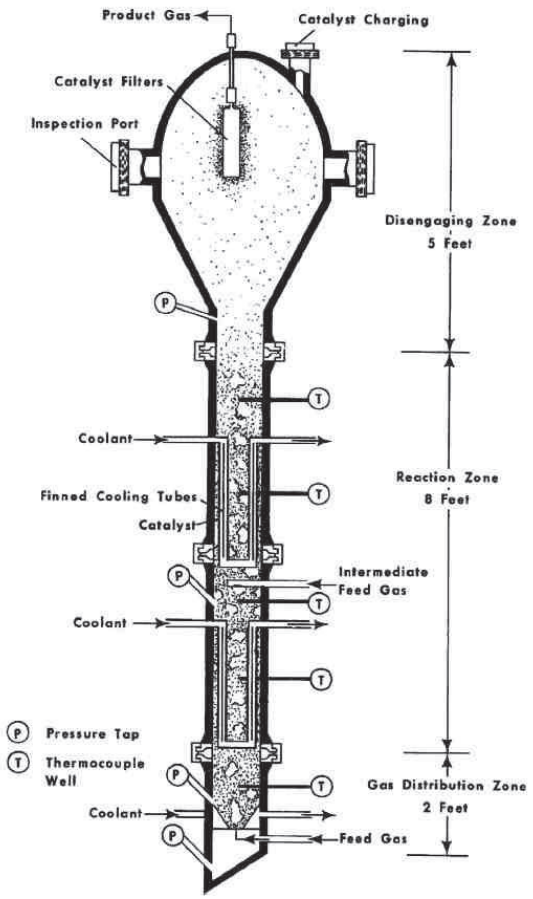


FIGURE I.25 – Schéma du réacteur à lit fluidisé développé par la BCR (Kopyscinski 2010).

Entre 1975 et 1986, la société Thyssengas GmbH en Allemagne a développé le procédé Comflux de production de SNG à partir de charbon. Le réacteur de méthanation à lit fluidisé (voir figure I.26), avec refroidissement interne, combine la réaction de water gas shift à la méthanation grâce à l'ajout de vapeur d'eau aux gaz réactifs, de la même manière que le procédé à lits fixes adiabatiques HICOM. Cet ajout d'eau facilite également la gestion thermique de la réaction. Un démonstrateur du procédé Comflux a été construit en 1981 avec un réacteur à lit fluidisé d'un mètre de diamètre pour une production de 2000 Nm^3/h de SNG.

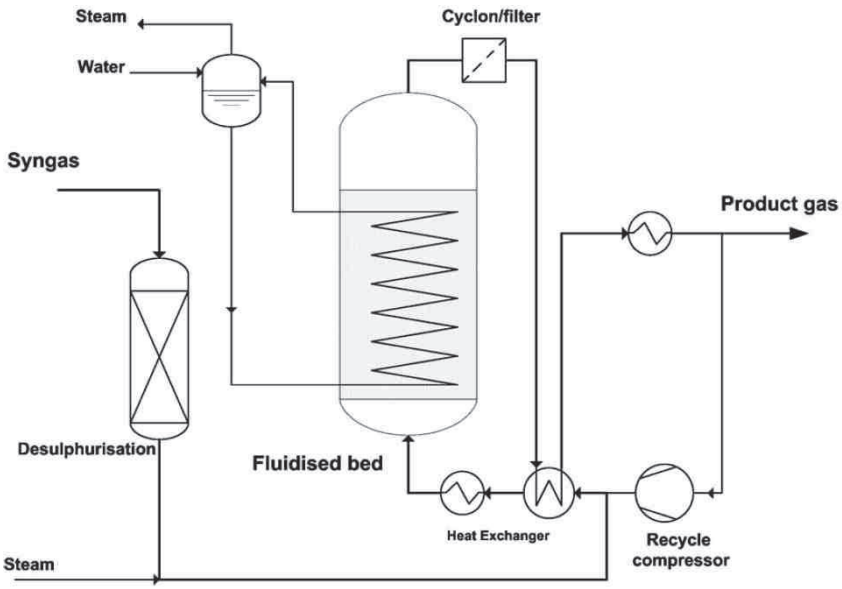


FIGURE I.26 – Schéma de la partie méthanation du procédé Comflux (Kopyscinski 2010).

Enfin, l'Institut Paul Scherrer (PSI, Suisse) a mis au point un procédé de méthanation pour la production de SNG à partir de biomasse. Peu d'informations précises sont disponibles concernant le réacteur à lit fluidisé utilisé. Ce procédé a été validé au cours du projet européen Bio-SNG (2009) et a été choisi pour les projets Gaya, en France et GoBiGas, en Suède.

I.2.3.2.3 Les premiers démonstrateurs de Power-to-SNG

Depuis la fin des années 2000, la société ETOGAS (ex. Solarfuel), en partenariat avec le Zentrum für Sonnenergie und Wasserstoff Forshung (ZSW), a entrepris la réalisation de plusieurs démonstrateurs de procédé Power-to-gas mettant en œuvre la méthanation de CO_2 (Zuberbühler et al. 2015).

Le premier démonstrateur à petite échelle fut construit en 2009 pour une puissance électrique d'électrolyse de 25 kW, soit une production de 1,25 Nm^3/h de CH_4. La technologie d'électrolyseur retenue est l'électrolyse alcaline. L'étage de méthanation est constitué de deux réacteurs-échangeurs en lit fixe multitubulaires en série séparés par une étape de condensation intermédiaire. Il n'existe que peu d'informations disponibles sur la structure précise des réacteurs utilisés. Il est probable que ces réacteurs soient issus des travaux de ZSW dans lesquels un réacteur de méthanation refroidi par plusieurs circuits caloporteurs de sels fondus a été testé (voir figure I.27). La température de ces sels fondus décroît de 500 à 250°C avec l'avancement dans le réacteur.

Ce démonstrateur, comme les procédés à lits fixes adiabatiques, utilise une recycle de gaz afin de contrôler la température au sein des réacteurs-échangeurs. Ceci montre, une fois de plus, l'importance de la gestion thermique de la réaction et les difficultés qu'elle pose malgré l'utilisation de réacteurs-échangeurs multitubulaires. De la vapeur d'eau est également ajoutée en amont des réacteurs afin d'éviter la formation de dépôts de carbone (Zuberbühler et al. 2015). Ce procédé de méthanation de CO_2, présenté dans la figure I.28, permet d'obtenir, après

condensation de l'eau produite, un gaz pouvant contenir jusqu'à 92% de méthane. Il a cependant été reporté que le comportement dynamique du procédé, ou capacité au suivi de charge, est relativement limité, ce qui est probablement lié à l'utilisation d'un recyclage de gaz.

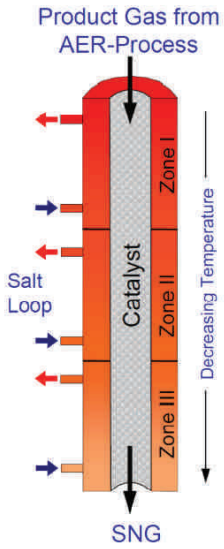


FIGURE I.27 – Schéma du réacteur de méthanation développé par ZSW (Rasmussen 2012).

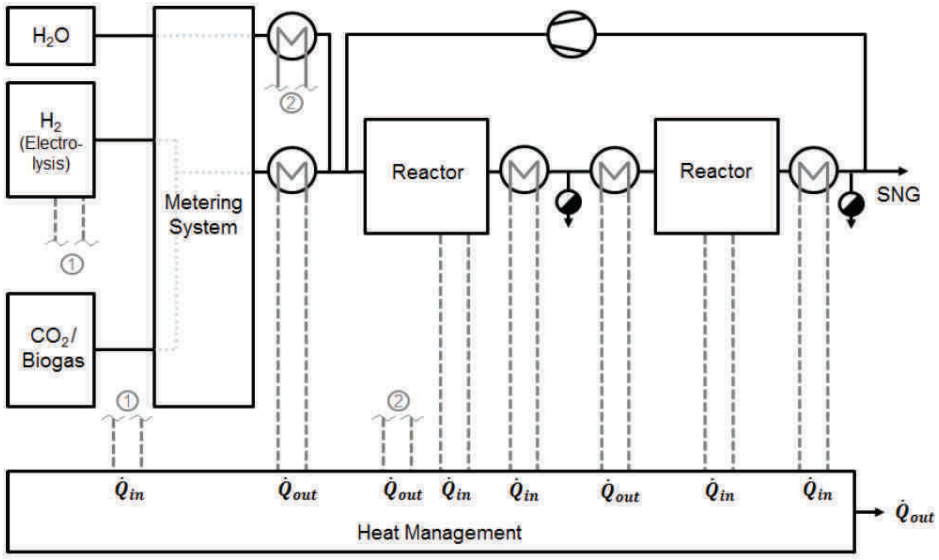


FIGURE I.28 – Schéma du procédé de Power-to-SNG d'ETOGAS dans le démonstrateur de 25 kW (2009) (Zuberbühler et al. 2015).

Un second démonstrateur a ensuite été construit pour une puissance de 250 kW électrique. Ce démonstrateur utilise deux réacteurs de méthanation différents placés en parallèle et refroidis par des sels fondus ou de l'eau, liquide ou vapeur. Aucune information n'a cependant été trouvée concernant ces réacteurs.

Cette fois, aucun recyclage de gaz n'est effectué, et de la vapeur d'eau n'est ajoutée que dans le cas de méthanation de biogaz (mélange CO_2 et CH_4). Les gaz issus du premier réacteur peuvent toutefois être envoyés vers le second après condensation. Une ultime étape de séparation membranaire permet enfin de purifier le gaz produit pour atteindre des compositions en méthane allant jusqu'à 99%. Les gaz éliminés dans cette séparation sont recyclés vers l'amont du procédé. Contrairement au démonstrateur 25 kW, le comportement dynamique de ce procédé est compatible avec un procédé de power-to-gas (Zuberbühler et al. 2015).

Un démonstrateur à grande échelle à finalement été construit en 2013 pour Audi dans le cadre de son projet e-gas. La puissance électrique installée de ce démonstrateur est de 6 MW et le CO_2 est issu d'une capture sur un procédé de méthanisation de biomasse. Le procédé de méthanation (voir figure I.29) ne comporte qu'un seul réacteur multitubulaire en lit fixe refroidi par des sels fondus. Le contrôle de la température est effectué sans recyclage de gaz, grâce à une alimentation étagée des réactifs au sein du réacteur. Il n'y a pas non plus d'injection de vapeur d'eau en amont du réacteur. Ce procédé permet enfin de produire un gaz contenant 92% de méthane, conforme avec les spécifications des réseaux gaziers allemand (Zuberbühler et al. 2015).

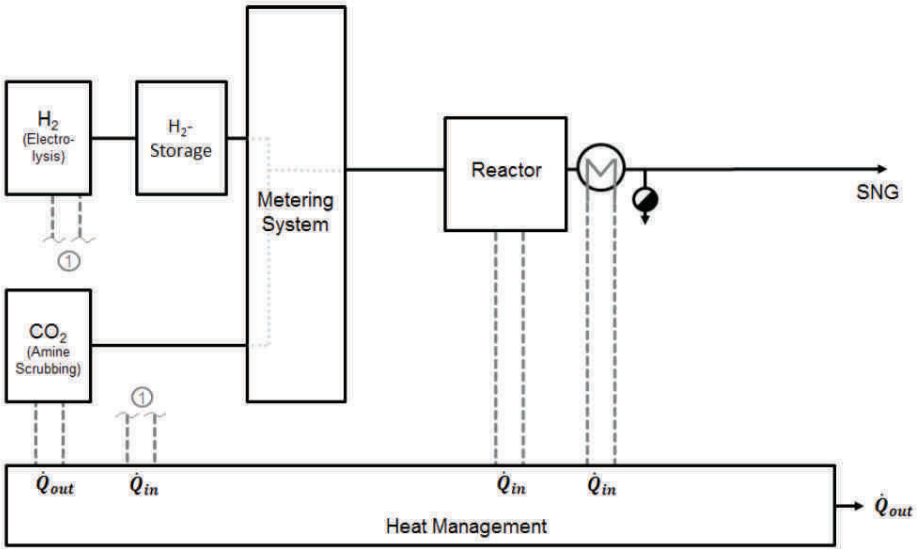


FIGURE I.29 – Schéma du procédé de Power-to-SNG dans le démonstrateur e-gas (Zuberbühler et al. 2015).

Le réacteur multitubulaire (voire figure I.30) de ce procédé est fabriqué par la société Man Diesel et Turbo SE (Lehr et al. 2015, Man-Diesel 2015). Ce réacteur est constitué de nombreux tubes contenant le catalyseur où sont placés des inserts servant à étager l'alimentation des réactifs et à diminuer le diamètre hydraulique des tubes contenant le catalyseur (typiquement entre 10 et 22 mm). Le réacteur est refroidi par deux circuits de sels fondus fonctionnant à des températures différentes : plus élevée dans le circuit situé en entrée de réacteur afin d'avoir une bonne activité catalytique, et plus basse en fin de réacteur afin de d'augmenter la conversion finale. L'utilisation de ces deux circuits permet ainsi de se rapprocher d'un profil de température

dit « optimal », compromis entre les cinétiques de réactions favorisées à hautes températures et la conversion limite imposée par l'équilibre thermodynamique, plus grande à basse température.

L'alimentation des gaz réactifs est uniquement étagée dans la première partie du réacteur refroidie par le circuit de caloporteur le plus chaud, qui représente 15 à 40% de la longueur totale du réacteur (longueur de la partie réactive). La pression opératoire de ce réacteur est inférieure à 20 bar. Le GHSV est typiquement de quelques milliers d'h^{-1} : 5000 h^{-1} d'après Lehr et al. (2015) et 2000 h^{-1} d'après Man-Diesel (2015). Enfin, d'après Lehr et al. (2015), la méthanation de CO_2 pur est effectuée en léger défaut d'hydrogène, avec un rapport H_2/CO_2 de 3,85 environ.

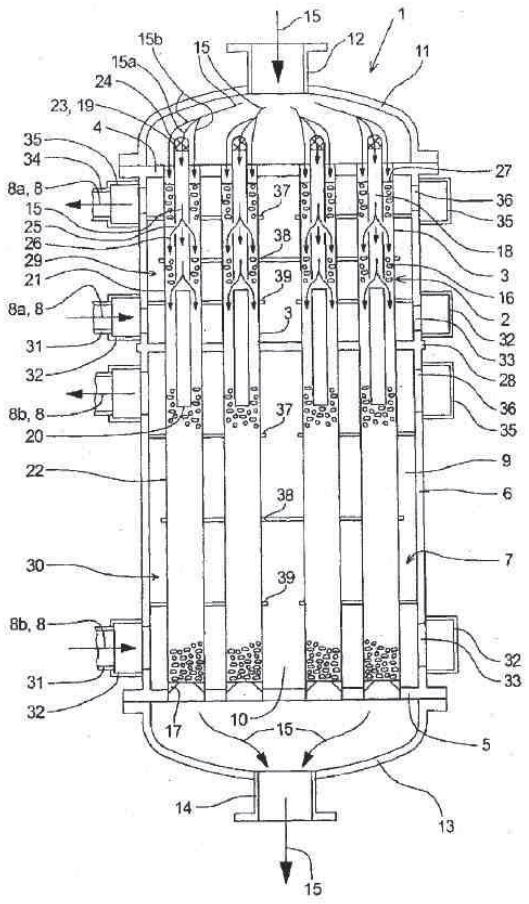


FIGURE I.30 – Schéma du réacteur de méthanation utilisé dans le démonstrateur e-gas Lehr et al. (2015).

En conclusion, il est important de comprendre que ces premiers démonstrateurs de Power-to-gas sont confrontés à des problématiques nouvelles et différentes de celles des procédés de synthèse de SNG à partir de gazéification de charbon. Ils opèrent avec un gaz entrant différent (mélange d'H_2 et de CO_2) et doivent répondre à des contraintes de flexibilité, d'encombrement et de coûts plus élevées, et pour des tailles d'installations relativement faibles. Bien que toujours confrontés aux problèmes de gestion thermique en lien avec la durée de vie du catalyseur, les procédés de Power-to-gas représentent un tournant dans les procédés de production de SNG en s'éloignant du contexte classique de la gazéification du charbon : fonctionnement continu, coût

de l'entrant (charbon) relativement faible et productions importantes. Ce nouveau cadre d'utilisation des réacteurs catalytiques de méthanation requiert de nouveaux réacteurs et procédés de méthanation, représentés aujourd'hui par l'exemple de l'unique réacteur du démonstrateur e-gas.

I.2.4 Les développements actuels de réacteurs-échangeurs pour les réactions catalytiques athermiques

Depuis la fin des années 2000, de nombreuses voies de développements pour les réactions de méthanation, ont été étudiées. Ces divers développements concernent tous les stades de la mise en œuvre de ces réactions : de l'activation de la réaction, par la formulation de nouveaux catalyseurs ou par apport d'énergie externe, à la conception de réacteurs de méthanation innovants. Cette partie se restreint toutefois aux principaux développements concernant la structuration et la gestion de réacteurs-échangeurs de méthanation.

Remarque :
Ces développements dépassent toutefois le cadre des réactions de méthanation et peuvent s'étendre par exemple aux réactions catalytiques fortement athermiques et/ou équilibrées.

I.2.4.1 Systèmes et réacteurs visant à améliorer la gestion thermique des réactions catalytiques

I.2.4.1.1 Réacteurs-échangeurs à lit fixe milli-structurés

Une voie de développement abordée dans le but d'améliorer la gestion thermique des réactions de méthanation est l'amélioration des transferts thermiques au sein du lit catalytique. Cette amélioration de la gestion thermique permet d'éviter, ou au moins limiter le recours à des mesures visant à diminuer les performances du catalyseur (dilution des gaz par recycle, ajout d'eau, alimentation étagée, dilution du catalyseur,...).

Une solution usuelle pour diminuer les résistances thermiques est la réduction des dimensions caractéristiques de transfert. S'inspirant des échangeurs de chaleur à plaques, des réacteurs-échangeurs utilisant des dimensions caractéristiques de canaux réactifs de l'ordre du millimètre au centimètre ont été étudiés pour diverses applications, comme le reformage de méthane ou encore la synthèse de Fischer-Tropsch (Kolb 2013). Ces réacteurs se présentent sous la forme de plaques gravées et empilées, certaines formant des nappes de canaux réactifs et d'autres accueillant les nappes de canaux réservés au fluide caloporteur. La taille des catalyseurs est typiquement de l'ordre de 100 micromètres à quelques centaines de micromètres.

La réduction des dimensions caractéristiques des canaux réactifs et des grains de catalyseurs permet d'intensifier les transferts de chaleur, réduisant ainsi la formation de points chauds et également les transferts d'espèces, notamment à l'intérieur des pores du catalyseur. Ces réacteurs à lits fixes milli-(ou micro-) structurés peuvent permettre d'obtenir de plus grandes performances et de meilleures durées de vie de catalyseur du fait d'une gestion thermique et chimique améliorée. Cette structure permet de plus de conserver les avantages liés au catalyseur en grains, notamment une relative facilité de mise en œuvre et une densité de catalyseur rapportée aux canaux réactifs élevée. En contrepartie, l'utilisation de grains de catalyseur de

plus petites dimensions peut entrainer des pertes de charge élevées, pénalisantes pour l'efficacité énergétique globale du procédé. Ces pertes de charge peuvent toutefois être compensées par des longueurs de réacteur plus faibles obtenues grâce à l'amélioration des performances du réacteur.

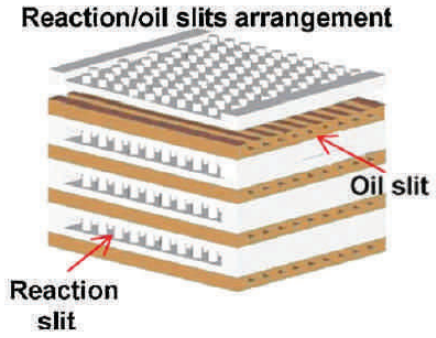


FIGURE I.31 – Schéma d'un réacteur milli-structuré à lit fixe utilisé pour la synthèse de diméthyl-éther (Kolb 2013).

Le principal verrou à l'utilisation de cette structure de réacteur reste finalement d'ordre technologique, avec la production à grande échelle de ce type de réacteurs. Les méthodes de fabrication usuelles ne sont en effet pas adaptées, techniquement et/ou économiquement, à la fabrication de réacteurs pouvant comporter plusieurs dizaines, voire centaines de plaques formant les canaux réactifs et de caloporteur. De nouveaux procédés d'assemblage par soudage-diffusion, basées sur la diffusion des atomes constituant l'acier à travers les interfaces à hautes températures (env. 1000°C) et pression (env. 1000 bar), peuvent répondre aux contraintes de fabrication de ces réacteurs, en permettant notamment d'assembler le réacteur en une seule étape. Ces techniques d'assemblage restent cependant à perfectionner, notamment au niveau de la maitrise de la déformation des canaux au cours de l'assemblage.

Un exemple de réalisation industrielle est celui des réacteurs de synthèse de Fischer-Tropsch de la société VELOCYS, Etats-Unis. Les dimensions des canaux réactifs en lit fixe du pilote décrit par Deshmukh et al. (2010) sont de l'ordre de 1 mm de largeur et 3 mm de hauteur, la taille du catalyseur est de 200 à 300 μm de diamètre. Le refroidissement s'effectue avec des canaux disposés entre les nappes de canaux réactifs, et en courants croisés. Cette configuration de réacteur permet un fonctionnement isotherme à 210°C.

I.2.4.1.2 Réacteurs-échangeurs utilisant un catalyseur déposé en paroi

L'intensification des transferts de chaleur et de masse au sein des réacteurs-échangeurs catalytiques a également conduit à l'étude de micro-réacteurs. Comme pour les réacteurs milli-structurés à lit fixes, ces réacteurs sont constitués d'un empilement de plaques portant les canaux réactifs et les canaux destinés au fluide caloporteur. La taille des canaux réactifs est cependant plus faible, généralement inférieure au millimètre. Le catalyseur se présente sous la forme d'un dépôt, dont l'épaisseur est typiquement de quelques dizaines de micromètres, situé sur les parois de ces canaux.

Dans cette structure de réacteur, le catalyseur est donc directement au contact de la paroi, elle-même en contact sur son autre face avec le fluide caloporteur. L'échange de chaleur au sein des canaux réactifs s'effectue donc directement entre le catalyseur et la paroi et non via des échanges entre les grains de catalyseurs et le fluide réactif comme dans le cas de réacteurs à lit fixe. De plus, étant donnés les petits diamètres hydrauliques des canaux réactifs, les résistances aux transfert de masse sont fortement diminuées, tout comme celles présentes au sein des pores du catalyseur, celui-ci présentant une taille caractéristique (épaisseur du dépôt) plus faible que dans un lit fixe. Enfin, les pertes de pression dans ces réacteurs sont beaucoup plus faibles en comparaison avec celles d'un réacteur à lit fixe.

Ces réacteurs permettent d'obtenir de très bonnes gestions thermique et chimique, avec une utilisation quasi-totale du catalyseur (peu limitée par la diffusion interne). Il en résulte des performances améliorées avec une masse de catalyseur réduite. La gestion thermique intensifiée de ces réacteurs permet de plus un fonctionnement dans des conditions où les réacteurs à lits fixes présenteraient un fort emballement thermique (notamment à pressions plus élevées). Le contrôle des températures au sein des réacteurs permet également une gestion accrue des phénomènes responsables de la désactivation des catalyseurs.

Dans leurs travaux, Liu et al. (2012) reportent ainsi l'obtention de résultats de méthanation de CO à des pressions allant jusqu'à 30 atm. En utilisant un catalyseur de nickel/alumine déposé sur des plaques de FeCrAlloy formant le micro-réacteur utilisé (constitué d'un unique canal), les auteurs ont ainsi obtenu de très bonnes conversions de CO pour des GHSV allant jusqu'à 71 000 h^{-1} sous une pression de 30 atm et à des températures comprises entre 400 et 550°C, comme le montre la figure I.32. La température indiquée est toutefois celle du four où est placé le réacteur, aucune mesure in situ n'ayant été effectuée. Bien que la gestion thermique de ces réacteur soit très bonne, il est reste néanmoins possible qu'une légère élévation de température se produise. Ces résultats montrent toutefois la nécessité d'utiliser des températures élevées (>400°C) pour obtenir de bonnes performances à de tels GHSV. A ces températures, la désactivation du catalyseur du fait du frittage des cristallites de nickel a été observée par les auteurs.

Ce type de réacteur ne présente toutefois que de faibles masses de catalyseur rapportées au volume de canaux réactifs, ou au volume de réacteur, par rapport aux lits fixes. L'alternance de canaux réactifs et de canaux de caloporteur peut de plus générer un volume de parois important qui réduit la compacité des réacteurs. En comparaison avec d'autres types de réacteurs, il n'est pas toujours assuré que l'amélioration des performances obtenues compense le volume de réacteur plus important induit par des densités de catalyseur plus faibles.

La fabrication de ces réacteurs utilisant des très petites tailles de canaux constitue également une difficulté. Enfin, la réalisation d'un dépôt de catalyseur, son remplacement, et surtout sa tenue mécanique dans le temps restent des aspects à maîtriser (Meille 2006, Montebelli et al. 2014).

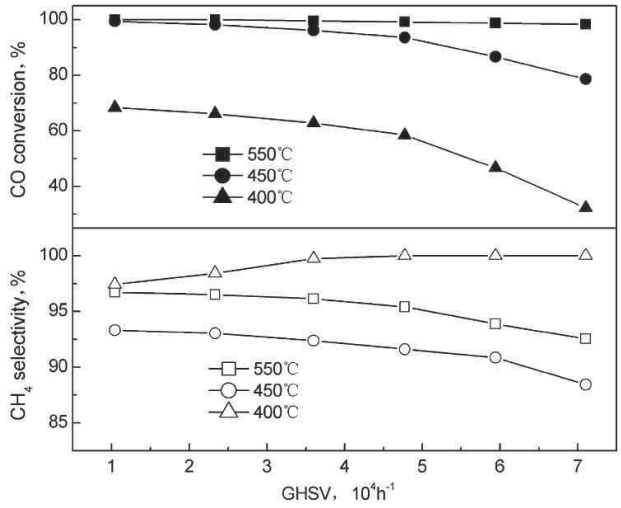


FIGURE I.32 – Taux de conversion de CO et sélectivités en CH_4 obtenus à différents GHSV dans un micro-canal avec un dépôt de Ni/alumine (P=30 atm, H_2/CO =3,1) (Liu et al. 2012).

L'utilisation d'un catalyseur sous forme déposée est également possible sur des structures monolithiques. Du fait de leur forte porosité, typiquement entre 70 et 95%, ces structures offrent de très faibles pertes de pression par rapport aux catalyseurs en lit fixe. Elles peuvent se présenter sous différentes formes comme le nid d'abeille ou encore sous la forme de structures cellulaires, plus couramment appelées mousses (voir figure I.33). Deux catégories de monolithes peuvent être distinguées, d'une part les monolithes dits conducteurs ne présentant pas de porosité interne, pouvant être en céramiques (alumine, SIC) mais surtout métalliques (aluminium, cuivre), et d'autre part les structures moins conductrices en raison des porosités internes qu'elles présentent. Le catalyseur est déposé (washcoat) sur la surface externe des monolithes conducteurs alors que dans le cas de monolithes présentant des porosités internes, la structure monolithique peut servir directement de support céramique à la phase active du catalyseur. Ces structures poreuses en céramiques peuvent ainsi présenter de plus grands chargements en phase active du catalyseur et éliminent les problèmes d'adhérence du dépôt de catalyseur à la paroi, au prix de conductivités thermiques bien plus faibles.

Parmi ces structures monolithiques, les mousses cellulaires semblent particulièrement intéressantes. Contrairement aux structures monolithiques formant des canaux rectilignes, où le profil d'écoulement est laminaire, le brassage de l'écoulement améliore les transferts de chaleur et de masse entre le fluide et le catalyseur (micro-mélange). Sous certaines conditions, ces transferts peuvent même être supérieurs à ceux présents dans les lits fixes, notamment à faible vitesse de fluide. Ce brassage génère cependant des pertes de pression plus élevées qu'un monolithe à canaux rectiligne, mais toujours nettement inférieures à celles d'un lit fixe. L'importance des transferts dans le fluide circulant à travers une mousse, ainsi que celle des transferts entre le fluide et le catalyseur, dépend des propriétés géométriques de celle-ci, principalement de leur porosité et de la taille des cellules. Une propriété descriptive de ces structures est ainsi le nombre de cellules par unité de surface, exprimé en nombre de pores par pouces (PPI : pores per inch), se situant typiquement entre 10 et 40.

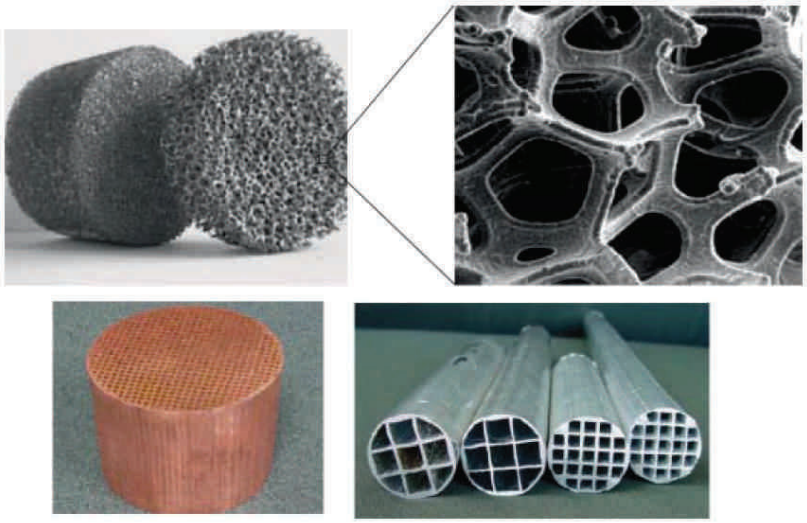


FIGURE I.33 – Exemple de monolithes : Mousse métallique (haut) et nids d'abeille extrudés en cuivre et aluminium (bas) (Eigenberger et Ruppel 2012).

Les mousses cellulaires conductrices offrent de plus de bonnes conductivités thermiques, notamment pour les mousses en aluminium ou cuivre, qui peuvent atteindre des conductivités de plusieurs W/m/K (Bianchi et al. 2012). En comparaison, la conductivité thermique apparente d'un lit fixe de catalyseur poreux rempli de gaz dépasse difficilement la valeur de 1 W/m/K. Le transfert thermique à la paroi peut également être satisfaisant (Bianchi et al. 2013).

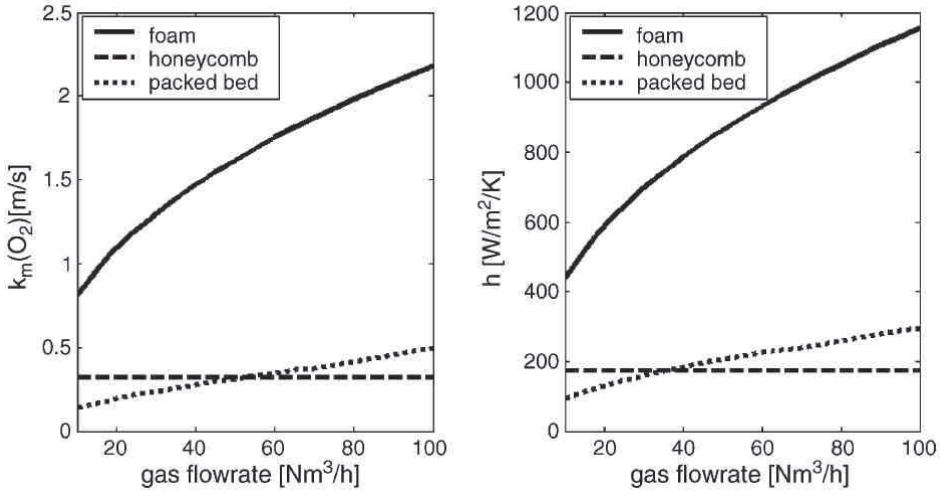


FIGURE I.34 – Comparaison des transferts de matière (gauche) et thermique (droite), estimés par corrélations, entre différentes structures en fonction du débit de gaz ($D_{réacteur}$=8,5cm). *Mousse : ε=0,8 - 25 PPI (pores per inch) ; Nid d'abeille : ε=0,7 - 400 cpsi (cell per square inch) ; lit fixe : ε=0,4 - d_p=1,3 mm* (Maestri et al. 2005).

L'utilisation de ce type de structures pour la méthanation de CO_2 a été à plusieurs reprises étudiée par la NASA dans la perspective de missions habitées sur Mars, le CO_2 de l'atmosphère de la planète servirait alors à produire du CH_4 à partir d'hydrogène produit par électrolyse d'eau

embarquée (Brooks et al. 2007, Holladay et al. 2007, Hu et al. 2007). Les contraintes de masse et d'encombrement liées à cette application ont orienté les études vers l'utilisation de ce type de réacteur. Un catalyseur à base de ruthénium est ainsi déposé sur des feutres (structures filaires non organisées) de FeCrAlloy servant de structure monolithique et insérés dans les canaux d'un réacteur-échangeur. Dans les essais réalisés par Holladay et al. (2007), les feutres ont une épaisseur de 2,5 mm. Les résultats obtenus à 400°C sous une pression proche de la pression atmosphérique montrent que ces structures permettent d'atteindre le taux de conversion de l'équilibre thermodynamique pour des temps de contact (ou de passage) supérieurs à 400 ms, soit pour des GHSV inférieurs à 9000 h^{-1}, comme le montre la figure I.35. Les conversions restent cependant élevées (>70%) pour des GHSV de l'ordre de 50 000 h^{-1}.

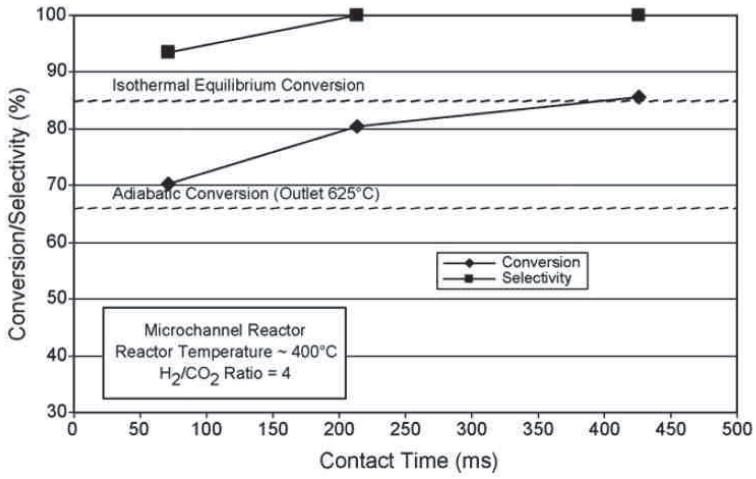


FIGURE I.35 – Taux de conversion de CO_2 et sélectivité en CH_4 obtenu dans un réacteur à inserts monolithiques avec un catalyseur à base de Ru en fonction du temps de contact des réactifs (Holladay et al. 2007).

Les auteurs ont cependant mesuré des élévations de températures de l'ordre de 20 à 30°C au sein du réacteur, signe de la forte exothermicité de la réaction. Ces derniers ont également observé la désactivation du catalyseur avec le temps, attribuée aux phénomènes de frittage du catalyseur. Comme pour les micro-réacteurs relativement isothermes, les réacteurs à structures monolithiques nécessitent des températures relativement élevées (>400°C) afin d'obtenir de bonnes performances de production, mais l'utilisation de températures trop élevées nuit à la stabilité du catalyseur. Le développement de catalyseurs plus actifs à basse température présente donc un intérêt certain pour ce type de structure.

Plus récemment, l'utilisation de mousses poreuses (moins conductrices) en SIC de 5 millimètres d'épaisseur a été étudiée par Frey et al. (2015) pour la méthanation de CO_2. Plusieurs structures catalytiques ont été étudiées : un catalyseur à base de nickel (10% de la masse finale) et ruthénium (de 0,1 à 0,025% massiques) déposé directement sur la mousse et le même type de catalyseur déposé avec de la cérine-zircone (1% massiques) sur ce même type de mousse. La possibilité de générer des nano-fibres de carbone à la surface de la mousse dans le but d'augmenter la surface spécifique de la structure, et donc le chargement de catalyseur, à également été étudiée. Ces catalyseurs ont de plus été comparés à leurs versions « lit fixe » pour les mêmes volumes de réacteurs. Les expériences effectuées à différentes températures à la pres-

sion atmosphérique indiquent, sans surprises, que les meilleures conversions sont obtenues pour le catalyseur sous forme de poudre étant donné sa plus grande densité (masse de catalyseur par unité de volume de canal réactif). Dans le cas du catalyseur Ni-Ru/cérine-zicone avec un GHSV de 10 000 h^{-1}, l'équilibre thermodynamique est quasiment atteint à 350°C avec une conversion légèrement supérieure à 80%, tandis que le même catalyseur déposé sur mousse ne permet d'obtenir que 60% de conversion. Rapportées à la masse de phase active utilisée, les performances des structures mousses sont cependant nettement supérieures à celles des catalyseurs en poudre. Aucune mesure de température n'a cependant été effectuée lors de ces essais.

Contrairement aux micro-réacteurs, les réacteurs utilisant des structures monolithiques peuvent présenter des tailles de canaux réactifs plus importantes, de quelques millimètre à plusieurs centimètre en fonction de la conductivité thermique apparente de la structure monolithique et du besoin de gestion thermique de la réaction considérée. Les contraintes portant sur les méthodes de fabrication de ces réacteurs sont moins sévères. De plus, la manutention et le remplacement du catalyseur sont également facilités : il suffit alors de remplacer la structure dans les canaux du réacteur. La réalisation et le remplacement du dépôt nécessitent les mêmes étapes que dans le cas d'un micro-réacteur, mais peuvent s'effectuer indépendamment du réacteur et du procédé de méthanation.

I.2.4.1.3 Réacteurs triphasiques

L'utilisation d'un réacteur triphasique contenant les réactifs gazeux, le catalyseur et un fluide servant de caloporteur permet d'améliorer la gestion thermique des réactions de méthanation grâce au contact direct du caloporteur avec le catalyseur. Ces réacteurs peuvent contenir le catalyseur sous forme de grains en suspension, on les appelle alors réacteur « slurry » (voir figure I.36), mais le catalyseur peut également être déposé sur une structure. Les fluides caloporteurs utilisés sont généralement des huiles minérales où circule les gaz réactifs sous forme de bulles. Le refroidissement du liquide peut être effectué par une enveloppe extérieure ou par un circuit inséré au sein du liquide. Ces réacteurs ressemblent ainsi fortement aux réacteurs à lits fluidisés, mais utilisent un catalyseur en suspension plutôt qu'un lit en mouvement, ce qui permet de réduire les phénomènes d'attrition et permet une plus grande plage de débits de fonctionnement.

Bien que l'utilisation d'un fluide caloporteur directement au contact du catalyseur permette une très bonne gestion thermique du réacteur, elle comporte cependant plusieurs désavantages. D'une part, la présence d'un liquide autour du catalyseur induit des résistances de transferts de masses entre les réactifs gazeux et le catalyseurs qui réduisent les vitesses globales de réaction. Ces résistances sont notamment liées à la solubilité des gaz dans le liquide, mais sont également présentes au sein des bulles de gaz, au sein du liquide et enfin entre le liquide et le solide, en plus de la diffusion interne au sein du catalyseur. D'autre part, la température dans ces réacteurs est limitée par la température d'ébullition du fluide utilisé. Dans le cas d'huiles minérales, celle-ci dépasse difficilement 350°C. De plus, l'entrainement du caloporteur, en phase liquide (phénomène de primage) ou en phase gaz (du fait de la pression de vapeur saturante), par le gaz issu du réacteur impose le recours à des étapes de séparation et de purification après le réacteur.

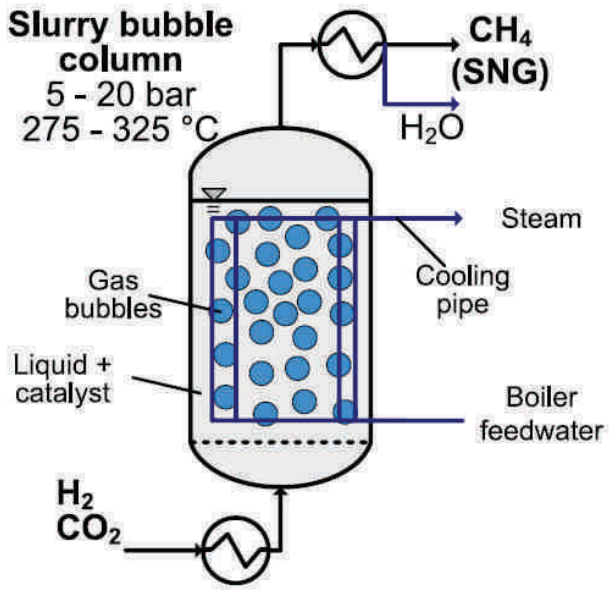


FIGURE I.36 – Schéma d'un réacteur slurry à bulles (Lefebvre et al. 2015).

Lefebvre et al. (2015) ont étudié un réacteur slurry à bulles pour la méthanation de CO_2 avec un catalyseur à base de nickel déposé sur alumine. Des conversions de l'ordre de 80% ont pu être obtenues pour des températures de réacteur entre 300 et 325°C et des pressions allant jusqu'à 20 bar. La concentration en volume du catalyseur dans la suspension est inférieure à 10%. Dans ces conditions opératoires, aucune désactivation du catalyseur n'a été observée par les auteurs. Le GHSV dans ces réacteurs est cependant très faible. Dans leurs essais, les auteurs ont utilisé des GHSV de l'ordre de 100 h^{-1} pour des conversions de l'ordre de 80%. Ces faibles valeurs sont en partie dues aux basses températures utilisées, mais surtout à la faible concentration de catalyseur au sein du liquide. Rapporté au volume de catalyseur, ces GHSV sont compris entre 1000 et 2000 h^{-1}. L'utilisation de concentrations de catalyseur plus importantes peut permettre d'augmenter les GHSV opératoires, mais cela entraine également la formation de bulles de gaz plus grandes, ce qui réduit l'efficacité des transferts de matière. Dans leurs travaux, les auteurs ont trouvé une concentration optimale de seulement 6,5% en volume, comme le montre la figure I.37.

En conclusion, ces réacteurs présentent de très bonnes performances de gestion thermique, cependant, leur compacité est très médiocre en raison des diverses limitations par les transferts de matière et des températures opératoires relativement basses imposées par l'utilisation d'une suspension de catalyseur dans un liquide qui doit être capable de solubiliser les gaz réactifs.

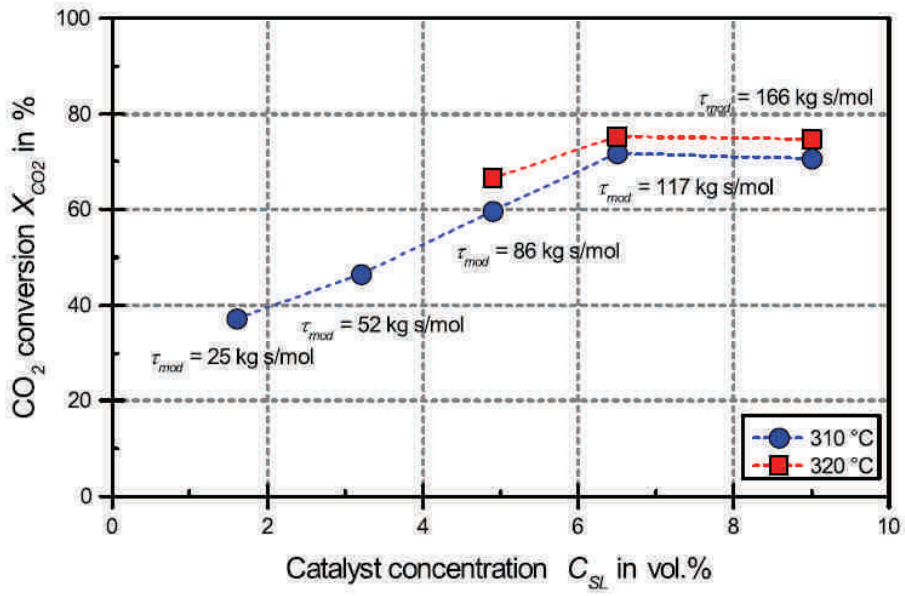


FIGURE I.37 – Influence de la concentration du catalyseur dans la suspension sur la conversion de CO_2 dans un réacteur slurry (Lefebvre et al. 2015).

I.2.4.2 Systèmes et réacteurs spécifiques visant à améliorer la gestion chimique des réacteurs

Hormis les problèmes de gestion thermique que sa mise en œuvre entraine, un autre aspect de la réaction de méthanation de CO_2 est la limitation de la conversion par l'atteinte de l'équilibre thermodynamique qui restreint l'accès aux très hauts taux de conversion, pourtant nécessaires pour l'injection du SNG sur les réseaux gaziers. Afin de lever ce verrou, il est possible de déplacer l'équilibre thermodynamique dans le sens des conversions plus élevées en élevant la pression opératoire ou en extrayant un produit de la réaction, ici le méthane ou l'eau. Dans les procédés industriels, ce déplacement est effectué grâce à l'utilisation de pressions opératoires élevées (>10-20 bar), ce qui rend plus difficile le contrôle des températures au sein du réacteur, et/ou par la réalisation d'une étape de condensation entre deux réacteurs, ce qui augmente le nombre d'équipements du procédé. De récentes études se sont cependant intéressées à de nouvelles possibilités de séparation de produit in situ.

Cette séparation peut par exemple être réalisée en utilisant des phénomènes d'adsorption. L'adsorbant peut être mélangé au catalyseur, de manière homogène ou non, afin de piéger un des produits de réaction. L'adsorption de CO_2 lors de la méthanation de CO combinée à la réaction de Water Gas Shift a par exemple été étudiée sur un lit de catalyseur $Ni/MgAl_2O_4$, mélangé à un adsorbant $CaO/MgAl_2O_4$ (Lebarbier et al. 2014). Des gains de conversion en CO de plusieurs dizaines de pourcents ont été reportés, avec par exemple l'obtention d'une conversion en CO quasi-totale avec adsorbant à une température de 500°C, conditions dans lesquelles le catalyseur seul ne permet d'obtenir qu'un taux de 80%.

Dans le cas de la méthanation de CO_2, l'adsorption in situ de l'eau produite peut être réalisée en utilisant des zéolithes. Dans de récentes études (Borgschulte et al. 2013, Walspurger et al. 2014), des zéolithes sont directement utilisées comme support de catalyseur à base de nickel.

Dans ce cas, les gaz réactifs réagissent à la surface du nickel déposé, mais l'eau reste piégée dans les cellules de la zéolithe (voir figure I.38). L'utilisation de support assurant directement la fonction d'adsorbant possède de plus l'avantage de ne pas réduire la compacité du lit catalytique par la dilution du catalyseur par un adsorbant.

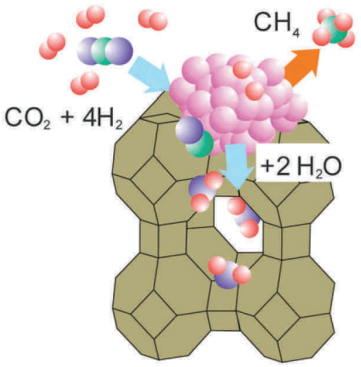


FIGURE I.38 – Schéma de principe de l'adsorption de l'eau sur un catalyseur Ni/zéolithe (Borgschulte et al. 2013).

Grâce à cette adsorption, des productions exclusives de méthane avec des conversions de CO_2 presque totales ont pu être obtenues à 170°C, pour un GHSV de 1000 h^{-1} sous une pression de 1,2 bar (Borgschulte et al. 2013). Cet effet d'adsorption n'est toutefois que temporaire, la zéolite ayant une capacité d'adsorption limitée (voir figure I.39).

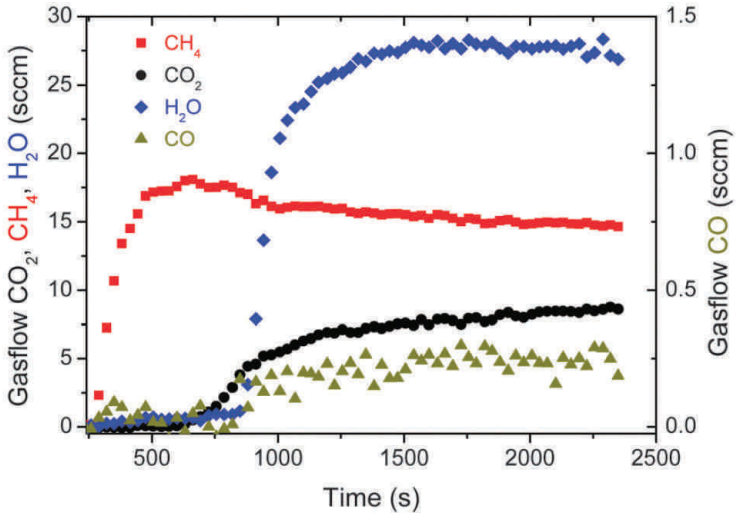


FIGURE I.39 – Comportement transitoire de l'adsorption d'eau sur zéolithe : une production exclusive de méthane est observée pendant environ 500 secondes avant que l'adsorbant soit saturé (Borgschulte et al. 2013).

Ce type de catalyseur implique par conséquent d'effectuer des cycles de régénération de l'adsorbant et requiert ainsi la disposition de plusieurs réacteurs en parallèle pour assurer un fonctionnement continu.

Le déplacement d'équilibre par captation de l'eau produite peut également être opéré de manière continue à travers des membranes sélectives. Ohya et al. (1997) ont ainsi proposé l'utilisation d'une membrane sélective à l'eau au sein d'un lit catalytique annulaire avec un catalyseur à base de ruthénium. L'eau passant à travers la membrane est évacuée par pompage. Des gains de conversions de l'ordre de 10% (d'environ 85 à 95%) ont par exemple été reportés à une température de 300˚C avec l'utilisation de cette membrane. Bien que très sélective à la vapeur d'eau, la membrane utilisée n'est pas totalement imperméable aux autres gaz présents dans le réacteur, ce qui engendre une perte de productivité.

Ces réacteurs membranaires présentent l'intérêt d'un fonctionnement continu, mais la réalisation technique des structures de réacteurs et surtout des membranes demeurent un verrou à leur utilisation. La dépense énergétique pour assurer l'évacuation de l'eau et la différence de pression nécessaire de part et d'autre de la membrane sont d'autres inconvénients des réacteurs membranaires.
Une solution technique a été proposé par Air liquide appliquée à la réaction inverse de gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift). Dans cette solution, le lit catalytique est placé dans un tube dont les parois sont perméables aux gaz réactifs. Un système de chauffage est inséré à l'intérieur du lit. Le tube membranaire est lui-même placé dans un réacteur refroidi par ses parois externes. L'eau traversant la membrane est alors condensée sur la paroi froide du réacteur et évacuée sous forme liquide (Dupont et al. 2003).

I.2.5 Synthèse de la première partie

Il ressort de la bibliographie que, malgré sa découverte il y a plus d'un siècle, la réaction de méthanation de CO_2 présente encore de nombreux enjeux dans le cadre récent de son application à un procédé de Power-to-Gas.

Les catalyseurs développés à partir de métaux comme le nickel et déposés sur des supports céramiques ont été étudiés et leurs efficacités démontrées à de nombreuses reprises pour les réactions de méthanation. Les mécanismes de réaction sur ce genre de catalyseur sont toutefois toujours débattus, même si de nombreuses études ont permis de mieux les définir. Il a ainsi été montré que deux mécanismes de méthanation du CO_2 pouvaient coexister : l'un décrivant la décomposition du CO_2 en CO, l'autre passant par un intermédiaire carbonate, puis formiate, réservé à des catalyseurs utilisant des supports plus basiques (comme la cérine-zircone). Le mécanisme exact de l'hydrogénation du CO fait également toujours débat.

Lors de la mise en œuvre de la méthanation du CO_2, ces catalyseurs peuvent être sujets à différents phénomènes de désactivation. Outre l'empoisonnement qui est généralement traité par épuration du gaz en amont des réacteurs catalytiques, les principales causes de désactivation sont le frittage des cristallites métalliques et la formation de dépôts de carbone à la surface du catalyseur, toutes deux étant généralement favorisées par des températures élevées. Il apparait donc que la gestion de la température est primordiale pour obtenir d'un part une productivité importante, et d'autre part limiter la diminution de celle-ci dans le temps.

Par ailleurs, les principales applications industrielles de méthanation, essentiellement de CO, ont été développées dans les années 70-80 pour la production de SNG à partir de gazéi-

fication de charbon. Le gaz entrant du procédé étant alors un syngas, c'est-à-dire un mélange $H_2/CO/CO_2/H_2O$. Un grand nombre de ces applications ont utilisé des réacteurs adiabatiques à lit fixe, simples et robustes, mais nécessitant le recours à des mesures, énergivores et coûteuses, ayant pour conséquences de limiter les performances des catalyseurs ou de rendre l'équilibre thermodynamique moins favorable, afin de limiter les températures au sein des réacteurs. Du fait de leur nature adiabatique, plusieurs réacteurs sont nécessaires pour atteindre de fortes conversions. Ces installations sont adaptées au cadre spécifique de la production de SNG à partir de charbon, importante et continue. Elles ne correspondent cependant pas au paradigme du Power-to-gas où : la nature du gaz entrant est différente, les tailles d'installations sont plus réduites, les contraintes de coûts, de compacité et de flexibilité sont plus importantes.

Les réacteurs à lit fluidisé ont également été utilisés pour leurs meilleure homogénéité thermique. Ces réacteurs posent toutefois problème du fait de la gestion de l'attrition des catalyseurs. Le comportement hydrodynamique d'un lit fluidisé entraine de plus une flexibilité très limitée et un accès plus difficile aux très fortes conversions, pourtant essentielles pour une application de Power-to-gas.

Plus récemment, l'utilisation de réacteurs-échangeurs à lit fixe a montré qu'il était possible de réduire le nombre de réacteurs nécessaires par rapport aux réacteurs adiabatiques tout en concernant les avantages de la forme lit fixe. Les réacteurs-échangeurs sont plus compatibles avec une application de Power-to-gas. Ils se heurtent cependant aux problèmes de gestion thermique liés à la réaction et à la désactivation des catalyseurs du fait des faibles performances thermiques de ce type de réacteur. Des mesures visant à réduire l'activité catalytique, comme une alimentation étagée des réactifs utilisée dans le pilote d'AUDI, sont alors toujours nécessaires. Ces mesures ont pour conséquences d'augmenter le volume des réacteurs et d'augmenter les coûts de l'installation.

Enfin, parmi les solutions émergentes, l'utilisation de réacteurs-échangeurs et catalyseurs à architectures structurés comme les réacteurs à lit fixe milli-structurés ou encore les catalyseurs déposés sur des structures monolithiques conductrices, semblent être des approches prometteuses pour la méthanation de CO_2. Ces structures doivent cependant encore être optimisées pour répondre aux besoins de la réaction dans le cadre d'une application industrielle de Power-to-gas.

I.3 Etat de l'art de la modélisation des réacteurs catalytiques et de la cinétique de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone

Cette partie de l'étude bibliographique porte sur la modélisation des réacteurs catalytiques, appliquée à la méthanation du CO_2. L'objectif de cette revue bibliographique et des travaux de modélisation de cette thèse est d'identifier et de valider un modèle représentatif des réacteurs-échangeurs étudiés afin de compléter l'analyse de leurs performances et de déterminer les voies d'optimisation possibles.

Le cadre de cet état de l'art se restreint en premier lieu à la modélisation de réacteurs utilisant des milieux poreux non consolidés, comme les lits fixes, et de réacteur utilisant des mousses cellulaires, milieu poreux consolidé. Seules sont considérées ici les mousses cellulaires conductrices ne présentant pas de porosité interne (on parle également de mousses à fibres pleines), servant de support à un dépôt de catalyseur.

I.3.1 Problématique de la modélisation des milieux poreux

I.3.1.1 Description générale des milieux poreux

Un milieu poreux est constitué d'une phase solide présentant des interstices, ou pores, au travers desquelles un fluide, liquide ou gaz, peut s'écouler. La phase solide peut être consolidée, comme c'est le cas avec les mousses cellulaires réticulées, ou non consolidée, comme par un exemple avec un empilement de grains constituant un lit fixe.

La caractéristique descriptive principale d'un milieu poreux est sa porosité, définie comme le rapport entre le volume vide (non solide) et le volume total du milieu :

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \tag{I.9}$$

La porosité d'un lit fixe dépend de nombreux paramètres comme la distribution de taille et la forme des grains, mais aussi de la qualité du remplissage d'un réacteur, il est alors question de porosité tassée ou non. Dans le cas de lits fixes constitués d'empilements de grains, la porosité varie généralement entre 0,3 et 0,4. La valeur de porosité minimale pour un empilement compact de grains sphériques monodisperses est de 0,26. La porosité est plus homogène dans le cas de mousse cellulaire qu'avec des lits fixes. Sa valeur est généralement comprise entre 0,8 et 0,95.

Lorsque la phase solide est poreuse, comme par exemple avec des grains de catalyseur, deux porosités sont distinguées dans le milieu : la porosité externe, où circule le fluide et la porosité interne, où le mouvement des constituants du fluide sera plutôt diffusionnel. De plus, si des pores internes du catalyseur sont fermés, il faut distinguer la porosité interne totale et celle accessible au fluide.

Contrairement aux mousses cellulaires dont la structure est réticulée, les lits fixes ne présentent pas une porosité homogène, notamment à proximité de la paroi en raison de l'arrangement des grains à proximité de cette paroi. Deux régions sont considérées : une zone dite

« à cœur », où la porosité est globalement plus faible, et une zone dite « en proche paroi », où la porosité est plus élevée du fait des contacts entre les grains et la paroi. Cette porosité plus élevée à la paroi entraine une modification locale des propriétés du lit fixe. Il est généralement considéré que la dimension caractéristique de cette zone est de l'ordre du diamètre des grains. La fraction de volume qu'elle représente, et par conséquent son influence sur le comportement du milieu poreux, est d'autant plus faible que le ratio entre le diamètre du réacteur et celui des grains est élevé.

Plusieurs modèles de représentation de la distribution de porosité d'un lit fixe ont été établis dans la littérature. Ces modèles sont généralement issus d'imagerie ou de modélisation donnant accès à la porosité en tout point du réacteur. La distribution de porosité est alors moyennée axialement et orthoradialement pour ne dépendre que du rayon du lit fixe.

Certains de ces modèles considèrent une porosité décroissante à partir de la paroi jusqu'à atteindre une valeur constante dans la zone à cœur (Cheng et Vortmeyer 1988, Winterberg et Tsotsas 2000). D'autres modèles plus fins considèrent des oscillations de porosité dans cette zone (Martin 1978). Enfin, une troisième vision consiste à considérer une zone à cœur et en proche paroi avec chacune des porosités constantes. Les profils de porosité sont cependant très dépendants de la forme des grains utilisés, ainsi un lit de sphères présente une porosité oscillante alors qu'un lit de trilobes présente une porosité relativement constante dans la zone à cœur (Nguyen 2011).

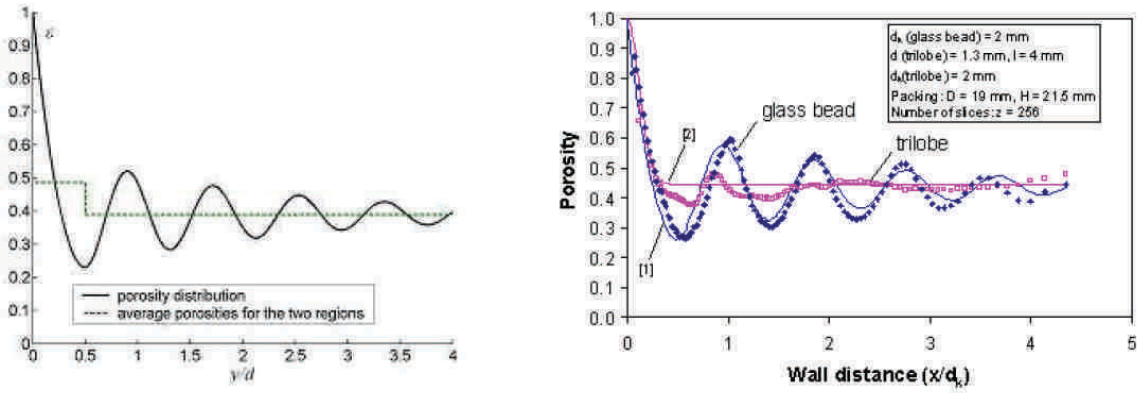


FIGURE I.40 – Exemple de profils de porosité : (gauche) Modèle proposé par Martin (1978) - (droite) profils expérimentaux obtenus par Nguyen (2011), issu de Fiers (2009).

Remarque :
Les mousses cellulaires ne présentent a priori pas de porosité plus élevée à la paroi du fait de leurs structures réticulées. Ce point dépend toutefois de la nature de l'ajustement entre la mousse et la paroi du réacteur, et en particulier s'il existe un espace résiduel (jeu) entre elles.

Une autre caractéristique d'un milieu poreux est sa surface spécifique, représentant la surface développée par la phase solide par unité de volume total. Comme pour la porosité, il est possible de considérer la surface spécifique externe, intervenant dans les transferts entre la phase fluide et le grain, et la surface spécifique interne, développée par le support d'un catalyseur pour accueillir sa phase active. La surface spécifique externe d'un lit de billes sphériques est donnée par :

$$a_s = \frac{6.(1-\varepsilon)}{d_p} \tag{I.10}$$

La surface spécifique externe d'un lit fixe dépend de la forme et de la taille des grains et de la porosité du lit. Pour des grains de plusieurs millimètres de diamètre, cette grandeur est de l'ordre de 1000 m^2/m^3. La surface spécifique externe des mousses cellulaires est généralement comprise entre 500 et 2000 m^2/m^3 selon leurs propriétés (Bianchi et al. 2012, Inayat et al. 2011). La surface spécifique interne d'un catalyseur s'exprime généralement en m^2/g. Elle peut par exemple atteindre quelques centaines de m^2/g pour un catalyseur avec un support alumine.

Lorsque qu'un fluide s'écoule dans les porosités d'un milieu poreux, le chemin moyen,L_e, parcouru réellement par le fluide est supérieur à la longueur, L, de ce milieu car les lignes de courants contournent les grains (ou fibres) de la phase solide. Cet allongement du trajet moyen du fluide est représenté par un facteur de tortuosité du milieu poreux :

$$\tau = \frac{L_e}{L} \tag{I.11}$$

Cette définition est relativement claire lorsque les pores du milieu sont assimilés à des capillaires courbes, elle l'est cependant moins pour un milieu poreux complexe présentant des tailles de pores hétérogènes et à plusieurs échelles (Fiers 2009). Dans le cas d'un lit fixe ou d'une mousse cellulaire, ce facteur est généralement compris entre 1 et 3. Les pores internes d'un catalyseur (grain ou dépôt) peuvent également être représentés par un facteur de tortuosité. La tortuosité interne est typiquement comprise entre 2 et 3.
Les facteurs de tortuosité sont toutefois difficilement accessibles de manière directe et incluent souvent toute la méconnaissance de la structure du milieu poreux.

Enfin, une dernière grandeur permettant de caractériser l'écoulement d'un fluide au sein d'un milieu poreux est sa perméabilité K, représentant sa capacité à laisser un fluide le traverser.
La perméabilité peut-être définie grâce à la loi de Darcy, reliant, en absence de tout effet inertiel, la perte de pression linéique au sein du milieu poreux au débit de fluide (ou à la vitesse superficielle) le traversant (Nield et Bejan 2013) :

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{\mu_{gaz}}{K}.\frac{\dot{V}}{S} \tag{I.12}$$

Cette relation n'est toutefois vérifiée qu'à faible vitesse superficielle (nombre Reynolds particulaire Re_p<10). La formulation présentée ici est vérifiée pour un fluide incompressible (liquide), ou pour un gaz si les pertes de pression dans le milieu sont faibles.

La perméabilité d'un milieu poreux ne dépend que des propriétés géométriques de ce milieu comme sa porosité, principalement externe, ou sa surface spécifique, définies précédemment. Elle est typiquement comprise entre 10^{-11} et 10^{-9} m^2 pour des empilements de grains et de l'ordre de 10^{-7} m^2 dans le cas de mousses cellulaires à forte porosité (Mancin et al. 2013).

I.3.1.2 La nécessité d'une représentation simplifiée des milieux poreux : la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique

La modélisation du comportement d'un milieu poreux, et a fortiori celle d'un réacteur-échangeur catalytique, est un problème multi-physique défini sur plusieurs échelles. Il est possible de distinguer l'échelle macroscopique du réacteur, l'échelle des pores externes du milieu poreux et enfin, l'échelle microscopique des pores internes du catalyseur.

La résolution rigoureuse de ce problème complexe, décrit par les équations de Navier-Stokes et les équations de conservation de masse et de l'énergie, au sein fluide à l'échelle de chaque pore du milieu poreux, nécessite tout d'abord la description de la structure géométrique multi-échelle du milieu poreux. En particulier la description des dimensions inhomogènes et de la connectivité des pores est nécessaire afin de décrire les différents transferts de masse et d'énergie au sein du milieu. Même si les technologies actuelles d'imagerie permettent un accès à cette représentation, certains paramètres demeurent difficilement accessibles, comme par exemple les propriétés associées aux contacts thermiques entre les différents grains d'un lit fixe. La résolution de ces problèmes multi-physiques à l'échelle d'un réacteur entier demande de plus des capacités de calculs énormes pour être raisonnablement applicable.

Dans le cas d'un réacteur-échangeur catalytique, l'échelle du grain de catalyseur, siège de la réaction chimique, doit également être précautionneusement décrite. Encore une fois, une description géométrique de la structure est nécessaire. La seconde difficulté majeure est la représentation de l'acte catalytique, celui-ci étant le résultat d'une série d'étapes d'adsorption et de réactions chimiques. Cette représentation est d'autant plus difficile que les mécanismes exacts de la réaction demeurent encore méconnus (voir section I.2.1.3).

La résolution directe du problème de la modélisation d'un réacteur-échangeur catalytique est trop coûteuse en ressources pour être applicable à une problématique d'étude, et hors d'atteinte du fait de l'impossibilité de décrire fidèlement les paramètres nécessaires à cette résolution.

La méthodologie généralement utilisée vise à représenter le milieu poreux finement divisé par un milieu continu équivalent, à une échelle supérieure à celle des microstructures. Ceci peut être réalisé par la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique, ou « méthode du V.E.R. ». Des descriptions détaillées de cette méthode peuvent être trouvées dans Hsu (2005), Quintard et Whitaker (2005) ou encore Whitaker (2006). La présentation suivante se limitera au principe de cette méthode conduisant aux équations de conservation utilisées dans la pratique.

Cette méthode consiste à définir le milieu poreux, c'est-à-dire ses propriétés géométriques et physiques, à partir de valeurs moyennes prises au sein d'un milieu représentatif, appelé « volume élémentaire représentatif ». Le principe de cette méthode d'homogénéisation est illustré dans la figure I.41. Le volume élémentaire représentatif (ou « V.E.R ») doit être suffisamment grand pour lisser les fluctuations locales des propriétés du milieu poreux, comme sa porosité, et suffisamment petit devant l'échelle d'évolution des gradients des grandeurs caractéristiques des milieux (température, pression, composition,...) afin que les grandeurs au sein du V.E.R. conservent un caractère local.

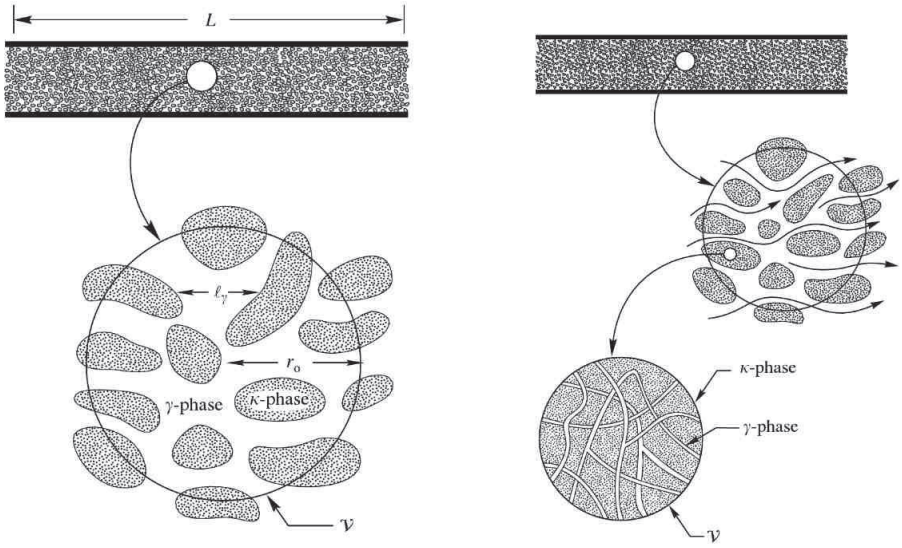


FIGURE I.41 – Représentation graphique de la méthode d'homogénisation par prise de moyenne volumique à l'échelle du milieux poreux (gauche) et étendue à l'échelle du grain de catalyseur (droite) (Quintard et Whitaker 2005).

L'échelle du V.E.R doit donc être grande devant celle des pores du milieu et petite devant celle du réacteur :

$$l_\gamma \ll r_o \ll L \tag{I.13}$$

Si ces contraintes sont généralement satisfaites à l'échelle des réacteurs industriels, il n'en est pas de même à l'échelle du laboratoire (Rolland 2014). Les récents développements portant sur l'intensification des transferts au sein de réacteurs catalytiques basés sur la réduction des dimensions caractéristiques de ces réacteurs sont également en opposition avec la satisfaction de ces contraintes. Pour ce type de réacteurs, comme le réacteur-échangeur milli-structuré qui sera étudié dans cette thèse, cette méthode de résolution est tout à fait critiquable. Elle demeure cependant la seule méthode réellement accessible et applicable.

L'application de cette méthode aux équations de conservations locales au sein du fluide permet alors de transposer ces équations à l'échelle du V.E.R. et permet la description du milieu poreux à une échelle macroscopique et continue. Après le processus d'homogénéisation, certains phénomènes de transfert ne sont plus directement résolus, ou sont regroupés avec d'autres sous formes de termes ou coefficients apparus lors du processus d'homogénéisation. Il en va de même pour la structure géométrique du milieu poreux qui n'est plus directement représentée.

Ces phénomènes de transfert représentés de manière simplifiée, regroupent par exemple tous les phénomènes de dispersion au sein du milieu poreux, c'est-à-dire les phénomènes responsables de la dispersion spatiale d'une quantité au sein de ce milieu. Ces phénomènes sont liés à l'écoulement du fluide au sein des pores du milieu poreux dont la structure géométrique est inhomogène. Ils sont par exemple dus au frottement du fluide à la surface des grains (ou de la mousse) du milieu poreux, à la variation de la taille des pores qui induisent des champs de vitesses différents ou encore aux variations des lignes de courant de fluide autour de la phase

solide du milieu poreux. L'importance de ces phénomènes de dispersion dépendent de la direction considérée par rapport à la direction macroscopique de l'écoulement.

D'autres transferts sont également concernés par cette simplification, comme par exemple les propriétés de conduction thermique des différentes phases du milieu poreux, les échanges de masse et d'énergie à l'interface entre le fluide et le catalyseur ou encore le transfert thermique entre le milieu poreux et la paroi du réacteur.

L'expression exacte de ces termes est toutefois relativement complexe et fait même parfois encore débat. Nous nous limiterons dans ce chapitre aux expressions pratiques, couramment utilisées pour la modélisation de réacteurs catalytiques, qui découlent de cette méthode et qui seront précisées dans les pages suivantes.

En conclusion, l'application de la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique permet de transposer les équations de conservation valables dans le fluide, au sein du milieu poreux finement décrit, à une échelle macroscopique, définissant un milieu continu représentatif équivalent. Le processus d'homogénéisation entraine par principe la « pertes d'informations » due à la disparition de certains transferts qui ne sont représentés que sous forme de coefficients, dits de « fermeture ». La résolution du problème requiert donc des modèles ou équations descriptifs de ces coefficients que l'ont appelle des « équations de fermeture ».

Du fait de la complexité du problème à résoudre due d'une part au couplage des différents phénomènes physiques intervenant et d'autre part à la géométrie compliquée du milieu poreux, la définition de ces équations de fermeture est une difficulté majeure de la représentation homogénéisée des milieu poreux. Ces équations dépendent fortement des systèmes considérés, en particulier lorsque les contraintes sur les dimensions du V.E.R ne sont pas rigoureusement respectées. Une détermination expérimentale de ces équations de fermeture est souvent requise pour obtenir un modèle représentatif du milieu poreux utilisé.

Enfin, cette méthode d'homogénéisation est appliquée à l'échelle du lit catalytique, mais il est également possible de la décliner à l'échelle d'un grain ou d'un dépôt de catalyseur (voir figure I.41) afin de modéliser les différentes échelles du réacteur catalytique. Dans la pratique, il existe deux grands types de modèles. Tout d'abord le modèle dit « hétérogène », issu de la méthode du V.E.R. appliquée à l'échelle du réacteur et du catalyseur. Ce modèle permet ainsi de distinguer les deux échelles de porosité du milieu poreux et de représenter les différents transferts de masse et de chaleur au sein du catalyseur. Le second modèle, appelé modèle « homogène », suppose que les transferts entre ces deux échelles sont à l'équilibre. La température du catalyseur et la composition du fluide dans les pores internes du catalyseur sont alors égales à celles du fluide autour du catalyseur.

I.3.2 Transferts de masse, d'énergie et de quantité de mouvement au sein d'un lit fixe ou d'une mousse cellulaire

Cette partie est consacrée à l'écriture des équations de conservation permettant de décrire les différents transferts liés à l'écoulement d'un fluide au sein d'un milieu poreux obtenues à partir de l'homogénéisation par prise de moyenne volumique des équations de conservation locales. Les équations de conservation de la matière, de l'énergie et de la quantité de mouvement seront exprimées en régime stationnaire. Les différences de représentation des modèles homogène et hétérogène, décrits précédemment, seront mises en évidence.

Une attention particulière sera portée aux équations de fermeture, permettant de déterminer les paramètres représentant les phénomènes non directement résolus, et aux difficultés rencontrées pour établir ce genre de lois de manière générique.

I.3.2.1 Equation de conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement au sein d'un milieu poreux, en négligeant les forces gravitationnelles, s'écrit de la manière suivante (Nield et Bejan 2013) :

$$\frac{\rho}{\varepsilon^2}(\mathbf{u}.\boldsymbol{\nabla})\mathbf{u} = -\boldsymbol{\nabla}P - \frac{\mu}{K}\mathbf{u} - \rho\frac{c_F}{\sqrt{K}}|\mathbf{u}|\mathbf{u} - \nabla\boldsymbol{\tau} \qquad (Pa/m) \tag{I.14}$$

Le terme à gauche de cette équation est issu de l'application formelle de la prise de moyenne volumique à l'équation de Navier-Stockes et représente les forces inertielles au sein du fluide. La présence de ce terme est toutefois critiquée (Nield et Bejan 2013). Ce terme est de plus souvent négligeable devant les autres termes de l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

Les termes à droite de l'équation I.14, correspondent à la loi de Darcy dans sa variante locale et à ses différentes « extensions ».

La loi de Darcy originelle (1858), déjà présentée dans l'équation I.12, peut en effet être appliquée localement à l'échelle d'un V.E.R (Nield et Bejan 2013). Cette loi n'est cependant valable qu'à faible vitesse de fluide ou faible nombre de Reynolds. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$0 = -\boldsymbol{\nabla}P - \frac{\mu}{K}\mathbf{u} \tag{I.15}$$

Lorsque la vitesse du fluide au sein du milieu poreux augmente, la loi de Darcy ne permet plus de décrire l'écoulement en raison de l'apparition de phénomènes non linéaires. Ces phénomènes ne sont pas liés à une transition du régime d'écoulement du régime laminaire au régime turbulent (Nield et Bejan 2013), mais plutôt aux trainées formées autour des obstacles solides qui ne sont alors plus négligeables. Ces effets inertiels sont représentés par l'équation de Forchheimer, première extension de la loi de Darcy :

$$0 = -\boldsymbol{\nabla}P - \frac{\mu}{K}\mathbf{u} - \rho\frac{c_F}{\sqrt{K}}|\mathbf{u}|\mathbf{u} \tag{I.16}$$

Le terme $\frac{\mathrm{c_F}}{\sqrt{\mathrm{K}}}$ est parfois regroupé sous la forme d'un coefficient unique β appelé trainée de Forchheimer.

La perméabilité et la trainée de Forchheimer ont par exemple été identifiés par Ergun (1952) dans le cas d'un lit de particules. Ces coefficients ont été reliés à la porosité du lit et à un diamètre équivalent d_p des particules. Le diamètre équivalent utilisé ici est le diamètre équivalent de Sauter, c'est à dire le diamètre de la sphère équivalente possédant le même rapport volume sur surface que les grains ou particules constituant le milieu poreux :

$$K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{A(1-\varepsilon)^2} \qquad \beta = \frac{B(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \tag{I.17}$$

Avec A et B des facteurs dépendant de la structure du lit, valant respectivement 150 et 1,75 d'après Ergun. Il est généralement conseillé, lorsque cela est possible, d'adapter ces paramètres expérimentalement.

La dernière extension de la loi de Darcy a été proposée par Brinkman (1949) afin de prendre en compte les forces de cisaillement au sein du fluide, notamment à la paroi d'un lit fixe :

$$0 = -\boldsymbol{\nabla} P - \frac{\mu}{K}\mathbf{u} - \nabla \boldsymbol{\tau} \tag{I.18}$$

Il existe deux manières d'exprimer le tenseur de contraintes visqueuses τ.
La première, proposée par Brinkman, s'inspire de la formulation de ce tenseur pour un écoulement uniaxial, qui conduit à :

$$0 = -\boldsymbol{\nabla} P - \frac{\mu}{K}\mathbf{u} - \tilde{\mu}\boldsymbol{\nabla}^2\mathbf{u} \tag{I.19}$$

La viscosité, $\tilde{\mu}$, utilisée dans le terme représentant les cisaillements est une viscosité effective qui, bien que supposée égale à celle du fluide par Brinkman, peut en être différente. L'application de la méthode d'homogénéisation du V.E.R. entraine une relation directe entre la viscosité du fluide et la viscosité effective :

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu} = \frac{1}{\varepsilon} \tag{I.20}$$

Une dépendance de la viscosité effective en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement à cependant été observée par Giese et al. (1998) dans le cas de particules sphériques :

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu} = a.exp(b.Re_p) \tag{I.21}$$

Avec a=2 et b=0,0035 pour des sphères rigides et 0,002 pour des sphères déformées.

La seconde manière d'exprimer ce tenseur est d'utiliser la loi de viscosité de Newton généralisée, présentée dans Bird et al. (2007), qui conduit à l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu(\nabla\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon} + (\nabla\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon})^t) + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon}) \tag{I.22}$$

Où κ est appelé la viscosité de dilation. Cette viscosité est égale à 0 dans le cas de gaz monoatomique et il n'est de plus pas nécessaire de la déterminer dans le cas de fluide incompressible. Dans la pratique, ce terme est souvent négligé.

Le terme de l'extension de Brinkman n'a de réelle importance qu'à proximité des parois d'un lit fixe. La porosité plus élevée à cet endroit a en effet pour conséquence d'engendrer des

vitesses plus élevées, on parle alors de court-circuit à la paroi (wall channeling). Lorsque ces effets sont considérés, le cisaillement décrit par le terme de Brinkman est plus important.

Lorsque ces effets de parois sont négligés et que la porosité peut être supposée constante, une condition limite de glissement entre le lit et la paroi doit être utilisée. Il a été montré qu'une condition de frottement aux parois devait être utilisée lorsqu'un profil de porosité est considéré (Winterberg et Tsotsas 2000).

I.3.2.2 Equation de conservation de la matière

L'équation de conservation de la matière d'un constituant i transposée à l'échelle d'un V.E.R s'écrit en régime stationnaire de la manière suivante :

$$\nabla.(\rho\omega_i\mathbf{u}) = -\nabla.\mathbf{j_i} + s_i \qquad (kg/s/m^3) \tag{I.23}$$

Cette équation lie la variation du flux massique convectif de l'espèce i à un flux de diffusion, ou de dispersion, j_i et au un terme source s_i.

La somme des équations de conservation sur les différentes constituants d'un mélange conduit à l'équation de conservation de la masse globale, ou équation de continuité. En absence de terme source de masse extérieur, cette équation devient :

$$\nabla.(\rho\mathbf{u}) = 0 \tag{I.24}$$

I.3.2.2.1 Expression du flux de diffusion, ou de dispersion, au sein d'un milieu poreux pour un mélange multi-constituants

Comme énoncé précédemment, le flux de diffusion au sein d'un milieu poreux ne représente pas uniquement la diffusion pure de l'espèce i dans les pores, mais intègre également les phénomènes de dispersion hydrodynamiques induits par la structure du milieu.

Sans compter la définition de ce coefficient de dispersion, l'expression rigoureuse du flux dispersif est problématique lorsque le fluide contient plus de deux constituants dont aucun n'est largement majoritaire par rapport aux autres. On parle alors de mélange concentré. Dans ce cas, les propriétés de densité massique et moléculaires ne peuvent être considérées constantes.

Par définition, le flux de matière total en masse d'un constituant,N_i, peut s'exprimer de deux manières selon la vitesse de référence employée (Bird et al. 2007) :

$$\mathbf{N_i} = \mathbf{u}.\rho_i + \mathbf{j_i} = \mathbf{u}.\rho_i + (-\rho D_i \boldsymbol{\nabla}\omega_i) \qquad (kg/s) \tag{I.25}$$

$$\mathbf{N_i} = M_i.(\mathbf{u}^*.C_i + \mathbf{J_i^*}) = M_i.((\mathbf{u}^*.C_i + (-CD_i^*\boldsymbol{\nabla}x_i)) \qquad (kg/s) \tag{I.26}$$

Les coefficients de diffusion (ou le cas échéant, de dispersion) D_i et D_i^*, sont identiques dans le cas de mélanges binaires, ce qui n'est plus vrai dans le cas de mélanges multi-constituants. Le flux de diffusion peut donc être exprimé avec pour référence la vitesse superficielle moyennée par les fractions molaires, $u^* = \sum_i x_i.u_i$, en utilisant la densité moléculaire, ou concentration

molaire, C_i. Ou il peut être exprimé avec pour référence la vitesse superficielle moyennée massique, $u^{=} \sum_i u_i.\omega_i$, en utilisant la densité massique du constituant i, ρ_i.

En toute rigueur, la vitesse moyennée massique est celle décrite par l'équation de conservation de la quantité de mouvement présentée précédemment. Lorsque les espèces sont diluées dans un solvant majoritaire, ces deux vitesses peuvent être considérées égales à la vitesse du solvant. Ce n'est cependant pas vrai lorsque le mélange est dit concentré. Dans ce cas, le flux dispersif recherché est le flux massique, j_i, défini par rapport à la vitesse moyennée massique.

Comme évoqué précédemment, les coefficients D_i et D_i^* définis dans l'équation I.25 peuvent être séparés en deux composantes. D'une part le coefficient de diffusion effectif, généralement régi par la diffusion moléculaire, indépendant de l'écoulement du fluide et prenant en compte la porosité et la tortuosité du milieu, et d'autre part une composante de dispersion, liée à l'écoulement du fluide :

$$D_i^{(*)} = \frac{\varepsilon}{\tau}.D_{i,eff}^{(*)} + D_{i,d}^{(*)} \tag{I.27}$$

Les phénomènes de dispersion n'étant pas isotropes, ces coefficients sont exprimés sous la forme de tenseurs.

Ces coefficients de dispersion sont généralement issus de corrélations provenant de caractérisations expérimentales. Il convient alors de prêter une attention particulière aux conditions d'obtention de ces corrélations et en particulier par rapport à quel gradient et vitesse sont définis les coefficients qu'elles décrivent.

La plupart des corrélations utilisées ont été établie dans des conditions où les espèces sont diluées (Delgado 2006, Gunn 1987, Perry et Green 2008). Ces coefficients de dispersion sont généralement corrélés pour l'expression de flux molaires, par rapport au gradient de la concentration, ce qui pose le problème de leur utilisation dans l'expression du flux de dispersion massique exprimé par rapport à la vitesse moyennée massique (équation I.25).

En admettant que ces coefficients soient utilisables par rapport au gradient de fraction molaire (et représenteraient donc les D_i^*), il est possible de définir le flux j_i en recourant à certaines hypothèses. Il est par exemple possible d'utiliser l'hypothèse du mélange moyenné, qui considère tous les autres constituants différents de i comme un représentant un seul corps. Il devient alors possible d'utiliser les formules démontrées pour des mélanges binaires (A/B), en particulier :

$$\mathbf{J_A^*}.M_A = \mathbf{j_A^*} = \frac{M_B}{\overline{M}}\mathbf{j_A} \tag{I.28}$$

Qui conduit à :

$$\mathbf{j_A^*} = \frac{1 - x_a}{1 - \omega_A}\mathbf{j_A} \tag{I.29}$$

L'utilisation de telles hypothèses entraine cependant la perte de la nullité de la somme des flux de diffusion, ou de dispersion, et ne permet donc pas de respecter l'équation de conservation de la masse. Ce problème est généralement contourné en omettant la résolution du bilan de matière d'une espèce, dont la composition est alors définie par rapport aux compositions des autres constituants (Kee et al. 2003).

I.3.2.2.2 Expression du terme source de matière dans le cas du modèle hétérogène

Le terme source, s_i, de l'équation I.23 représente l'échange entre la phase fluide et la phase solide du milieu poreux. Dans la formulation du modèle hétérogène, ce terme est exprimé comme étant proportionnel à la différence de concentration du composé dans le fluide et à la surface du solide, via un coefficient d'échange.

$$s_i = a_s.k_{s,i}.(C_{i,s} - C_{i,f})_{surface} \tag{I.30}$$

où a_s est la surface spécifique des grains, et $k_{s,i}$ un coefficient de transfert interfacial, défini par des corrélations pouvant par exemple être trouvées dans Perry et Green (2008), Trambouze et Euzen (2004).

La concentration à la surface du solide, est quant à elle calculée à partir de l'équation de conservation de la matière écrite à l'échelle du catalyseur à l'aide de la méthode du V.E.R.. Le problème est ici un problème de pure diffusion, exprimé ici en fonction des concentrations au sein des pores internes, $C_{i,s}$.

$$\nabla.(-D_i^* \boldsymbol{\nabla}(C_{i,s})) = \sum_j (\nu_{i,j}.r'_j) \qquad (mol/s/m^3) \tag{I.31}$$

Le terme $\sum_j(\nu_{i,j}.r'_j)$ représente le terme source de l'espèce i lié aux réactions chimique se produisant dans le catalyseur et doit ici s'exprimer par rapport au volume du catalyseur. Ce terme est alors défini par les lois cinétiques des réactions.

Le problème de la définition du coefficient de diffusion pour un mélange multi-constituants est à nouveau posé. A l'intérieur des pores d'un catalyseur, le régime de diffusion peut de plus ne pas être régi par la diffusion moléculaire. Le régime de diffusion dépend en effet de la taille des pores d_{pores} par rapport au libre parcours moyen des molécules.

Le libre parcours moyen d'une molécule est défini en fonction des conditions de pression et de température, ainsi que de son diamètre σ :

$$lp = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}.P.\sigma_m^2.\mathcal{N}} \tag{I.32}$$

Dans les conditions de la méthanation de CO_2, le libre parcours moyen des molécules est typiquement de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} m.

On définit alors le nombre de Knudsen comme le rapport entre ces deux grandeurs (Kn=lp/d_{pores}). Lorsque $Kn \ll 1$ la diffusion dans les pores est régie par la diffusion moléculaire, où les chocs entre les molécules sont prépondérants. En revanche, lorsque $Kn \gg 1$, les chocs contre les parois des pores sont prépondérants, on parle alors d'écoulement raréfié, ou de régime de Knudsen. Le coefficient de diffusion à utiliser est alors le coefficient de Knudsen défini par :

$$D_{i,k} = 1,534.d_{pores}.\sqrt{\frac{T}{M_i}} \tag{I.33}$$

Quel que soit le régime de diffusion considéré, le coefficient de diffusion doit être corrigé d'un facteur $\frac{\varepsilon_{p,interne}}{\tau_{p,interne}}$ pour tenir compte de la porosité du catalyseur et de la tortuosité de ses pores.

I.3.2.2.3 Expression du terme source de matière dans le cas du modèle homogène

Par définition, le modèle homogène suppose que les phénomènes de diffusion à l'intérieur du catalyseur et les transferts entre le fluide et ce dernier ne sont pas limitants, on parle alors de régime chimique. La composition du fluide au sein des pores du catalyseur est par conséquent homogène et égale à celle du fluide autour du catalyseur. Le terme source de l'équation I.23 peut alors simplement s'exprimer en fonction des vitesses de réactions, calculées par rapport à la composition du fluide et exprimée par unité de volume du milieu poreux.

I.3.2.3 Equation de conservation de l'énergie

L'application de la méthode du V.E.R. aux équations conservation de l'énergie conduit à la définition d'un modèle à deux températures, celle de la phase solide et celle du fluide. Ce modèle est cependant très complexe et fait intervenir de nombreux paramètres (Levec et Carbonell 1985). Une forme simplifiée de ce modèle ne représentant qu'une seule température lui est ainsi souvent préférée. Ce modèle à une seule température n'est cependant valable que sous l'hypothèse de l'équilibre thermique local, stipulant l'égalité des températures moyennes au sein d'un V.E.R. :

$$\langle T \rangle = \langle T_f \rangle = \langle T_s \rangle \tag{I.34}$$

Il est évident que cette condition ne peut être que difficilement respectée lors de la mise en œuvre d'une réaction athermique au sein du catalyseur.

Le modèle à une température s'écrit de la manière suivante :

$$\rho_f . Cp_f . \mathbf{u} . \boldsymbol{\nabla} T = \nabla . (\boldsymbol{\lambda} . \boldsymbol{\nabla} T) + Q \qquad (W/m^3) \tag{I.35}$$

où Q représente le terme source de chaleur, et $(\boldsymbol{\lambda} . \boldsymbol{\nabla} T)$ est un terme représentatif du flux de conduction dans le milieu poreux regroupant les différents phénomènes de conduction dans les deux phases, de transfert de chaleur par la dispersion hydrodynamique et éventuellement de rayonnement.

Une condition aux limites essentielle dans le cas du réacteurs-échangeur est celle de l'échange entre le milieu poreux et la paroi du réacteur. Le flux ainsi échangé est traditionnellement représenté comme étant proportionnel à l'écart de température entre la paroi et le milieu poreux et à un coefficient d'échange, h.

$$\varphi = h . (T_{paroi} - T) \qquad (W/m^2) \tag{I.36}$$

Cette représentation globale (équations I.35 et I.36), souvent appelée modèle « λ-h », est cependant critiquée dans le cas d'un lit fixe par différents auteurs (Dixon 2012, Winterberg et al. 2000). L'une des raisons évoquée est qu'elle localise les résistances thermiques entre le milieu poreux et la paroi à la paroi même, alors que ces résistances sont notamment dues à l'augmentation de la porosité à proximité de la paroi. Le modèle (h-λ) induit en conséquence une surestimation des températures dans la zone en proche paroi et fausse par conséquent la représentation des phénomènes se produisant dans cette zone, notamment l'estimation de la vitesse de réaction.
Le problème d'évaluation des échanges thermiques au sein d'un milieu poreux sera abordé dans un paragraphe ultérieur.

I.3.2.3.1 Expression du terme source de chaleur dans les modèles hétérogène et homogène

Comme pour les équations de bilan de matière, la formulation hétérogène du terme source de l'équation I.35 traduit un échange entre la phase fluide et solide représenté par un coefficient d'échange, k_t.

$$Q = a_s.k_t.(T_s - T_f) \tag{I.37}$$

La température du catalyseur solide est elle définie par l'équation de conservation de l'énergie appliquée à l'échelle du grain :

$$\nabla.(-\lambda_s \boldsymbol{\nabla}(T_s)) = \sum_j r'_j.(-\Delta_r H_j(T_s)) \qquad (W/m^3) \tag{I.38}$$

où $\sum_j r'_j.(-\Delta_r H_j(T_s))$ représente le terme source d'énergie lié aux réactions chimiques se produisant au sein du catalyseur. Ce bilan fait appel à une conductivité équivalente du grain de catalyseur λ_s, représentant la conduction sur l'ensemble de son volume (phase gaz et phase solide). La connaissance de la valeur de ce paramètre est difficile à obtenir du fait de la structure compliquée des catalyseurs.

La formulation homogène suppose l'équilibre thermique entre les phases solides et fluides ainsi qu'à leur interface. Dans cette hypothèse la température est uniforme au sein du catalyseur et le terme source de l'équation I.35 s'écrit directement en fonction de la puissance thermique dégagée par les réactions chimiques par unité de volume du milieu poreux.

I.3.2.3.2 Retour sur les équations de fermeture de transfert thermique dans le cas d'un lit de grains

Les échanges thermiques au sein d'un milieu poreux constitué d'un empilement de grains ont été très largement étudiés dans le cadre du modèle de transfert macroscopique à une température, pouvant être utilisé avec les modèles homogène ou hétérogène, avec l'approche (λ-h) évoquée précédemment. Comme son nom l'indique, ce modèle utilise principalement deux paramètres de fermeture : le coefficient d'échange à la paroi, h, et une conductivité thermique équivalente du milieu poreux (gaz+solide), λ. Dans la grande majorité des cas, ce modèle est utilisé dans l'hypothèse d'une porosité constante.

Comme illustré dans la figure I.42, cet unique paramètre représente les échanges par conduction entre les grains de la phase solide, les échanges par convection entre les grains et les échanges interne à la phase fluide, regroupant les échanges par conduction et ceux liés à l'écoulement du fluide dans la structure poreuse. Lorsque la température est plus élevée (>500°C), les phénomènes de rayonnement sont également à prendre en compte. Ces phénomènes de rayonnement ne seront toutefois pas retenus ici.

Il est courant de dissocier la conductivité équivalente en plusieurs contributions : la conductivité dite « stagnante », la contribution radiative, n'ayant de réelle importance qu'à haute température, et enfin la contribution liée à l'écoulement du fluide, généralement appelée composante ou contribution dispersive.

$$\lambda_{eq} = (\lambda_{eq,0} + \lambda_{ray}) + \lambda_d \tag{I.39}$$

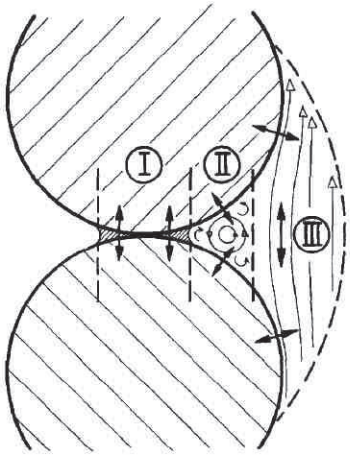


FIGURE I.42 – Illustration des mécanismes de transferts de chaleur au sein d'un lit de grains : I- conduction pure entre les grains ; II- échange par agitation mécanique ; III- échange dans la phase fluide (Eigenberger 1972).

La conductivité stagnante $\lambda_{\mathrm{eq},0}$ représente les phénomènes participant aux échanges de chaleur en l'absence d'écoulement (vitesse du fluide nulle). Elle est souvent considérée isotrope. D'un point de vue formel, elle est bornée par les conductivités stagnantes de couches en parallèle ou en série des milieux solide et fluide :

$$\frac{1}{\frac{\varepsilon}{\lambda_f}+\frac{1-\varepsilon}{\lambda_s}} < \lambda_{eq} < \varepsilon\lambda_f + (1-\varepsilon)\lambda_s \tag{I.40}$$

Ces modèles font appel à la conductivité du grain, λ_{s} qui, dans le cas d'un grain de catalyseur poreux est délicate à déterminer car elle dépend de la structure du catalyseur, de sa composition et des gaz présents dans les pores du catalyseur.

La littérature fournit un grand nombre de corrélations permettant de définir la conductivité stagnante équivalente d'un milieu poreux. Ces corrélations sont généralement déterminées en considérant des combinaisons de résistances thermiques à l'échelle du milieu poreux ou d'une cellule représentative, et vérifiées expérimentalement à partir de lits de grains dont la conductivité est connue (Rohsenow et al. 1998, Tsotsas et Martin 1987, van Antwerpen et al. 2010). Ces corrélations font en général appel à la conductivité du grain, et requièrent, pour les plus complexes, la connaissances de paramètres caractéristiques de la géométrie du milieu poreux.

La contribution liée à l'écoulement du fluide, ou contribution dispersive, n'est quant à elle pas isotrope. Celle-ci est plus élevée dans le sens direct de l'écoulement que dans le sens radial à celui-ci. Dans les corrélations établies, la dépendance de cette contribution est souvent linéaire avec la vitesse du fluide. Ces corrélations sont généralement exprimées par rapport au nombre de Péclet thermique particulaire de l'écoulement :

$$\frac{\lambda_d}{\lambda_f} = k.Pe_p = k.Re_p.Pr = k.\frac{\rho.u.Cp.d_p}{\lambda} \tag{I.41}$$

Dans le sens orthogonal à l'écoulement, la valeur de k est proche de 0,1. Elle est plus élevée

dans le sens de l'écoulement, ou sens axial. Yagi et Kuni (Rohsenow et al. 1998) proposent par exemple de prendre k = 0,11 et 0,75 dans les sens orthogonal et axial respectivement. Des formulations plus complexes ont été proposées pour la contribution radiale, par exemple la formule de Bauer et Schlünder (Dixon 2012) exprimant cette contribution comme dépendant du ratio - diamètre de particule (ou grain) sur diamètre de réacteur, $N = \frac{D_R}{d_p}$.

$$k = 8.[2 - (1 - \frac{2}{N})^2] \tag{I.42}$$

Les valeurs du coefficient k dépendent toutefois du lit de grain considéré et en particulier de la forme des grains. De plus, le transfert par conduction axiale est souvent négligeable devant le flux convectif (axial) du fluide, ce qui explique le moindre intérêt qui lui est porté (Dixon 2012).

La détermination du coefficient d'échange à la paroi est également problématique. Il existe en effet de nombreuses données expérimentales et corrélations permettant de représenter les échanges en paroi. Cependant, comme on peut le voir sur la figure I.43, il n'y a généralement aucun accord concernant les valeurs à faible (<1000) nombre de Reynolds, qui comprennent notamment les applications où le fluide est un gaz.

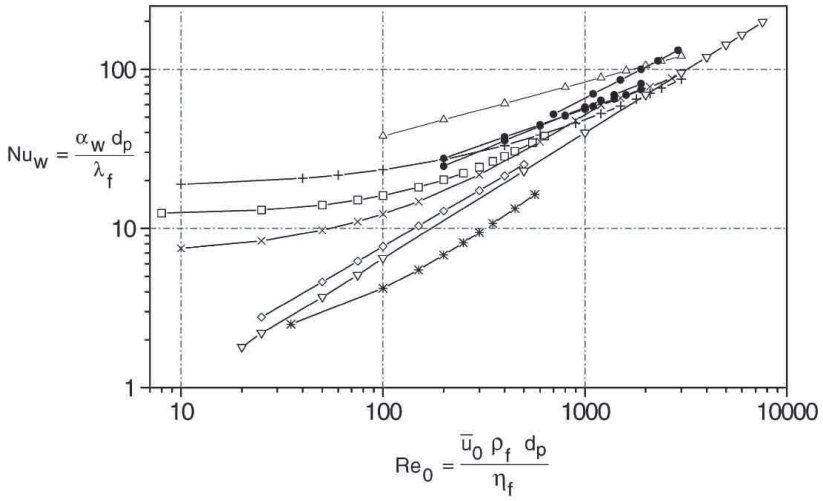


FIGURE I.43 – Exemple de données expérimentales et corrélées pour le coefficient d'échange en paroi,α_w, en termes de nombre de Nusselt et Reynolds pour un lit de grain (Winterberg et al. 2000).

Les différences observées sont attribuées à une composante dite conductrice, ou stagnante, de l'échange en paroi, très dépendante du système utilisé (Dixon 2012). En termes de nombre de Nusselt rapporté à la conductivité du fluide, l'échange en paroi se présente alors comme la somme de deux contributions : une contribution stagnante évoquée précédemment, et une composante liée à l'écoulement, généralement exprimée via les nombres de Reynolds et de Prandtl.

$$Nu = \frac{h.d_p}{\lambda_f} = Nu_0 + a.Re^m.Pr^n \tag{I.43}$$

Il est généralement admis que la composante stagnante soit liée à la conductivité stagnante du lit. Bey et Eigenberger (2001) proposent par exemple une relation linéaire entre ces deux grandeurs avec un facteur de proportionnalité de 2,4. D'autres corrélations proposent une dépendance linéaire avec la conductivité stagnante du lit corrigée d'un facteur dépendant du ratio - diamètre de grain sur diamètre de réacteur. Les constantes a, m des corrélations existantes dépendent des propriétés du lit et de la forme des grains utilisés. La valeur de a se situe typiquement entre 0,1 et 0,5 et celle de m entre 0,5 et 1.

Dans le cas où le fluide est un gaz, la dépendance avec le nombre de Prandtl, n, n'est quand à elle que rarement abordée, comme l'admettent Li et Finlayson (1977). Les gaz généralement utilisés, lorsqu'il y en a plusieurs, présentent en effet dans la grand majorité des cas des nombres de Prandtl similaires, compris entre 0,6 et 0,7 du fait de leurs natures mono- ou diatomique. Une valeur de 0,33 est généralement utilisée avec l'argument de la similitude entre transfert thermique et transfert de masse (Dixon et Labua 1985).

Le modèle (λ_r-h) est régulièrement critiqué à cause du « saut » de température qu'il impose à la paroi et de la disparité des données expérimentales concernant le coefficient d'échange à la paroi. Différents auteurs ont alors proposé d'autres façon de représenter les échanges au sein d'un lit de grain en lien avec la considération d'un profil de porosité. Il est possible de classer ces alternatives en trois groupes.

La première alternative consiste à relier directement la conductivité équivalente du lit au profil de porosité. Ainsi, la conductivité thermique (radiale) diminue grandement à proximité de la paroi (voir figure I.44) et est responsable de la résistance thermique, répartie dans la zone en proche paroi et non plus à la l'interface lit-paroi. Une condition de continuité de la température est alors appliquée à la paroi (Winterberg et al. 2000). Ce modèle est appelé modèle dispersif.

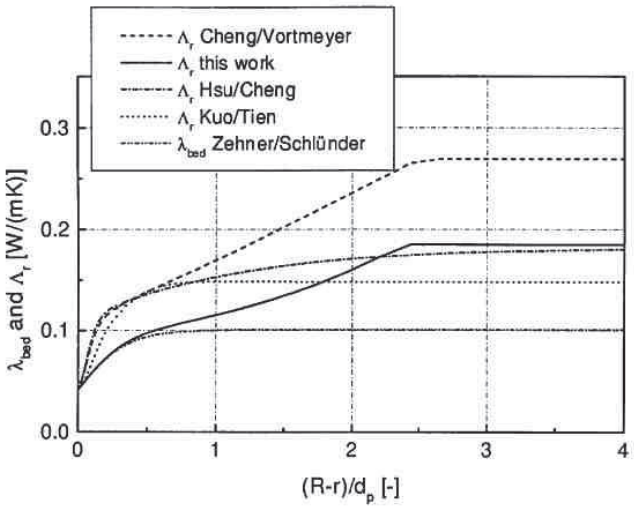


FIGURE I.44 – Evolution de la conductivité radiale effective le long du rayon d'un lit de grain d'après diverses corrélations (Winterberg et al. 2000).

Un second type de modèle divise le lit fixe en deux zones : une zone à cœur et une zone en proche paroi. Des coefficients de transferts sont utilisés entre les différentes zones et la paroi.

De ce fait, le saut de température à la paroi est divisé en deux sauts situés à la paroi et à l'interface entre les deux zones. Ce type de modèle constitue ainsi une alternative intermédiaire entre le modèle dispersif et le modèle (λ_r-h)(Asensio et al. 2014, Fiers 2009).

Enfin, une troisième alternative consiste à calculer le profil de vitesse au sein du lit par un modèle (généralement CFD) séparé et à utiliser ensuite ce profil pour dériver la variation de la conductivité radiale et d'autres propriétés de transfert. Ce type de modèle itère ainsi entre deux modèles différents pour résoudre les profils de vitesses et de température au sein du lit (Behnam et al. 2013).

L'utilisation de ces alternatives au modèle (λ_r-h) nécessitent toutefois la connaissances du profil de porosité et de ses conséquences sur la valeur de la conductivité équivalente.

I.3.2.3.3 Les équations de fermeture de transfert thermique dans le cas spécifique des mousses cellulaires

La conductivité équivalente d'une mousse cellulaire peut s'exprimer et se décomposer de la même manière que pour un lit de grain (équation I.39).

La conductivité stagnante de mousses conductrices s'avère être très bien représentée par la formule de Lemlich (Bianchi et al. 2012, Tronconi et al. 2014), ne considérant que la conductivité dans le solide, avec un facteur de tortuosité d'un tiers :

$$\lambda_{eq,0} = \frac{1-\varepsilon}{3}.\lambda_s \tag{I.44}$$

La composante dispersive peut également s'exprimer en fonction d'un nombre de Péclet thermique, comme dans le cas d'un lit de grain. Cette composante de la conductivité effective, ainsi que la contribution radiative aux températures considérées (<500°C), est toutefois négligeable devant la conductivité stagnante dans le cas de mousses très conductrices, comme des mousses en aluminium (Bianchi et al. 2012).

Les mousses cellulaires possédant une structure globalement isotrope, le modèle (λ_r-h) semble tout à fait adapté à la représentation de l'échange en paroi. Le coefficient d'échange peut, comme pour les lits de grains, être représenté via une composante conductive et une composante convective. Encore une fois, du fait de la grande conductivité des mousses cellulaires conductrices, l'échange par conduction est souvent prépondérant, notamment dans les cas où le fluide est un gaz. L'échange entre la mousse et la paroi du réacteur est cependant très dépendant de leur état de surface et de l'ajustement appliqué entre les deux éléments. La méthode de découpe de la mousse peut par exemple avoir une grande influence sur l'échange à la paroi, ce qui rend difficile toute prévision (De Jaeger et al. 2012). Par exemple, Bianchi et al. (2013) ont trouvé que l'échange à la paroi entre des mousses d'aluminium ou de FeCrAlloy était limité par une couche de gaz résiduelle entre la mousse et la paroi. Les échanges en paroi dépendent de plus de la méthode de liaison à la paroi, les mousses pouvant être par exemple brasées pour diminuer cette résistance thermique (De Jaeger et al. 2012).

I.3.3 Modèles cinétiques de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone

La connaissance des lois décrivant le processus de réaction chimique est essentielle à la modélisation des réacteurs catalytiques. Les phénomènes réactionnels sont généralement regroupés sous la forme d'une seule loi, décrivant les influences de la température, de la pression et de la composition sur les vitesses de réactions.

Les modèles cinétiques des réactions sont parfois établis de manière simpliste via l'identification de lois dites « en puissance », mais sont généralement issus de la considération (et donc de la supposition) de mécanismes réactionnels. Afin de regrouper les étapes du mécanisme en une loi unique, l'hypothèse de l'étape cinétiquement déterminante est utilisée. Cette hypothèse suppose qu'une étape est plus lente que les autres et impose la cinétique de réaction, les autres étapes étant alors supposées à l'équilibre.

Ces lois reposent généralement sur le formalisme généralisé de Hougen (Scacchi et al. 2011), représentant les cinétiques de catalyse hétérogène comme la combinaison de trois termes fondamentaux :

$$r = \frac{[Facteur\ cinetique].[Terme\ de\ potentiel]}{[Terme\ d'adsorption]^n} \tag{I.45}$$

Le facteur cinétique contient la constante cinétique de la réaction cinétiquement déterminante, éventuellement modulée par des constantes d'équilibres d'adsorption. Le terme de potentiel, ou force motrice, représente l'écart entre l'état du système et son état à l'équilibre thermodynamique. Ce terme contient par conséquent la constante d'équilibre de la réaction ainsi que les pressions partielles des différents réactifs et produits. Enfin, le terme d'adsorption traduit la compétition d'adsorption sur les sites de la phase active disponibles. La puissance n dépend essentiellement de la nature mono- ou pluri-moléculaire de l'étape déterminante, mais peut varier selon le mécanisme considéré. Ce terme d'adsorption est souvent représenté par la théorie de Langmuir, le modèle cinétique est alors appelé modèle de Langmuir-Hinshelwood. La théorie d'adsorption de Langmuir suppose toutefois une adsorption sur une seule couche à la surface de la phase active du catalyseur. Elle permet de représenter le taux de recouvrement d'une espèce i, θ_i, à la surface de la phase active en utilisant les constantes d'équilibre d'adsorption, K_j, des différentes espèces, j (incluant i), s'adsorbant sur cette même surface :

$$\theta_i = \frac{K_i.P_i}{1 + \Sigma_j K_j.P_j} \tag{I.46}$$

Cette section est dédiée aux modèles de lois cinétiques permettant de représenter la méthanation de CO_2. Peu de modèles ont cependant été établis directement pour la méthanation de CO_2 dans la littérature. Ce qui nous a conduit à étudier aussi des lois établies pour la réaction de vaporeformage du méthane.

I.3.3.1 Modèles décrivant la cinétique de la réaction de dioxyde de carbone uniquement

En 1974, Lunde et Kestler ont proposé une loi cinétique pour la réaction de méthanation CO_2 permettant de décrire cette réaction pour un catalyseur à base de ruthénium. Cette loi,

décrivant l'influence de la composition par de simples puissances, a été établie à la pression atmosphérique et pour des températures comprises entre 204 et 360°C (entre 400 et 680°F) (Lunde et Kester 1974) :

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = k.(P^n_{CO_2}.P^{4n}_{H_2} - \frac{P^n_{CH_4}.P^{2n}_{H_2O}}{K^n_{eq}}) \qquad (atm.h^{-1}) \tag{I.47}$$

où K_{eq} est la constante d'équilibre de la réaction.

D'après leurs expériences, les auteurs ont obtenu une valeur de n de 0,225. La constante cinétique k suit une loi d'Arrhénius avec un facteur pré-exponentiel de $0{,}1769.10^{10}$ $h^{-1}.atm^{-0{,}125}$ et une énergie d'activation de 70,5 kJ/mol :

$$k = 0,1769.10^{10}.exp\frac{-70,5}{RT} \qquad (h^{-1}.atm^{-0,125}) \tag{I.48}$$

Un autre modèle a été proposé par Quach et Rouleau (1976) pour un catalyseur également à base de ruthénium. Les expériences ont été réalisées à la pression atmosphérique pour des températures comprises entre 200 et 300°C. Afin d'établir leur modèle, les auteurs ont considéré 28 mécanismes différents, malheureusement non explicités, discriminés sur la seule base de la concordance avec les résultats expérimentaux. La réaction inverse a également été négligée. Le modèle permettant de mieux représenter les résultats des auteurs suppose l'étape cinétiquement déterminante suivante :

$$CO_2 * + 4H_2* \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O + 5* \tag{I.49}$$

Il est toutefois hautement improbable que l'hydrogénation du CO_2 puisse se produire en une seule étape élémentaire faisant intervenir 5 sites actifs du catalyseur, ce qui est confirmé par les études sur les mécanismes de réaction (voir la section I.2.1.3). Le mécanisme décrit ici semble par conséquent très incomplet. La loi cinétique obtenue est la suivante :

$$r_{CH_4} = \frac{k_s.K_{CO_2}.K^4_{H_2}.P_{CO_2}.P^4_{H_2}}{(1 + K_{CO_2}.P_{CO_2} + K_{H_2}.P_{H_2})^5} \qquad (mol.g^{-1}.h^{-1}) \tag{I.50}$$

où K_{CO_2} et K_{H_2} sont les constantes d'adsorption du CO_2 et de l'hydrogène respectivement, l'adsorption de l'eau et du méthane étant négligées. L'hypothèse stipulant que l'hydrogénation du CO_2 se produit en une seule étape conduit à un dénominateur, représentant les phénomènes d'adsorption, portant une puissance élevée.

Les valeurs des constantes de ce modèle sont données par :

$$ln(k_s) = \frac{20,71}{R} - \frac{13757,3}{RT} \tag{I.51}$$

$$ln(K_{CO_2}) = \frac{-6,14}{R} + \frac{5447,2}{RT} \tag{I.52}$$

$$ln(K_{H_2}) = \frac{-0,38}{R} + \frac{3501,8}{RT} \tag{I.53}$$

Les unités ne sont toutefois pas réellement explicitées, il est supposé que les différentes énergies sont en kcal/mol, que les constantes d'adsorption sont en atm^{-1} et que la constante cinétique est en mol/g/h.

Ces deux exemples de modèles cinétiques ne considèrent que la méthanation de CO_2 sans considérer d'autres réactions parallèles comme la réaction de gaz à l'eau inverse (RWGS), entrainant la formation de CO ou la méthanation de celui-ci. La présence de CO ayant été mise en évidence lors de la mise en œuvre de la méthanation de CO_2 (voir section I.2.1.3), il peut être nécessaire de considérer ces deux réactions.

I.3.3.2 Modèle considérant plusieurs réactions : le modèle de Xu et Froment

Aucun modèle cinétique prenant en compte plusieurs réactions dans le cas de la méthanation de CO_2 n'a été trouvé dans la littérature. De tels modèles ont cependant été établis dans le cadre du reformage du méthane (Avetisov et al. 2010). Un exemple de modèle souvent repris dans la littérature est le modèle de Xu et Froment (1989).

Le modèle de Xu et Froment a ainsi été établi avec un catalyseur à base de nickel déposé sur $MgAl_2O_4$ à partir d'expériences de reformage de méthane, mais également de méthanation de CO_2/réaction de gaz à l'eau inverse. Les expériences de reformage ont été effectuées sous des pressions comprises entre 3 et 15 bar, à des températures comprises entre 500 et 575°C. Les expériences de méthanation/RWGS ont été quant à elles effectuées entre 3 et 10 bar et à des températures entre 300 et 400°C. Ces dernières expériences ont toutefois été réalisées avec un ratio H_2/CO_2 compris entre 1 et 0,5. Enfin, ce modèle cinétique a été établi avec un catalyseur usagé, après 70 heures de fonctionnement, lorsque la vitesse désactivation du catalyseur est suffisamment lente pour être corrigée par un facteur définit par des expériences de références (Xu et Froment 1989).

Le modèle de Xu et Froment considère ainsi les trois réactions suivantes :

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$
$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$
$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

et considère que la méthanation de CO_2 suit la méthanation de CO via un intermédiaire CHO. Chacun des mécanismes des réactions précédentes comporte une unique étape déterminante :

- pour la méthanation de CO, l'étape limitante est l'hydrogénation de CO en CHO en phase adsorbée,
- l'étape limitante pour la méthanation de CO_2 est également la conversion en CHO, avec libération d'un atome d'oxygène en phase adsorbée,
- celle pour la réaction de water gas shift est l'oxydation du CO en CO_2 en phase adsorbée.

Les expressions cinétiques issues de ce mécanisme sont alors les suivantes, formulées dans le sens de la méthanation (et de la RWGS).

H_2O	+ L	= O-L	+ H_2	(1)
CH_4	+ L	= CH_4-L		(2)
CH_4-L	+ L	= CH_3-L	+ H-L	(3)
CH_3-L	+ L	= CH_2-L	+ H-L	(4)
CH_2-L	+ O-L	= CH_2O-L	+ L	(21)
CH_2O-L	+ L	= CHO-L	+ H-L	(22)
CHO-L	+ L	= CO-L	+ H-L	(23) r.d.s.; r_1
CO-L	+ O-L	= CO_2-L	+ L	(8) r.d.s.; r_2
CHO-L	+ O-L	= CO_2-L	+ H-L	(25) r.d.s.; r_3
CO-L		= CO	+ L	(7)
CO_2-L		= CO_2	+ L	(10)
2H-L		= H_2-L	+ L	(1-bis)
H_2-L		= H_2	+ L	(1-bis)

FIGURE I.45 – Etapes élémentaires du modèle de Xu et Froment et étapes cinétiquement déterminantes (r.d.s) : r_1 : méthanation de CO - r_2 : RWGS - r_3 : méthanation de CO_2 (Xu et Froment 1989).

$$r_{1,methanation,CO} = -\frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}}.(P_{CH_4}.P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3.P_{CO}}{K_{eq,1}}).\frac{1}{Den^2} \qquad (mol/g/h) \qquad \text{(I.54)}$$

$$r_{2,RWGS} = -\frac{k_2}{P_{H_2}}.(P_{CO}.P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}.P_{CO_2}}{K_{eq,2}}).\frac{1}{Den^2} \qquad (mol/g/h) \qquad \text{(I.55)}$$

$$r_{3,methanation,CO_2} = -\frac{k_3}{P_{H_2}^{3,5}}.(P_{CH_4}.P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4.P_{CO_2}}{K_{eq,3}}).\frac{1}{Den^2} \qquad (mol/g/h) \qquad \text{(I.56)}$$

$$Den = 1 + K_{CO}.P_{CO} + K_{H_2}.P_{H_2} + K_{CH_4}.P_{CH_4} + K_{H_2O}.P_{H_2O}/P_{H_2} \qquad \text{(I.57)}$$

Il sera noté l'absence du terme d'adsorption du CO_2 au dénominateur, les auteurs ayant trouvé ce paramètre négligeable devant les autres termes d'adsorption, ainsi que le terme d'adsorption de l'eau qui suppose de manière contestable la directe dissociation de l'eau en hydrogène.

Les constantes cinétiques déterminées par Xu et Froment sont présentées dans le tableau I.9. Les paramètres sensés représenter les constantes d'adsorption ont été identifiées numériquement par Xu et Froment à partir de leurs expériences. Ces constantes sont définies par les lois d'Arrhénius suivantes.

$$K_{CO} = 8,23.10^{-5}.exp^{(\frac{70,65.10^3}{RT})} \qquad (bar^{-1})$$

$$K_{H_2} = 6,12.10^{-9}.exp^{(\frac{82,9.10^3}{RT})} \qquad (bar^{-1})$$

$$K_{CH_4} = 6,65.10^{-4}.exp^{(\frac{38,28.10^3}{RT})} \qquad (bar^{-1})$$

$$K_{H_2O} = 1,77.10^{5}.exp^{(\frac{-88,68.10^3}{RT})}$$

Le modèle de Xu et Froment a été utilisé par Oliveira et al. (2009) dans le cadre du reformage du méthane avec un catalyseur à base de nickel déposé sur alumine similaire au catalyseur utilisé dans cette thèse. Les auteurs ont ré-identifié les constantes cinétiques du modèle en conservant les valeurs des constantes d'adsorption déterminées par Xu et Froment. Des expériences de

reformage de méthane ont pour cela été effectuées à 2 bar avec des températures comprises entre 460 et 620°C. Les paramètres cinétiques identifiés par Oliveira sont également résumés dans le tableau I.9.

Paramètre	$k_{1,0}$ (mol.bar^{0,5}/kg/s)	$k_{2,0}$ (mol.bar^{-1}/kg/s)	$k_{3,0}$ (mol.bar^{0,5}/kg/s)	EA_1 (kJ/mol)	EA_2 (kJ/mol)	EA_3 (kJ/mol)
Xu et Froment	$1{,}17.10^{15}$	$5{,}43.10^{5}$	$2{,}83.10^{14}$	240,1	67,13	243,9
Oliveira *et al.*	$5{,}79.10^{12}$	$9{,}33.10^{5}$	$1{,}29.10^{13}$	217,01	68,2	215,84

Tableau I.9 – Paramètres cinétiques identifiés par Xu et Froment (1989) et Oliveira et al. (2009).

Les énergies d'activation des différentes réactions obtenues dans les deux cas sont relativement proches. Il sera noté la similitude entre les énergies d'activation des réactions de méthanation, ce qui appuie l'idée d'une méthanation de CO_2 suivant le même mécanisme que celle de CO. Les constantes pré-exponentielles diffèrent quant à elles de plusieurs ordres de grandeur. Ces paramètres dépendent cependant fortement du catalyseur utilisé et notamment de la surface de nickel qu'il présente, liée à la masse de nickel qu'il contient et à sa dispersion.

Plus récemment, le modèle de Xu et Froment a été adapté par Zhang et al. (2013) dans le cas de la méthanation de CO avec un catalyseur à base de nickel (50% massiques). Le modèle de Xu et Froment a cependant été modifié d'une part en réduisant la puissance de 2 à 1 au dénominateur afin de représenter les résultats expérimentaux et d'autre part en ne considérant que les réactions de méthanation de CO et de gaz à l'eau.

Les auteurs ont ainsi cherché à identifier les constantes cinétiques du modèle de Xu et Froment en conservant les constantes d'adsorption obtenues par Xu et Froment. Ce modèle a été déterminé pour des pressions entre 1 et 5 bar et des températures entre 300 et 360°C. Les auteurs ont toutefois rencontré des difficultés expérimentales en raison de la formation rapide de dépôt de carbone à la surface du catalyseur. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.10.

Paramètre	$k_{1,0}$ (mol.bar^{0,5}/kg/s)	$k_{2,0}$ (mol.bar^{-1}/kg/s)	EA_1 (kJ/mol)	EA_2 (kJ/mol)
Valeur	$4{,}42.10^{16}$	$2{,}18.10^{6}$	248	62

Tableau I.10 – Paramètres cinétiques identifiés par Zhang et al. (2013).

Encore une fois, les énergies d'activation sont très proches de celles obtenues par Xu et Froment. Les facteurs pré-exponentiels sont quant à eux supérieurs, probablement en raison de la forte teneur en nickel du catalyseur employé.

Ce modèle ne considérant pas la méthanation directe du CO_2, il n'est pas assuré qu'il soit utilisable pour cette dernière réaction. Pour l'application de la réaction de méthanation du CO_2, le problème est en effet de pouvoir discriminer les voies de méthanation, directe ou indirecte, ou de savoir si une des deux est prépondérante par rapport à l'autre.

I.3.4 Synthèse de la seconde partie

La revue de la bibliographie portant sur l'état de l'art de la modélisation des réacteurs catalytiques, appliqué à la réaction de méthanation, a permis de mettre en évidence la problématique complexe de la modélisation d'un milieu poreux et celle de la formulation des cinétiques de réactions en catalyse hétérogène.

Le problème posé par la modélisation d'un milieu poreux est un problème complexe car il nécessite la représentation de différents phénomènes physiques couplés, comme le transfert de la masse, de la chaleur et de la quantité de mouvement, et ce à différentes échelles définies au sein de la structure géométrique du milieu poreux.

Une méthode accessible et couramment utilisée est la méthode du V.E.R qui consiste à transposer les équations de conservation sur le fluide, présent dans les pores du milieu poreux finement divisé, à une échelle macroscopique représentée par le milieu continu équivalent d'un volume élémentaire représentatif. Cette méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique est toutefois fortement critiquable dans le cas de réacteurs dont les dimensions sont faibles en raison des contraintes portant sur la taille d'un volume élémentaire représentatif par rapport à l'échelle de la microstructure et celle des canaux réactifs.

Le principal inconvénient de cette méthode est la perte d'informations qu'elle entraine, certains phénomènes de transfert n'étant plus directement résolus mais intégrés dans des coefficients globaux apparus dans les équations de conservation. La difficulté est alors de déterminer ces coefficients par des corrélations, appelées équations de fermeture, qui sont pour la plupart spécifiques au système utilisé et qui doivent donc être obtenus par expérience directe sur les réacteurs utilisés. L'aspect thermique de la réaction de méthanation étant un aspect essentiel, il apparait alors inévitable de caractériser ces transferts expérimentalement dans les réacteurs utilisés et avec le catalyseur utilisé.

Cette revue de la biliographie a également mis en évidence le manque de travaux sur le sujet de la formulation d'une cinétique méthanation de CO_2, applicable dans la gamme de paramètres envisagés dans notre étude. Cette absence de loi générique provient en grande partie du fait que les mécanismes des réactions demeurent toujours mal connus. En particulier, la question de la discrimination de la voie de méthanation du CO_2 directe et indirecte, par la combinaison de la réaction de gaz à l'eau inverse et de la méthanation de CO, est encore posée. Cette interrogation est de plus appuyée par les considérations mécanistiques supposant que la méthanation de CO_2 suit la méthanation de CO.

Afin d'établir un modèle de simulation de réacteurs-échangeurs suffisamment représentatif pour analyser les comportements et les performances de ces derniers et de les optimiser, il apparait nécessaire de caractériser expérimentalement les phénomènes et paramètres importants lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanation de CO_2 en réacteur-échangeur. En particulier, vitesses de réaction et les phénomènes de transferts thermiques seront étudiés au cours de cette thèse.

I.4 Conclusions du premier chapitre

Cette revue de la bibliographie sur les caractéristiques de la réaction de méthanation du dioxyde de carbone, les procédés et réacteurs existants et ceux en développement pouvant être utilisés pour sa mise en œuvre, ainsi que sur les méthodes et modèles pouvant être utilisés pour sa modélisation, a permis l'identification des principaux points clés de la problématique de cette thèse. A savoir la conception, l'étude et l'optimisation de réacteurs-échangeurs innovants pour cette réaction dans le cadre applicatif du Power-to-gas.

Dans une première partie, cette revue a souligné l'importance de la maitrise des températures au sein de réacteurs catalytiques lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanation du CO_2. En particulier, les effets de la température sur le rendement de conversion maximal, imposé par l'équilibre thermodynamique, et sur les phénomènes de désactivation des matériaux catalytiques ont été mis en évidence. Au travers de cette étude, il est apparu que de basses températures sont nécessaires et que le fait que la réaction soit exothermique pose un premier problème à la mise en œuvre de la réaction. Il est cependant connu, d'après la loi d'Arrhénius, que l'obtention de vitesses de réactions importantes nécessite des températures suffisamment élevées, la plage « optimale » de température est donc relativement contrainte. Cette plage de fonctionnement est de plus dépendante du matériau catalyseur utilisé et devra donc être l'objet de plus de précisions.

L'étude des procédés de méthanation développés dans le cadre de la production de SNG à partir de charbon, a permis de faire le tour des solutions industrielles mises en places pour répondre aux besoin de la réaction de méthanation, dans ce cas principalement celle de CO. Il est en particulier apparu que, en partie du fait de la simplicité des réacteurs adiabatiques utilisés, le problème de la maitrise des températures au sein des réacteurs est traité en ayant recours à des mesures énergivores et coûteuses, entrainant de plus une augmentation de la taille des réacteurs. De plus, il s'est avéré que ces procédés sont bien adaptés au cadre de la production de SNG à partir de charbon, mais peinent à satisfaire les exigences d'un procédé de Power-to-gas, concernant notamment les besoins en flexibilité et compacité des installations et la nature des gaz entrant (H_2 et CO_2).

Quelques solutions industrielles mettant en œuvre des réacteurs-échangeurs ont également été étudiées. Ces solutions, utilisent des réacteurs-échangeurs à lit fixe de conception complexe ou à lit fluidisé. Elles se heurtent également au problème de la gestion thermique de la réaction et mettent en place certaines mesures, comme par exemple des alimentations étagées, solution retenue par exemple dans le réacteur-échangeur de méthanation de l'unique démonstrateur de Power-to-gas. Une fois encore, ce genre de mesure entraine des volumes de réacteurs plus élevés et par conséquent des coûts d'installations plus grands.

Une revue de la bibliographie portant sur les développements actuels de réacteurs-échangeurs liés à l'intensification des procédés nous a permis d'apercevoir des solutions innovantes pouvant potentiellement correspondre aux attentes d'un procédé de méthanation pour le Power-to-gas. Si les méthodes avancées de déplacements d'équilibre au sein des réacteurs ne nous parassent pas aujourd'hui répondre aux problèmes directement posés par la mise en œuvre de la réaction de méthanation, les réacteurs-échangeurs permettant d'intensifier les transferts, notamment

de chaleur, au sein de la structure catalytique semblent très prometteurs. En particulier, les réacteurs-échangeurs à lit fixe possédant des dimensions millimétriques, ou « milli-structurés », représentent une solution innovante intéressante. Une autre solution innovante est apportée par les réacteurs-échangeurs utilisant des mousses métalliques comme support d'un dépôt de catalyseur. Les caractéristiques que ces réacteurs-échangeurs doivent présenter pour répondre à la problématique de la réaction sont cependant à définir, et les conditions opératoires associées doivent être précisées.

Enfin, la revue bibliographique sur les outils disponibles pour modéliser les réacteurs-échangeurs étudiés, afin de compléter l'analyse de leur performances et de les optimiser, a pointé du doigt les lacunes ou les points litigieux présents dans la littérature ou liés aux outils de modélisation. Il est notamment apparu que la validité de la méthode de représentation pratiquement utilisée, la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique (méthode du V.E.R.), peut être remise en question lors de son application aux types de réacteurs-échangeurs étudiés. Il est par conséquent nécessaire de procéder à des caractérisations expérimentales des phénomènes essentiels lors de la mise œuvre de la réaction de méthanation du CO_2. En particulier des lois cinétiques de la, ou des réactions entrant en jeu, et des propriétés de transferts thermiques au sein des milieux poreux étudiés doivent être déterminées dans le but d'avoir un modèle suffisamment représentatif pour répondre aux questionnements de cette thèse.

Chapitre II

Caractérisation expérimentale des performances de trois réacteurs-échangeurs de méthanation spécifiques

II.1 Introduction **83**
II.2 Description des moyens expérimentaux utilisés **83**
II.2.1 Le catalyseur de référence de l'étude 83
II.2.2 Installations expérimentales 84
II.2.3 Protocoles expérimentaux 87
II.2.3.1 Activation du catalyseur 87
II.2.3.2 Expériences de méthanation 87
II.2.3.3 Remplissage des deux réacteurs-échangeurs à lit fixe 88
II.3 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire **89**
II.3.1 Description du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire 89
II.3.2 Etude des performances du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire . . 91
II.3.2.1 Comportement caractéristique du réacteur-échangeur. . . . 91
II.3.2.2 Influence de la pression et des températures opératoires . . 92
II.4 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré **96**
II.4.1 Description du réacteur-échangeur 96
II.4.2 Etude des performances du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré 97
II.4.2.1 Profils de température mesurés et estimation des températures maximales atteintes au sein du lit catalytique 98
II.4.2.2 Influence des températures opératoires et de la pression opératoire 99
II.4.2.3 Influence du débit de gaz réactifs 102
II.4.2.4 Capacité de suivi de charge 104
II.4.2.5 Conclusions de l'étude des performances du réacteur-échangeur et points de fonctionnements retenus 106
II.4.3 Mesure des profils de conversion et de sélectivité par prélèvements de gaz in situ 107

II.4.3.1 Système de prélèvement utilisé . . . 108
II.4.3.2 Profils de conversion et de sélectivités mesurés . . . 108
II.4.4 Amélioration de la gestion thermique du réacteur-échangeur : utilisation de différentes températures de refroidissement . . . 111
II.4.4.1 Configuration des circuits de caloporteur au sein du réacteur-échangeur . . . 111
II.4.4.2 Conséquences sur les performances du réacteur-échangeur . 112
II.4.4.3 Simulation de l'effet de la désactivation du catalyseur sur le comportement du réacteur-échangeur avec deux températures de refroidissement . . . 114
II.4.5 Conclusions sur l'étude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré 115
II.5 Etude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique . . . 117
II.5.1 Le réacteur-échangeur et les structures catalytiques utilisées . . . 117
II.5.1.1 Description du réacteur-échangeur . . . 117
II.5.1.2 Mousses en aluminium utilisées et procédure de dépôt du catalyseur . . . 118
II.5.2 Etude du comportement du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique . . . 119
II.5.2.1 Influence des températures opératoires et de la pression opératoire . . . 120
II.5.2.2 Influence du débit de gaz réactifs . . . 122
II.5.3 Conclusions sur l'étude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique . . . 123
II.6 Désactivation des catalyseurs : phénomènes responsables, conséquences et gestion . . . 124
II.6.1 Etude de la désactivation de quelques milligrammes de catalyseur en conditions isothermes . . . 124
II.6.2 Etude de la désactivation du catalyseur à l'échelle du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 126
II.6.2.1 Description des essais réalisés . . . 126
II.6.2.2 Analyse des catalyseurs usagés . . . 131
II.7 Conclusions du second chapitre . . . 136

II.1 Introduction

La conception, la modélisation et l'optimisation de réacteurs-échangeurs nécessitent la connaissance des comportements chimique et thermique des matériaux et structures de catalyseur utilisés. L'étude expérimentale des performances de trois réacteurs-échangeurs de configurations différentes, définis et réalisés spécifiquement pour ces travaux, est présentée dans ce chapitre.

Dans un premier temps, le catalyseur, les moyens et protocoles expérimentaux utilisés sont détaillés. Dans un second temps, l'étude préliminaire d'un premier réacteur-échangeur à lit fixe annulaire, réalisée afin d'évaluer les performances du catalyseur choisi et le comportement d'un réacteur-échangeur à lit fixe de dimensions standards, est présentée. Puis, les comportements et performances de deux réacteurs-échangeurs innovants conçus afin de répondre au problème de la gestion thermique de la réaction, l'un étant à lit fixe milli-structuré et l'autre à structure monolithique en mousse métallique, sont évalués. Enfin, une dernière partie est dédiée à l'étude de la désactivation du catalyseur au cours du temps au travers d'expériences réalisées à l'échelle de quelques dizaines de milligrammes de catalyseur et à l'échelle du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. L'importance et les conséquences de cette désactivation sont évaluées et ses principales causes mises en évidence.

Une conclusion termine le chapitre en présentant les principales caractéristiques des réacteurs-échangeurs mises en évidence par cette étude et leurs évolutions temporelles, ainsi que les perspectives que cette étude expérimentale a révélé en relation avec une application de Power-to-gas.

II.2 Description des moyens expérimentaux utilisés

II.2.1 Le catalyseur de référence de l'étude

Le catalyseur utilisé au cours de cette thèse est un catalyseur commercial fourni par la société Evonik Degussa. Il est vendu sous la référence « Octolyst 1001 » et est constitué de nickel déposé sur un support d'alumine γ. Ce catalyseur se présente sous la forme de trilobes extrudés possédant un diamètre de l'ordre de 1,6 mm et une longueur comprise entre 3 et 7 mm. Ses caractéristiques, fournies par le fabricant, sont résumées dans le tableau II.1.

Diamètre	Masse volumique en vrac	% massique nickel	Surface BET
1,5 - 1,7 mm	700 - 900 kg/m^3	14 -17%	>150 m^2/g

Tableau II.1 – Propriétés du catalyseur « Octolyst 1001 » fournies par Evonik Degussa.

Des analyses de surface spécifique par la méthode et BET (Brunauer, Emmett et Teller) et de volume de pores par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) ont également été effectuées. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.2.



FIGURE II.1 – Photo du catalyseur « Octolyst 1001 ».

Surface spécifique BET	Volume des pores	Diamètre moyen des pores
222 m^2/g	0,46 cm^3/g	8,2 nm

Tableau II.2 – Propriétés du catalyseur « Octolyst 1001 » déterminées par analyse BET et BJH.

Enfin, l'analyse du catalyseur neuf par diffraction aux rayons X ne révèle pas de pics de diffraction liés à l'oxyde de nickel ou au nickel, ce qui suggère que le nickel est bien dispersé à la surface du catalyseur avec une taille moyenne de cristallites inférieure à la limite de détection de l'appareil, soit moins de 5 nm. Des résultats similaires ont été obtenus avec le même catalyseur dans la littérature (Oliveira 2009, Silvey 2012).

II.2.2 Installations expérimentales

Deux installations expérimentales sont utilisées au cours de cette thèse.

Le premier banc d'essai est le banc « SYDGAHR » situé au CEA de Grenoble. Ce banc est utilisé pour les essais de méthanation de CO_2 à l'échelle des réacteurs-échangeurs étudiés. Un schéma du banc avec ses principaux composants et son instrumentation principale est présenté sur la figure II.2. Les principales mesures réalisées sur le banc et leurs incertitudes sont résumées dans le tableau II.3.

Ce banc permet l'utilisation de différents gaz : hydrogène, dioxyde de carbone et argon comme gaz inerte. Les débits de gaz sont mesurés et régulés par des débitmètres massiques. La température des gaz est élevée dans un préchauffeur électrique avant d'alimenter le réacteur-échangeur catalytique jusqu'à une valeur maximale de 400°C. Un capteur de pression différentielle donne accès aux pertes de pression au sein du réacteur. Des thermocouples sont placés sur le banc, notamment au sein du réacteur étudié afin de mesurer les profils de températures dans le lit catalytique. Plus de détails sur l'instrumentation des réacteurs-échangeurs sont donnés lors de la présentation de l'étude de leurs performances.

Le réacteur-échangeur est refroidi par un caloporteur dont la température est régulée par un thermo-régulateur fourni par la société « HUBER ». Le fluide caloporteur utilisé est une huile minérale ayant une température maximale d'utilisation de 330°C. Le débit d'huile circulant dans le circuit de caloporteur est mesuré par un débitmètre massique Coriolis. Il dépend des réacteurs utilisés et varie typiquement de 3 à plus de 30 L/min. Lors de certains essais, un thermo-régulateur fourni par la société « LAUDA » et une huile caloporteuse différente ont été

utilisés, permettant d'atteindre des températures de 350°C.

Le gaz issu du réacteur est refroidi par un condenseur à eau (18°C) suivi d'un séparateur pour enlever l'eau condensée des gaz secs. Le débit du gaz sec est ensuite mesuré par un débitmètre Coriolis permettant la mesure précise du débit massique. Dans la pratique et du fait de la fluctuation de la mesure et des autres régulations (pression,débit,..), la mesure est fiable pour des débits supérieurs à 1,5 g/min. L'eau condensée issue du séparateur est recueillie dans un réservoir placé sur une balance pour en mesurer la masse. La pression dans le réacteur est régulée en aval du condenseur par deux vannes de régulation (ou déverseurs) fonctionnant dans des plages de débits différentes placées en parallèle. La pression maximale admissible sur le banc d'essai est de 17 bar.

Une partie du gaz sec est prélevée après les vannes de régulation de pression pour une analyse de sa composition par un micro-chromatographe. Ce chromatographe est équipé de deux colonnes différentes : une colonne de tamis moléculaire (MS 5A) permettant la séparation de CO, CH_4 et H_2 ; et une colonne d'adsorbant polymère (PPU) permettant entre autres l'analyse du CO_2, de l'éthane, de l'éthène et de l'éthyle. La mesure de la composition est réalisée par des détecteurs de conductivité thermique (ou TCD) qui sont utilisés en sortie de chaque colonne.

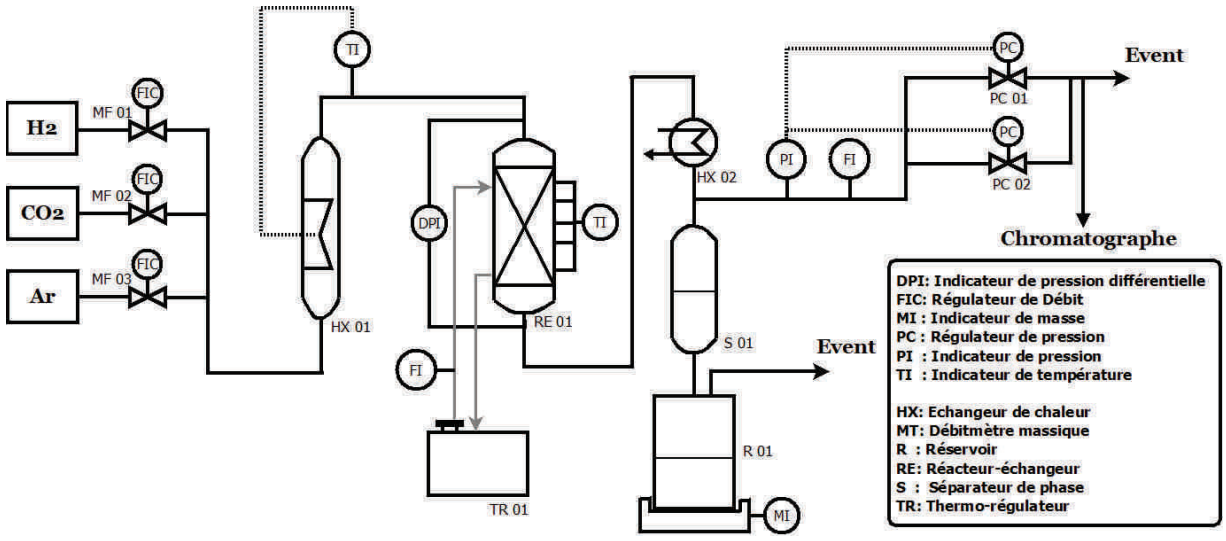


FIGURE II.2 – Schéma de principe du banc d'essai « SYDGAHR » dédié aux tests de réacteurs catalytiques du CEA de Grenoble.

L'analyse de la composition du gaz sec et la mesure de son débit et de la masse d'eau condensée permettent de calculer le taux de conversion du CO_2 et la sélectivité en CH_4 obtenus en sortie de réacteur et ainsi de caractériser les performances chimiques des réacteurs étudiés. Les incertitudes pesant sur les taux de conversion de CO_2 et sélectivité en CH_4 dépendent de la méthode utilisée et peuvent parfois être relativement élevées. Dans cette étude, plusieurs méthodes de calcul sont utilisées et comparées pour vérifier la cohérence des différentes mesures. Avec les différentes méthodes utilisées, l'incertitude sur le taux de conversion calculé et celle sur la sélectivité en méthane sont évaluées à 5%. L'incertitude relative portant sur des taux de conversion inférieurs à 40% est toutefois évaluée à 10%. Les méthodes de calcul du taux de conversion et de la sélectivité en méthane, ainsi que les incertitudes associées, sont détaillées

Mesure	Capteur	Plage	Incertitude
Débit de CO_2	Débitmètre massique	[0-12,5] NL/min	$1\%_{\text{relatif}}$
Débit d'argon et d'H_2	Débitmètre massique	[0-50] NL/min	$1\%_{\text{relatif}}$
Température	Thermocouple type K	[0-1100]°C	1,5°C
Pertes de pression réacteur	Capteur de pression différentiel	[0-0,622] bar	0,5 mbar
Débit massique gaz sec	Débitmètre Coriolis	>1,5 g/min	$0{,}1\%_{\text{relatif}}$
Pression opératoire	Capteur de pression	[0-20] bar abs.	0,02 bar

Tableau II.3 – Principales mesures réalisées sur le banc d'essai « SYDGAHR » : plages de mesures et incertitudes.

en annexe B.

Le second banc d'essai, situé à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), est dédié à l'étude des cinétiques réactionnelles à l'échelle de quelques dizaines de milligrammes de catalyseur. L'utilisation de faibles quantités de catalyseur permet de diminuer l'énergie dégagée par la réaction et donc de se rapprocher de conditions de fonctionnement isothermes. Dans les travaux présentés dans cette thèse, il est utilisé pour la réalisation d'expériences de longue durée à petite échelle et pour la caractérisation des cinétiques de réactions présentées dans le troisième chapitre.

La configuration de ce banc est proche de celle du banc présenté précédemment, avec des équipements différents du fait des plus faibles débits traités. Ce banc permet l'utilisation de CO_2, CO, CH_4 et H_2, de l'azote est utilisé comme gaz inerte. Les gammes de débits de ces gaz sont de [0-100] NmL/min et leur incertitude est de 1% relatif. Les gaz réactifs sont préchauffés au sein d'un four en céramique avant d'alimenter le réacteur. Ce réacteur est placé lui aussi dans un four permettant d'atteindre des températures jusqu'à 800°C. Le réacteur est un tube en acier inoxydable de 9,5 mm de diamètre interne. Un thermocouple de type K (incertitude +/- 1,5°C) est inséré dans le réacteur afin de mesurer la température du catalyseur.

Le gaz issu du réacteur est ensuite refroidi et la vapeur est condensée dans un condenseur à effet Peltier (T≈10°C). Une fraction du gaz sec est alors dérivée vers un micro-chromatographe, identique à celui du banc d'essai précédent, afin d'analyser sa composition. L'incertitude sur les taux de conversion du CO_2 et sur les sélectivités en CH_4 déterminés à partir de ces mesures est également estimée à 5% relatifs.

La pression opératoire sur le banc est régulée par une vanne de régulation située en aval du condenseur et ceci jusqu'à une valeur maximale de 10 bar. Un capteur de pression est de plus présent en amont du préchauffeur de gaz.

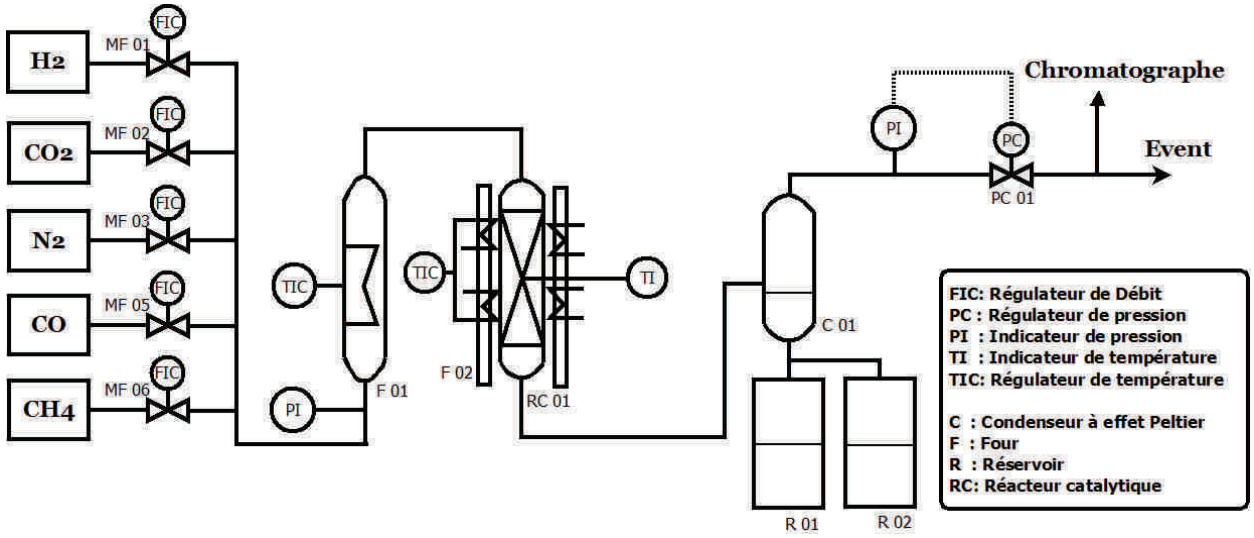


FIGURE II.3 – Schéma du banc d'essai dédié à l'étude des cinétiques réactionnelles de l'ICPEES.

II.2.3 Protocoles expérimentaux

II.2.3.1 Activation du catalyseur

La phase active du catalyseur à l'état de réception se présente sous la forme d'oxyde de nickel. Une étape de réduction est alors nécessaire pour que celui-ci présente une activité catalytique. Le catalyseur se présente toutefois sous une forme dite « pré-réduite », qui nécessite une température relativement basse pour réduire l'oxyde de nickel (250°C contre 400 à 500°C généralement).

L'activation du catalyseur est réalisée conformément aux consignes du fabricant. Celle-ci est effectuée à une température de 250°C, à la pression atmosphérique, sous un flux d'hydrogène dilué à 50% dans un gaz inerte (argon ou azote). Ces conditions sont maintenues jusqu'à ce que la composition d'hydrogène soit revenue et stabilisée à sa valeur initiale lorsqu'un suivi de celle-ci est réalisé, sinon pendant une durée conservative de cinq heures.

II.2.3.2 Expériences de méthanation

La réalisation d'un essai de méthanation débute lorsque les températures du gaz d'alimentation et du caloporteur ont atteint leurs valeurs de consignes. La montée en température de ces équipements est faite préalablement sous un flux de gaz inerte.

Afin de toujours opérer avec le même état initial et pour éviter tout dépôt éventuel de carbone, l'hydrogène est toujours introduit avant le dioxyde de carbone. Les conditions opératoires sont alors maintenues jusqu'à la stabilisation des températures au sein du réacteur et de la composition du gaz en sortie du réacteur. Le temps nécessaire à cette stabilisation est variable, d'environ une dizaine de minutes à quelques dizaines de minutes. A partir de l'obtention d'un comportement stable du réacteur, l'expérience est maintenue pendant quelques dizaines de minutes.

Du fait de la présence de pertes thermiques entre le préchauffeur de gaz et l'entrée des réacteurs, la température réelle du gaz à l'entrée du lit catalytique est mal connue. Ces pertes, ou échanges, sont notamment le fait de transferts de chaleur dans les éléments de distribution de gaz des réacteurs, ceux-ci étant à une température proche de celle du caloporteur. Afin de résoudre ce problème, les essais sont toujours réalisées avec des températures d'alimentation de gaz et de caloporteur identiques. Dans les pages suivantes, ces deux températures seront résumées sous le terme de « températures opératoires ». De même, la pression de fonctionnement du banc, régulée après le condenseur, sera appelée « pression opératoire ».

A la fin des essais, la température du réacteur est abaissée jusqu'à environ 50°C en présence d'un balayage de gaz inerte. Le réacteur est laissé sous gaz inerte à une pression de 5 bar et isolé lorsque celui-ci est en arrêt.

Enfin, des expériences dites « de référence » sont quotidiennement effectuées lors des différentes campagnes d'essais afin d'évaluer l'état de désactivation du catalyseur.

II.2.3.3 Remplissage des deux réacteurs-échangeurs à lit fixe

Du fait de leur structure de lits granulaires, le remplissage des lits fixes peut être imparfait et non homogène. Cette non homogénéité peut entrainer la formation de court-circuits hydrauliques au sein du lit et modifier le comportement des réacteurs étudiés. Afin d'obtenir le remplissage le plus homogène possible, le lit est tassé par vibrations. On considère généralement que le tassement maximal d'une poudre est atteint après 2000 vibrations (Saleh et Guigon 2009). Le remplissage des réacteurs-échangeurs à lit fixe s'effectue ainsi sur un plateau vibrant permettant de tasser le lit catalytique au fur et à mesure de son insertion au sein du réacteur. La mesure de la masse de catalyseur mise en place dans les canaux réactifs des réacteurs permet de valider le bon remplissage de ceux-ci.

II.3 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire

Afin d'évaluer le comportement du catalyseur utilisé pour la réaction de méthanation de CO_2 et d'étudier les difficultés posées par sa mise en œuvre au sein d'un réacteur-échangeur à lit fixe, une campagne d'essais préliminaires a été menée avec un réacteur-échangeur à lit fixe possédant des dimensions représentatives d'un réacteur-échangeur multitubulaire généralement utilisé dans les procédés industriels.

Cette campagne d'essai a également pour but l'obtention de données expérimentales pour établir et valider un modèle numérique de simulation qui sera détaillé dans le chapitre suivant.

II.3.1 Description du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire

Le réacteur-échangeur utilisé pour cette étude préliminaire est un réacteur à lit fixe refroidi par sa paroi externe. Ce réacteur est constitué d'un cylindre interne où se situe le lit catalytique. Le diamètre externe du lit est de 50 mm pour une longueur de 344 mm délimitée par des grilles percées permettant de répartir de débit de gaz. Afin de limiter la masse de catalyseur, un barreau central de 20 mm de diamètre est placé au centre du lit catalytique. L'espace dédié au catalyseur est donc un espace annulaire possédant diamètre interne de 20 mm et un diamètre externe 50 mm. Le volume utile au lit catalytique est ainsi de 0,57 L. Afin que le barreau central, ou noyau, ne perturbe pas le comportement thermique du réacteur, le matériau choisi pour ce dernier est une céramique réfractaire présentant une conductivité thermique voisine de 0,5 W/m/K. Grâce à cette faible valeur de conductivité, le flux thermique de conduction dans le barreau est en effet négligeable devant la convection du gaz au sein du lit catalytique.

Le refroidissement du réacteur est assuré par une huile caloporteuse circulant dans un canal hélicoïdal de section rectangulaire placé dans la paroi externe du réacteur. Ce canal mesure 10 mm de haut et 5 mm de large, le pas de l'hélicoïde est de 35 mm. Pour cette campagne d'essais, le thermo-régulateur de la société « LAUDA » est utilisé. Le débit d'huile circulant dans le canal est proche de 10 L/min selon la courbe de pompe du régulateur fournie par le fabricant, sa valeur réelle n'ayant pas été mesurée. Les températures mesurées dans le canal du caloporteur lors des essais réalisés n'indiquent aucune augmentation notable de la température de l'huile, les différences de températures mesurées étant comprises dans les incertitudes de mesure (1,5°C). Le refroidissement est par conséquent considéré isotherme.

Le réacteur-échangeur est équipé de vingt-et-un thermocouples au sein du lit fixe et de cinq autres thermocouples situés dans le canal du caloporteur. Les thermocouples situés dans le lit catalytique sont placés à sept positions axiales avec trois positions radiales différentes. Les positions axiales de ces thermocouples sont fournies dans le tableau II.4. Pour chacune de ces positions trois thermocouples sont insérés aux coordonnées radiales suivantes : 11, 17,5 et 24 mm par par rapport au centre du réacteur, soit respectivement à 1 mm du noyau central, au centre du lit fixe et à 1 mm de la paroi. L'incertitude sur la position des thermocouples est évaluée à +/- 1 mm.

Afin de connaitre la température des gaz à l'entrée du lit catalytique, le réacteur n'est rempli de catalyseur que jusqu'au premier étage de thermocouples. Des grains inertes d'alumine dense

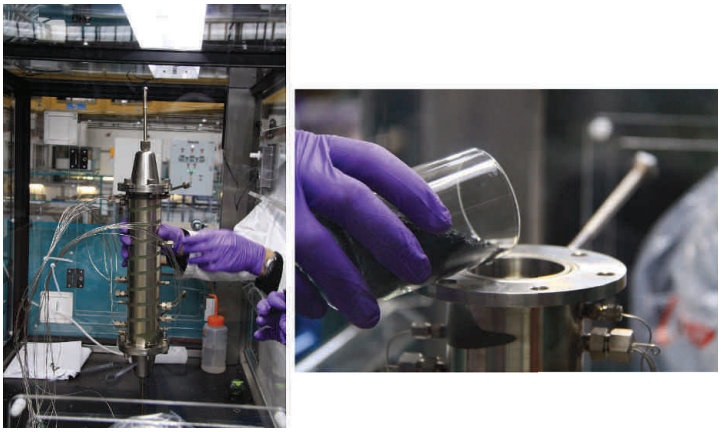


FIGURE II.4 – Photographie du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire.

sont alors utilisés pour compléter l'espace du réacteur. Cette zone remplie d'alumine, au contact du caloporteur, permet de porter le gaz d'entrée à une température égale à celle du caloporteur. Par la suite, les coordonnées axiales utilisées prendront comme origine la position du premier étage de thermocouples (voir II.4). Un schéma de vue en coupe du réacteur est donné dans la figure II.5.

Position axiale	1	2	3	4	5	6	7
Coordonnée axiale (mm) (origine grilles)	26,5	49	79	99	131,5	219	309
Coordonnée axiale (mm) origine premiers thermocouples	0	22,5	52,5	72,5	105	192,5	282,5

Tableau II.4 – Positions axiales des thermocouples situés dans le lit catalytique du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire.

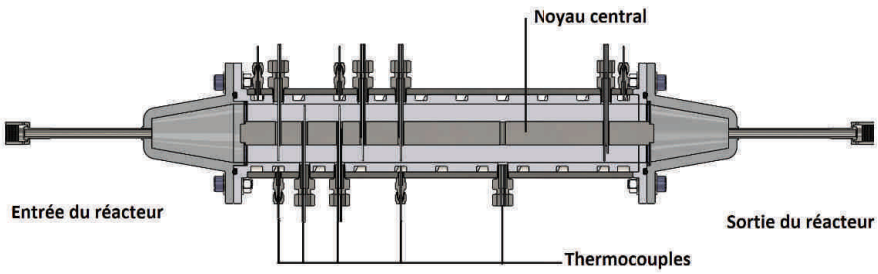


FIGURE II.5 – Vue en coupe du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire.

Le catalyseur est utilisé ici directement sous sa forme de trilobes, la masse de catalyseur introduite dans ce réacteur est de 395 grammes, ce qui correspond à une densité de catalyseur (tassée), par unité de volume du canal réactif, de 754 kg.m^{-3}.

II.3.2 Etude des performances du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire

II.3.2.1 Comportement caractéristique du réacteur-échangeur.

Les performances du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire ont été étudiées pour des pressions opératoires comprises entre 2,5 et 12 bar et pour des températures opératoires comprises entre 200 et 275°C. L'étude a été effectuée pour des débits de CO_2 et d'hydrogène de 5 et 20 NL/min respectivement.

Lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanation de CO_2 dans ce réacteur-échangeur, de fortes élévations de températures ont été observées. Afin de limiter ces élévations, une dilution importante par un gaz inerte (argon) est imposée. En suivant les données issues de la revue bibliographique présentée dans le chapitre précédent, une température maximale de 550°C est retenue comme limite pour la désactivation du catalyseur. Le débit d'argon utilisé est de 50 NL/min, ce qui correspond à un taux de dilution de 3.

Un exemple de profil de température mesuré au sein du lit catalytique est présenté dans la figure II.6 pour une pression de 4 bar et des températures opératoires de 250°C. Le temps nécessaire à l'obtention du régime stationnaire est typiquement compris entre 30 et 60 minutes.

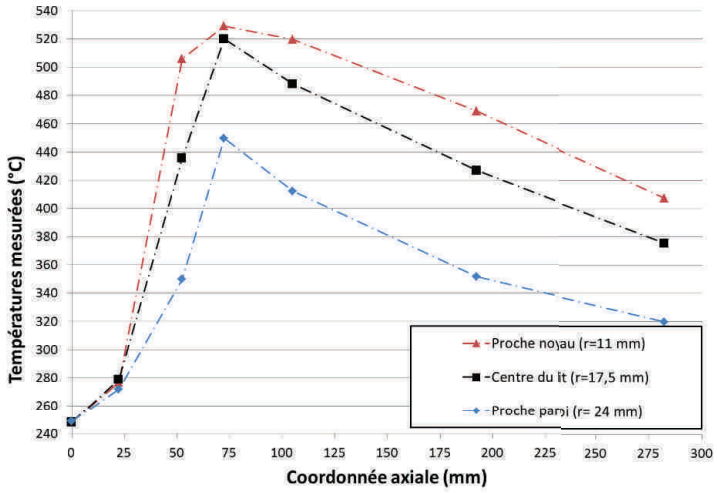


FIGURE II.6 – Profils de températures mesurés au sein du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire. (*Conditions : P=4 bar - T=250°C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

Malgré le recours à une forte dilution par un gaz inerte, permettant à la fois de déplacer l'équilibre thermodynamique vers une conversion plus faible, de diminuer la vitesse de réaction et d'augmenter la capacité calorifique du mélange de gaz, l'élévation de température au sein du lit catalytique reste importante. En moins de 10 centimètres, la température mesurée s'élève de 250 à 530°C, soit une augmentation de 280°C. Une augmentation moindre est toutefois observée dans les 25 premiers millimètres, ce qui indique un démarrage plus lent de la réaction pour une température inférieure à 280°C. Les températures indiquées ici ne sont cependant que celles mesurées aux positions des thermocouples, la température maximale réellement atteinte

au sein du lit catalytique peut être supérieure.

La résistance thermique présente au sein du lit catalytique et celle entre le fluide caloporteur et le lit sont mises en évidence. Un écart de température maximal d'environ 80°C est mesuré au sein du lit, entre les thermocouples situés à proximité de la paroi et du noyau. Une différence de température maximale de 200°C est également mesurée entre la température du caloporteur et celle mesurée par le thermocouple situé à proximité de la paroi externe du réacteur. L'épaisseur de paroi en acier inoxydable entre le caloporteur et le lit catalytique n'étant que de 3 mm, cette différence de température est due à la résistance thermique localisée à l'interface entre le lit et cette paroi.

Ces fortes résistances thermiques sont aussi mises en évidence par les évolutions des températures dans la seconde partie du réacteur, où les températures diminuent lentement, jusqu'à des valeurs comprises entre 410 et 320°C. Ces températures élevées contraignent la conversion finale du CO_2 en raison de la limite à l'équilibre thermodynamique.

Les conversions obtenues lors des essais sont généralement supérieures à 80%, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Ces conversions élevées sont dues aux températures élevées atteintes dans le lit catalytique et à la grande masse de catalyseur utilisée. Le GHSV utilisé lors de ces essais, rapport entre le débit de gaz réactifs en alimentation (donc sans le gaz inerte) et le volume occupé par le lit de catalyseur, n'est en effet que de 2800 h^{-1}.

La sélectivité en méthane est quant à elle proche de l'unité, la présence de CO ou d'autres composés n'étant pas révélée par le chromatographe, dont les limites de détection pour le CO et l'éthane sont de l'ordre de 100 ppm. L'utilisation d'une forte dilution réduit cependant fortement la proportion des gaz réactifs et produits et rend plus difficile la quantification de composés présents en faibles quantités.

Enfin, malgré le fort débit de gaz inerte, les pertes de pression mesurées aux bornes du réacteurs sont relativement faibles, comprises entre 100 et 200 mbar.

II.3.2.2 Influence de la pression et des températures opératoires

L'influence de la pression opératoire et celle des températures opératoires ont particulièrement été étudiées. Ces paramètres opératoires sont en effet déterminants pour le comportement du réacteur car ils conditionnent les vitesses de réactions, l'équilibre thermodynamique de la réaction ou encore la valeur du flux de chaleur échangé à la paroi. Cette étude a été réalisée en conservant un taux de dilution par de l'argon égal à 3.

La figure II.7 présente l'évolution de la température maximale mesurée et celle du taux de conversion de CO_2 obtenu en fonction de la pression opératoire pour différentes températures opératoires. Des sélectivités proches de l'unité sont obtenues dans tous les essais réalisés. Les profils de températures mesurés à proximité du barreau central avec des températures opératoires de 250°C pour différentes pressions sont présentés dans la figure II.8.

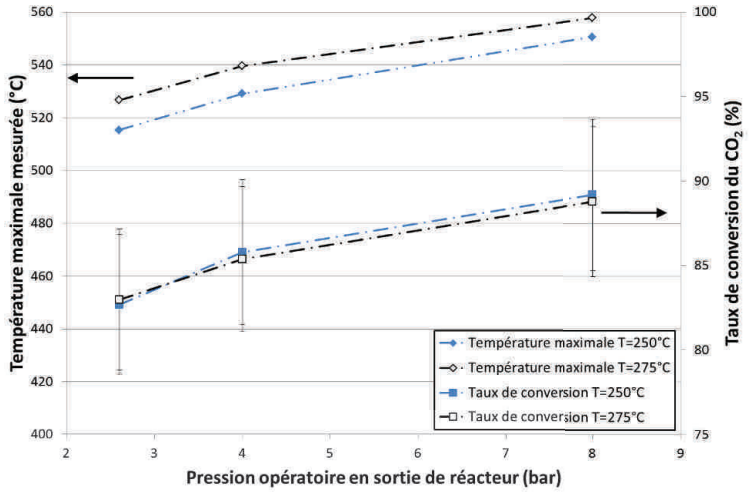


FIGURE II.7 – Evolutions de la température maximale mesurée et du taux de conversion de CO_2 en fonction de la pression pour différentes températures opératoires avec le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

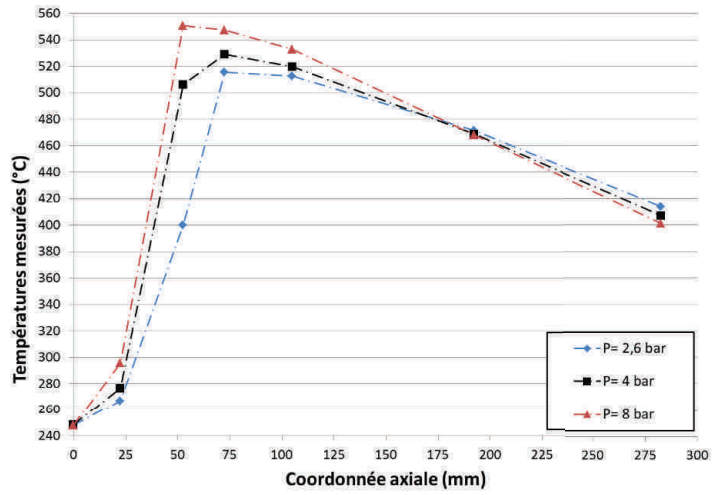


FIGURE II.8 – Profils de température mesurés à proximité du barreau central au sein du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire pour différentes pressions. (*T= 250°C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

L'augmentation de la pression opératoire entraine une augmentation du taux de conversion due notamment au déplacement de l'équilibre thermodynamique vers des taux supérieurs. Des taux de conversion de 89% sont atteints sous une pression de 8 bar. Cette augmentation de la conversion s'accompagne d'une augmentation de la température maximale mesurée au sein du lit catalytique, celle-ci dépassant la valeur de 550°C. Peu de différences significatives sont notées entre des températures opératoires de 250 et 275°C si ce n'est une température de lit légèrement plus élevée à 275°C.

Lorsque la pression augmente, le front réactif se déplace vers l'amont du réacteur sous l'effet d'une augmentation de la vitesse de réaction. Une élévation plus rapide des températures, que

l'on pourrait qualifier « d'emballement thermique », est toujours observée dès que la température atteint la valeur de 280°C. Parce que le front réactif est positionné plus en amont lorsque la pression augmente, la température en sortie de réacteur est légèrement plus basse.

L'évolution des profils de températures mesurés dans le lit avec les températures opératoires, ceci sous une pression opératoire de 4 bar est présentée dans la figure II.9. L'augmentation des températures opératoires augmente la vitesse de réaction et provoque le déplacement du front réactif vers l'amont du réacteur. L'influence de la température du caloporteur est cependant plus importante que celle de la pression opératoire car elle conditionne aussi l'échange de chaleur à la paroi. Un important retard au démarrage de la réaction, est observé à 225°C. Aucun front réactif n'est observé avec des températures opératoires de 200°C.

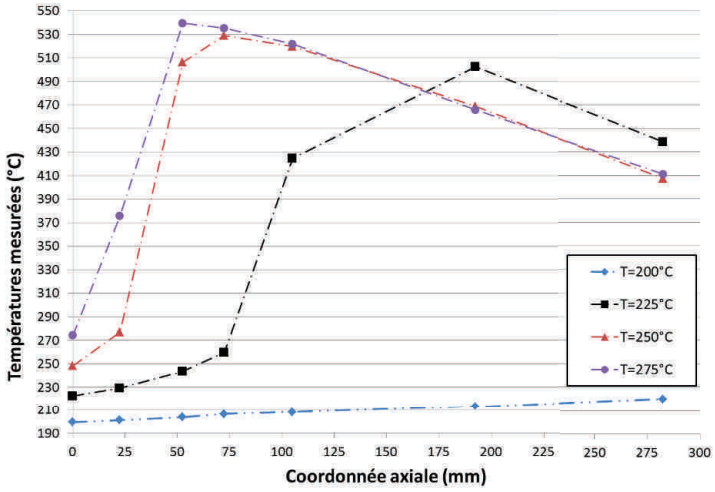


FIGURE II.9 – Profils de température mesurés à proximité du barreau central au sein du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire pour différentes températures opératoires. (*P= 4 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

L'extinction du front réactif aux basses températures opératoires permet donc d'éviter d'atteindre des températures élevées pouvant nuire à la durée de vie du catalyseur. Néanmoins, comme le montrent les évolutions des températures maximales mesurées et du taux de conversion en fonction de ces températures, présentées dans la figure II.10, cette extinction s'accompagne d'une très forte chute du taux de conversion. Abaisser la température de caloporteur pour éviter que l'emballement thermique ne se produise ne constitue donc pas une stratégie viable de limitation des températures au sein du lit catalytique avec ce type de réacteur-échangeur.

Dès lors qu'une élévation de température est observée dans le lit catalytique, la température maximale mesurée est supérieure à 500°C et les taux de conversion obtenus sont élevés (>80%). Le taux de conversion n'est toutefois que peu sensible aux températures opératoires entre 225 et 275°C. Les taux de conversion obtenus pour une pression de 4 bar sont en effet de 83% à 225°C, 85,8% à 250°C et 85,4% à 275°C. Cette faible évolution pourrait être liée à la compétition entre vitesses de réactions et équilibre thermodynamique.

La désactivation du catalyseur n'a pas été étudiée précisément lors de cette campagne d'essais préliminaire. Aucune baisse de conversion n'a été observée lors d'un essai réalisé pendant

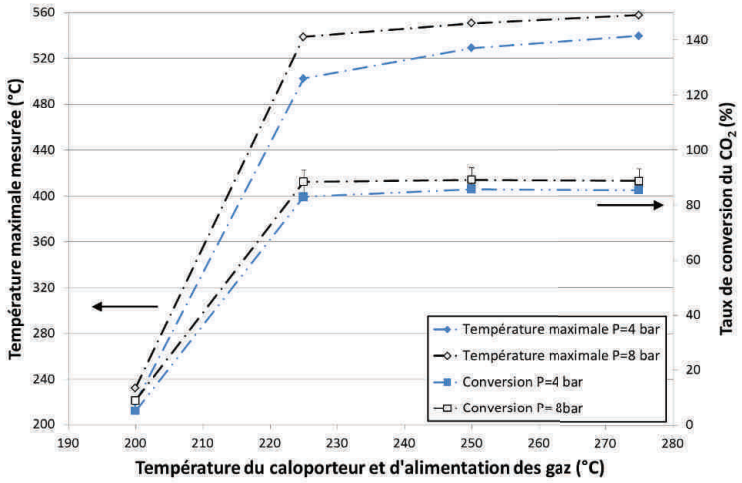


FIGURE II.10 – Evolutions de la température maximale mesurée et du taux de conversion de CO_2 en fonction des températures d'alimentation de gaz et du caloporteur sous différentes pressions avec le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

sept heures consécutives. La croissance de la taille moyenne des cristallites de nickel (ou frittage) a cependant été mise en évidence avec l'analyse du catalyseur usagé par diffraction aux rayons X. Des tailles moyennes de 6 nm ont été déterminées avec l'équation de Scherrer pour le catalyseur situé entre les deux premiers étages de thermocouples, et de 5,2 nm pour le catalyseur situé entre le second et troisième étage de thermocouple.

Finalement, la problématique de la gestion thermique de la réaction à laquelle sont confrontés les procédés de méthanation décrits dans le chapitre précédent est bien retrouvée. Il est nécessaire d'atteindre des températures relativement élevées au sein du lit catalytique pour obtenir des vitesses de réaction suffisantes et obtenir des taux de conversion du CO_2 élevés, essentiels pour un procédé de Power-to-gas. Ceci nécessite l'utilisation de conditions opératoires permettant l'échauffement du lit catalytique, tout en conservant de basses températures en sortie de réacteur pour favoriser l'équilibre thermodynamique. Lorsque cet échauffement se produit, il est difficile de limiter l'élévation de la température en dessous d'une valeur acceptable pour la durée de vie du catalyseur avec des réacteurs-échangeurs en lits fixes classiques. Des mesures visant à réduire la température atteinte, comme une recycle de gaz généralement utilisée, ou ici une dilution par un gaz inerte, sont alors nécessaires. Ces mesures s'accompagnent cependant de coûts additionnels et de volumes de réacteurs plus importants.

L'amélioration des transferts thermiques au sein du réacteur-échangeur représente une voie d'amélioration pouvant permettre d'éviter le recours à de telles mesures. Dans les travaux présentés ci-après, cette voie est étudiée sous deux aspects différents : l'intensification des transferts thermiques par la réduction des tailles caractéristiques du réacteur, et la réduction des résistances thermiques par l'amélioration de la conductivité intrinsèque de la structure catalytique, avec l'utilisation de mousses métalliques en aluminium comme support d'un dépôt de catalyseur.

II.4 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

Afin de réduire les résistances thermiques présentes au sein du lit fixe, un réacteur-échangeur présentant des canaux de faibles dimensions a été conçu. La réduction de la taille des canaux réactifs est accompagnée par la réduction de la taille des grains de catalyseur, ce qui permet également l'amélioration du transfert de chaleur entre le lit et les parois du réacteur-échangeur, au prix, a priori, de pertes de pression plus élevées.

II.4.1 Description du réacteur-échangeur

La réduction des dimensions des canaux réactifs a conduit à la conception d'un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré constitué de 20 canaux réactifs, disposés en 4 nappes de 5 canaux. Ce réacteur est refroidi par un circuit d'huile caloporteuse en courant croisé, lui-même constitué de nombreux canaux intercalés entre les nappes de canaux réactifs (voir figure II.11). Sauf mention contraire, le thermo-régulateur fourni par la société « Huber » est utilisé. Le débit d'huile circulant dans le réacteur-échangeur aux températures étudiées est mesuré à des valeurs voisines de 30 L/min.

Les dimensions des canaux réactifs sont de l'ordre de quelques millimètres. Les dimensions exactes du réacteur-échangeur sont confidentielles. Des rayons de courbures sont présents aux coins de ces canaux afin d'éviter la formation de court-circuits hydrauliques. Le catalyseur est broyé et tamisé entre 300 et 400 μm pour être utilisé. La longueur de canal rempli de catalyseur est de 240 mm. Les canaux de caloporteur possèdent une section carrée de quelques millimètres de côté.

Ce réacteur est fabriqué par assemblage de plaques usinées formant les canaux réactifs et ceux de refroidissement. Cet assemblage est réalisé par un procédé de soudage par diffusion par compaction isostatique à chaud, réalisé à haute température et haute pression (de l'ordre de 1000˚C et 1000 bar). Du fait de l'utilisation de ce procédé d'assemblage, de légères déformations des canaux réactifs ont été observées, représentant plusieurs pourcents de la hauteur des canaux. Outre la modification des dimensions des canaux, le problème majeur posé par ces déformations provient du fait que leurs amplitudes varient d'un canal à l'autre. Par conséquent, les 20 canaux du réacteur-échangeur présentent des dimensions légèrement différentes pouvant influer sur la répartition des débits de gaz réactif, sur le remplissage du catalyseur au sein de ces canaux et sur le comportement du réacteur.

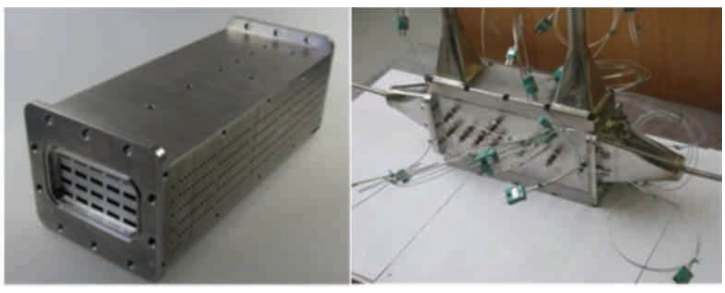


FIGURE II.11 – Photographies du réacteur-échangeur milli-structuré étudié : (gauche) corps du réacteur - (droite) réacteur complet et instrumenté.

Le réacteur-échangeur est équipé de 15 thermocouples répartis dans différents canaux réactifs du réacteur, dont 7 répartis dans un unique canal, appelé « canal instrumenté » et situé au centre de la seconde nappe de canaux. Les thermocouples sont placés au centre des canaux réactifs afin de mesurer les températures les plus élevées du lit catalytique. L'incertitude sur la position des thermocouples est estimée à +/- 1mm, ce qui, compte-tenu des petites dimensions des canaux réactifs, représente une incertitude non négligeable. Deux thermocouples sont également placés à l'entrée et à la sortie du circuit de caloporteur et deux thermocouples supplémentaires sont présents respectivement dans le cône d'alimentation et de sortie des gaz. Les positions des thermocouples sont données dans le tableau II.5. Afin de décaler la position du début du lit pour le placer au plus près du premier thermocouple, certains essais ont été réalisés avec un lit d'alumine d'environ 15 mm à l'entrée des canaux réactifs.

Position au sein du canal instrumenté	1	2	3	4	5	6	7
Coordonnée axiale (mm)	25	49	73	97	141	185	229
Autres thermocouples : « Face inférieure »							
Coordonnée axiale (mm)	25	49	49	97	141	141	
« Face supérieure »							
Coordonnée axiale (mm)	25	97					

Tableau II.5 – Positions des thermocouples au sein des canaux réactifs du réacteur-échangeur milli-structuré *(origine par rapport à l'entrée du lit catalytique)*.

Les canaux réactifs sont délimités par des frittés métalliques en acier inoxydable permettant de maintenir le catalyseur et d'assister la répartition du débit de gaz entre les différents canaux réactifs. La masse totale de catalyseur utilisée au sein du réacteur (sans alumine) est d'environ 110 grammes. La densité apparente du catalyseur correspondante, par unité de volume de canaux réactifs, est de 770 kg.m^{-3}, soit légèrement supérieure à celle obtenue dans le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire avec le catalyseur sous forme d'extrudats, qui est de 754 kg.m^{-3}.

II.4.2 Etude des performances du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

Afin d'étudier les performances de ce réacteur-échangeur et notamment sa capacité à répondre aux problématiques posées par la réaction de méthanation de CO_2, une étude paramétrique est réalisée. Cette étude est effectuée dans des conditions opératoires permettant de limiter la température au sein du lit à moins de 500°C, température limite fixée vis-à-vis de la désactivation du catalyseur. Les essais sont réalisés pour des pressions opératoires comprises entre 1 et 4 bar et des températures opératoires comprises entre 270 et 300°C. La réaction de méthanation est étudiée dans des conditions stœchiométriques, avec des débits de dioxyde de carbone et d'hydrogène compris respectivement entre 2,5 et 7,5 NL/min et entre 10 et 20 NL/min. Les GHSV (Gas Hourly Space Velocity) correspondants sont compris entre 5500 et 16500 h^{-1}. Cette fois, aucune dilution par un gaz inerte n'est utilisée, ce qui rend possible la quantification de composés présents en faibles quantités comme le monoxyde de carbone et

l'éthane.

Dans la totalité des essais réalisés, aucune différence de température notable (<1,5°C) n'est mesurée dans le circuit du caloporteur. Comme pour le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire, le refroidissement est par conséquent considéré comme isotherme.

La campagne d'essais a duré plusieurs jours et été réalisée avec le même catalyseur, initialement neuf. La désactivation de ce dernier au cours de cette campagne a été évaluée grâce à la réalisation quotidienne d'une expérience dite « de référence ». Les principaux résultats obtenus lors de cette étude et l'évaluation de la désactivation associée sont résumés dans l'annexe C.

II.4.2.1 Profils de température mesurés et estimation des températures maximales atteintes au sein du lit catalytique

Malgré le nombre de thermocouples insérés dans les différents canaux réactifs du réacteur-échangeur, l'évaluation précise des profils thermiques présents au sein de ces canaux est difficile en raison de la raideur du front réactif et de son apparition dès le début du lit catalytique. Afin de rapprocher ce front réactif de la position du premier thermocouple de mesure, un lit d'alumine d'une longueur de 15 +/- 3 mm est placé à l'entrée des canaux réactifs avant le lit de catalyseur. Ainsi, la position du premier thermocouple par rapport au début du lit catalytique est de 10 +/- 3 mm au lieu de 25 mm. Un exemple de profil de température mesuré au sein du réacteur-échangeur est présenté dans la figure II.12. Dans cette figure, les mesures effectuées dans le canal instrumenté ont été reliées afin de faciliter la lecture mais cette courbe ne saurait représenter le profil réel.

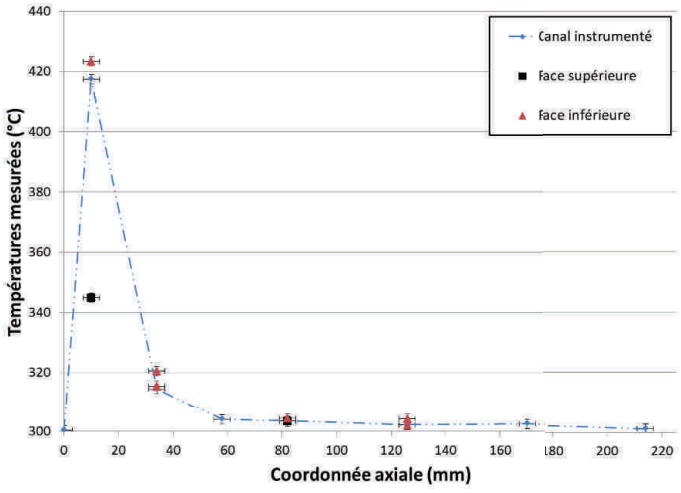


FIGURE II.12 – Exemple de profils de température mesurés au sein du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. (*Conditions : T=300°C - P=1,25 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

La température maximale atteinte dans le lit de catalyseur, donnée essentielle à l'évaluation de la durée de vie du catalyseur, est difficile à déduire du simple relevé des températures mesurées. Une meilleure estimation est réalisée en modifiant progressivement les débits de réactifs, toutes conditions étant égales par ailleurs. L'augmentation des débits de réactifs entraine un déplacement du front réactif vers l'aval du réacteur, ce qui permet de le positionner à l'empla-

cement d'une mesure de température.

Cette méthode d'évaluation de la température maximale est illustrée dans la figure II.13 dans les mêmes conditions de pression et températures que pour les profils présentés précédemment. Dans cet exemple, le front réactif, initialement situé en amont du premier thermocouple, est déplacé vers celui-ci par l'augmentation du débit de gaz réactifs. Ce déplacement du front réactif se traduit par une augmentation des températures mesurées par ce premier thermocouple, également visible sur le thermocouple situé après celui-ci. Le maximum du front est finalement localisé à la position du premier thermocouple pour un débit de CO_2 de 7,5 NL/min. La température maximale est alors estimée à 475°C, alors que le profil mesuré (figure II.12) n'indiquaient qu'une température maximale d'environ 420°C.

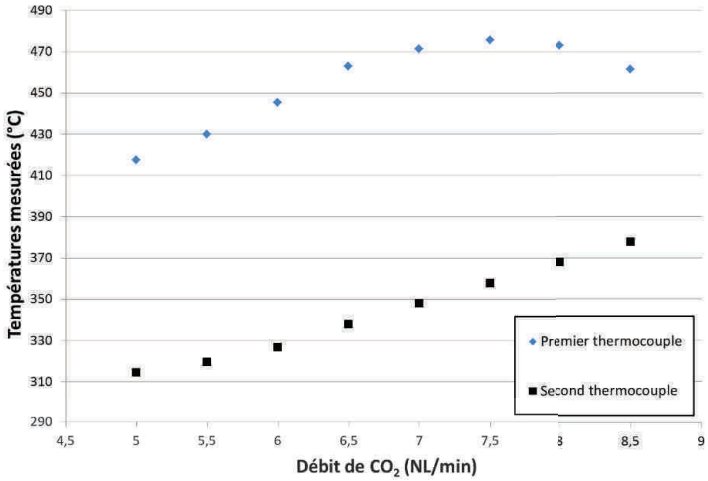


FIGURE II.13 – Températures mesurées avec les deux premiers thermocouples du canal instrumenté en fonction du débit de CO_2 (H_2 stœchiométrique). (*Conditions : T=300°C - P=1,25 bar*)

Les températures maximales indiquées dans cette étude sont évalués par cette méthode à partir des mesures réalisées dans le canal instrumenté. Il est cependant très probable que la modification des débits de réactifs modifie la valeur de la température maximale atteinte dans le lit. Les valeurs ainsi déterminées ne peuvent par conséquent être considérées que comme de meilleures estimations de la température maximale réellement atteinte.

II.4.2.2 Influence des températures opératoires et de la pression opératoire

Comme il a été montré lors de l'étude préliminaire, les températures opératoires et la pression opératoire conditionnent fortement le comportement et les performances du réacteur-échangeur.

L'influence des températures opératoires sur le taux de conversion de CO_2 obtenu et sur la température maximale au sein du lit catalytique est illustrée dans la figure II.14 pour une pression de 1,25 bar et un débit total de gaz réactifs de 25 NL/min.

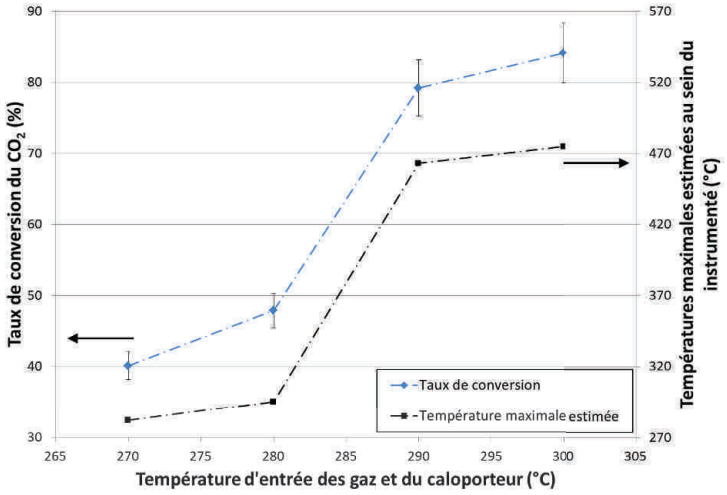


FIGURE II.14 – Evolutions du taux de conversion de CO_2 et de la température maximale estimée en fonction des températures opératoires obtenues avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. (*Conditions : P=1,25 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

Comme observé lors de l'étude préliminaire, une température minimale est nécessaire pour le démarrage rapide de la réaction. D'après les résultats présentés, cette température est comprise entre 280 et 290°C. En réalité, le démarrage est déjà observé pour une température de 285°C. Cette température minimale est de plus relativement constante avec la pression opératoire, celle-ci étant estimée entre 275 et 285°C dans la gamme de pression étudiée (1,25-4 bar).

En comparaison avec la température limite de démarrage observée avec le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire avec un fort taux de dilution, comprise entre 200 et 225°C, celle déterminée ici (sans dilution) est plus élevée. Ceci est sans doute du fait de l'amélioration des transferts thermiques au sein du lit fixe. Cette température limite relativement élevée et l'absence dilution conduisent alors à des taux de conversion du CO_2 non négligeables pour des températures légèrement inférieures : un taux de conversion de 40% est ainsi obtenu à 270°C sous une pression de 1,25 bar et un débit d'alimentation de 25 NL/min. Sous une pression de 4 bar, un taux proche de 50% est obtenu dans les mêmes conditions sans élévation de température significative au sein du lit catalytique. Ces taux de conversions demeurent cependant éloignés de ceux requis pour une installation de Power-to-gas.

Lorsque les températures sont supérieures à la température de démarrage, un front réactif raide est observé au sein du réacteur (voir figure II.12), la température diminuant rapidement après jusqu'à une valeur proche de la température du caloporteur. Avec cette structure de réacteur-échangeur milli-structuré, la température maximale atteinte dans le lit catalytique est limitée à moins de 500°C sous 1,25 bar et ce malgré l'absence de dilution. L'élévation de température s'accompagne d'une forte augmentation du taux de conversion, des taux de 79% et 84% ayant été obtenus.

Dans ces conditions opératoires, la sélectivité en méthane est proche de 100%. La présence de CO n'est en effet détectée qu'aux températures les plus élevées et en très faibles quantités, de l'ordre de plusieurs centaines de ppm. La présence d'éthane (C_2H_6) est elle aussi détectée en

très faibles quantités, de l'ordre de quelques centaines de ppm. Cette dernière décroit lorsqu'une élévation de température est observée au sein du lit. Ces observations sont également valables dans toute les gammes de températures et de pressions opératoires étudiées, la sélectivité en méthane demeurant toujours supérieure à 99,5%. Les quantités mesurées de ces deux composés sous une pression de 1,25 bar et un débit d'alimentation de 25 NL/min sont présentées à titre d'exemple dans le tableau II.6.

Températures opératoires (°C)	270	280	290	300
Teneur en CO ($\%_{mol}$)	<100ppm	<100ppm	0,06	0,08
Sélectivite en CO (%)	0	0	0,12	0,14
Teneur en C_2H_6 ($\%_{mol}$)	0,02	0,03	0,01	0,01
Sélectivite en C_2H_6 (%)	0,42	0,38	0,04	0,04

Tableau II.6 – Evolutions des quantités de CO et C_2H_6 et des sélectivités associées en fonction des températures opératoires pour le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. (*Conditions : P=1,25 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

Finalement, l'aspect le plus important a retenir est l'obtention, à 290 et 300°C, de taux de conversion de CO_2 importants et de sélectivités en méthane proches de l'unité tout en limitant la température au sein du lit catalytique à moins de 500°C, ceci sans aucune dilution de gaz. Ces conditions de fonctionnement conduisent à des températures maximales contrôlées, ce qui devrait limiter la désactivation du catalyseur. Cependant, la faible pression opératoire conduit d'une part à une limitation thermodynamique de la conversion (environ 95% à 300°C) et d'autre part à des pertes de pression élevées. Celles-ci sont en effet supérieures à 622 mbar (valeur limite du capteur utilisé) dans les conditions étudiées. Il apparait ainsi essentiel d'étudier les performances du réacteur pour des pressions plus élevées.

Comme cela a déjà été observé lors de l'étude préliminaire, l'élévation de température au sein du lit catalytique devient plus importante lorsque la pression opératoire augmente. La position du front réactif est également déplacée vers l'amont du réacteur. Les pertes de pression aux bornes du réacteurs diminuent fortement : pour un débit d'alimentation de 25 NL/min, elles sont supérieures à 622 mbar sous une pression de 1,25 bar, de l'ordre de 400 mbar sous 2,5 bar et enfin comprises entre 200 et 300 mbar sous une pression de 4 bar.

Sous une pression plus élevée, le démarrage plus rapide de la réaction se traduit par des taux de conversion supérieurs, comme le montre la figure II.15 pour un débit de gaz réactifs de 25 NL/min. Aucune influence significative n'est observé concernant la sélectivité en méthane obtenue en sortie de réacteur, celle-ci demeurant très élevée (>99,5%).

Des taux de conversions de 87,5 et 89% ont été obtenus pour des pressions respectives de 2,5 et 4 bar pour des températures opératoires néanmoins différentes (respectivement 290 et 280°C). Le comportement du réacteur-échangeur n'a en effet pas été étudié avec des températures opératoires élevées sous des pressions plus importantes en raison de l'augmentation de la température maximale atteinte dans le lit catalytique. La température maximale estimée, avec des températures opératoires de 290°C, varie en effet de 463 à 478°C lorsque la pression

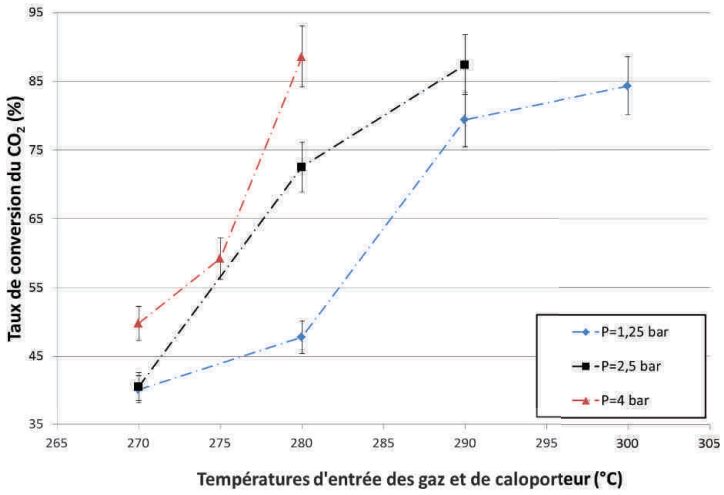


FIGURE II.15 – Evolution du taux de conversion de CO_2 en fonction de la pression opératoire obtenue avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

augmente de 1,25 à 2,5 bar. Sous une pression de 4 bar, cette température est déjà de 482°C avec des températures de 280°C.

Il devient donc plus difficile de contrôler, ou du moins de contenir, l'élévation de la température au sein du lit catalytique lorsque la pression opératoire augmente. Dans la configuration étudiée, le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré ne semble par conséquent pas pouvoir fonctionner sous de plus fortes pressions sans risquer une dégradation de la durée de vie du catalyseur. Ce constat ne se base cependant que sur l'étude du comportement du réacteur avec du catalyseur neuf ou ayant subi une faible désactivation. Une étude plus précise de la désactivation du catalyseur dans le temps est nécessaire pour conclure.

II.4.2.3 Influence du débit de gaz réactifs

L'influence du débit de réactifs a été étudiée en régime stationnaire pour des débits de CO_2 compris entre 2,5 et 7,5 NL/min, l'hydrogène étant introduit en quantités stœchiométriques (entre 10 et 30 NL/min). En terme de GHSV, ces débits correspondent à des valeurs comprises entre 5500 et 16500 h^{-1}.

L'évolution du taux de conversion en fonction du débit d'alimentation pour différentes températures et pressions opératoires est présentée dans la figure II.16.

Lorsque le débit d'alimentation augmente, et donc que le temps de passage des réactifs diminue, le taux de conversion de CO_2 obtenu en sortie de réacteur diminue. Cette diminution est d'avantage visible lorsque les conditions opératoires ne permettent pas une élévation de température importante au sein du lit catalytique, comme c'est le cas avec des températures opératoires de 270°C. Les taux de conversion élevés sont quant à eux limités par la proximité de la conversion maximale imposée par l'équilibre thermodynamique. Lorsque le débit d'alimentation augmente et que la conversion diminue, l'équilibre thermodynamique est moins limitant et les vitesses de réactions sont donc plus élevées, ce qui vient atténuer les différences de conversions observées.

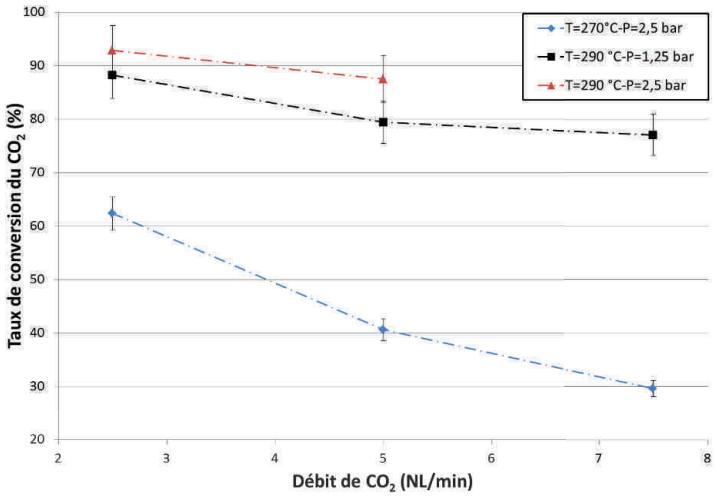


FIGURE II.16 – Evolution du taux de conversion de CO_2 en fonction du débit d'alimentation de CO_2 (H_2 stœchiométrique) obtenue avec le réacteur-échangeur milli-structuré.

Les pertes de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur augmentent également avec le débit de réactif, celles-ci étant importantes avec un débit de 37,5 NL/min. Le tableau II.7 résume les différentes valeurs mesurées avec une pression opératoire de 2,5 bar. Il sera noté qu'elles diminuent légèrement avec le température, ce qui est sans doute dû à l'augmentation du taux de conversion.

Débits de réactifs	12,5 NL/min	25 NL/min	37,5 NL/min
2,5 bar - 270˚C	0,219	0,460	>0,622
2,5 bar - 280˚C	0,210	0,419	0,621
2,5 bar - 290˚C	0,182	0,384	-

Tableau II.7 – Pertes de pression en bar à travers le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré en fonction du débit de réactif pour différentes températures opératoires sous une pression opératoire de 2,5 bar.

Une autre conséquence de l'augmentation du débit de gaz réactif est la modification du profil thermique établi au sein du réacteur, ce dernier étant alors déplacé vers l'aval du réacteur-échangeur (voir figure II.17). Ce point a déjà été discuté précédemment pour l'évaluation des températures maximale au sein du lit catalytique. La valeur de la température maximale atteinte au sein du lit catalytique est cependant inaccessible à partir des données disponibles. Il est évident qu'une augmentation de débit s'accompagne d'une augmentation de l'énergie totale dégagée par la réaction lorsque le taux de conversion ne diminue pas de manière importante. Les échanges thermiques convectifs présents au sein du lit catalytique, notamment à la paroi, sont également augmentés. La température maximale atteinte résulte donc du couplage complexe entre ces différents phénomènes.

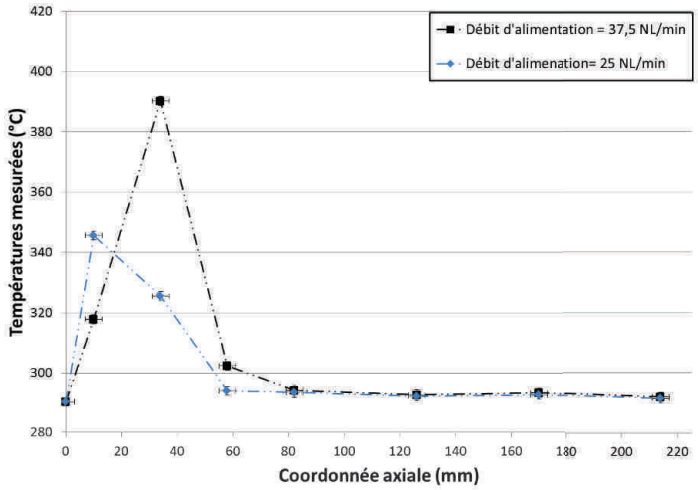


FIGURE II.17 – Profils de température mesurés au sein du canal instrumenté du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré pour différents débits d'alimentation. (*Conditions : P=1,25 bar - Températures opératoires de 290°C*)

II.4.2.4 Capacité de suivi de charge

Une contrainte spécifique d'une application de Power-to-gas est la variabilité de la puissance électrique de l'installation et par conséquent des débits d'hydrogène produits par l'électrolyseur. Une certaine flexibilité par rapport au débit d'alimentation, ou capacité de « suivi de charge », est par conséquent requise pour le réacteur-échangeur. Au cours des essais réalisés, il est apparu que le temps de stabilisation du réacteur, c'est-à-dire le temps d'établissement du profil thermique au sein du lit et de la stabilisation de la composition du gaz en sortie du réacteur, était de l'ordre de 10 minutes à 15 minutes à partir du moment où les gaz et le caloporteur sont à la température souhaitée. Ce temps représente toutefois la réponse du réacteur à partir d'un même état initial, pour lequel la température est homogène dans le réacteur et égale à celle du caloporteur. Etant donné le fort caractère thermique de la réaction au sein du réacteur et son couplage avec la réaction chimique, il est possible de s'interroger sur la capacité de suivi de charge du réacteur lors d'une variation de débits.

Cette capacité a été étudiée pour un débit nominal de 5 NL/min de CO_2 (soit un débit total de 25 NL/min), sous une pression de 1,25 bar et des températures de 300°C d'une part, et sous une pression de 2,5 bar et des températures opératoires de 290°C d'autre part. Les variations de débits effectuées se déroulent de la manière suivante :

- de 20% à 100% du débit nominal par incréments de 20%,
- de 100% à 20% du débit nominal par incréments de 20%,
- à nouveau, de 20% à 100% du débit nominal par incréments de 20%.

Les changements de débits sont effectués lorsque les profils de température au sein du réacteur-échangeur et la conversion en sortie sont stables. Le temps requis par cette stabilisation est inférieur à 5 minutes. Le suivi de la conversion est par conséquent effectué grâce au débit massique mesuré après le condenseur en continu, le temps de réponse du chromatographe étant trop long. Lorsque le débit d'alimentation est égal à 20% du débit nominal, soit 5 NL/min, le

débit massique en sortie de condenseur est trop faible pour être mesuré, le taux de conversion associé n'est par conséquent pas déterminé.
Les changement du débit d'alimentation effectués et les débits massiques mesurés lors de l'essai à 1,25 bar sont présentées dans la figure II.18. Les enregistrement de ces données sont réalisés toutes les 10 secondes.

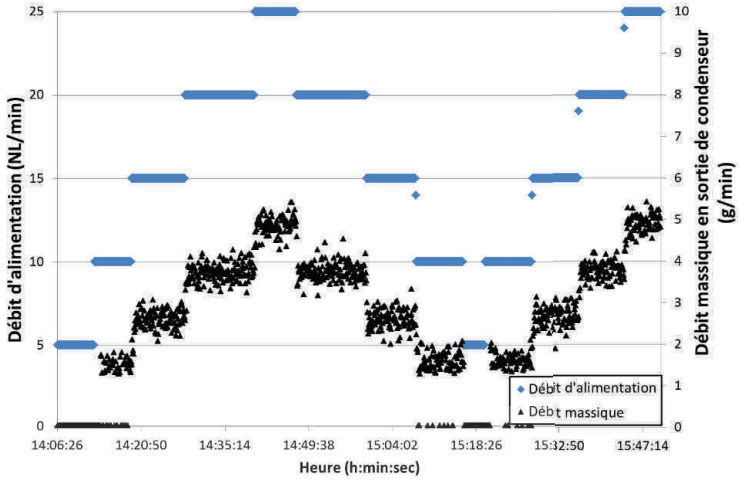


FIGURE II.18 – Débits d'alimentation et débits du gaz sec en sortie de condenseur mesurés lors de l'essai de suivi de charge sous une pression de 1,25 bar avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré.

Lorsqu'un changement du débit d'alimentation est effectué, le débit massique mesuré après condensation varie très rapidement (en moins d'une minute). Le temps nécessaire à la stabilisation des températures mesurées au sein du lit catalytique est légèrement plus long, de l'ordre de 5 minutes. La réponse du réacteur-échangeur à des variations de débit d'alimentation est par conséquent rapide. Aucune augmentation importante du débit massique mesuré, qui traduirait une forte baisse du taux de conversion de CO_2, n'est de plus observée, celui-ci atteignant rapidement sa valeur stabilisée (aux oscillations de la mesure près). Ce point a également été observé lors de l'essai réalisé sous une pression de 2,5 bar.

La figure II.19 présente les taux de conversions moyens de CO_2 obtenus lors de ces deux essais. Les taux de conversion à l'équilibre thermodynamique sont également représentés. Comme il a été montré précédemment, le taux de conversion augmente lorsque le débit de réactif diminue. Lors de ces essais, la conversion à l'équilibre peut être considérée comme atteinte pour des débits d'alimentation de 10 NL/min. Enfin, aucune hystérésis n'est observée lors des variations successives de débits effectuées.

Dans les conditions étudiées, la capacité de suivi de charge du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré est donc démontrée. Ce dernier présente en effet des temps de réponse à une variation de débit de l'ordre de quelques minutes et ne présente de plus aucune diminution significative de la conversion obtenue lors des régimes transitoires.

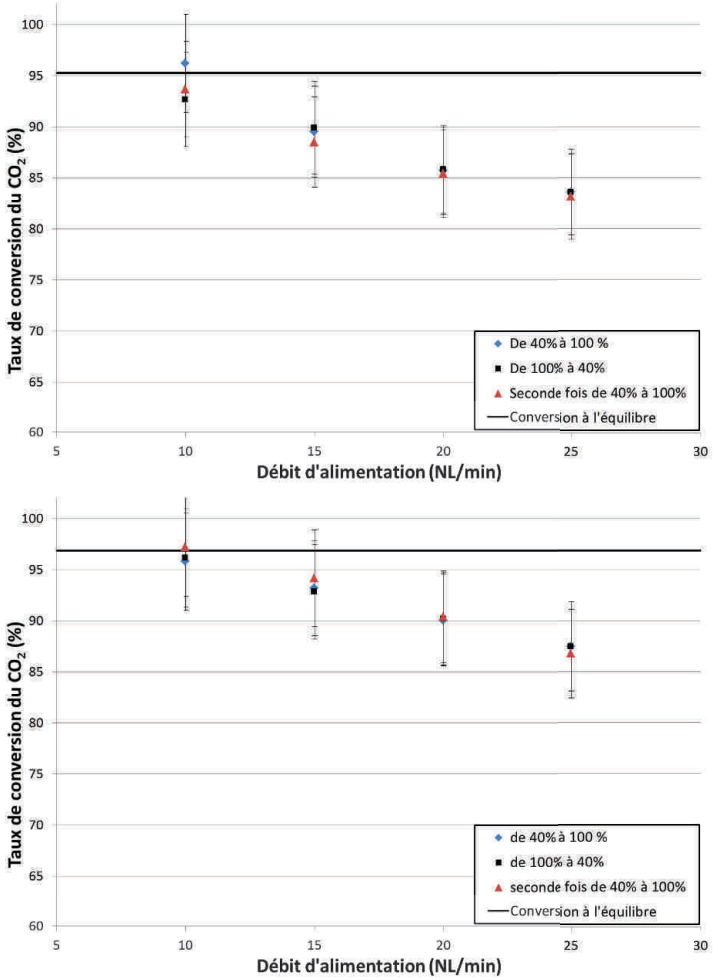


FIGURE II.19 – Evolution des taux de conversion obtenus lors de l'étude de la capacité de suivi de charge du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré : (haut) essai à 1,25 bar-(bas) essai à 2,5 bar.

II.4.2.5 Conclusions de l'étude des performances du réacteur-échangeur et points de fonctionnements retenus

Cette étude du comportement et des performances du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré a permis d'évaluer l'influence des différents paramètres opératoires.

Il est apparu que ce réacteur-échangeur permettait d'obtenir de forts taux de conversion, supérieurs à 85%, pour des GHSV élevés, de l'ordre de 10 000 h^{-1}. Les performances thermiques de ce réacteur-échangeur permettent d'obtenir ces résultats tout en conservant des températures au sein du lit catalytique inférieures à 500°C, ce qui permet de réduire la désactivation des catalyseurs sans avoir recours à une quelconque dilution de gaz. Le contrôle des températures au sein du lit catalytique devient cependant plus difficile lorsque la pression opératoire est supérieure à 4 bar. La désactivation du catalyseur reste néanmoins un aspect important à étudier, celle-ci ayant été mise en évidence par la réalisation quotidienne d'une expérience de référence au cours de cette campagne d'essai.

Cette campagne d'essai a également permis de définir des points de fonctionnement intéressants pour une application de Power-to-gas. Parmi ces points, on peut citer les conditions suivantes :

- P=1,25 bar - Températures opératoires : 300°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}) : X_{CO_2}=84,1% - Température maximale estimée à 475°C,
- P=2,5 bar - Températures opératoires : 290°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}) : X_{CO_2}=87,2% - Température maximale estimée à 478°C,
- P=4 bar - Températures opératoires : 280°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}) : X_{CO_2}=88,3% - Température maximale estimée à 482°C.

L'utilisation de pressions opératoires faibles compliquent cependant l'intégration du réacteur-échangeur dans un procédé de méthanation.

Les débits d'alimentation supérieurs ne sont pour l'instant pas retenus en raison de la méconnaissance de l'influence du débit d'alimentation sur la température maximale atteinte dans le lit catalytique. Il est en effet apparu difficile de caractériser précisément le comportement du réacteur-échangeur malgré son instrumentation, en raison notamment de la raideur du front réactif représentant le couplage complexe entre les réactions chimiques et les transferts thermiques.

II.4.3 Mesure des profils de conversion et de sélectivité par prélèvements de gaz in situ

L'étude présentée précédemment s'est principalement appuyée sur l'analyse des profils thermiques mesurés, ou du moins estimés, au sein du lit catalytique et sur les taux de conversions mesurés en sortie de réacteur. Dans le but d'obtenir une vision plus précise de l'évolution de la composition au sein du lit catalytique, des expériences ont été menées en réalisant des prélèvement de gaz directement au sein des canaux.

Ces expériences ont été réalisées avec les points de fonctionnement retenus précédemment. Un point de fonctionnement sans élévation importante de la température au sein du lit catalytique a également été étudié. Les conditions opératoires de ce point sont : P=4 bar - Températures opératoires : 265°- Débit d'alimentation= 25 NL/min. Un catalyseur neuf a été utilisé pour cette nouvelle campagne d'essais. Cette fois, les canaux du réacteur sont totalement remplis de catalyseur (pas d'alumine à l'entrée).

Remarque :
Contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude des performances du réacteur (II.4.2.2), une élévation importante de la température du lit est observé sous 4 bar avec des températures opératoires de 270°C avec un catalyseur neuf. C'est pourquoi une température de 265°C est utilisée pour le fonctionnement sans élévation de température au sein du lit. L'observation faite précédemment a probablement été influencée par la désactivation du catalyseur.

II.4.3.1 Système de prélèvement utilisé

Le système de prélèvement est constitué d'une vanne 8 voies, reliée au réacteur via des capillaires insérés à l'emplacement des sept thermocouples du canal instrumenté. Le débit de gaz prélevé est fixé à environ 100 NmL/min grâce à une vanne pointeau placée en aval de la vanne multi-voies.

Afin d'éviter de condenser la vapeur d'eau contenue dans le gaz prélevé, les lignes de transfert et la vanne multi-voies sont tracées à la température de 180˚C en amont du filtre. L'entrée du chromatographe est chauffée à la température de 100˚C. Le filtre n'est tracé qu'à 80˚C en raison de sa membrane en polymère. Un schéma du montage est présenté dans la Figure II.20 . Ce montage ne permet toutefois pas d'éviter la condensation de la vapeur d'eau lorsque sa pression partielle est trop élevée, ce qui se produit à fort taux de conversion (>80-85%).

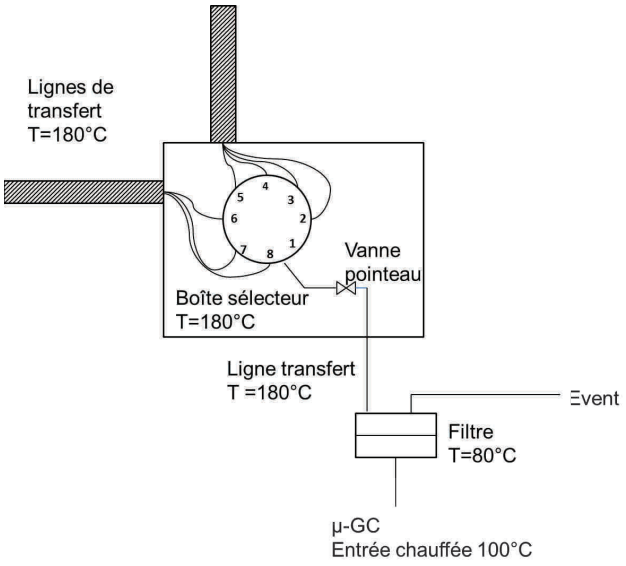


FIGURE II.20 – Schéma du système utilisé pour réaliser les prélèvements in situ.

II.4.3.2 Profils de conversion et de sélectivités mesurés

Les profils de conversion et de sélectivités obtenus lors de l'essai à 4 bar avec des températures opératoires de 265˚C sont présentés dans la figure II.21.

De manière prévisible pour cet essai, sans élévation importante de la température au sein du lit catalytique, le taux de conversion du CO_2 augmente lentement avec l'avancée dans le réacteur pour atteindre 47,8% en sortie de réacteur. Cette évolution est principalement la conséquence d'une température relativement faible dans tout le réacteur, celle-ci demeurant vraisemblablement inférieure à 300˚C.

Les profils de sélectivités obtenus sont plus surprenants. Il est ici mis en évidence que, bien que proche de 100% en sortie de réacteur (99,1%), la sélectivité en méthane n'est pas constante

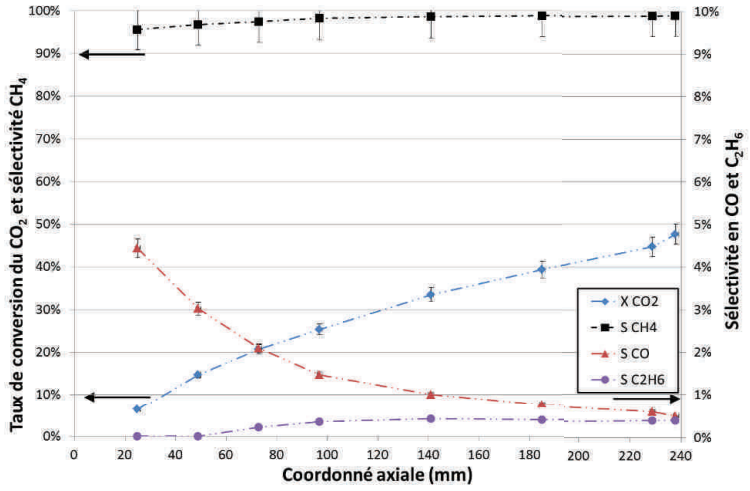


FIGURE II.21 – Profils de conversion et de sélectivités obtenus lors de l'essai à 4 bar avec des températures opératoires de 265°C au sein du canal instrumenté du réacteur-échangeur milli-structuré.

le long du réacteur. La sélectivité en CO atteint 4,4% au niveau du premier point de prélèvement, et ce malgré une sélectivité quasi-nulle prédite par l'équilibre thermodynamique dans ces conditions. Cette sélectivité diminue ensuite lorsque la conversion augmente. La sélectivité en C_2H_6 croît quant à elle lentement en fonction de l'avancée dans le réacteur pour atteinte 0,4% en sortie de réacteur.

Ces profils indiquent par conséquent qu'une quantité non négligeable de CO_2 ayant réagi est convertie en CO par la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS). La sélectivité en CO diminue ensuite, ce qui est dû à l'augmentation de la quantité de méthane produite, mais il est également probable que le CO soit à son tour converti.

Les profils obtenus dans le cas des essais permettant une élévation significative des températures au sein du lit, avec des températures opératoires supérieures ou égales à 290°C, sont présentés dans la figure II.22.

Les profils de conversion obtenus ici présentent une évolution de la conversion du CO_2 beaucoup plus rapide à l'entrée du réacteur avant d'augmenter plus modérément dans le reste du réacteur. L'évolution rapide de la conversion à l'entrée du lit catalytique est sans doute liée à l'augmentation significative des températures à cet endroit observée précédemment dans les même conditions opératoires. Les conversions atteintes aux différents points de prélèvement et en sortie de réacteur augmentent avec la pression, du fait d'une montée en température plus forte et d'un équilibre thermodynamique plus favorable.

Les différentes sélectivités ne sont également pas constantes le long du réacteur dans ces expériences. L'occurrence de la réaction de RWGS est à nouveau mise en évidence, avec une sélectivité en CO égale à 6,7% à l'emplacement du premier prélèvement lors de l'essai à 1,25 bar.

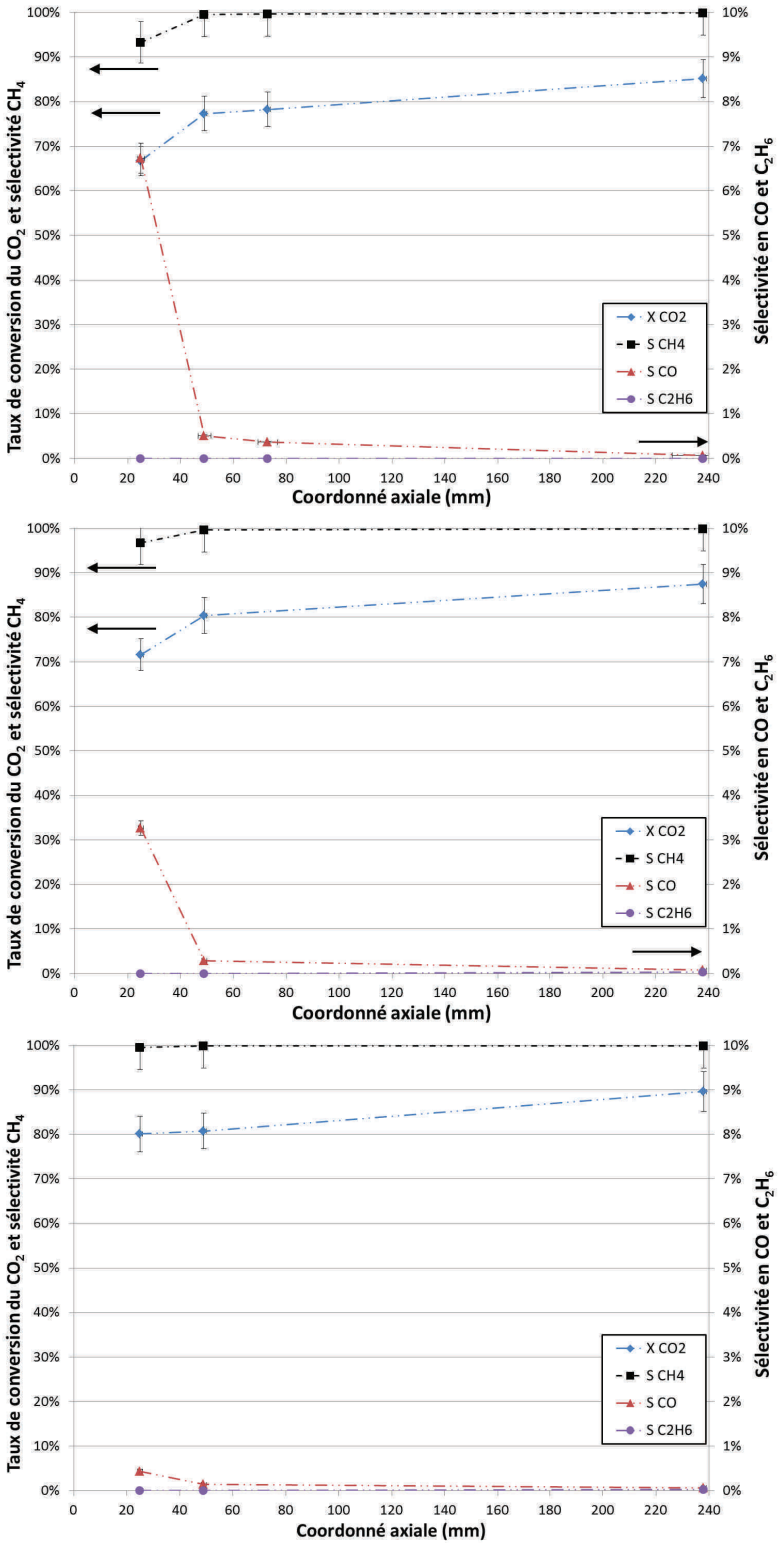


FIGURE II.22 – Profils de conversion et de sélectivités obtenus au sein du canal instrumenté du réacteur-échangeur milli-structuré lors des essais avec élévation de la température au sein du lit catalytique : (haut) P=1,25 bar et T=300˚C - (milieu) P=2,5 bar et T=290˚C - (bas) P=4 bar et T=280˚C.

Lorsque la pression augmente, la sélectivité en CO diminue aux points de prélèvement et en sortie de réacteur (et inversement celle en CH_4 augmente). Ce qui peut être dû à un équilibre thermodynamique plus favorable au CH_4 ou encore à des conversions de CO_2 plus élevées, ce dernier étant par conséquent moins disponible pour la réaction de RWGS. Une troisième explication pourrait encore être la différence de position du front réactif par rapport aux points de prélèvement, ce dernier étant déplacé vers l'amont du réacteur lorsque la pression augmente. La sélectivité en C_2H_6 est quant à elle très faible dans ces conditions opératoires. Elle est égale en sortie de réacteur à 0,03% pour les essais à 2,5 et 4 bar et indéterminée, mais plus faible, pour l'expérience à 1,25 bar ($\%C_2H_6 < 100$ppm).

Quelle que soit la pression opératoire, ces essais ont en commun le fait de présenter une élévation de température significative en entrée de réacteur conduisant à une forte augmentation du taux de conversion du CO_2, puis de présenter une température égale à celle du caloporteur dans le reste du réacteur, avec une augmentation de la conversion beaucoup plus faible. L'approche de la conversion limite correspondant à l'équilibre thermodynamique est certainement en partie responsable de cette évolution plus lente. Toutefois, les taux de conversion obtenus sont assez éloignés des taux de conversion à l'équilibre thermodynamique, de 95,2% sous 1,25 bar à 300°C à 97,8% sous 4 bar à 280°C.

Il est alors envisageable que les températures relativement faibles du lit catalytique dans la deuxième partie du réacteur-échangeur soient la principale raison de cette lente évolution du taux de conversion en raison de vitesses de réaction très faibles. Il serait par conséquent possible d'améliorer les performances du réacteur-échangeur en imposant une température plus élevée dans cette seconde zone.

II.4.4 Amélioration de la gestion thermique du réacteur-échangeur : utilisation de différentes températures de refroidissement

II.4.4.1 Configuration des circuits de caloporteur au sein du réacteur-échangeur

La structure en courants croisés du circuit de caloporteur du réacteur-échangeur permet l'utilisation de plusieurs thermorégulateurs et fluides caloporteurs circulant dans des parties différentes du réacteur. Pour ces essais, deux thermorégulateurs ont été utilisés afin de définir plusieurs « zones » possédant des températures de refroidissement différentes. Un schéma de circulation des fluides est présenté dans la figure II.23.

Le circuit du premier thermorégulateur est utilisé en entrée de réacteur, où la température du fluide doit être basse afin de limiter l'élévation de température au sein du lit. Les taux de conversion visés étant élevés (>90%), ce circuit est également utilisé en sortie de réacteur afin de favoriser l'équilibre thermodynamique par sa température plus basse. Il n'est cependant pas certain que cette plus basse température en sortie de réacteur conduise à un réel gain de conversion si elle entraine des vitesses de réactions trop faibles. Le second thermorégulateur, permettant l'utilisation de température jusqu'à 350°C, est quant à lui utilisé dans la partie centrale du réacteur.

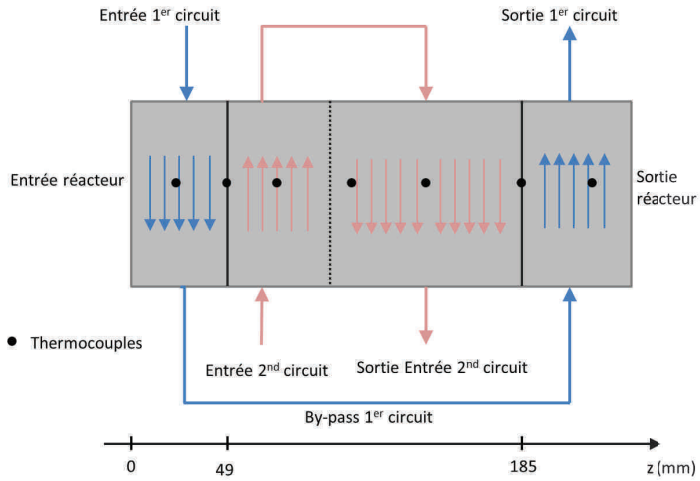


FIGURE II.23 – Schéma de circulation des huiles de refroidissement lors de l'utilisation de deux thermorégulateurs au sein du réacteur-échangeur milli-structuré.

II.4.4.2 Conséquences sur les performances du réacteur-échangeur

L'influence de la configuration du circuit de fluides caloporteur décrit précédemment a été étudiée dans deux conditions opératoires différentes : sous une pression de 2,5 bar pour des températures opératoires (premier circuit de caloporteur et alimentation des gaz) de 290°C, et sous une pression de 4 bar avec des températures de 280°C. Le débit d'alimentation des réactifs est de 25 NL/min dans des conditions stœchiométriques.

Les évolutions du taux de conversion de CO_2 et des différentes sélectivités obtenues en fonction de la température du second circuit de caloporteur (refroidissement de la zone centrale du réacteur) pour ces deux essais sont présentées dans la figure II.24. Plusieurs mesures de température effectuées au sein de ce second circuit indiquent que le fluide caloporteur peut être considéré isotherme.

Aucune élévation significative des températures au sein du lit fixe n'est de plus observée dans la seconde zone du réacteur malgré une température de caloporteur plus élevée, ceci en raison des conversions importantes déjà atteintes dans la première zone du réacteur. Lorsque la température du second circuit est maximale (345°C), des augmentations de températures inférieures à 10°C (par rapport à la température du second circuit) sont relevées.

Comme supposé précédemment, une augmentation de la température du second circuit de caloporteur conduit à l'obtention de taux de conversion plus élevés en raison de cinétiques de réactions plus rapides dans cette zone du réacteur. Aucune évolution notable des sélectivités en CO et C_2H_6 n'est observée. L'élévation de cette température de 290 à 345°C entraine une augmentation de la conversion de 90% à 93,4%, soit un gain de 3,4%, pour l'expérience à 2,5 bar. Une augmentation de 280 à 336°C conduit à un gain de 4,5% pour l'expérience à 4 bar, avec une augmentation de 89,9 à 94,4%. Dans le cas de cet essai, augmenter cette température à 345°C ne permet pas de gain de conversion additionnel.

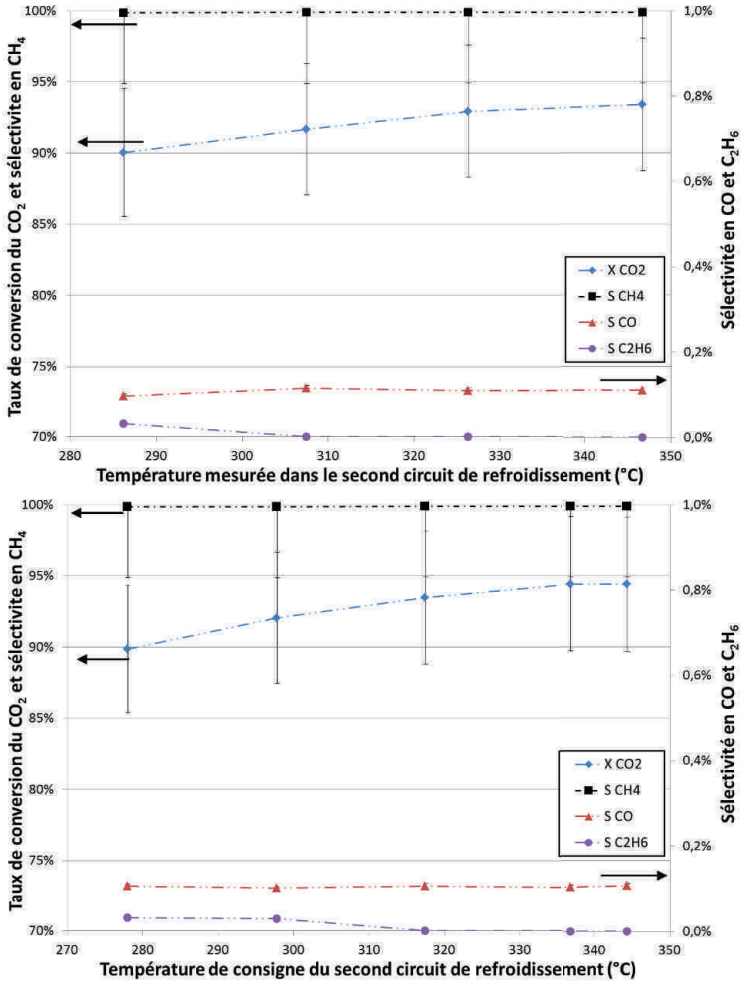


FIGURE II.24 – Evolutions du taux de conversion de CO_2 et des différentes sélectivités en fonction de la température du second circuit de caloporteur au sein du réacteur-échangeur milli-structuré : (haut) P=2,5 bar- $T_{circuit\ nř1}$=290˚C - (bas) P=4 bar- $T_{circuit\ nř1}$=280˚C.

Pour les deux expériences, les pertes de pression augmentent légèrement du fait de températures plus élevées, le gain de conversion étant trop faible pour observer une tendance inverse. Elles passent ainsi de 0,468 à 0,495 bar entre 290 et 345˚C pour l'essai à 2,5 bar, et de 0,307 à 0,327 bar entre 300 et 345˚C pour l'expérience à 4 bar.

Les taux de conversion de CO_2 à l'équilibre thermodynamique dans les conditions opératoires de ces essais sont donnés dans le tableau II.8.

Pression / température	280˚C	290˚C	340˚C	350˚C
2,5 bar	97,3%	96,6%	94,2%	93,6%
4 bar	97,8%	97,4%	95,5%	94,6%

Tableau II.8 – Taux de conversion de CO_2 à l'équilibre thermodynamique aux pressions et températures opératoires des essais réalisés avec deux circuits de caloporteurs.

Les taux de conversion obtenus, notamment aux températures les plus élevées, sont donc relativement proches des conversions à l'équilibre thermodynamique. Il semble donc qu'employer des températures plus élevées dans cette zone (ce qui n'a pas été possible expérimentalement) ne conduirait probablement pas à une augmentation significative du taux de conversion, voire conduirait à une diminution de celle-ci. De la même manière, une augmentation de la longueur de cette zone du réacteur ne conduirait à aucune augmentation de la conversion aux températures élevées. Il semble par conséquent difficile d'atteindre des conversions plus élevées dans les conditions opératoires et la configuration du refroidissement étudiées ici. Le seul moyen réellement efficace serait d'augmenter la pression opératoire. Cela entrainerait cependant des températures plus élevées au sein du lit catalytique risquant d'engendrer une désactivation accélérée du catalyseur.

Enfin, la question de l'utilité de la troisième zone de refroidissement de la configuration étudiée ici reste en suspend. Il n'est en effet pas certain que celle-ci ait conduit à une augmentation de la conversion par rapport à une configuration où la température de la zone centrale soit également celle en fin de réacteur. Ce point relève de la notion de profil de température optimal, meilleur compromis entre vitesses de réaction et équilibre thermodynamique.

II.4.4.3 Simulation de l'effet de la désactivation du catalyseur sur le comportement du réacteur-échangeur avec deux températures de refroidissement

L'utilisation d'une température plus élevée dans la seconde zone du réacteur-échangeur, soit après le front réactif, permet donc d'atteindre de très forts taux de conversion de CO_2 en conservant les avantages de ce réacteur : aucune dilution, températures au sein du lit limitées et fort GHSV. Cependant, l'utilisation de ces niveaux de températures peut également avoir une influence sur le comportement du réacteur vis à vis de la désactivation du catalyseur.

Afin d'étudier cette influence, des essais ont été réalisés sous une pression de 2,5 bar avec un débit d'alimentation stœchiométrique de 25 NL/min. La température du premier circuit de caloporteur de référence est de 290°C. Une désactivation du catalyseur à l'entrée du réacteur est simulée en diminuant la température de ce circuit. L'influence de cette désactivation simulée (baisse de 5 puis 10°C) sur le taux de conversion obtenu en sortie de réacteur avec une température du second circuit de caloporteur de 290 et de 345°C est présentée dans la figure II.25 .

Remarque : Cette simulation de vieillissement de catalyseur est toutefois légèrement biaisée par le fait que diminuer la température dans la première zone du réacteur abaisse également celle dans la troisième zone. Ce point ne remet cependant pas en cause les observations décrites ci-après.

Lorsque la température du second caloporteur est de 290°C, ce qui est équivalent à une configuration du refroidissement n'utilisant qu'une seule température, la diminution d'activité dans la première zone causée par la diminution de sa température de refroidissement de 5°C entraine une diminution du taux de conversion de 1,7%. En revanche, lorsque le second circuit de caloporteur est à une température plus élevée, ici 345°C, une diminution de la température du premier circuit de 5 et même 10°C n'entraine qu'une très légère diminution (-0,2%) de la conversion.

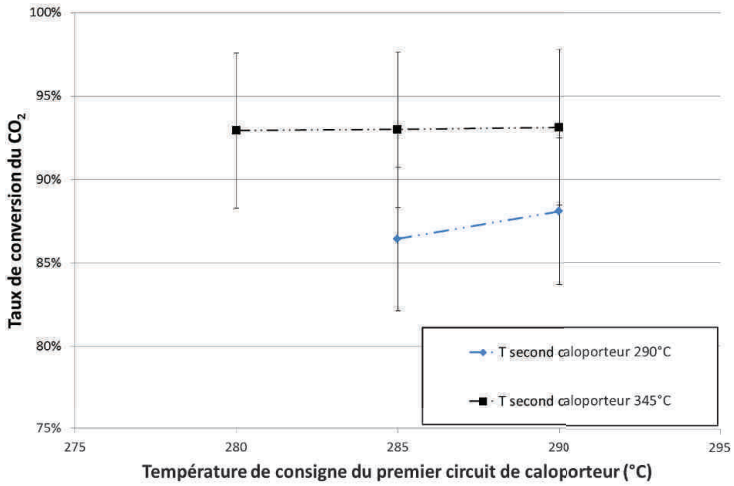


FIGURE II.25 – Evolution du taux de conversion de CO_2 en fonction de la température du premier circuit de caloporteur lors de l'essai de simulation de la désactivation du catalyseur.

L'augmentation du taux de conversion de CO_2 en sortie de réacteur n'est donc pas le seul intérêt de cette configuration utilisant deux circuits de caloporteurs. Cette configuration permettant l'application d'une température plus élevée dans la zone centrale du réacteur, et donc cinétiquement plus active, peut permettre également de compenser au moins en partie la perte d'activité suite à la la désactivation du catalyseur. Cette zone centrale joue ainsi un rôle de « tampon » vis-à-vis de la désactivation du catalyseur, ce qui augmente la durée de vie du système réacteur-catalyseur et diminue la fréquence de remplacement du catalyseur.

II.4.5 Conclusions sur l'étude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

Cette étude a montré que le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré conçu au cours de cette thèse présente des performances compatibles avec une application de Power-to-gas et a permis d'identifier les conditions opératoires permettant d'obtenir les meilleures performances.

Il est en effet apparu que l'intensification des transferts de chaleur induite par cette structure réacteur-échangeur permet de conserver des températures opératoires au sein du lit catalytique suffisamment basses (<500°C) sans nécessiter de dilution ou de recycle de gaz. Grâce à cette maitrise des températures au sein du lit et à l'absence dilution, les taux de conversion de CO_2 accessibles avec ce réacteur à volume réduit sont élevés. Des taux de conversion supérieurs à 85% pour des GHSV de l'ordre de 11 000 h^{-1} et de l'ordre de 80% pour des GHSV de l'ordre de l'ordre de 16 500 h^{-1} ont été obtenus. La sélectivité en méthane est de plus toujours très élevée et proche de l'unité (>99,5%). Il a également été montré que la flexibilité du réacteur-échangeur est suffisante. En comparaison avec les procédés existants, qui présentent des GHSV généralement compris entre 500 et 2000 h^{-1}, les performances de ce type de réacteur sont nettement plus élevées. Les taux de conversion obtenus sont toutefois encore relativement éloignés des exigences des réseaux de gaz naturel.

Les limites de ce contrôle des températures ont cependant été mises en évidence lors de l'utilisation d'une pression opératoire plus élevée, supérieure à 4 bar. Dans ce cas il devient plus difficile de conserver des températures inférieures à 500°C au sein du lit catalytique. L'utilisation de pressions opératoires basses pénalise cependant les performances du réacteur par un équilibre thermodynamique moins favorable et par des pertes de pression plus élevées, mais rend également plus difficile son intégration dans un système de Power-to-gas complet.

La difficulté de caractériser de manière précise le comportement du réacteur-échangeur malgré l'instrumentation dont il est équipé a également été soulignée. En particulier, les valeurs de la température maximale réellement atteinte au sein du lit catalytique restent à préciser, ainsi que sa dépendance par rapport au débit de gaz. Les travaux de modélisation effectués dans cette thèse permettront de compléter l'analyse des performances et du comportement de ce réacteur.

Dans un second temps, la réalisation de prélèvement de gaz in situ a permis de représenter les évolutions de la conversion du CO_2 et de la sélectivité en méthane le long d'un canal réactif. Deux observations principales ont été établies. Tout d'abord le fait que la sélectivité en méthane n'était pas constante sur la longueur du réacteur, malgré un équilibre thermodynamique favorable, ceci du fait d'une sélectivité en monoxyde de carbone pouvant atteindre quelques pourcents. Cette observation confirme l'occurrence de la réaction de RWGS lors de la mise en œuvre de la méthanation du CO_2. La seconde observation majeure est liée à l'évolution de la conversion du CO_2. Il est en effet apparu que le réacteur-échangeur présentait une large zone où l'évolution du taux de conversion est lente, et où la température au sein du lit catalytique est proche de celle du caloporteur ; celle-ci étant relativement basse afin de limiter les températures au sein du lit.

L'utilisation d'une température de refroidissement plus élevée (330-350°C) sur une zone centrale du réacteur a permis de montrer que l'évolution de la conversion était limitée dans cette zone par la faiblesse de la vitesse de réaction. Grâce à cette configuration du refroidissement, une conversion proche de 95% a pu être obtenue sous une pression opératoire de 4 bar pour un GHSV de 11 000 h^{-1}. Même si elle s'en approche fortement, cette conversion très élevée n'est cependant toujours pas compatible avec les spécifications d'une injection sur le réseau de gaz naturel ($> 97\%$).

Par ailleurs, la plupart de ces conclusions sont issues d'expériences réalisées avec du catalyseur neuf ou légèrement désactivé. La désactivation du catalyseur ayant été observée lors des différentes campagnes d'essais réalisées, il parait essentiel d'étudier la variation des performances de ce réacteur-échangeur dans le temps. Cette étude sera l'objet de la dernière section de ce chapitre.

II.5 Etude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique

L'utilisation d'une structure monolithique conductrice thermique comme support d'un dépôt de catalyseur permet de réduire les résistances thermiques au sein du canal réactif. Parmi les structures monolithiques possibles, les mousses cellulaires sont particulièrement intéressantes du fait des surfaces spécifiques élevées qu'elles développent et du brassage de l'écoulement induit par leur structure, permettant une amélioration des transferts de masse et de chaleur entre la phase fluide et le dépôt de catalyseur. Les mousses cellulaires en aluminium présentent de plus une très forte conductivité thermique.

II.5.1 Le réacteur-échangeur et les structures catalytiques utilisées

II.5.1.1 Description du réacteur-échangeur

Le réacteur-échangeur accueillant les mousses est un réacteur tubulaire possédant un diamètre interne de 20,1 mm. La partie destinée à accueillir les mousses en aluminium possède une longueur d'environ 320 mm. Un schéma simplifié de ce réacteur est fourni dans la figure II.26.

Le refroidissement du réacteur est effectué par un canal hélicoïdal situé à sa paroi externe. Ce canal hélicoïdal possède une section triangulaire, formant un triangle équilatéral d'environ 4 mm de côté. Le pas de l'hélicoïde est de 10 mm. Le réacteur est refroidi par une circulation d'huile dont le débit mesuré est de l'ordre de 3,5 L/min.

Les mousses utilisées sont conditionnées initialement sous forme de plaques de 30 mm d'épaisseur. Des échantillons de mousses sont découpées par électroérosion en forme de cylindres de 20,1 mm de diamètre et 30 mm de haut. Les échantillons de mousses sont ensuite imprégnés de catalyseur « Octolyst 1001 », puis insérés en série par le haut du réacteur (du côté de l'entrée des gaz). Neuf échantillons sont insérés, ce qui représente une longueur de mousse réactive d'environ 270 mm. Il a été noté que ces neuf échantillons disposés en série ne représentaient, une fois montés, qu'une hauteur utile de 262 mm. Cet écart peut être dû à de légères déformations subies par les échantillons au cours de leur manutention ou à des écarts dimensionnels des plaques de mousses reçues. Un échantillon de mousse non imprégné est finalement placé en amont de la zone réactive (échantillons imprégnés) afin d'assurer la répartition du débit de gaz entrant.

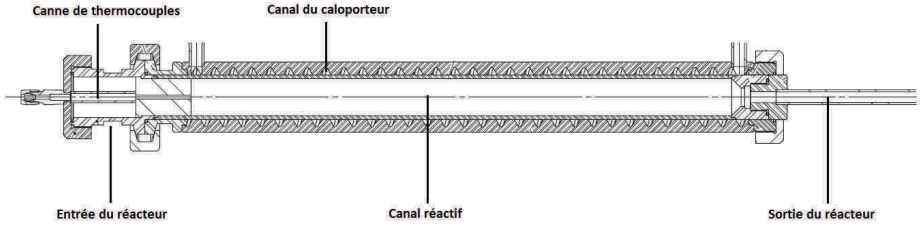


FIGURE II.26 – Schéma simplifié du réacteur-échangeur monolithique étudié.

Ce réacteur est instrumenté d'une canne de thermocouples insérée au centre du canal réactif du réacteur. Cette canne présente un diamètre externe de 2 mm et possède cinq points de mesures au sein de la zone réactive. Elle est insérée au centre des mousses, percées au préalable au même diamètre. Les positions des points de mesures par rapport à de l'entrée de la zone réactive sont résumées dans le tableau II.9.

Position axiale	1	2	3	4	5
Coordonnée axiale (mm)	1	29	69	124	189

Tableau II.9 – Positions des points de mesure de la canne de thermocouples au sein du réacteur-échangeur monolithique étudié *(par rapport à l'entrée de la zone réactive)*.

II.5.1.2 Mousses en aluminium utilisées et procédure de dépôt du catalyseur

Les mousses cellulaires en aluminium utilisées sont fournies par la société ERG Aerospace. L'alliage d'aluminium dont elle sont constituées est l'alliage Al 6101. La conductivité de cet alliage est de 218 W/m/K (Bianchi et al. 2012). Les principales caractéristiques de ces mousses fournies par le fabricant sont résumées dans le tableau II.10.

Porosité	PPI (pores par inch)	Surface spécifique
0,92-0,94	40	env. 1650 m^2/m^3

Tableau II.10 – Caractéristiques principales des mousses en aluminium (AL 6101) utilisées (ERG Aerospace 2015).

Les fibres de ces mousses sont des fibres dites « pleines », c'est à dire qu'elles ne présentent pas de porosité interne. La porosité externe de ces mousses peut alors être déterminée par simple pesée : une porosité de 0,925 a ainsi été déterminée.

Enfin, un diamètre de fibres de 0,25 mm et un diamètre de cellule de l'ordre de 2 mm ont été déterminés par microscopie optique. Des valeurs similaires ont été présentées dans la littérature (Bianchi et al. 2012).

Le dépôt de catalyseur a été effectué par trempage, ou « dip coating », au CEA de Grenoble. Pour cela, le catalyseur « Octolyst 1001 » est broyé entre 10 et 100 μm (avec une taille médiane d'environ 30 μm) et mis en solution afin de constituer une « encre » permettant l'enduction des mousses. Avant le dépôt de catalyseur, un enduit spécifique est tout d'abord déposé sur les échantillons de mousses afin d'améliorer la tenue du dépôt de catalyseur. La procédure de dépôt est confidentielle et ne sera pas plus détaillée. Après enduction et séchage des échantillons de mousses, la masse de catalyseur « Octolyst 1001 » déposée par unité de volume de mousse est de 43 kg/m^3 avec une variabilité par rapport à cette valeur de 10% selon les échantillons. La densité de catalyseur que présentent ces mousses avec dépôt est par conséquent très faible, près de 18 fois plus faible que celle du catalyseur en lit fixe, comprise entre 750 et 770 kg/m^3.

Il est de plus apparu que certains pores des échantillons de mousses avaient été bouchés par des agrégats de catalyseur. Ceci se traduit notamment par des pertes de pression, bien que très

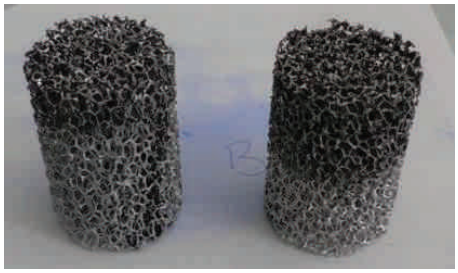


FIGURE II.27 – Photographie de mousses cellulaires en aluminium partiellement enduites de catalyseur « Octolyst 1001 ».

faibles, deux fois plus élevées pour les mousses imprégnées par rapport aux mousses vierges (voir figure II.28). La procédure de dépôt du catalyseur apparait par conséquent perfectible.

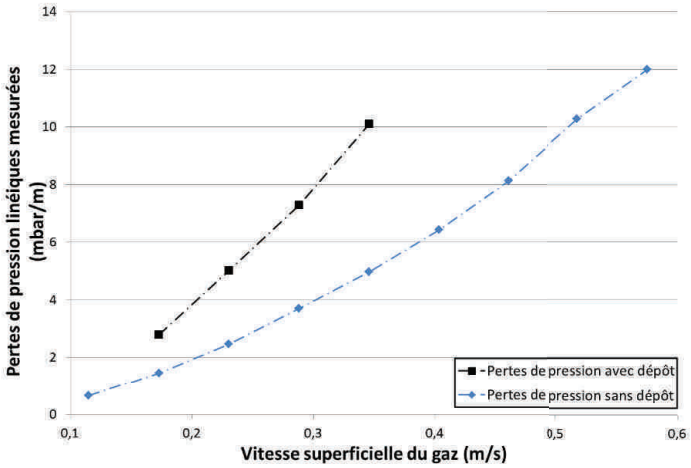


FIGURE II.28 – Pertes de pression linéiques mesurées à travers les mousses cellulaires vierges et celles enduites de catalyseur. *(Conditions : P=5 bar T= 20°C, Argon)*

II.5.2 Etude du comportement du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique

L'étude des performances de ce réacteur-échangeur est effectuée pour des pressions comprises entre 5 et 15 bar. La faible densité de catalyseur et la forte conductivité thermique des mousses cellulaire permettant en effet l'utilisation de fortes pressions opératoires. Les températures opératoires (d'alimentation des gaz et de caloporteur), une fois encore imposées à des valeurs identiques, sont comprises entre 280 et 325°C. Les débits de dioxyde de carbone et d'hydrogène sont compris respectivement entre 0,75 et 2 NL/min et entre 3 et 8 NL/min, ces gaz étant introduits en proportions stœchiométriques. Les GHSV (Gas Hourly Space Velocity) correspondants sont compris entre 2600 et 8800 h^{-1}. Enfin, aucune dilution par un gaz inerte n'est utilisée.

Contrairement aux réacteurs-échangeurs précédemment étudiés, aucun thermocouple n'est présent dans le circuit de caloporteur. Il est par conséquent impossible d'affirmer que le refroidis-

sement est isotherme. Il peut cependant être raisonnablement supposé isotherme compte-tenu du faible débit de gaz traité. En considérant une température de 300°C, un débit de CO_2 de 2 NL/min se convertissant entièrement et un débit d'huile de 3 L/min l'élévation de température de l'huile serait de 2,5°C environ.

Le principal problème concernant l'estimation de la température du caloporteur provient des pertes thermiques présentes sur les lignes de circulations. Ces pertes devenant non négligeables étant donné le débit d'huile plus faible avec ce réacteur-échangeur. La température du caloporteur dans le canal hélicoïdal du réacteur est alors estimée en la considérant égale aux températures (identiques) mesurées lors des essais au sein des mousses en l'absence de réaction.

Lors de cette campagne d'essai ayant duré trois jours consécutifs, aucune désactivation significative du catalyseur n'a été observée. Ceci est probablement dû aux températures opératoires plus faibles, comme nous le verrons dans la section suivante, mais indique également qu'aucune dégradation mécanique importante n'a été subie par le dépôt de catalyseur.

Les résultats obtenus lors des différents essais réalisés sont résumés dans l'annexe D.

II.5.2.1 Influence des températures opératoires et de la pression opératoire

L'influence des températures opératoires sur les performances du réacteur-échangeur monolithique, sous une pression de 5 bar, avec un débit de gaz d'alimentation de 5 NL/min, est présentée dans la figure II.29.

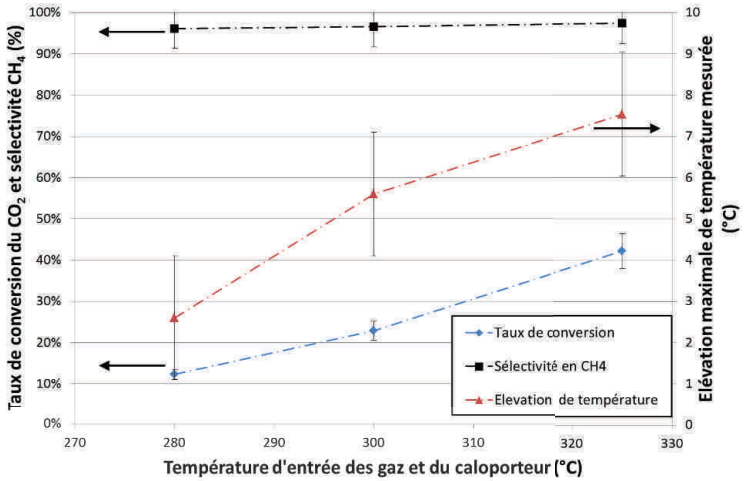


FIGURE II.29 – Evolution du taux de conversion de CO_2, de la sélectivité en CH_4 et de l'élévation de température maximale mesurée en fonction des températures opératoires dans le cas du réacteur-échangeur monolithique. (*Conditions : P=5 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

La conséquence directe de la faible densité de catalyseur présentée par mousses étudiées est évidente : malgré un débit de gaz relativement faible (GHSV de 3500 h^{-1}), les taux de conversion de CO_2 sont faibles et inférieurs à 50%. Le bouchage partiel des pores de la mousse par le catalyseur diminue aussi les performances obtenues. La conversion augmente avec la température opératoire du fait de vitesses de réactions supérieures. A ces faibles conversions, l'équilibre

thermodynamique n'est en effet que peu limitant. Un taux maximal de 42% est obtenu à la température maximale de refroidissement pouvant être étudiée sur le banc d'essai : 325°C (en tenant compte des pertes thermiques).

La sélectivité en méthane est élevée, supérieure à 97%, et augmente avec la température. La sélectivité en éthane est toujours très faible, inférieure à 0,3%. La sélectivité en CO est plus élevée (du % à quelques %). Les tendances observées lors des prélèvements de gaz effectués dans le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, à savoir un sélectivité en CO plus élevée en entrée de réacteur (et donc à basse conversion), sont donc retrouvées.

Enfin, grâce à la forte porosité des mousses, et malgré le bouchage des pores observé, les pertes de pression mesurées aux bornes du réacteurs sont insignifiantes, de l'ordre du millibar.

Le résultat le plus marquant est finalement la faible élévation (<10°C) de température mesurée dans le réacteur. Les propriétés de conduction thermique des mousses en aluminium et la faible densité de catalyseur permettent un fonctionnement dans des conditions quasi-isothermes. Ces faibles élévations mesurées permettent de garantir une meilleure durée de vie des catalyseur et ouvrent la voie à des fonctionnement dans des conditions plus sévères, avec des températures opératoires plus élevées (non réalisable sur le banc d'essai utilisé) et/ou à des pressions plus élevées.

Les performances du réacteur ont été étudiées jusqu'à des pressions opératoires de 15 bar. Les résultats obtenus avec différentes températures opératoires sont présentés dans la figure II.30. Le débit de gaz d'alimentation est de 5 NL/min.

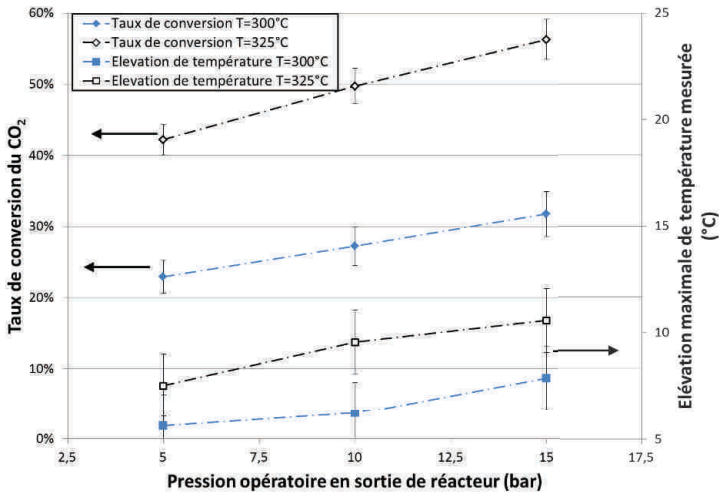


FIGURE II.30 – Evolution du taux de conversion de CO_2 et de l'élévation de température maximale mesurée en fonction de la pression pour différentes températures opératoires dans le cas du réacteur-échangeur monolithique. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

L'utilisation d'une pression opératoire plus grande permet l'obtention de taux de conversion de CO_2 plus élevés, ce qui peut être dû à des cinétiques de réactions augmentées et un équilibre thermodynamique plus favorable. Ces taux de conversions restent toutefois relativement faibles pour de telles pressions. Une valeur maximale de 56% est obtenue sous une pression de 15 bar

avec des températures opératoires de 325˚C.

L'augmentation de la pression opératoire permet de plus d'améliorer la sélectivité en méthane obtenue. Avec des températures opératoires de 325˚C, celle-ci passe de 97,4% sous une pression de 5 bar à 98,9% sous une pression de 15 bar. La sélectivité en CO diminuant alors de 2,4% à 0,9%.

Enfin, l'élévation de température au sein des mousses reste très faible malgré l'utilisation de pressions et températures opératoires élevées. Il semble donc possible de fonctionner avec des pressions et des températures opératoires plus élevées afin d'améliorer l'activité catalytique sans risquer de dégrader la durée de vie du catalyseur.

II.5.2.2 Influence du débit de gaz réactifs

L'influence du débit d'alimentation des gaz réactifs sur les performances de ce réacteur-échangeur est étudiée pour une pression de 15 bar et des températures opératoires de 325˚C. Les débits de gaz d'alimentation sont compris entre 3,75 et 10 NL/min, la composition du gaz étant toujours stœchiométrique. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.31. Lors des essais réalisés au cours de cette campagne, il est apparu que le temps de stabilisation du réacteur-échangeur était très rapide, de l'ordre de 5 min une fois les températures opératoires atteintes. Le caractère thermique de la réaction (et les inerties associées) étant beaucoup moins présent dans ce réacteur-échangeur, la flexibilité par rapport au débit de gaz réactif est supposée très bonne et n'a pas été étudiée en détail.

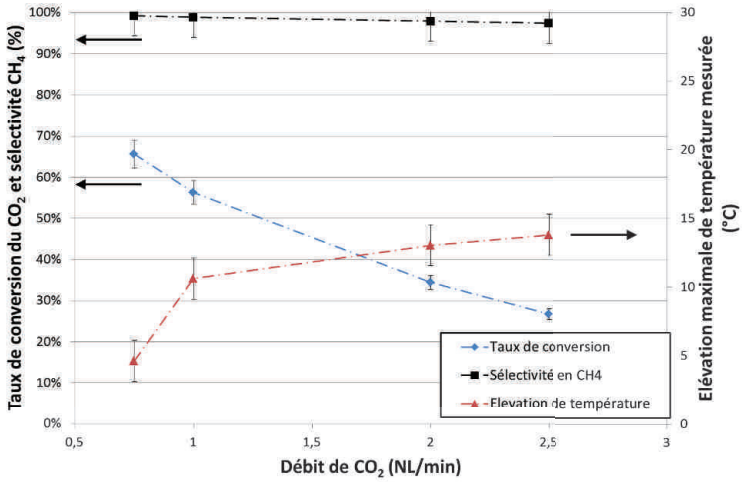


FIGURE II.31 – Evolution du taux de conversion de CO_2, de la sélecivité en CH_4 et de l'élévation de température maximale mesurée en fonction du débit d'alimentation de CO_2 (H_2 stœchiométrique). (*Conditions : P=15 bar - T=325˚C*)

Tout naturellement, le taux de conversion diminue lorsque le débit de gaz augmente. Il est égal à 65,6% pour un débit total de 3,75 NL/min (0,75 NL/min de CO_2), ce qui correspond à un GHSV de 2650 h^{-1}, et chute à 26,8% pour un débit de 12,5 NL/min (2,5 NL/min de CO_2), soit un GHSV de 8840 h^{-1}. La sélectivité en méthane, toujours élevée (97%), est plus basse lorsque la conversion est plus faible, soit lorsque le débit augmente. La sélectivité en CO

passant de 0,6 à 2,5% lorsque le débit est augmenté de 3,75 à 12,5 NL/min.

Enfin, l'élévation de température au sein du réacteur augmente légèrement avec le débit de gaz, celle-ci atteignant 14°C avec le débit maximal étudié. La principale limite à l'utilisation de débits plus élevés apparait donc plus liée aux faibles conversions obtenues qu'à une élévation de température trop importante.

II.5.3 Conclusions sur l'étude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique

En comparaison avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, les conversions obtenues sont nettement plus faibles et de plus pour des GSHV plus faibles. Ceci étant la conséquence directe de la faible densité de catalyseur des mousses, et probablement du bouchage des pores de celles-ci par le catalyseur, que l'utilisation d'une très forte pression ne parvient pas à compenser. Ramenée à la masse de catalyseur utilisée (environ 110 g pour le réacteur à lit fixe et 3,6 g pour celui-ci), la production de méthane est toutefois 3 à 4 fois plus élevée. Cette donnée n'est cependant pas primordiale pour un réacteur dédié au Power-to-gas, où les contraintes d'encombrement et de conversions sont élevées et priment sur le coût du catalyseur tant que celui-ci ne devient pas trop critique (comme ici avec un catalyseur à base de nickel).

Il apparait finalement que, dans les conditions étudiées, ce type de réacteur-échangeur n'est pas adapté à ce cadre d'utilisation car il ne permet pas l'obtention de fortes conversions dans des volumes de réacteurs faibles. L'accès à l'utilisation d'une pression élevée offert par ce type de réacteur sans menacer la durée de vie du catalyseur présente toutefois un intérêt pour l'obtention de conversion élevées. L'utilisation seule de ce réacteur n'est par conséquent pas optimale dans le cadre du Power-to-gas, mais il peut être possible d'utiliser ce type de réacteur, répondant au problème de la gestion thermique, en combinaison avec un autre type de réacteur, présentant une densité de catalyseur plus élevée pour achever la conversion. La combinaison de plusieurs types de réacteur sera étudiée dans le troisième chapitre de cette thèse.

Il est enfin apparu que les conditions opératoires pouvaient être optimisées. En particulier, l'utilisation de températures d'alimentation du gaz et de caloporteur plus élevées peut permettre d'améliorer les performances de ce réacteur-échangeur. Ceci n'étant pas possible avec les huiles thermiques utilisées, le travail de modélisation présenté dans le chapitre suivant permettra d'étudier cette possibilité d'optimisation.

II.6 Désactivation des catalyseurs : phénomènes responsables, conséquences et gestion

Cette dernière partie est dédiée à la désactivation du catalyseur en cours d'utilisation. Cette désactivation, observée expérimentalement au cours des campagnes d'essais réalisées, est d'une importance primordiale pour limiter le coût opérationnel d'une application industrielle de Power-to-gas. Elle est de plus une des principales raisons de l'axe de développement des travaux effectués dans cette thèse, à savoir l'intensification des transferts thermiques au sein des réacteurs-échangeurs, et notamment au sein des structures catalytiques.

La désactivation des catalyseur est étudiée grâce à deux types d'expériences très différentes. D'une part lors d'expériences réalisées à l'échelle de quelques milligrammes de catalyseur dans des conditions isothermes sur des durées d'environ 90 heures. Ces expériences analytiques ayant permis une première identification des phénomènes responsables de la désactivation du catalyseur. D'autre part avec des expériences à l'échelle du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, réalisées sur de longues durées (de l'ordre de 700 heures). Ces dernières expériences permettent de confirmer les causes de la désactivation observée, d'évaluer la durée de vie du catalyseur au sein de ce réacteur et enfin d'étudier les possibilités de mitigation de cette désactivation par la modification des conditions opératoires.

II.6.1 Etude de la désactivation de quelques milligrammes de catalyseur en conditions isothermes

Afin d'évaluer l'importance de la désactivation du catalyseur et sa dépendance par rapport à la température, deux essais ont été réalisés à des températures de 400 et 500°C sous une pression de 2,5 bar. La masse de catalyseur utilisée est de 15 mg. Les débits d'hydrogène et de CO_2 sont respectivement de 70 et de 13,2 NmL/min. Ces expériences ont donc été réalisés en excès d'hydrogène (H_2/CO_2=5,3), conséquence d'une erreur de mesure du débit de CO_2. De l'azote (3,5 NmL/min) est également mélangé au gaz d'alimentation avec pour but initial de l'utiliser comme étalon interne. Les erreurs expérimentales ont cependant rendu impossible le calcul fiable du débit de gaz en sortie de réacteur par cette méthode.

La figure II.32 présente les évolutions du taux de conversion de CO_2 et de la sélectivité en CH_4 en fonction du temps obtenues lors de ces deux expériences.

Au cours de ces deux essais, une importante diminution du taux de conversion de CO_2 est observée. Dans le cas de l'essai réalisé à 400°C, le taux de conversion diminue de 67,5 à 56,1%, soit une diminution de 11,4% en 75 heures. Cette diminution est légèrement plus importante lors de l'expérience réalisées à 500°C, la conversion passant de 85,6 à 71,1%, soit une baisse de 14,5% en 92 heures (environ 13,6% sur les 75 premières heures). Il est cependant probable que, étant donné les conversions plus élevées obtenues dans ces conditions qui sont par conséquent plus limitées par l'équilibre thermodynamiques, la diminution de l'activité catalytique soit significativement plus rapide à cette température. Cette observation est cohérente avec les principales causes de désactivation, par frittage et dépôt de carbone, généralement favorisés à haute température.

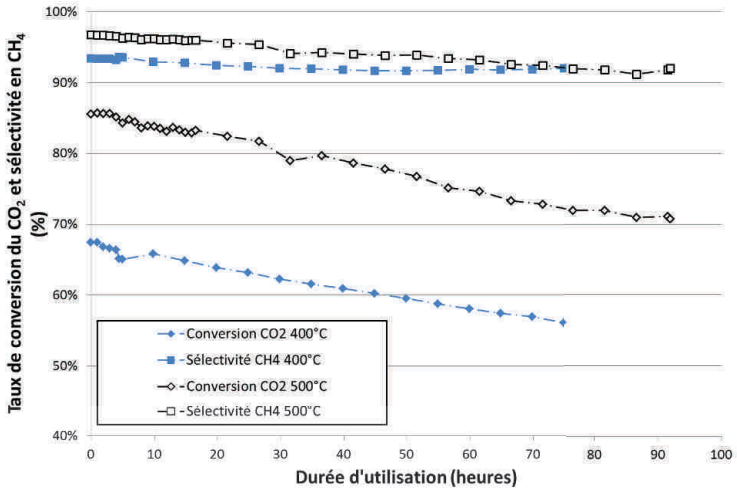


FIGURE II.32 – Evolution du taux de conversion de CO_2 et de la sélectivité en CH_4 en fonction du temps d'utilisation lors des essais de vieillissement réalisés à petite échelle. *(Conditions : P= 2,5 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *;* N_2*= 70 ; 13,2 ; 3,5 NmL/min)*

La diminution de la conversion s'accompagne également d'une diminution de la sélectivité en méthane, ce qui montre que les réactions de méthanation et la réaction de RWGS n'ont pas les mêmes sensibilité par rapport à la désactivation des catalyseurs. Aucune stabilisation ou changement visible de la vitesse de la désactivation du catalyseur n'est de plus observée lors de ces essais, hormis un léger ralentissement après 70 heures environ.

Des analyses par diffraction aux rayons X réalisées sur les catalyseurs usagés ont mis en évidence la croissance de la taille des cristallites de nickel. Des tailles moyennes d'environ 5 nm (proche de la limite de détection) et de 7,5 nm ont été déterminées respectivement pour les catalyseurs exposés à 400 et 500°C, alors que le catalyseur neuf présente une taille moyenne de cristallites inférieure à 5 nm. Les calculs ont été effectués en utilisant l'équation de Scherrer (equation II.1) selon le plan cristallographique [2,0,0] du nickel (2θ=51,7°).

$$d_{Ni,moy} = \frac{0,89.\lambda}{cos(\theta).\beta} \tag{II.1}$$

Ici, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente (ici celle du cuivre : 1,5406 Å) ; θ l'angle de diffraction et β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

Cette croissance de la taille des cristallites indique que la désactivation des catalyseurs observée est, au moins en partie, due au frittage des cristallites de nickel. L'accélération de la désactivation à la plus haute température est également confirmée, ce qui est cohérent avec les phénomènes de frittage. En comparaison avec le catalyseur exposé à 400°C, le catalyseur exposé à 500°C possède une surface de nickel environ 33% plus faible.

Enfin, la présence de dépôts de carbone à la surface du catalyseur n'a pas été révélée par l'analyse des catalyseurs usagés par spectrométrie photoélectronique X. Ces essais ayant été réalisés en excès d'hydrogène, il est impossible de conclure sur l'occurrence de cette cause de

désactivation lorsque des proportions stœchiométriques sont utilisées.

II.6.2 Etude de la désactivation du catalyseur à l'échelle du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

Afin d'étudier la désactivation des catalyseurs à l'échelle d'un réacteur-échangeur, deux essais de longue durée sont réalisés avec le réacteur à lit fixe milli-structuré. Ces deux essais sont réalisés avec une seule température de refroidissement. Le premier essai est réalisé avec des températures opératoires de 300˚C et une pression de 2,5 bar pendant 765 heures avec un GHSV de 11 000 h^{-1}. Suite aux observations effectuées sur cet essai, un second essai est réalisé avec du catalyseur neuf aux mêmes températures opératoires, mais sous une pression de 5 bar, pendant 670 heures. Ces deux essais ne sont de plus réalisés qu'avec 8 canaux du réacteur-échangeur (qui en compte 20). Les débits de CO_2 et d'H_2 sont respectivement de 2 et 8 NL/min.

Le premier objectif de ces essais est d'étudier la désactivation du catalyseur et ses conséquences à l'échelle du réacteur-échangeur. Le second objectif est d'évaluer les possibilités de gestion de cette désactivation afin de maintenir les performances en modifiant les conditions opératoires (température et pression). Enfin, le troisième objectif est de confirmer les principales causes de cette désactivation par diverses analyses effectuées sur les catalyseurs usagés.

II.6.2.1 Description des essais réalisés

Premier essai réalisé :

L'évolution du taux de conversion de CO_2 observée lors du premier essai est présentée dans la figure II.33. Les sélectivités en CO et C_2H_6 obtenues lors de cet essai sont très faibles (<0,2%) et ne présentent pas d'évolutions significatives pendant la durée de l'expérience, ces évolutions ne seront donc pas discutées.

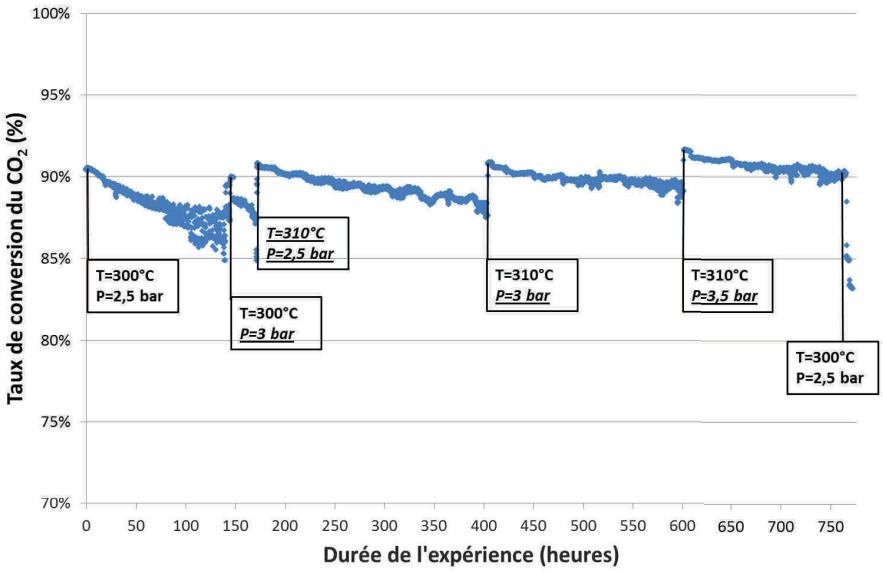


FIGURE II.33 – Evolution temporelle du taux de conversion de CO_2. (*Conditions initiales : P= 2,5 bar - T= 300˚C - GHSV= 11 000* h^{-1}-H_2/CO_2=4)

Le taux de conversion diminue rapidement, passant de 90,5% à environ 85%, pendant les 150 premières heures de l'expérience. Cette désactivation rapide aux premières heures est conforme au constat de la désactivation du catalyseur, mise en évidence par la répétition d'une expérience de référence, établie lors des campagnes d'essais précédemment réalisées avec ce réacteur (voir annexe C). Des oscillations du taux de conversion sont observées entre la 100^{e} et la 150^{e} heure. Nous reviendrons sur ces oscillations dans un paragraphe ultérieur.

Afin de compenser la perte de conversion observée, la pression est augmentée à 3 bar à la 150^{e} heure, ce qui entraine une augmentation du taux de conversion, celui-ci retrouvant une valeur proche de sa valeur initiale. Le taux de conversion rechute cependant très rapidement pendant les 15 heures qui suivent. Les températures opératoires sont alors augmentées de 10°C, de 300 à 310°C, pour retrouver la conversion initiale. Dans le même temps, la pression est abaissée à sa valeur initiale de 2,5 bar.

Pendant toute la durée restante de l'expérience, la diminution du taux de conversion est plus lente. Le maintien d'un taux de conversion proche de 90% nécessite toutefois de nouvelles augmentations de la pression opératoire, de 2,5 à 3 bar à la 400^{e} heure et de 3 à 3,5 bar à la 600^{e} heure. Cette fois, aucune diminution rapide de la conversion n'est observée après que la pression soit augmentée. Le taux de conversion diminue lentement pendant les 160 dernières heures de l'expérience, celui-ci passant de 91,5 à 90%.

En comparaison avec les expériences de vieillissement réalisées à petite échelle, la baisse de conversion observée à l'échelle d'un réacteur est moins importante. Ceci est certainement dû d'une part au plus faible GHSV utilisé, ici de 11 000h^{-1} contre environ 200 000 h^{-1} pour les essais à petite échelle, et d'autre part au fait que la désactivation est, a priori, localisée au début du réacteur, où les températures sont plus élevées. Un retour aux conditions de pression et de températures initiales effectué à la fin de l'expérience indique finalement un taux de conversion de 83%, soit une diminution de 7,5% par rapport à la valeur initiale.

Au cours de cette expérience, un déplacement du front réactif est observé. La position de ce front, initialement situé à l'entrée du lit catalytique, se décale en effet vers l'aval du réacteur du fait de la désactivation du catalyseur, se produisant notamment à l'entrée du réacteur (voir figure II.34). Au fur et à mesure que le front se déplace, la pente de l'élévation de la température s'atténue et la température maximale atteinte au sein du lit diminue. Le front raide observé au début de l'expérience laisse alors place à un front plus étalé et moins important, ce qui ralentit probablement la vitesse de désactivation du catalyseur.

Après chaque modification visant à compenser la conversion perdue, la position du front réactif se déplace vers l'entrée du lit catalytique. Celui-ci ne reste cependant que peu de temps à cette position et se déplace à nouveau vers l'aval du réacteur pour se « stabiliser » à une position située entre 50 et 100 mm environ après le début du lit. A nouveau, cette stabilisation apparente de la position du front réactif, une dérive lente étant toujours observée, est probablement due à la baisse des températures au sein du lit fixe.

Le déplacement du front réactif vers l'aval du réacteur explique probablement la chute rapide de conversion observée lorsque la pression est augmentée à 3 bar à la 150^{e} heure. Pendant

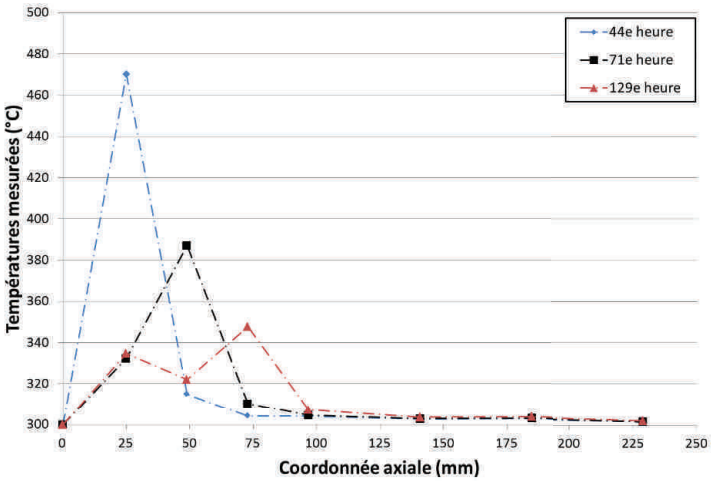


FIGURE II.34 – Profils de températures mesurés au sein du canal instrumenté à différents moments du premier essai réalisé. (*Conditions initiales : P= 2,5 bar - T= 300˚C - GHSV= 11 000* h^{-1}-H_2/CO_2=4)

la durée restante de l'expérience, la lente diminution de la conversion, notamment après chaque modification de conditions opératoires, n'est pas due à une stabilisation du front réactif, mais plutôt à un ralentissement de la désactivation du catalyseur, ce qui est caractéristique des phénomènes de frittages par exemple. L'utilisation d'une température de refroidissement plus élevée permet de plus de mieux compenser la désactivation du catalyseur (voir II.4.4.3) et permet également d'expliquer ces diminutions plus lentes.

Enfin, comme évoqué précédemment, des oscillations du taux de conversion ont été observées pendant les 150 premières heures de l'essai. Des oscillations sont également observées sur les températures mesurées au sein du lit, comme présenté dans la figure II.35. Dans cette figure, d'importantes oscillations de températures se produisent sur les trois premiers thermocouples du canal instrumenté et indiquent une position oscillante de la position front réactif. Ces oscillations entrainent d'importantes variations de température au sein du lit catalytique qui peuvent jouer un rôle dans la désactivation observée.

Les causes exactes de ces oscillations ne sont pas déterminées, aucune oscillation significative n'ayant été observée sur les différents éléments de régulation du banc d'essai. Il est toutefois envisagé qu'elles soient amplifiées par des différences de comportement des canaux réactifs pouvant êtres dues a des hétérogénéités de la géométrie de ces canaux, de la disposition du catalyseur ou du refroidissement du réacteur. En particulier des différences de hauteurs des canaux réactifs, dues au procédé de fabrication du réacteur. Il apparait par conséquent important d'améliorer le contrôle de ces déformations afin d'améliorer la stabilité du réacteur.

Malgré le fait qu'elles soient moins visibles sur la conversion du CO_2, ces oscillations de températures au sein du lit ne disparaissent pas lorsque la température est augmentée à 310˚C. La stabilisation du taux de conversion en sortie de réacteur est probablement due à une température plus élevée au sein de tout le lit catalytique.

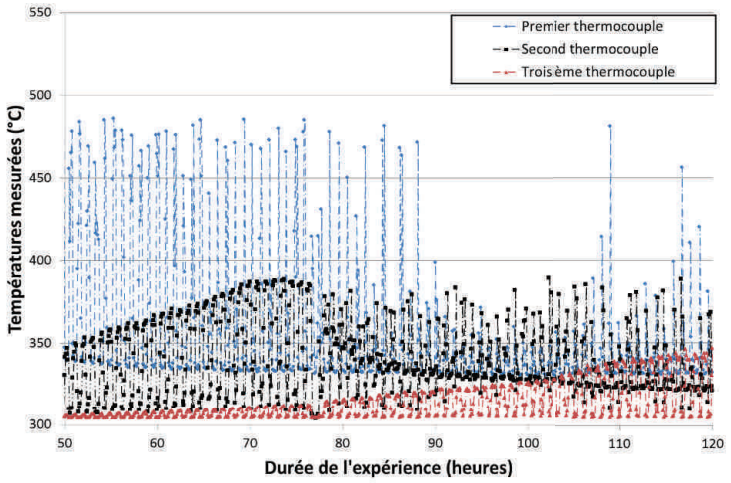


FIGURE II.35 – Exemple d'instabilités observées lors du premier essai de vieillissement.

Second essai réalisé :

L'évolution du taux de conversion observée lors du second essai, réalisé avec un catalyseur neuf, est présentée dans la figure II.36. A nouveau, les sélectivités en CO et C_2H_6 obtenues sont faibles et sans évolutions notables.

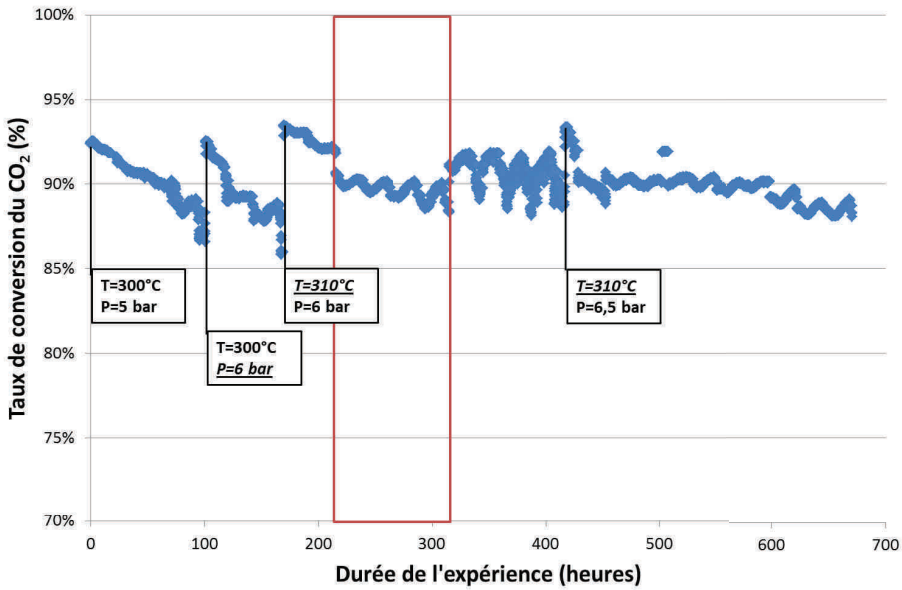


FIGURE II.36 – Evolution temporelle du taux de conversion de CO_2. (*Conditions initiales : P= 5 bar - T= 300˚C- GHSV= 11 000* h^{-1}-H_2/CO_2=*4) Note : la pédiore signalée en rouge correspond à un fonctionnement en défaut de* CO_2.

Sans doute, du fait des températures plus élevées atteintes au sein du lit catalytique en raison d'une pression plus élevée, le taux de conversion chute plus rapidement au début de l'expérience. Il passe ainsi de 92% initialement à 87% environ en un peu moins de 100 heures

d'utilisation. Comme lors du premier essai, une augmentation de pression à ce moment, ici de 5 à 6 bar, ne permet pas de compenser durablement la baisse de conversion observée. L'augmentation des températures opératoires à 310˚C, effectuée à la 170^{e} heure, ne permet pas non plus de maintenir le taux de conversion à sa valeur initiale en raison de températures toujours élevées (>525˚C) atteintes au sein du lit catalytique sous cette forte pression opératoire.

Entre la 210^{e} et la 310^{e} heure d'expérience, une diminution du débit de CO_2 est survenue suite à un problème expérimental. Cette période correspond donc à une utilisation du catalyseur en défaut de CO_2, présentant des températures plus basses, et ne sera pas discutée.

Pendant le reste de l'expérience, la diminution du taux de conversion est plus lente et celui-ci reste proche de 90%. Il n'est cependant toujours pas possible d'obtenir durablement une conversion de l'ordre de 92% en augmentant la pression opératoire à 6,5 bar.

Des oscillations de températures et de conversion ont également été observées lors de cet essai. Ces oscillations restent cependant visibles sur le taux de conversion malgré des températures opératoires de 310˚C. Lors de cette essai, le front réactif s'est également déplacé vers l'aval du réacteur. Cette fois, celui-ci se déplace plus loin dans le réacteur, jusqu'à atteindre une position située à environ 140 mm de l'entrée du lit catalytique.

Bilan des essais réalisés :

Finalement, la réalisation de ces deux essais nous permettent de tirer plusieurs conclusions sur la désactivation du catalyseur et ses conséquences sur les performances du réacteur-échangeur à lit fixe structuré.
Tout d'abord, la désactivation du catalyseur, rapide pendant les premières dizaines d'heures, n'entraine pas de diminution dramatique de la conversion pendant les durées étudiées. Il est de plus possible de compenser cette diminution en modifiant les conditions opératoires, des taux de conversion entre 85 et 90% ayant pu être maintenus dans les deux essais réalisés. Il est de plus apparu que l'augmentation des températures opératoires permettait de stabiliser d'avantage la conversion obtenue en sortie de réacteur que l'augmentation de la pression opératoire.

Dans un second temps, la réalisation du second essai, dans des conditions opératoires plus sévères avec des températures de lit plus élevées, a confirmé la nécessité de limiter les températures au sein du lit catalytique. Cet essai a également permis de confirmer les difficultés que pose le fonctionnement à haute pression avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré du point de vue de la gestion thermique. Toutefois, un taux de conversion de l'ordre de 90% a pu être maintenu pendant la durée de l'expérience, tout comme pour la première expérience réalisée à une pression plus basse. Il est par conséquent possible de fonctionner à une telle pression sans risquer une chute rapide de la conversion, mais l'utilisation d'une pression élevée ne permet pas d'obtenir de manière durable, et stable, un taux de conversion supérieur. Pour obtenir une durée de vie du catalyseur maximale, il semble donc plus adapté de fonctionner à plus basse pression puis de l'augmenter pour compenser la désactivation du catalyseur.

Ces expériences nous renseignent également sur l'influence à long terme du vieillissement sur le déplacement du front réactif et ses conséquences sur le découpage du réacteur en différentes

zones, notamment par la configuration du refroidissement avec plusieurs circuits de caloporteur étudiée précédemment. Afin d'éviter que le front réactif n'atteigne une zone où la température du caloporteur est plus élevée, ce qui élèverait significativement les températures au sein du lit, il apparait nécessaire que la première zone présente une longueur suffisante, estimée entre 100 et 150 mm d'après les essais réalisés.

Enfin, la présence d'oscillations de la position du front réactif a été mise en évidence lors de ces essais. Ces oscillations étant probablement amplifiées par les déséquilibres existant entre les différents canaux réactifs, liés aux déformations inhomogènes de ces derniers survenues lors de la fabrication du réacteur et/ou au remplissage de ces canaux. Ces oscillations ont pour conséquence d'entrainer d'importantes variations de température dans le lit pouvant jouer un rôle dans la désactivation du catalyseur. Les raisons exactes de la présence de ces oscillations restent cependant à déterminer.

II.6.2.2 Analyse des catalyseurs usagés

Afin de déterminer les causes de la désactivation du catalyseur observée lors de ces essais, plusieurs analyses ont été réalisées. Des échantillons de catalyseurs ont été prélevés a différents endroits du réacteur pour chacun de ces essais.

Le tableau II.11 résume les positions des échantillons prélevés au sein des canaux du réacteur. Dans ce tableau Y est égal à 1 ou 2 selon que les échantillons sont issus du premier ou du second essai réalisé. Pour mémoire, les échantillons prélevés à l'entrée du lit catalytique ont été exposés à des températures plus élevées et à des atmosphères riches en CO_2 et H_2. Les échantillons prélevés en aval ont été exposés à des températures plus faibles, mais supérieures à celle du caloporteur, du fait du déplacement du front réactif dans le réacteur et à des mélanges de CO_2, H_2, CH_4 et d'eau. Enfin, les échantillons prélevés à la sortie du réacteur ont été exposés à des températures proches de celles du caloporteur et à des atmosphères plus riches en méthane et en eau du fait de la forte conversion réalisée.

Echantillon	Y.1	Y.2	Y.3	Y.4
Position dans le réacteur	0-25 mm	25-49 mm	49-73 mm	229-238 mm

Tableau II.11 – Position des échantillons de catalyseur prélevés après les essais de longue durée *(Y=1 ou 2 selon l'essai considéré).*

Les tailles moyennes des cristallites de nickel déterminées par analyse par diffraction aux rayons X (DRX) à l'aide de la formule de Scherrer selon le plan [2,0,0] du nickel sont résumées dans le tableau II.12. Pour rappel, la taille moyenne des cristallites de nickel pour le catalyseur neuf est inférieure à 5 nm. Les diffractogrammes obtenus sont fournis dans l'annexe E.

La croissance de la taille moyenne des cristallites de nickel est une nouvelle fois mise en évidence, ce qui indique un frittage du nickel. Pour les deux essais réalisés, la taille moyenne des cristallites de nickel est plus élevée en entrée de réacteur. Les catalyseurs prélevés à la sortie du réacteur n'ont subi qu'un léger frittage, les pics de diffraction du nickel n'étant que légèrement détectables. Des tailles de cristallites légèrement supérieures sont de plus déterminées dans le cas du second essai, sans doute du fait des températures plus élevées atteintes dans le

Echantillon	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4
Diamètre moyen Ni (nm)	6,8	6,1	≈5 nm	<5nm	7,3	6,4	5,7	<5nm

Tableau II.12 – Diamètres moyens des cristallites de nickel des échantillons de catalyseur usagé déterminés par analyse par diffraction aux rayons X.

lit catalytique.

En comparaison avec les tailles moyennes déterminées suite aux essais réalisés à l'échelle de quelques milligrammes de catalyseur, les tailles déterminées sont du même ordre malgré les temps d'exposition six à sept fois plus long. Ceci peut vraisemblablement être dû au déplacement du front réactif dans le lit : pour une position donnée, le temps d'exposition aux températures les plus élevées est inférieur à la durée totale de l'essai.

Les phénomènes de désactivation du catalyseur regroupés sous le terme de frittage peuvent également concerner le support du catalyseur. Le tableau II.13 présente les résultats des analyses de surface spécifique, de volume et taille moyenne de pores (B.E.T.) réalisées par adsorption d'azote sur certains échantillons prélevés. Les propriétés du catalyseur neuf sont également rappelées.

Echantillon	1.1	1.2	1.4	2.1	2.2	Catalyeur neuf
Surface B.E.T (m^2/g)	144	147	177	128	131	222
Volume de pores (cm^3/g)	0,52	0,52	0,51	0,53	0,54	0,46
Taille de pores moyenne (nm)	14,8	14,4	11,6	17,1	16,9	8,2

Tableau II.13 – Surfaces spécifiques, volumes et taille moyenne de pores de certains échantillons de catalyseur usagé et du catalyseur neuf déterminées par analyse B.E.T.

Lors des essais réalisés, la structure du support du catalyseur a sensiblement été modifiée. En comparaison avec un catalyseur neuf, la surface spécifique du catalyseur est presque diminuée de moitié, surtout pour les échantillons prélevés à l'entrée du réacteur. Le volume des porosité du catalyseur augmente également, d'environ 10%. Enfin, la taille moyenne des pores augmente fortement, cette augmentation pouvant être de plus de 100%. Il sera noté que la taille moyenne des cristallites de nickel reste inférieure à la taille moyenne des pores du catalyseur. A nouveau, une corrélation directe peut être trouvée avec la température : les modifications du support sont plus importantes à l'entrée du réacteur et lors du second essai.

Il est difficile de relier directement l'évolution de la surface spécifique du catalyseur à l'activité de celui-ci. En revanche, l'évolution du volume mais surtout de la taille moyenne de pores possède un rôle majeur sur la diffusion des gaz au sein des pores du catalyseur, celle-ci étant dans ces conditions régie par le régime de Knudsen. L'augmentation du volume et de la taille de pores peut ainsi réduire les limitations par la diffusion interne et donc atténuer les effets de la désactivation du catalyseur.

Les modifications observées sont cohérentes avec d'autres études issues de la littérature. Lors de leur étude, Sehested et al. (2006) ont notamment évoqué la possibilité que ces modifications de la structure du support soit liée à des changement de phase de l'alumine ou encore

à la formation d'aluminate de nickel. Ces points n'ont cependant pas été révélés par analyse DRX pour les échantillons analysés.

Enfin, la composition surfacique des échantillons de catalyseur a été étudiée avec des analyses spectrométrie photoélectronique X (ou XPS), réalisées par la plateforme de nano-caractérisation du CEA de Grenoble. L'appareil utilisé est un spectromètre « Versaprobe II ». Les deux premiers échantillons (Y.1 et Y.2) de chaque essai ont ainsi été analysés. Les spectres XPS correspondant aux orbitales 1s du carbone et 2p du nickel pour les échantillons 1.1 et 2.1 sont présentés dans la figure II.37. Du fait d'un fort recouvrement de la surface, d'une part par des atomes d'aluminium et d'oxygène (support alumine du catalyseur), mais également d'atomes de carbone impliqués dans des liaisons C-C ou C-O, la concentration en nickel à la surface de l'échantillon analysé est relativement faible. De plus, la présence d'atomes de carbone impliqués dans des liaisons C-C ou C-O peut être en partie due à une pollution des échantillons, aucune précaution particulière n'ayant été prise pour les protéger de l'air ambiant. Une analyse du catalyseur neuf n'a d'ailleurs pas pu être exploitée du fait de la très forte pollution par des atomes de carbone de liaison C-C (>65% atomique).

La présence d'atomes de carbone impliqués dans des liaisons carbures est mise en évidence par ces analyses. Bien que le signal soit faible, la présence d'atome de nickel impliqués dans des liaisons carbure semble également mise en évidence. Il est donc raisonnable de penser que ces atomes correspondent à des liaisons carbures carbone-nickel, formées au cours des essais réalisés. La désactivation du catalyseur serait donc en partie due à la formation de dépôts de carbone, et ce malgré le fait que ces dépôts, à l'état de graphite, ne soient pas stables à l'équilibre thermodynamique dans ces conditions de méthanation du CO_2 (voir figure I.10).

La concentration atomique de carbure de nickel est beaucoup plus importante pour l'échantillon 2.1 en comparaison de l'échantillon de 1.1. La présence de nickel oxydé n'est plus visible sur cet échantillon, ce qui montre qu'une grande partie de ce nickel est recouverte de carbone. Des observations similaires peuvent êtres effectués pour les échantillons 1.2 et 2.2 : des quantités plus importantes de carbure de nickel ont été formées lors du second essai, réalisés dans des conditions plus sévères avec des températures plus élevées dans le lit. Le tableau II.14 présente les concentration atomique de différents éléments à la surface des échantillons analysés. Les concentrations en aluminium et oxygène ne sont pas présentées.

Element	C_{1s} (C-O)	C_{1s} (C-C)	C_{1s} (carbure)	Ni_{2p}	**C_{1s} (carbure)/Ni_{2p}**
Echantillon 1.1	8,58	6,93	4,83	0,86	**5,6**
Echantillon 1.2	ND	8,24	2,57	1,57	**1,6**
Echantillon 2.1	5,97	9,15	65,98	0,15	**440**
Echantillon 2.2	5,18	8,01	60,57	0,13	**466**

Tableau II.14 – Concentrations atomique en pourcents de différents éléments révélés par analyse XPS et rapport entre la concentration d'atomes de carbone impliqués dans des liaisons carbures et la concentration d'atomes de nickel à la surface des différents échantillons de catalyseur analysés.

Le rapport C_{1s} (carbure)/Ni_{2p} est nettement supérieur, de deux ordres de grandeurs, dans le cas échantillons issus du second essai en comparaison avec ceux issus du premier essai. La

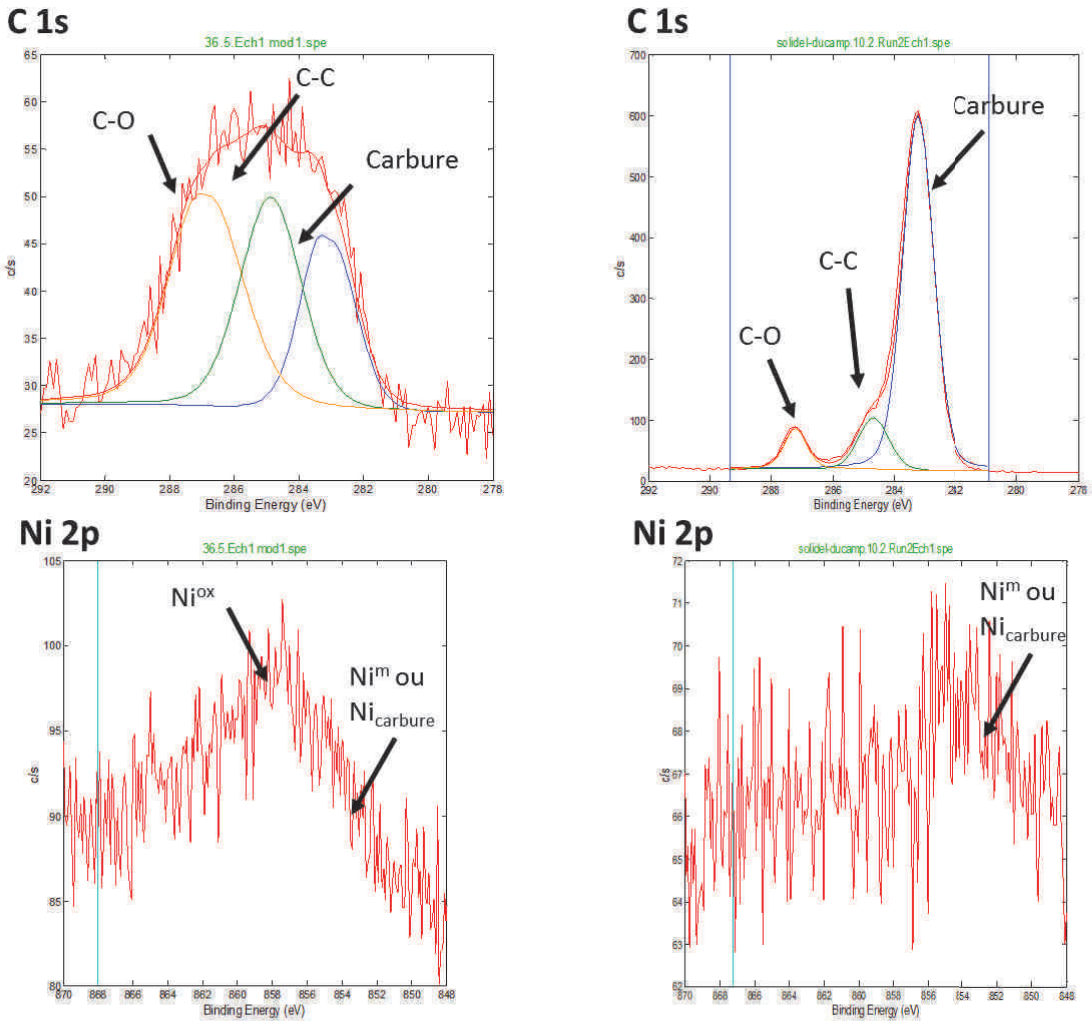


FIGURE II.37 – Spectres XPS de l'orbitale 1s du carbone et 2p du nickel pour l'échantillon de catalyseur 1.1 (gauche) et 2.1 (droite).

valeur du rapport C_{1s} (carbure)/Ni_{2p} est plus faible pour l'échantillon 1.2 comparé à celui de l'échantillon 1.1. Ceci qui est probablement dû au fait que les températures maximales atteintes dans le lit diminuent lorsque le front réactif se déplace vers l'aval du réacteur. Dans le cas des échantillons issus du second essai, aucune différence significative entre le premier et le second échantillon n'est observée.

La formation de dépôts de carbone semble donc corrélée aux températures atteintes dans le lit catalytique, celle-ci étant fortement favorisée lors du second essai réalisé, pour lequel la température maximale est estimée supérieure à 525-550°C.

En conclusion, les différentes analyses réalisées ont permis d'étudier certaines transformations que subit le catalyseur en cours d'utilisation et de mettre en évidence les principaux phénomènes responsables de la désactivation du catalyseur : à savoir les phénomènes de frittages, notamment de la phase active du catalyseur, mais également par la formation de dépôts de carbone.

La désactivation plus rapide du catalyseur observée lors du second essai peut être en partie expliquée par une croissance de la taille des cristallites de nickel légèrement plus importante. Il apparait cependant que la plus grande différence entre ces deux essais soit due à la formation de dépôts de carbone et notamment de carbure de nickel à la surface du catalyseur.

Les essais et analyses de catalyseur réalisés confirment la nécessité de limiter les températures au sein du lit catalytique pour réduire la désactivation du catalyseur, et notamment à des températures inférieures à environ 525°C pour empêcher la formation de dépôt de carbone en quantité importante.

II.7 Conclusions du second chapitre

Ce chapitre dédié à l'étude expérimentale de trois réacteurs-échangeurs de conceptions très différentes a permis de mettre évidence leurs principales caractéristiques et leur compatibilité avec l'application de Power-to-gas.

Dans un premier temps, l'étude d'un réacteur-échangeur possédant des dimensions représentatives d'un réacteur-échangeur industriel multitubulaire à lit fixe, a confirmé la problématique du contrôle des températures lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanation du CO_2 avec le catalyseur commercial de référence choisi pour cette thèse. Cette étude a en particulier souligné la nécessité de recourir à des dispositions spécifiques, comme par exemple une forte dilution par un gaz inerte, pour réduire les températures au sein du lit catalytique. L'impossibilité d'obtenir des conversions suffisantes tout en limitant les températures au sein du réacteur met en évidence la nécessité d'utiliser des réacteurs-échangeurs qui permettent une gestion thermique performante.

Dans un second temps, l'étude de deux réacteurs-échangeurs conçus pour répondre à ce besoin de performances thermiques est présentée.
L'étude d'un premier réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, dans lequel le lit fixe est contenu dans des canaux réactifs de taille millimétrique, a montré qu'il est possible avec ce type de réacteur de limiter la température au sein du lit catalytique à moins de 500°C sans recourir à une disposition spécifique comme décrit précédemment. Cette structuration de réacteur permet d'obtenir des forts taux de conversion, supérieurs à 80%, avec des GHSV élevés compris entre 10 000 et 17 000 h^{-1}. Les sélectivités en méthane mesurées sont de plus très proches de l'unité (>99,5%). Ce réacteur présente également une très bonne flexibilité par rapport au débit de gaz. La maitrise des températures au sein du lit catalytique s'est toutefois avérée plus difficile à assurer lorsque la pression opératoire est supérieure à 4 bar, la température au sein du lit dépassant alors 500°C avec un catalyseur neuf.

Une analyse de prélèvements de gaz réalisés à l'intérieur du lit catalytique a ensuite permis de mieux caractériser les évolutions de la composition du gaz le long du réacteur. En particulier, il a été observé une présence de CO en quantités non négligeables qui prouve l'occurrence de la réaction de RWGS lors de la méthanation de CO_2. Ces prélèvements ont également mis en évidence la présence d'une large portion de réacteur où la conversion est limitée par une faible vitesse de réaction liée à une température trop basse. Cette limitation a pu être levée avec une configuration du refroidissement du réacteur optimisée avec l'utilisation d'une température de caloporteur plus élevée dans cette zone de réacteur. Un taux de conversion proche de 95% a alors été obtenu pour un GHSV de 11 000 h^{-1} sous une pression de 4 bar. Bien que toujours incompatible avec une injection dans un réseau de gaz naturel, cette conversion très élevée montre que ce réacteur présente des caractéristiques intéressantes pour une application de Power-to-gas.

L'étude d'un troisième réacteur-échangeur utilisant en insertion dans le canal réactif des mousses en aluminium comme support de catalyseur a confirmé les très bonnes performances thermiques offertes par ces structures. Ces performances thermiques permettent un fonctionnement dans des conditions quasi-isothermes à des pressions élevées, une élévation de température inférieure à 20°C a été mesurée sous une pression de 15 bar. Cette étude souligne l'inconvénient

principal de ce type de structure, à savoir une densité de catalyseur très faible qui conduit à une conversion faible ne pouvant être suffisamment améliorée par l'utilisation de la pression limite du banc d'essai (15 bar). Le bouchage des pores des échantillons de mousses utilisés a cependant été noté et il est probable que ce bouchage diminue les performances de ce réacteur. Il apparait donc, dans les conditions opératoires étudiées, que ce type de réacteur-échangeur conduirait à de faibles compacités de réacteur dans un procédé de Power-to-gas. Il ouvre toutefois la voie à l'utilisation de pressions élevées, notamment dans un procédé combinant plusieurs types de réacteurs-échangeurs.

Le tableau II.15 résume et compare les performances typiques des trois types de réacteurs-échangeurs étudiés

Réacteur-échangeur	Conversion du CO_2	GHSV	$P_{operatoire}$	$T_{maximale}$	Dilution
Réacteur à lit fixe annulaire	85%< X_{CO_2} < 90%	2 800 h^{-1}	8 bar	550°C	oui
Réacteur à lit fixe milli-structuré	85%< X_{CO_2} < 95%	11 000 h^{-1}	< 5 bar	< 500°C	non
Réacteur monolithique à mousses	≈55%	3 500 h^{-1}	15 bar	<350°C	non

Tableau II.15 – Tableau comparatif des performances types des trois réacteurs-échangeurs étudiés.

Dans une dernière partie, la désactivation des catalyseurs lors de la mise en œuvre de la réaction et ses conséquences ont été étudiées. La réalisation de deux essais à l'échelle de la dizaine de milligrammes de catalyseur sur des durées de 90 heures et à des températures de 400 et 500°C a confirmé la nécessité de limiter la température au sein des réacteurs afin de réduire la vitesse de désactivation du catalyseur. Ces essais ne permettent cependant pas d'évaluer les conséquences de cette désactivation à l'échelle d'un réacteur-échangeur.

La désactivation à l'échelle d'un réacteur a été étudiée lors de deux essais réalisés sur de longues durées (environ 700 heures) avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré à des pressions de 2,5 et 5 bar. Pendant cette durée, il a été montré que la désactivation du catalyseur n'entrainait pas de très fortes diminutions de la conversion obtenue. Il est de plus possible de compenser la désactivation du catalyseur en modifiant les températures et pression opératoires, des taux de conversion de 90% ayant pu êtres maintenus lors de ces deux essais. La comparaison de ces deux essais a de plus confirmé les difficultés d'un fonctionnement à haute pression du point de vue de la gestion thermique avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré : bien que l'utilisation d'une pression de 5 bar soit envisageable, elle n'entraine pas d'augmentation durable de la conversion du CO_2 par rapport à un fonctionnement à 2,5 bar.

Ces essais ont également mis en évidence l'existence d'oscillations de températures dans les canaux réactifs du réacteur qui entrainent de brusques variations de température au sein du lit catalytique. La raison de ce phénomène reste à préciser, mais il est supposé que les inhomogénéités du comportement des différents canaux réactifs amplifient ces oscillations.

Dans un dernier temps, la réalisation de différentes analyses d'échantillons de catalyseurs usagés a permis d'étudier les principales transformations subies par le catalyseur et les phénomènes responsables de sa désactivation. Le frittage de la phase active du catalyseur a été montré, ainsi que celui du support du catalyseur, entrainant notamment une augmentation de

la taille des pores de ce dernier. La formation de dépôt de carbone a également été mise en évidence, notamment lors du second essai, pour lequel la température maximale est estimée supérieure à 525°C, ce qui pourrait expliquer la plus rapide désactivation observée.

Enfin, il est apparu qu'il était difficile d'accéder à la répartition détaillée des températures dans un réacteur-échangeur, le front de montée en température pouvant être très raide. La modélisation numérique des réacteurs-échangeurs dans les conditions opératoires étudiées utilisée en complément des résultats expérimentaux obtenus pourrait alors permettre d'accéder à ces données.

Chapitre III

Modélisation et analyse numérique des réacteurs-échangeurs étudiés

III.1 Introduction **141**
III.2 Description des modèles numériques des réacteurs **141**
III.2.1 Conservation de la quantité de mouvement 141
III.2.2 Conservation de la matière 142
III.2.2.1 Ecriture de l'équation de conservation au sein d'un milieu poreux 142
III.2.2.2 Expression du flux de dispersion 143
III.2.2.3 Expression du terme source de matière 145
III.2.3 Conservation de l'énergie 146
III.2.3.1 Ecriture de l'équation de conservation au sein d'un milieu poreux 146
III.2.3.2 Expression du terme source de chaleur dans le cas des modèles homogène et hétérogène 147
III.2.3.3 Equation de conservation de l'énergie dans les parois du réacteur 147
III.3 Identification des propriétés hydrodynamiques et thermiques des structures catalytiques utilisées et d'un modèle cinétique **149**
III.3.1 Identification des propriétés hydrodynamiques des milieux poreux . . 149
III.3.1.1 Méthode 149
III.3.1.2 Propriétés hydrodynamiques des structures catalytiques étudiées 149
III.3.2 Détermination des caractéristiques thermiques des lits fixes utilisés . 150
III.3.2.1 Méthode 150
III.3.2.2 Sources d'incertitudes 152
III.3.2.3 Résultats de l'identification des caractéristiques thermiques des lits fixes 153
III.3.2.4 Analyse et comparaison des résultats avec des corrélations de la littérature 157
III.3.3 Identification des cinétiques de réactions pour la méthanation du dioxyde de carbone 160

III.3.3.1 Méthode et objectifs . . . 160
III.3.3.2 Résultats expérimentaux . . . 162
III.3.3.3 Les difficultés rencontrées pour l'identification de vitesses de réaction intrinsèques au catalyseur . . . 165
III.3.3.4 Identification des paramètres du modèle cinétique . . . 168
III.4 Modélisation du comportement des réacteurs-échangeurs étudiés, résultats et comparaison aux données expérimentales . . . **171**
III.4.1 Modélisation du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire . . . 171
III.4.1.1 Géométrie et paramètres du modèle . . . 171
III.4.1.2 Importance des transferts de matière et de chaleur externes et internes . . . 172
III.4.1.3 Comparaison des mesures expérimentales et des résultats numériques . . . 179
III.4.2 Modélisation du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 182
III.4.2.1 Géométrie, paramètres et hypothèses du modèle . . . 182
III.4.2.2 Adaptation préalable des paramètres du modèle aux résultats expérimentaux . . . 183
III.4.2.3 Simulation numérique des essais avec prélèvement de gaz : analyse et comparaison avec l'expérience . . . 184
III.4.2.4 Compléments à l'analyse des résultats expérimentaux par la simulation du réacteur dans la gamme de conditions opératoires étudiées . . . 192
III.4.2.5 Analyse des essais réalisés avec deux températures de refroidissement . . . 196
III.4.3 Modélisation du réacteur-échangeur monolithique à mousses . . . 198
III.4.3.1 Géométrie, paramètres et hypothèses du modèle . . . 198
III.4.3.2 Adaptation préalable des paramètres du modèle aux résultats expérimentaux . . . 199
III.4.3.3 Simulation numérique des essais réalisés : analyse et comparaison avec l'expérience . . . 200
III.5 Evaluation des limites et potentialités des configurations de réacteurs-échangeurs étudiées . . . **204**
III.5.1 Cadre et objectifs de l'étude . . . 204
III.5.2 Etude du réacteur-échangeur monolithique à mousses . . . 205
III.5.3 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré . . . 206
III.5.4 Etude d'une combinaison de réacteurs-échangeurs monolithiques à mousses et à lit fixe milli-structurés . . . 209
III.5.5 Conclusions de l'étude de cas : comparaison des solutions identifiées . 212
III.6 Conclusions du troisième chapitre . . . **215**

III.1 Introduction

L'étude expérimentale des réacteurs-échangeurs présentée précédemment a permis de mettre en évidence leurs caractéristiques et leurs limites. Il est toutefois apparu que l'analyse fine des comportements de ces réacteurs n'étaient pas complètement accessible à partir des mesures effectuées. De plus, certaines conditions opératoires pouvant présenter un réel intérêt n'ont pas pu être étudiées expérimentalement. Afin de répondre aux questionnements que ces « zones d'ombre » soulèvent, le comportement des réacteurs-échangeurs étudiés est modélisé et simulé numériquement. Les modélisations et les travaux expérimentaux nécessaires a la fourniture des caractéristiques spécifiques des lits ou structures catalytiques propres à notre étude sont présentés dans ce chapitre.

Dans un premier temps, les modélisations utilisées pour la simulation des réacteurs-échangeurs sont décrites. Les équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie sont rappelées et les différents paramètres utilisés détaillés. Les conditions aux limites du réacteur sont précisées. La caractérisation expérimentale des propriétés hydrodynamiques des structures catalytiques utilisées et des paramètres de transfert thermique au sein des lits fixes est ensuite présentée, ainsi que l'établissement d'un modèle cinétique pour la méthanation de CO_2 à partir d'un mécanisme issu de la littérature et d'expériences dédiées. Dans une troisième partie, les résultats de la simulation pour chacun des réacteurs testés et la comparaison avec l'expérience sur les points de mesures disponibles sont produits. Enfin, la dernière partie du chapitre est dédiée à une étude de cas utilisant les modèles identifiés visant à définir des configurations et des conditions de fonctionnement des réacteurs-échangeurs étudiés pour une application de Power-to-gas.

Le chapitre se termine par le bilan de ces travaux de modélisation, de la validité des modèles identifiés, des compléments qu'ils apportent sur la description des performances et des conditions de fonctionnement identifiées pour les différents réacteurs-échangeurs étudiés.

III.2 Description des modèles numériques des réacteurs

Les modèles utilisés sont constitués des équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie issues de l'application de la méthode du V.E.R. présentée au premier chapitre. Du fait de leurs géométries ou du fait de simplifications effectuées, présentées par la suite, les réacteurs-échangeurs étudiés sont représentés et modélisés en deux dimensions.

III.2.1 Conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement au sein du milieu poreux, en négligeant les forces gravitationnelles, est écrite de la manière suivante (Nield et Bejan 2013) :

$$\frac{\rho}{\varepsilon^2}(\mathbf{u}.\boldsymbol{\nabla})\mathbf{u} = -\boldsymbol{\nabla}P - \frac{\mu}{K}\mathbf{u} - \beta\rho|\mathbf{u}|\mathbf{u} - \nabla.\boldsymbol{\tau} \qquad (Pa/m) \tag{III.1}$$

La porosité externe des milieux est supposée homogène. Les courts-circuits aux parois, pouvant être importants pour les lits fixes, ne sont donc pas représentés.

La porosité externe des structures catalytiques étudiées est résumée dans le tableau III.1. Les porosités des lits fixes ont été déterminées à partir de la masse du catalyseur par unité de volume du canal réactif, mesurée expérimentalement, et de la valeur de la masse du catalyseur par unité de volume du grain de catalyseur déterminée par Oliveira (Oliveira 2009) égale à 1274 kg/m^3. La porosité de la mousse en aluminium avec un dépôt de catalyseur sera supposée égale à celle de la mousse sans dépôt.

Milieu poreux Forme du catalyseur	Lit fixe annulaire extrudats	Milli-lit fixe catalyseur broyé	Mousse cellulaire dépôt
Porosité (%)	40,8	39,5	92,5

Tableau III.1 – Porosités externes des milieux poreux utilisés.

La viscosité du mélange de gaz est calculée d'après la correlation d'Herning et Zipperer à partir des travaux de Todd et Young (2002) :

$$\mu_{gaz} = \frac{\sum_i (x_i.\mu_i.\sqrt{M_i})}{\sum_i (x_i.\sqrt{M_i})} \tag{III.2}$$

La perméabilité, K, du milieu poreux ainsi que le coefficient de Forchheimer, β, sont évalués à partir d'expériences dédiées qui seront présentées dans la section suivante (section III.3.1).

Le tenseur des contraintes visqueuses est évalué à partir de la loi de viscosité de Newton généralisée, s'exprimant de la manière suivante (Bird et al. 2007) :

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu(\nabla\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon} + (\nabla\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon})^t) + (\frac{2}{3}\mu - \kappa)(\nabla\frac{\mathbf{u}}{\varepsilon}) \tag{III.3}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :
- à l'entrée du milieu poreux, le débit massique est imposé : -$\mathbf{n}$.($\rho\mathbf{u}$) = M$_0$,
- une condition de glissement est utilisée aux parois : -$\mathbf{n}$.$\mathbf{u}$ = 0,
- en sortie du milieu poreux, la pression est imposée : P=P$_{\text{sortie}}$.

III.2.2 Conservation de la matière

III.2.2.1 Ecriture de l'équation de conservation au sein d'un milieu poreux

L'équation de conservation de la matière d'un constituant i s'écrit en régime stationnaire de la manière suivante :

$$\nabla.(\rho\omega_i\mathbf{u}) = -\nabla.\mathbf{j_i} + s_i \qquad (kg/s/m^3) \tag{III.4}$$

Les expressions des différents termes seront détaillés dans les paragraphes suivants.

La somme des équations de conservation sur les différents constituants d'un mélange conduit à l'équation de conservation de la masse globale, ou équation de continuité. En absence de terme source de masse extérieur, cette équation devient :

$$\nabla.(\rho\mathbf{u}) = 0 \tag{III.5}$$

Les conditions aux limites du milieu poreux sont les suivantes :
– à l'entrée du milieu poreux, la composition du gaz est imposée : $\omega_{\mathrm{i}} = \omega_{\mathrm{i,0}}$,
– le flux de matière est nul aux parois : $-\mathbf{n}.(\mathbf{j_i} + \rho\mathbf{u}\omega_{\mathrm{i}})=0$,
– en sortie du milieu poreux, le flux diffusif de chaque constituant est nul : $-\mathbf{n}.\mathbf{j_i}=0$

III.2.2.2 Expression du flux de dispersion

Comme évoqué dans le premier chapitre, l'expression du flux de dispersion pour un mélange multi-constituants dans lequel aucun des constituants n'est largement majoritaire n'est pas aisée. Le flux de dispersion massique, contenu dans l'équation III.4 est exprimé par rapport à la vitesse barycentrique massique, décrite par l'équation III.1. Ce flux s'exprime rigoureusement en fonction du gradient de la fraction massique du composé i, avec le coefficient de dispersion associé (Bird et al. 2007)

$$\mathbf{j_i} = -\rho D_{i,disp}\boldsymbol{\nabla}\omega_i \tag{III.6}$$

Les corrélations usuelles sont généralement établies dans des mélanges dilués et définissent les coefficients de dispersion par rapport au gradient de la concentration molaire du composé i. Il est supposé que ces coefficients restent valables dans le cas d'un mélange non dilué où le flux est exprimé en fonction du gradient de la fraction molaire. Dans le modèle utilisé, ces coefficients de dispersion sont calculés en utilisant les coefficients de diffusion moléculaires, $\mathrm{D^*_{i,m}}$, ces coefficients servant à exprimer le flux de diffusion par rapport à la vitesse barycentrique molaire. Les coefficients calculés sont donc considérés comme étant les coefficients de dispersion, $\mathrm{D^*_i}$, décrivant le flux de dispersion exprimé par rapport à cette vitesse :

$$\mathbf{j_i^*} = -D^*_{i,disp}.M_i.C.\boldsymbol{\nabla}x_i \tag{III.7}$$

Afin de convertir le flux de dispersion $\mathrm{j^*_i}$ en $\mathrm{j_i}$, l'approximation du mélange moyenné est utilisée. Cette hypothèse conduit à la conversion suivante :

$$\mathbf{j_i^*} = \frac{1-x_i}{1-\omega_i}\mathbf{j_i} \tag{III.8}$$

Après quelques manipulations mathématiques utilisant l'approximation du mélange moyenné, le flux de dispersion $\mathrm{j_i}$ est finalement donné par l'équation suivante.

$$\mathbf{j_i} = -\rho_i.(\frac{1-\omega_i}{1-x_i})D^*_{i,disp}.\frac{\boldsymbol{\nabla}x_i}{x_i} \tag{III.9}$$

Remarque :
Dans l'hypothèse du mélange moyenné, assimilé à un mélange binaire, les coefficients $\mathrm{D^*_{i,disp}}$ et $\mathrm{D_{i,disp}}$ sont égaux. Il aurait donc été possible d'utiliser directement les coefficients de dispersion corrélés dans l'équation III.6. Toujours dans cette hypothèse, l'équation III.9 est une écriture équivalente, écriture retenue car c'est celle utilisée dans le logiciel COMSOL Multiphysics utilisé pour résoudre ces équations.

L'utilisation de cette hypothèse, et des coefficients de dispersion corrélés, ne permet pas de respecter l'équation de conservation de la masse, la somme des flux de dispersion n'étant pas contrainte à être nulle. Ce problème est résolu en omettant la résolution du bilan de matière d'une espèce, dont la composition est alors définie par rapport aux compositions des autres constituants (Kee et al. 2003). Dans nos modèles, l'espèce choisie pour fermer ce système est un gaz inerte lorsqu'une dilution par un tel gaz est opérée, le dioxyde de carbone sinon.

Les phénomènes de dispersion dépendent de plus de la direction considérée par rapport à celle de l'écoulement, les coefficients de dispersion ne sont donc pas isotropes et le coefficient de dispersion, $D_{i,disp}$, utilisé dans les équations précédentes est un tenseur contenant les coefficients de dispersion axiale, $D^*_{i,ax}$, et radiale, $D^*_{i,rad}$, sur sa diagonale.

Dans le cas des lits fixes, ces coefficients sont évalués respectivement à partir de la corrélation d'Edward et Richardson (Perry et Green 2008) et de la corrélation de Gunn (1987).

$$\frac{D^*_{i,rad}}{D^*_{i,m}} = \frac{\varepsilon}{\tau} + \frac{Re_p.Sc}{Pe_f} \tag{III.10}$$

$$\frac{D^*_{i,ax}}{D^*_{i,m}} = \varepsilon\gamma_1 + \gamma_2.(Re_p.Sc) \tag{III.11}$$

Les coefficients de diffusion moléculaire, $D^*_{i,m}$, sont définis d'après les équations de Maxwell dérivées par Wilke et Fairbanks (1950) :

$$D^*_{i,m} = \frac{1 - x_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{i,j}}} \tag{III.12}$$

où les coefficients de diffusion binaire, $D_{i,j}$ sont calculés à partir de l'expression de Fuller *et al.* décrite dans les travaux de Todd et Young (2002).
Les différents paramètres des corrélations utilisées sont précisés dans le tableau III.2.

Forme des grains	Tortuosité du lit τ	Pe_f	γ_1	γ_2
Extrudats (cylindres)	1,93	$11\text{-}4.\exp(\frac{-7}{Re_p})$	0,73	$0{,}5.(1+\frac{13\gamma_1\varepsilon}{Re_p.Sc})$
Grains broyés (sphères)	1,2	$40\text{-}29.\exp(\frac{-7}{Re_p})$	0,73	$0{,}5.(1+\frac{13\gamma_1\varepsilon}{Re_p.Sc})$

Tableau III.2 – Paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de dispersion pour les lits fixes étudiés.

Dans le cas des mousses cellulaires à forte porosité, les phénomènes de dispersion sont négligés du fait de la faible tortuosité de ces structures (Hugo 2012) et des faibles vitesses de gaz utilisées. Le coefficient utilisé est donc le coefficient de diffusion moléculaire, calculé d'après l'équation III.12 et corrigé du facteur : $\frac{\varepsilon}{\tau}$. La tortuosité des mousses est par ailleurs évaluée à 1,04 d'après l'équation de Bruggemann : $\tau = \varepsilon^{-0.5}$ (Liu et Masliyah 2005).

III.2.2.3 Expression du terme source de matière

Dans le cas du modèle homogène, le terme source, s_i, de l'équation III.4 s'exprime à partir des vitesses de réactions exprimées par unité de volume du milieu poreux.

$$s_i = \sum_j (\nu_{i,j}.r_j) \tag{III.13}$$

Les vitesses de réactions sont évaluées à partir d'un modèle cinétique identifié expérimentalement qui sera présenté par la suite (voir section III.3.3).

Dans le cas du modèle hétérogène, ce terme représente l'échange entre la surface du catalyseur et la phase gaz :

$$s_i = M_i.a_s.k_{s,i}.(C_{i,s} - C_{i,gaz})_{surface} \tag{III.14}$$

Le coefficient d'échange, $k_{s,i}$, est évalué dans le cas d'un lit fixe par la corrélation de Satterfield (Trambouze et Euzen 2004) :

$$k_{s,i} = \frac{0,36}{1-\varepsilon}.Sc^{-0.67}.Rep^{-0,36}.u \tag{III.15}$$

Le diamètre moyen de pores du catalyseur utilisé dans les essais est de 8 nm environ. Dans la gamme des conditions des essais de réacteur, il a été vérifié que les nombres de Knuden au sein des pores étaient toujours très supérieurs à 1 pour les gaz utilisés. En conséquence, il sera dans la suite pris comme hypothèse que le régime de diffusion dans les pores du catalyseur est celui de Knudsen. L'équation de conservation de la matière au sein de ces pores s'exprime alors de la manière suivante :

$$\nabla.(-D_{i,k}\boldsymbol{\nabla} C_{i,s}) = \sum_j (\nu_{i,j}.r'_j) \qquad (mol/s/m^3) \tag{III.16}$$

où r'_j est la vitesse de la réaction j, exprimée par unité de volume du catalyseur. $D_{i,k}$ est le coefficient de diffusion de Knudsen effectif du constituant i, défini par :

$$D_{i,k} = 1,534.d_{pores}.\sqrt{\frac{T}{M_i}}.\frac{\varepsilon_{p,interne}}{\tau_{p,interne}} \tag{III.17}$$

où $\varepsilon_{p,interne}$ est la porosité interne du catalyseur, estimée à 59% d'après le volume de pores mesuré (0,46 g/cm^3) et la masse volumique d'un grain déterminée par Oliveira (2009) (1274 cm^3/g). La tortuosité des pores du catalyseur, $\tau_{p,interne}$, sera par défaut égale à 3.

Cette équation de conservation est écrite dans le catalyseur, c'est à dire sur l'épaisseur d'un dépôt ou le long du rayon d'un grain (sphérique ou cylindrique). La taille des pores du catalyseur est considérée homogène.
Les conditions aux limites sont :

– à la surface du catalyseur, le flux de matière représente l'échange avec la phase fluide :

$$\mathbf{n}.(-D_{i,k}\boldsymbol{\nabla} C_{i,s}) = k_{s,i}.(C_{i,gaz} - C_{i,s}),$$

– au centre du catalyseur, le flux de matière est nul.

Le modèle hétérogène ne sera pas utilisé dans le cas des mousses cellulaires en raison de la faible épaisseur du dépôt de catalyseur.

III.2.3 Conservation de l'énergie

III.2.3.1 Ecriture de l'équation de conservation au sein d'un milieu poreux

Afin de représenter les transferts d'énergie au sein des milieux poreux, le modèle à une température est utilisé. Ce modèle repose sur l'hypothèse de l'équilibre thermique local entre les phases solide et fluide, ce qui est critiquable dans le cas présent. Ce modèle simplifié permet toutefois de représenter les transferts au sein des milieux poreux avec un nombre de paramètres limités et identifiables à partir d'expériences analytiques (voir section III.3). L'équation de conservation de l'énergie s'écrit alors de la manière suivante :

$$\rho_{gaz}.Cp_{gaz}.\mathbf{u}.\boldsymbol{\nabla}T = \nabla.(\boldsymbol{\lambda_{eq}}.\boldsymbol{\nabla}T) + Q \qquad (W/m^3) \tag{III.18}$$

La porosité du milieu étant supposé homogène, le modèle de représentation (λ-h) est utilisé. Les conditions aux limites sont les suivantes :

- à l'entrée du milieu poreux, la température est égale à la température d'entrée des gaz : $T = T_0$,
- à la sortie du milieu poreux, le flux de conduction est nul : -$\mathbf{n}.(-\boldsymbol{\lambda_{eq}}.\boldsymbol{\nabla}T) = 0$,
- un flux de chaleur est échangé aux parois : $\mathbf{n}.(-\boldsymbol{\lambda_{eq}}.\boldsymbol{\nabla}\mathrm{T}) = \mathrm{h}.(\mathrm{T_{acier}} - \mathrm{T})$.

Les capacités calorifiques molaires des gaz sont évaluées d'après les travaux de Todd et Young (2002). La capacité calorifique massique d'un mélange de gaz est donnée par :

$$Cp_{gaz,massique} = \sum_i \omega_i.\frac{Cp_{i,molaire}}{M_i} \tag{III.19}$$

Les modèles de la conductivité équivalente des lits fixes et celui du coefficient de transfert à la paroi ont été établis à partir des mesures expérimentales présentées dans la section III.3.2.

Dans le cas des mousses cellulaires en aluminium, la conductivité équivalente est réduite à sa composante stagnante. Les contributions dispersives et celles dues au rayonnement sont en effet négligeables devant celle de la composante stagnante (Bianchi et al. 2012). La conductivité stagnante est évaluée à 5,5 W/m/K d'après la corrélation de Lemlich :

$$\lambda_{eq,0} = \frac{1-\varepsilon}{3}.\lambda_s \tag{III.20}$$

Le coefficient d'échange associé n'a pu être corrélé expérimentalement du fait d'incertitudes trop importantes sur la description des conditions aux limites. La corrélation établie par Bianchi et al. (2013), avec les mêmes mousses métalliques, est utilisée. Les auteurs ont noté une dépendance du coefficient d'échange avec la conductivité thermique du fluide, indiquant que le contact entre la mousse et la paroi de leurs équipements n'est pas parfait. La corrélation utilisée est :

$$\frac{h.d_c}{\lambda_{gaz}} = 7,18 + 0,029.Re_{d_c}^{0,8} \tag{III.21}$$

où $\mathrm{d_c}$ est le diamètre moyen des cellules de la mousses et $\mathrm{Re_{d_c}}$ le nombre de Reynolds de l'écoulement défini par rapport à ce diamètre. Cette corrélation a été établie pour : $4 < \mathrm{Re_{d_c}} < 255$.

III.2.3.2 Expression du terme source de chaleur dans le cas des modèles homogène et hétérogène

Comme pour le terme source de matière, le terme source de chaleur de l'équation III.18, Q, est exprimé en fonction des vitesses de réactions par unité de volume du milieu poreux dans le cas du modèle homogène :

$$Q = \sum_j r_j.(-\Delta_r H_j) \tag{III.22}$$

Dans le cas du modèle hétérogène, permettant la prise en compte des transferts thermiques au sein des grains de catalyseur, ce terme représente l'échange de chaleur entre le gaz et le solide :

$$Q = a_s.k_t.(T_s - T_{gaz}) \tag{III.23}$$

Le coefficient de transfert de chaleur, k_t, est évalué par la corrélation de Satterfield (Trambouze et Euzen 2004) :

$$k_t = \frac{0,43}{1-\varepsilon}.Re_p^{-0,36}.Pr^{-0.67}.(Cp_{gaz}.\rho_{gaz}.u) \tag{III.24}$$

La température du catalyseur solide est régie par l'équation de conservation de l'énergie appliquée à l'échelle du grain. Les hypothèses prises pour la modélisation du grain pour le terme source matière sont reprises ici.

$$\nabla.(-\lambda_s \boldsymbol{\nabla} T_s) = \sum_j r'_j.(-\Delta_r H_j) \qquad (W/m^3) \tag{III.25}$$

Les conditions aux limites sont :
– à la surface du catalyseur, le flux de chaleur représente l'échange avec la phase fluide :

$$\mathbf{n}.(-\lambda_s \boldsymbol{\nabla} T_s) = k_t.(T_{gaz} - T_s),$$

– au centre du catalyseur, le flux de chaleur est nul.

Les corrélations pour la conductivité thermique équivalente des lits fixes établies expérimentalement et présentées dans la section III.3.2 ont permis de fournir une valeur de 0,77 W/m/K pour la conductivité thermique apparente du catalyseur.

III.2.3.3 Equation de conservation de l'énergie dans les parois du réacteur

La température dans les parois du réacteur-échangeur (et le cas échéant la température du barreau central du réacteur à lit fixe annulaire) est définie par l'équation de conservation de la chaleur au sein de ces dernières :

$$\nabla.(-\lambda_{acier} \boldsymbol{\nabla}(T_{acier})) = 0 \qquad (W/m^3) \tag{III.26}$$

Les conditions aux limites de cette équation sont les suivantes :
– flux convectif aux frontières avec le lit catalytique :$\mathbf{n}.(-\boldsymbol{\lambda_{acier}}.\boldsymbol{\nabla}\mathrm{T_{acier}}) = \mathrm{h}.(\mathrm{T} - \mathrm{T_{acier}})$,

– flux convectif aux frontières avec le caloporteur :

$$\mathbf{n}.(-\boldsymbol{\lambda_{acier}}.\boldsymbol{\nabla} T_{acier}) = h_{caloporteur}.(T_{caloporteur} - T_{acier}),$$

– condition de flux nul sur les autres surfaces.

La conductivité thermique de l'acier utilisé est prise par défaut à 17 W/m/K et celle du barreau central du lit fixe annulaire est de 0,5 W/m/K.

Le coefficient d'échange entre le caloporteur et la paroi du réacteur est évalué par la corrélation de Colburn (Rohsenow et al. 1998) :

$$Nu = \frac{h_{caloporteur}.D_h}{\lambda_{caloporteur}} = 0,023.Re^{0,8}_{caloporteur}.Pr^{0.33}_{caloporteur} \quad \text{(III.27)}$$

Où D_h est le diamètre hydraulique du canal du caloporteur.

Les coefficients d'échanges calculés pour les différents réacteurs-échangeurs sont résumés dans le tableau III.3 :

Réacteur-échangeur	à lit fixe annulaire	milli-structuré	monolithique
$h_{caloporteur}$ ($W/m^2/K$)	3600	4000	7000

Tableau III.3 – Coefficients d'échange utilisés entre le caloporteur et la paroi des réacteurs-échangeurs étudiés.

III.3 Identification des propriétés hydrodynamiques et thermiques des structures catalytiques utilisées et d'un modèle cinétique

La détermination expérimentale des propriétés hydrodynamiques des structures étudiées ainsi que des propriétés thermiques des lits fixes est tout d'abord effectuée. Elle est suivie de l'identification des coefficients du modèle cinétique de Xu et Froment (1989) à partir d'expériences spécifiques.

III.3.1 Identification des propriétés hydrodynamiques des milieux poreux

III.3.1.1 Méthode

L'identification des propriétés hydrodynamiques des milieux catalytiques utilisés est réalisée à partir de la mesure des pertes de pression aux bornes des réacteurs sous un flux de gaz dans des conditions isothermes.

Ces mesures sont effectuées avec de l'argon, à la température ambiante et pour des pressions opératoires comprises entre 5 et 15 bar.

Les propriétés hydrodynamiques, à savoir la perméabilité, K, du milieu et le coefficient de Forchheimer, β, sont déterminées à partir de l'équation de conversion de la quantité de mouvement. Les effets inertiels internes au fluide ainsi que les forces de cisaillement sont négligés et le gaz est supposé incompressible. Les effets de paroi sont négligés dans les modèles et la porosité est supposée homogène. Dans ces hypothèses, l'équation III.1 intégrée sur la longueur et sur la section du lit catalytique s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{\mu}{K}.u + \beta\rho u^2 \tag{III.28}$$

où la densité du fluide, ρ, est évaluée à partir de la pression moyenne dans le lit catalytique.

Afin de ne représenter que les pertes de pression des structures catalytiques, celles dues aux réacteurs, dites pertes à vide, sont également mesurées de la même manière et soustraites des pertes mesurées avec les structures.

III.3.1.2 Propriétés hydrodynamiques des structures catalytiques étudiées

Le tableau III.4 rassemble les perméabilités et les coefficients de Forchheimer des deux milieux granulaires obtenus à partir de la mesure des pertes de pression présentées dans l'annexe F. De manière prévisible, la perméabilité du milieux est plus faible dans le cas de la poudre, et inversement le coefficient de Forchheimer est plus élevé, du fait des plus petites dimensions des grains.

Forme du catalyseur	Perméabilité (m^2)	Coefficient de Forchheimer (m^{-1})
Extrudats (d ≈ 1,6 mm)	$1{,}54.10^{-9}$	$1{,}71.10^{4}$
Poudre ($300\mu m < d < 400\mu m$)	$5{,}27.10^{-11}$	$1{,}24.10^{5}$

Tableau III.4 – Propriétés hydrodynamiques des lits fixes étudiés.

Le tableau III.5 présente les perméabilités et coefficients de Forchheimer déterminés pour les mousses avec et sans dépôt de catalyseur. Les pertes de pression mesurées dans ces structures sont également présentées dans l'annexe F.

	Perméabilité (m^2)	Coefficient de Forchheimer (m^{-1})
Sans dépôt	$6{,}32.10^{-8}$	368
Avec dépôt	$4{,}92.10^{-8}$	872

Tableau III.5 – Propriétés hydrodynamiques des mousses cellulaires utilisées, avec et sans dépôt de catalyseur.

Les valeurs déterminées sur les mousses sans dépôts sont très proches de valeurs trouvées dans la littérature (Hugo et al. 2011).

Comme énoncé au chapitre précédent, le procédé de dépôt du catalyseur a entrainé le colmatage de certains pores des échantillons testés. Ce colmatage a notamment pour conséquence d'augmenter les pertes de pression au sein des mousses imprégnées. Pour ces échantillons, la perméabilité est plus faible d'environ 20% par rapport à celle des mousses sans dépôt et le coefficient de Forchheimer augmente de plus de 100%.

III.3.2 Détermination des caractéristiques thermiques des lits fixes utilisés

III.3.2.1 Méthode

Les propriétés de transfert thermique des lits fixes nécessaires aux modèles utilisés, à savoir la conductivité thermique équivalente du milieu et le coefficient d'échange en paroi, sont identifiées à partir d'expériences de refroidissement de gaz. La conductivité thermique axiale étant négligeable devant la convection du gaz dans les conditions étudiées, la conductivité identifiée est la conductivité thermique transverse à l'écoulement.

Les expériences sont effectuées au sein du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire du fait de la possibilité de mesurer des profils de températures radiaux dans ce dernier. Dans le cas des extrudats, le barreau central de 20 mm de diamètre est utilisé. Un barreau d'un diamètre supérieur (34 mm) est utilisé dans le cas du catalyseur sous forme de poudre afin de diminuer le ratio diamètre de réacteur (ici l'épaisseur de l'espace annulaire) sur diamètre de grain et ainsi se rapprocher du ratio du réacteur-échangeur milli-structuré.

Les expériences sont réalisées avec un gaz pur, argon ou hydrogène, ou avec des mélanges de ces deux gaz. Ceci permet d'explorer une grande plage de propriétés de gaz représentative

de celle rencontrée pour la méthanation du CO_2, et notamment de conductivité thermique (de 0,025 W/m/K pour l'argon à 0,25 W/m/K pour l'hydrogène). Les expériences sont réalisées avec un débit de gaz total variant de 20 à 50 NL/min à une pression de 5 bar. L'absence d'effet de la pression a été vérifiée avec la réalisation d'expériences à 2,5 bar. La température du caloporteur est fixée à 190°C et le gaz est chauffé au maximum des possibilités du banc, ce qui conduit dans ces conditions à des températures en entrée de réacteur comprises entre 230 et 300°C.

Les caractéristiques de transfert thermique (h-λ) sont déterminées à partir de la modélisation du comportement du réacteur. Pour cela, les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont résolues. Afin de maitriser les conditions aux limites du modèle, les températures mesurées par le premier étage de thermocouple sont utilisées (et interpolées linéairement) pour représenter la température d'entrée du lit catalytique.

Une méthode d'optimisation, dérivée de la méthode du simplex, interne au logiciel de calcul « COMSOL Multiphysics » est utilisée pour identifier les propriétés permettant de reproduire le plus fidèlement les profils de température mesurés. La fonction objectif est une somme des moindres carrés portant sur les températures du lit catalytique :

$$Objectif = \frac{1}{n}\Sigma(T_{mesure} - T_{calcul})^2 \tag{III.29}$$

où n est le nombre de mesures utilisées. Ce nombre varie typiquement entre 12 et 15, une mesure étant prise en compte si la température mesurée est supérieure de 5°C à la température du caloporteur.

Quatre initialisations de l'algorithme d'optimisation différentes sont utilisées afin de garantir la qualité de l'optimisation (identification du minimum global). Les paramètres obtenus avec ces différentes initialisations présentent un écart relatif de moins d'un pourcent.

Les caractéristiques thermiques sont supposées constantes au sein du lit étant donné les faibles variations de températures mesurées (<100°C). Les propriétés physiques (conductivité thermique, viscosité,etc..) utilisées pour établir les corrélations des caractéristiques thermiques (h-λ) sont moyennées sur la géométrie du réacteur. Celles utilisées pour corréler le transfert aux parois, phénomène local, sont moyennées sur la paroi externe du réacteur. Les propriétés utilisées pour corréler la conductivité équivalente sont moyennées sur tout le volume du lit catalytique.

La conductivité équivalente radiale est représentée de façon classique avec une composante stagnante et une composante dispersive :

$$\frac{\lambda_{eq}}{\lambda_{gaz}} = \frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_{gaz}} + k.Pe_p \tag{III.30}$$

où Pe_p est le nombre de Péclet thermique particulaire : $Pe_p = Re_p.Pr$, et k un coefficient à déterminer.
La composante due au rayonnement entre les grains est négligée. L'estimation de cette composante par la corrélation de Schotte (Rohsenow et al. 1998) et la corrélation de Breitbach et

Barthels (van Antwerpen et al. 2010), en supposant une émissivité du catalyseur égale à 0,9, indique des valeurs inférieures à 0,01 W/m/K jusqu'à des températures de 500°C, ce qui est inférieur de plus d'un ordre de grandeur aux valeurs de conductivité thermique déterminées par la suite.

La conductivité stagnante, $\lambda_{eq,0}$ est supposée suivre une loi en puissance, de la même façon qu'un modèle de moyenne géométrique dont la puissance serait à identifier :

$$\frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_{gaz}} = (\frac{\lambda_s}{\lambda_{gaz}})^p \tag{III.31}$$

Le coefficient d'échange thermique entre le lit catalytique et la paroi est défini en terme de nombre de Nusselt par la relation suivante :

$$Nu = \frac{h.d_p}{\lambda_{gaz}} = Nu_0 + b.Re_p^m.Pr^n \tag{III.32}$$

Bien que cela n'ait pas été imposé initialement, il s'est avéré que la composante stagnante, Nu_0, se corrèle très bien avec la conductivité stagnante du lit catalytique :

$$Nu_0 = a.\frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_{gaz}} \tag{III.33}$$

Par ailleurs, le diamètre équivalent des grains de catalyseurs utilisé est le diamètre de Sauter, diamètre de la sphère ayant le même ratio volume sur surface. Ce diamètre est établi pour les extrudats à partir de considérations géométriques. Pour le catalyseur broyé et tamisé entre 300 et 400 μm, il est évalué à partir de la mesure de la granulométrie de la poudre par diffraction laser. La définition de ce diamètre équivalent suppose que les particules sont sphériques. Les diamètres équivalents considérés et les rapports entre l'épaisseur de l'espace annulaire et ces diamètres sont résumés dans le tableau suivant.

Forme des grains	Extrudat (trilobe)	Poudre broyée
Diamètre équivalent	1,6 mm	0,34 mm
Rapport épaisseur annulaire/diamètre	9,3	23,5

Tableau III.6 – Diamètres équivalents calculés pour les lits fixes étudiés et rapports entre l'épaisseur de l'espace annulaire utilisé et le diamètre des grains.

III.3.2.2 Sources d'incertitudes

Outre l'hypothèse de l'homogénéité de la porosité des lits fixes, entrainant entre autres la non représentation des courts-circuits à la paroi du réacteur, il existe différentes sources d'incertitudes sur les valeurs des paramètres thermiques identifiés.

La première source est liée à la mesure des débits de gaz et des températures au sein du lit. Si les incertitudes de mesure apparaissent faibles (incertitude relative de 1% sur les débits et mesure des températures à +/- 1,5°C), il n'en est pas de même de celle sur la position des thermocouples au sein du lit. Celle-ci est connue à +/- 1 mm, ce qui peut entrainer une erreur

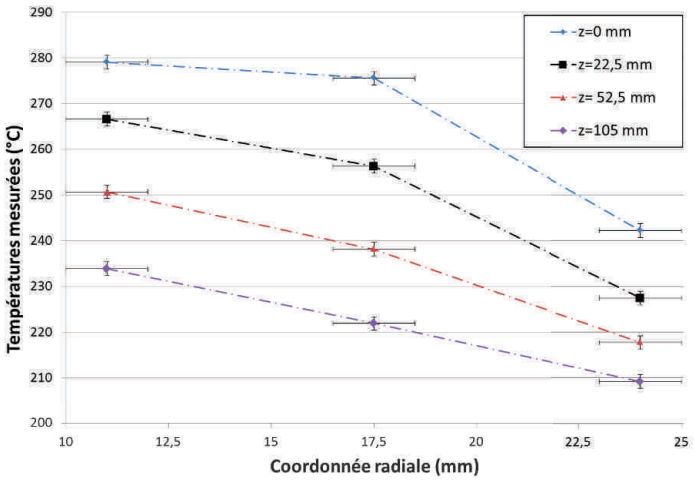


FIGURE III.1 – Exemple de profils thermiques radiaux mesurés au sein du lit d'extrudats. *(Argon : 50 NL/min - P= 5 bar)*

relativement grande sur les profils de températures transverses mesurés, et donc sur l'évaluation des gradients de températures au sein du lit (voir figure III.1). Ceci est d'autant plus important dans le cas du catalyseur en poudre, où l'espace annulaire n'est que de 8 mm.

Une seconde source d'incertitude est liée à la représentation du noyau central dont les conditions aux limites ne sont pas connues précisément et qui participe légèrement au comportement thermique du lit malgré sa faible conductivité thermique.

Enfin, si les transferts par rayonnement sont jugés négligeables au sein du lit fixe, il n'en est pas de même à l'interface entre ce dernier et la paroi du réacteur malgré les faibles températures étudiées. Le flux de chaleur échangé par rayonnement, calculé d'après l'équation III.34 en considérant des emissivités, ε, de 0,8 pour l'acier et le lit granulaire, représente en effet environ 10% du flux total échangé pour les essais avec de l'argon pur. Le coefficient d'échange convectif, h, identifié est donc légèrement faussé du fait de l'intégration du transfert par rayonnement dans ce coefficient. Le flux échangé par rayonnement ne représente que quelques pourcents du flux total dans le cas de l'hydrogène pur et des mélange d'argon et d'hydrogène, en raison de sa valeur plus élevée.

$$q = \frac{\varepsilon_{lit}.\varepsilon_{acier}.\sigma.(T_{acier}^4 - T_{lit}^4)}{\varepsilon_{lit} + \varepsilon_{acier} - \varepsilon_{lit}.\varepsilon_{acier}} \tag{III.34}$$

III.3.2.3 Résultats de l'identification des caractéristiques thermiques des lits fixes

Les valeurs de la conductivité thermique équivalente identifiées au sein du lit d'extrudats sont présentées dans la figure III.2. Ces valeurs sont comprises entre 0,3 W/m/K, avec de l'argon et 0,6 W/m/K avec de l'hydrogène.

La corrélation suivante permet de représenter ces données avec moins de 10% d'erreur :

$$\frac{\lambda_{eq}}{\lambda_{gaz}} = (\frac{0,67}{\lambda_{gaz}})^{0,75} + 0,11.Pe_p \tag{III.35}$$

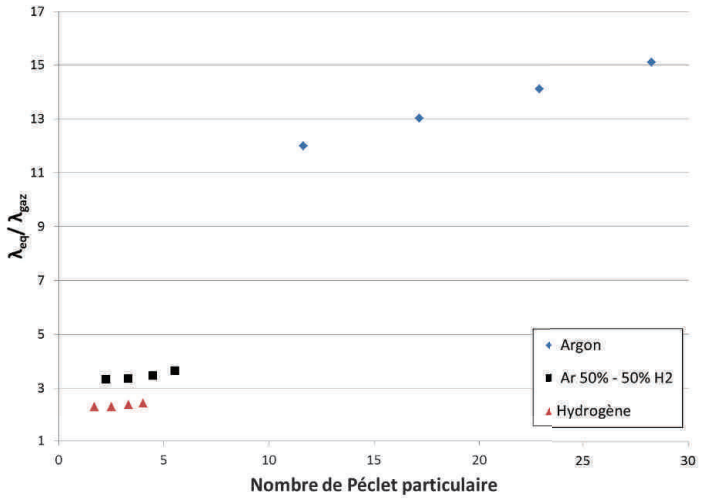


FIGURE III.2 – Evolution de la conductivité équivalente radiale identifiée pour le lit d'extrudats en fonction du nombre de Péclet thermique particulaire.

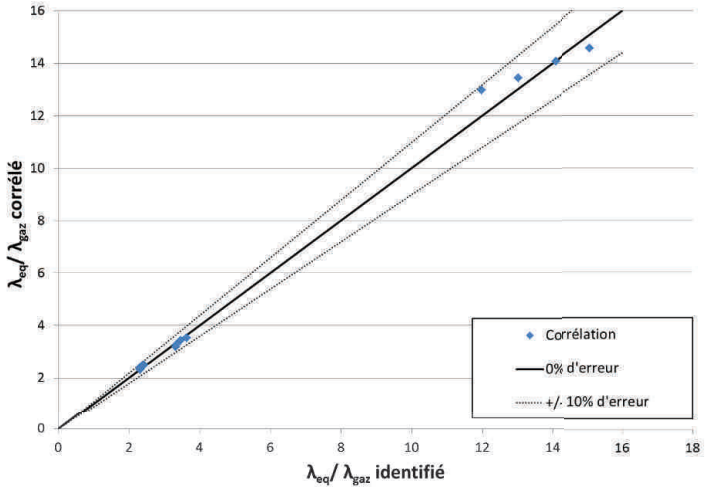


FIGURE III.3 – Courbe d'erreur entre la conductivité équivalente du lit d'extrudats identifiée et celle calculée à partir de l'équation III.35.

Le coefficient de proportionnalité au nombre de Péclet de la composante dispersive, égal à 0,11, est identique à celui déterminé par Yagi et Kunii (Rohsenow et al. 1998).

La composante dispersive ($k.Pe_p$) de la conductivité thermique équivalente radiale n'a pu être déterminée avec la poudre broyée du fait de sa plus faible importance et des incertitudes dues aux conditions aux limites du barreau central. Celle-ci représente, en reprenant le coefficient de 0,11 précédemment déterminé, en effet moins de 10% de la conductivité effective totale. La composante stagnante est évaluée en ne considérant que les résultats obtenus avec les deux plus grands débits de gaz utilisés (40 et 50 NL/min), débits pour lesquels les incertitudes dues au barreau central sont moins importantes. Les expériences sont effectuées avec de l'argon, de l'hydrogène et des mélanges d'argon et d'hydrogène contentant 30 et 70% d'argon. La conductivité stagnante du lit de poudre broyée est représentée par la corrélation suivante, encore une

fois avec moins de 10% d'écart par rapport aux valeurs identifiées :

$$\frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_{gaz}} = (\frac{0,87}{\lambda_{gaz}})^{0,69} \tag{III.36}$$

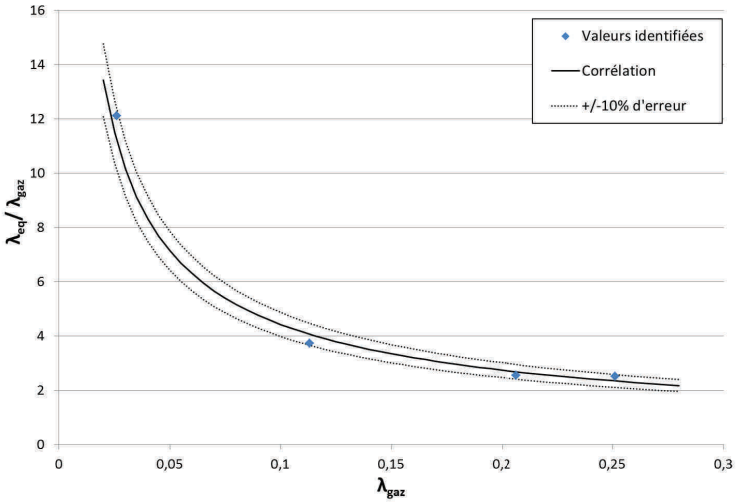


FIGURE III.4 – Conductivités stagnantes identifiées pour le lit de poudre et valeurs calculées à partir de l'équation III.36.

Pour le coefficient d'échange, h, les valeurs des nombres de Nusselt identifiés avec les deux lits fixes étudiés sont présentés dans la figure III.5 et le tableau III.7 résume les coefficients des équations III.32 et III.33 déterminés afin de les représenter.

Coefficient	a	b	m	n
Lit d'extrudat	0,069	0,79	0,46	0,72
Lit de poudre	0,037	0,22	0,53	0,71

Tableau III.7 – Coefficients des équations III.32 et III.33 déterminés pour représenter le coefficient d'échange à la paroi des lits fixes étudiés.

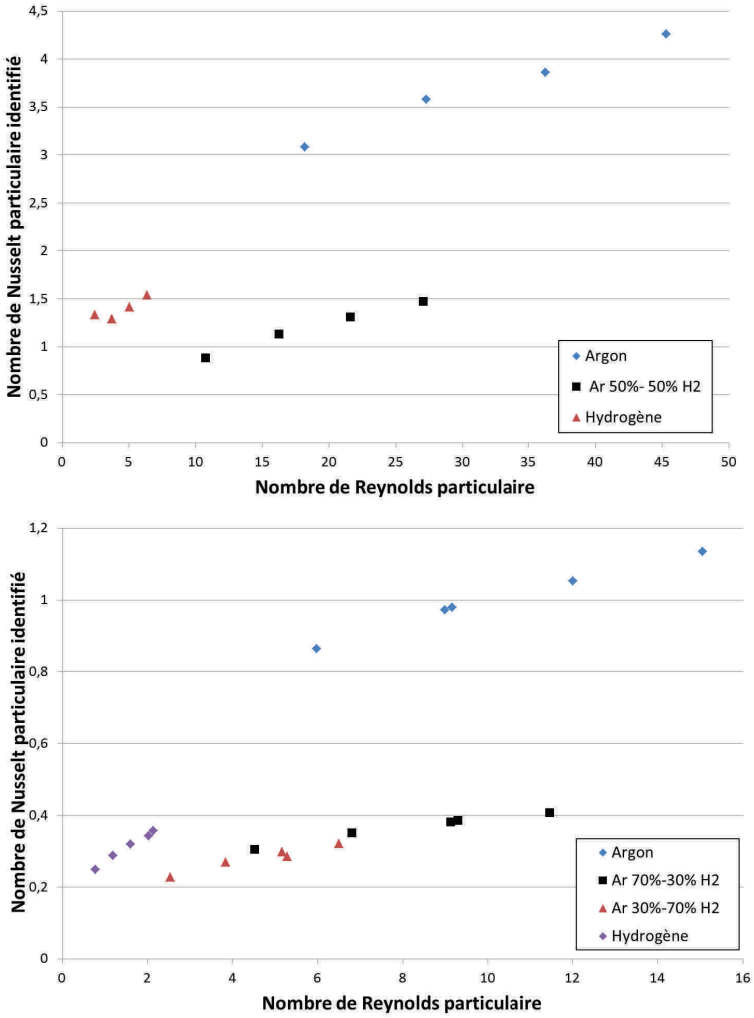


FIGURE III.5 – Nombre de Nusselt identifié en fonction du nombre de Reynolds particulaire pour le lit d'extrudat (haut) et le lit de poudre (bas).

Comme le montre la figure III.6 , les corrélations établies permettent de représenter les valeurs identifiées avec moins de 10% d'erreur.

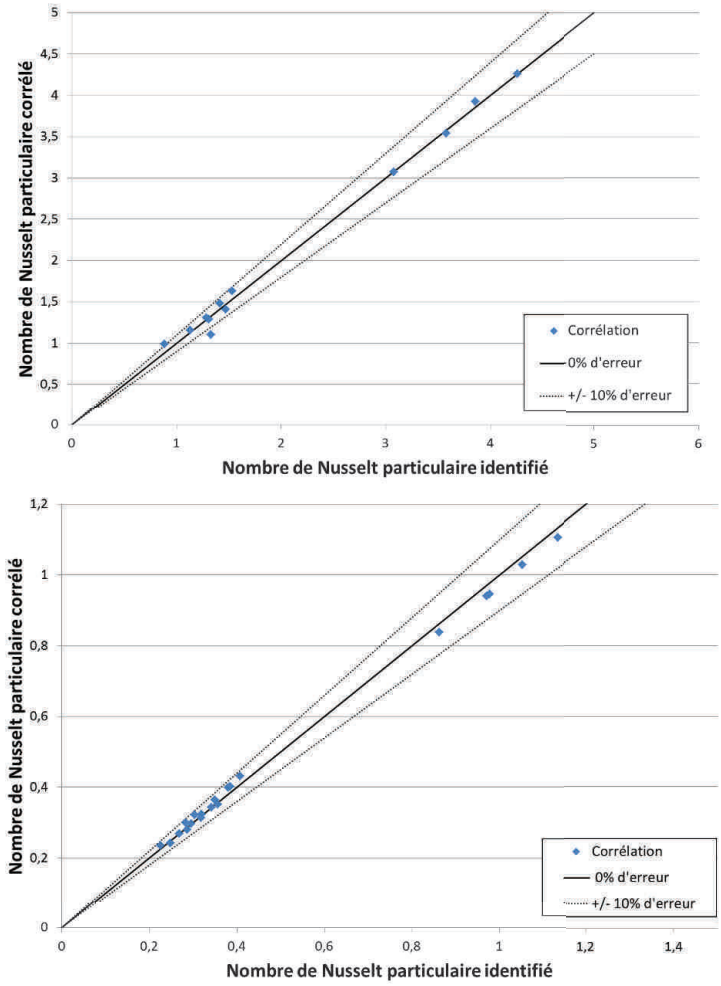


FIGURE III.6 – Courbes d'erreur entre les nombres de Nusselt identifiés et les valeurs calculées à partir des équations III.32 et III.33 pour le lit d'extrudat (haut) et le lit de poudre (bas).

Assez étonnamment, le nombre de Nusselt en paroi est plus faible avec les mélanges d'argon et d'hydrogène que pour les gaz purs malgré des nombres de Reynolds du même ordre. Dans les corrélations établies, ces plus faibles nombres de Nusselt se traduisent par une forte influence du nombre de Prandtl, ce dernier étant plus faible, entre 0,2 et 0,3, pour les mélanges de gaz hydrogène-argon étudiés que pour les gaz purs, dont le nombre de Prandtl est proche de 0,7.

III.3.2.4 Analyse et comparaison des résultats avec des corrélations de la littérature

Cette étude a permis d'évaluer les conductivités équivalentes ainsi que le coefficient d'échange à la paroi du réacteur pour les deux lits fixes étudiés. Les conductivités équivalentes stagnantes des deux lits identifiées à partir des expériences réalisées peuvent être représentées par une loi en puissance faisant notamment intervenir un terme représentant la conductivité d'un grain de catalyseur. A partir des coefficients déterminés, cette dernière est évaluée à 0,67 W/m/K pour les extrudats et à 0,87 W/m/K pour la poudre. La moyenne de ces deux valeurs, soit 0,77 W/m/K, sera utilisée par la suite dans les modélisations hétérogènes.

La figure III.7 présente une comparaison des corrélations établies avec quelques modèles et corrélations issues de la littérature. Il sera noté que les conductivités thermiques équivalentes stagnantes des deux lits fixes étudiés sont relativement proches, avec un écart d'environ 10%. La conductivité est toutefois légèrement supérieure dans le cas du catalyseur sous forme de poudre. La corrélation de Krupiczka (Rohsenow et al. 1998), établie pour des cylindres, présente un bon accord avec les corrélations établies.

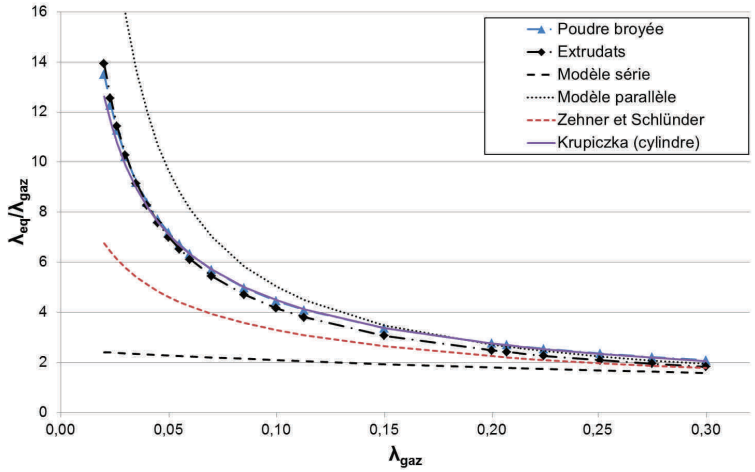


FIGURE III.7 – Comparaison entre les corrélations établies pour la conductivité thermique équivalente stagnante et quelques modèles et corrélations issues la littérature. *Corrélations : Krupiczka (Rohsenow et al. 1998), Zehner et Schünder (van Antwerpen et al. 2010),* $\varepsilon = 0,4$-$\lambda_s = 0,77 \mathrm{W/m/K}$.

La composante dispersive radiale de la conductivité équivalente n'a pu être déterminée que pour le lit d'extrudats, avec un coefficient égal à 0,11, identique à celui de la corrélation de Yagi et Kunii (Rohsenow et al. 1998). Ce coefficient sera utilisé par défaut pour le lit fixe de poudre. La composante de dispersion axiale sera évaluée par la corrélation de Yagi *et al.*(Rohsenow et al. 1998), où le coefficient devant le nombre de Péclet est de 0,75.

$$\frac{\lambda_{eq,rad}}{\lambda_{gaz}} = \frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_{gaz}} + 0,11.Pe \tag{III.37}$$

$$\frac{\lambda_{eq,ax}}{\lambda_{gaz}} = \frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_{gaz}} + 0,75.Pe \tag{III.38}$$

Les corrélations établies pour évaluer le coefficient d'échange à la paroi avec les deux lits fixe étudiés présentent des influences similaires en terme de nombre de Reynolds et de Prandtl. La puissance identifiée pour le nombre de Prandtl est bien supérieure à celles définies par les corrélations de la littérature, pour lesquelles la puissance est généralement égale à 0,33. La plupart de ces corrélations ne sont toutefois établies qu'avec des gaz mono- ou diatomiques dont les nombres de Prandtl sont compris entre 0,6 et 0,7. L'influence réelle du nombre de Prandtl est par conséquent rarement étudiée. Une forte dépendance du coefficient de transfert convectif par rapport au nombre Prandtl a été observée dans le cas de l'échange thermique gaz-paroi dans des conduites en régime turbulent avec des mélanges de gaz ayant des nombres de Prandtl

faibles. Des puissances comprises entre 0,5 et 0,7 sont alors utilisées au lieu des corrélations habituelles utilisant des puissances comprises entre 0,3 et 0,4 (El-Genk et Tournier 2008, Pierce 1981).

Les autres coefficients des corrélations établies pour les deux lits fixes sont, tout en étant du même ordre de grandeur, assez éloignés. Ces coefficients dépendent de la géométrie du lit fixe, de la forme des grains ou encore de leur taille. Etant donné que seuls deux types de lits fixes ont été étudiés, il n'est pas possible à partir des résultats de cette étude d'aller plus loin dans l'analyse de ces coefficients.

La figure III.8 présente une comparaison des corrélations établies avec quelques corrélations issues de la littérature en fonction du nombre de Reynolds pour de l'argon (Pr=0,67) et un mélange d'hydrogène 80% et de CO_2 20% (Pr=0,34). Dans cette figure, les constantes Nu_0 utilisées dans les corrélations de Bey et Eisenberg et de Martin et Nilles sont calculés avec les coefficients issus des corrélations établies expérimentalement, soit 0,069 pour les extrudats et 0,037 pour la poudre broyée. Les coefficients utilisés dans les corrélations originales, respectivement 2,4 et $1{,}3+\frac{5}{N}$, N étant le rapport entre le diamètre du tube et celui des grains, entrainent en effet une très forte surestimation des nombres de Nusselt. Dans le cas de la corrélation de Bey et Eisenberg, le rapport entre le diamètre du tube et celui des grains est évalué par rapport à l'épaisseur de l'espace annulaire.

Aucune des corrélations de la littérature utilisées ne trouvent d'accord avec les corrélations établies. La corrélation de Li et Finlayson sous-estime le nombre de Nusselt à bas nombre de Reynolds et le surestime à plus fort nombre de Reynolds, ceci étant dû au fait que cette corrélation considère un nombre de Nusselt nul en absence d'écoulement. La corrélation de Bey et Eisenberg représente relativement bien, en utilisant le coefficient a déterminé pour les extrudats, le nombre de Nusselt dans le cas du catalyseur sous forme de poudre pour de l'argon mais pas pour le mélange H_2-CO_2. Dans ce cas, le nombre de Nusselt est sous-estimé d'environ 20% pour des nombres de Reynolds particulaire inférieurs à 35.

Les écarts obtenus entre les différentes corrélations de la littérature et celles établies expérimentalement confirment la nécessité d'identifier expérimentalement les caractéristiques thermiques. Par la suite, les corrélations établies lors de cette étude expérimentale seront utilisées pour la modélisation des deux réacteurs-échangeurs à lit fixe.

Il convient cependant de garder en mémoire que les corrélations établies pour le catalyseur sous forme de poudre l'ont été avec une géométrie de lit annulaire, géométrie bien différente de celle du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré.

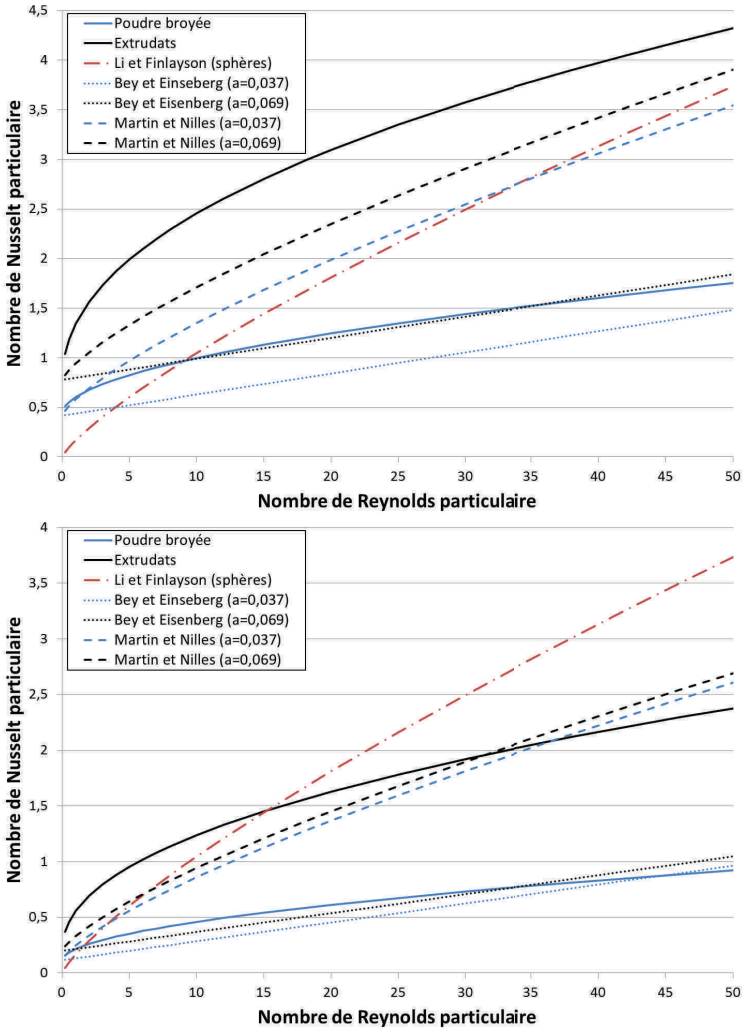


FIGURE III.8 – Comparaison des corrélations établies pour le coefficient d'échange en paroi et quelques corrélations issues de la littérature : (haut) Argon - (bas) mélange H_2 80%-20% CO_2. *Corrélations : Li et Finlayson (Li et Finlayson 1977), Bey et Eisenberg (Bey et Eigenberger 2001), Matin et Nilles (Dixon 2012).*

III.3.3 Identification des cinétiques de réactions pour la méthanation du dioxyde de carbone

III.3.3.1 Méthode et objectifs

Afin de modéliser les réacteurs-échangeurs étudiés, il est nécessaire de connaitre les vitesses de réactions intrinsèques au catalyseur, c'est à dire les vitesses de réactions qui seraient observées, à température constante dans le lit, sans limitations par les transferts de matière et de chaleur à l'intérieur des pores du catalyseur ou à l'interface gaz-catalyseur. Par ailleurs, les essais effectués avec ces réacteurs-échangeurs étant réalisés avec un catalyseur neuf ou faiblement désactivé, l'identification des vitesses de réactions initiales est recherchée.

Les lois cinétiques sont évaluées à partir d'expériences de méthanation de CO_2 utilisant de très faibles masses de catalyseur. Ces expériences sont réalisées sur l'installation expérimen-

tale de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) situé à Strasbourg. La présence de CO ayant été observée lors de l'étude expérimentale (voir le chapitre précédent), des expériences de méthanation de CO sont également réalisées afin d'évaluer l'importance respective des voies de méthanation directe et indirecte (combinaison de la réaction RWGS et de la méthanation du CO).

Les expériences de méthanation sont réalisées sur la gamme de température [280-400°C] avec un pas de 40°C et à des pressions comprises entre 1 et 10 bar. Le débit d'hydrogène utilisé est de 100 NmL/min, valeur maximale possible sur le banc d'essai. Les débits de CO_2 et de CO sont respectivement de 25 et 20 NmL/min. La masse de catalyseur utilisée est de 26 mg, excepté pour les expériences de méthanation de CO à des températures supérieures à 320°C, réalisées avec 15 mg de catalyseur afin de ne pas atteindre l'équilibre thermodynamique. Afin d'homogénéiser au maximum la température dans le lit de catalyseur, celui-ci est mélangé avec des grains de carbure de silicium possédant une forte conductivité thermique. Le catalyseur utilisé est broyé et tamisé entre 100 et 200 μm, dimension initialement supposée suffisante pour s'affranchir des limitations de transferts internes au catalyseur. Le diamètre interne du réacteur de test est de 9,5 mm.

Les expériences de méthanation de CO_2 sont réalisées dans des conditions stœchiométriques (H_2/CO_2=4) et celles de CO avec un excès d'hydrogène (H_2/CO =5) afin de ralentir la désactivation du catalyseur observée dans ces conditions. Avec un tel excès d'hydrogène, la désactivation du catalyseur est suffisamment ralentie aux températures supérieures ou égales à 320°C pour pouvoir estimer les performances du catalyseur neuf. Lors de la campagne d'essai réalisée, une expérience de référence est effectuée matin et soir afin d'évaluer la désactivation du catalyseur. Le catalyseur est systématiquement remplacé lorsque le taux de conversion obtenu dans ces conditions de référence chute de plus de 10% relatifs. Dans le cas de la méthanation de CO, il fût remplacé quotidiennement.

Etant donné les forts taux de conversion obtenus (>10%), la composition du gaz et donc les vitesses de réactions ne peuvent pas être supposées constantes le long du réacteur. Le fonctionnement du réacteur est alors dit intégral. Il est par conséquent nécessaire d'effectuer une modélisation et simulation du réacteur afin de prendre cela en compte. Le réacteur est représenté comme un réacteur piston fonctionnant en conditions isothermes. Les pertes de pression au sein du réacteur ne sont pas prises en compte étant donné leurs faibles valeurs (de l'ordre de quelques dizaines de millibar). Sous ces hypothèses, l'équation de conservation de la matière pour chaque constituant peut s'écrire directement en une dimension en fonction du flux molaire du composé i, F_i, du volume de lit catalytique, et des vitesses de réactions j. Le volume exact du lit n'étant pas connu, il est plus aisé d'utiliser la masse de catalyseur utilisée, m, en effectuant un changement de variable (dm=ρ.dV) :

$$\frac{dF_i}{dm} = \sum_j (\nu_{i,j}.\bar{r_j}) \qquad (mol/kg/s) \tag{III.39}$$

où $\bar{r}_j$ est la vitesse de la réaction j exprimée en mol/kg/s.

Nous nous proposons dans cette étude de ré-identifier les paramètres cinétiques du modèle

de Xu et Froment (1989), rappelé ci-dessous.

$$r_{1,methanation,CO} = -\frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}}.(P_{CH_4}.P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3.P_{CO}}{K_{eq,1}}).\frac{1}{Den^2} \qquad (mol/kg/s) \qquad \text{(III.40)}$$

$$r_{2,RWGS} = -\frac{k_2}{P_{H_2}}.(P_{CO}.P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}.P_{CO_2}}{K_{eq,2}}).\frac{1}{Den^2} \qquad (mol/kg/s) \qquad \text{(III.41)}$$

$$r_{3,methanation,CO_2} = -\frac{k_3}{P_{H_2}^{3,5}}.(P_{CH_4}.P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4.P_{CO_2}}{K_{eq,3}}).\frac{1}{Den^2} \qquad (mol/kg/s) \qquad \text{(III.42)}$$

$$Den = 1 + K_{CO}.P_{CO} + K_{H_2}.P_{H_2} + K_{CH_4}.P_{CH_4} + K_{H_2O}.P_{H_2O}/P_{H_2} \qquad \text{(III.43)}$$

Ce modèle cinétique permet de représenter les trois principales réactions intervenant lors des expériences réalisées. La formation de l'éthane, observée en de très faibles quantités sera négligée.

Il est apparu, comme observé par Zhang et al. (2013), que cette écriture ne permettait pas de représenter les expériences de méthanation de CO. Ce modèle sous estime en effet systématiquement la conversion obtenue et présente une dépendance négative par rapport à la pression opératoire qui n'est pas retrouvée expérimentalement. Dans leurs travaux, Zhang et al. (2013) ont choisi de réduire la puissance du dénominateur de 2 à 1, en opposition avec le mécanisme établi par Xu et Froment (1989). Ce mécanisme permettant toutefois de représenter les expériences de méthanation de CO_2, où les pressions partielles de CO sont plus faibles, la ré-évaluation de la constante d'adsorption du CO a également été étudiée. Pour mémoire, les paramètres représentant les constantes d'adsorption ont été déterminés numériquement par Xu et Froment et n'ont, a priori, pas de réelle signification physique.

Une méthode d'optimisation, utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt, interne au logiciel COMSOL Multiphysics est alors utilisée afin d'identifier les paramètres cinétiques, chacun étant défini par une loi d'Arrhenius. La fonction objectif à minimiser est définie par une somme des moindres carrés portant sur les taux de conversion et les sélectivités en méthane obtenus expérimentalement. Pour ne pas désavantager les faibles valeurs par rapport aux valeurs plus élevées, les conversions et sélectivités sont normées par la valeur expérimentale. De plus, afin d'avoir une fonction objectif de l'ordre de l'unité, la somme des moindres carrés est divisée par le nombre d'expériences réalisées.

$$Objectif = \frac{1}{n}\Sigma(\frac{x_{exp} - x_{calcul}}{x_{exp}})^2 \qquad \text{(III.44)}$$

où n est le nombre d'expériences et x représente le taux de conversion de CO, ou de CO_2, ou la sélectivité en méthane.

III.3.3.2 Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sont présentées dans les figures III.9 et III.10. Les températures indiquées dans ces figures sont celles mesurées par le thermocouple situé à l'intérieur du lit. Comme évoqué précédemment, la sélectivité en éthane obtenue lors de ces essais est très faible, de l'ordre de 0,1%.

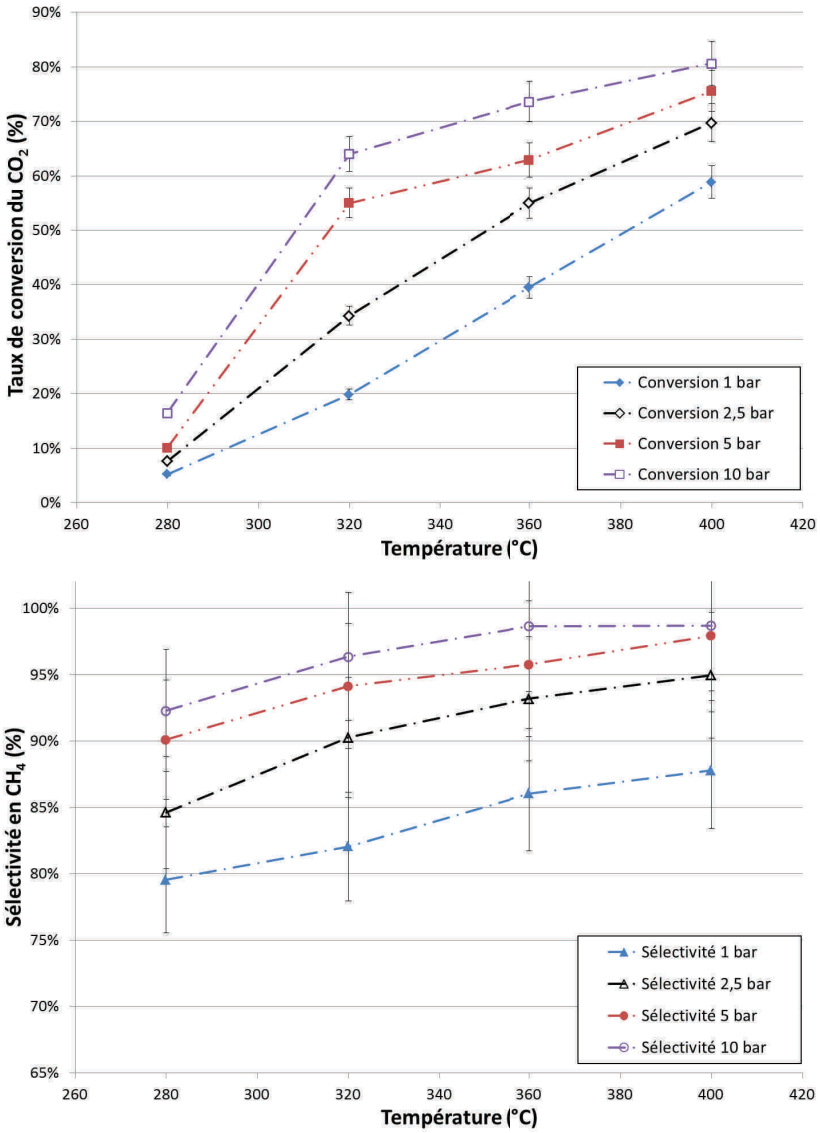


FIGURE III.9 – Taux de conversion du CO_2 (haut) et sélectivité en CH_4 (bas) obtenus lors des essais de méthanation de CO_2. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 100 ; 25 NmL/min - 26 mg de catalyseur*)

D'une manière générale, des taux de conversion relativement faibles sont obtenus à 280˚C lors des essais de méthanation de CO_2. Ce taux augmente significativement entre 280 et 320˚C, passant par exemple de 10% à 55% à 5 bar. La conversion du CO_2 augmente de manière moindre entre 360 et 400˚C. L'effet de la pression est notable. Il est atténué entre 5 et 10 bar par l'approche de l'équilibre thermodynamique

Lors de ces essais, la sélectivité en méthane est moins élevée que celle obtenue avec les réacteurs-échangeurs. Ceci du fait du plus grand GHSV utilisé ici (environ 200 000 h^{-1}). Comme observé lors des essais réalisés sur le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré avec prélèvements et analyses de gaz, la sélectivité en méthane est plus faible lorsque les taux de conversion sont faibles du fait de la production de CO par la réaction de RWGS. Cette sélectivité est inférieure à 90% à 1 bar et croit avec la pression et la température.

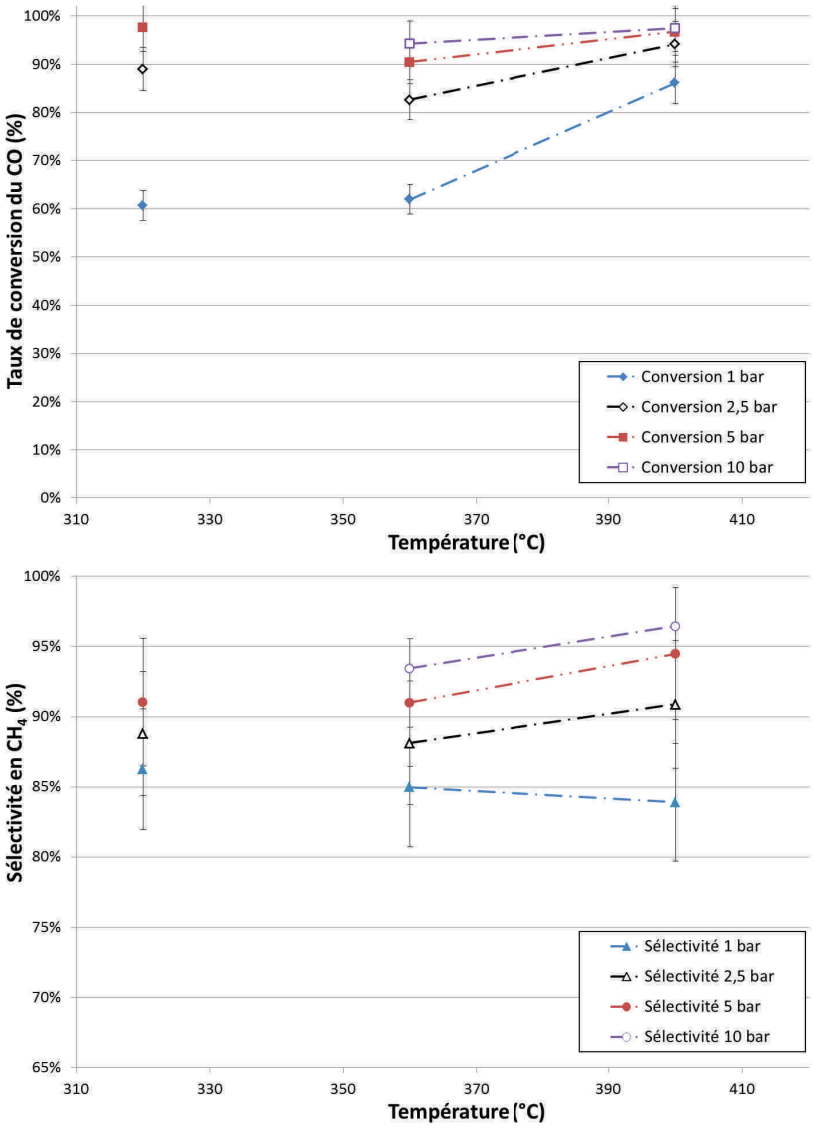


FIGURE III.10 – Taux de conversion du CO (haut) et sélectivité en CH_4 (bas) obtenus lors des essais de méthanation de CO. (*Débits* H_2 *; CO : 100; 20 NmL/min - 15 mg de catalyseur (26 mg à 320˚C)*)

Comme énoncé précédemment, une désactivation rapide du catalyseur a été observé à 280˚C lors des essais de méthanation de CO, ces résultats ne sont donc pas présentés. Contrairement aux conversions obtenues lors des essais de méthanation de CO_2, le taux de conversion du CO est déjà élevé à 320˚C. Celui-ci atteint même plus de 95% à 5 bar et il est probable que l'équilibre thermodynamique aurait été atteint à 10 bar, expérience non réalisée. Une masse de catalyseur plus faible, de 15 mg au lieu de 26 mg, a donc été utilisée pour étudier les températures supérieures. Malgré cette plus faible masse, de forts taux de conversion sont à nouveau atteints à 360˚C, notamment aux pressions supérieures à 1 bar. A 400˚C, ces taux sont supérieurs à 94%, excepté à 1 bar.

Comme pour la méthanation de CO_2, la sélectivité en méthane n'est pas de 100%, signe qu'une fraction du CO est convertie, cette fois par la réaction de WGS, en CO_2. Dans les conditions étudiées, elle est comprise entre 80 et 95% et croit avec la pression et la température (et donc avec la conversion du CO). De manière assez surprenante, cette sélectivité décroit entre 360 et 400°C à 1 bar, où la conversion de CO est la plus faible. Il peut être supposé que le CO_2 produit n'est reconverti, en CO ou CH_4, que lorsque la conversion de CO est suffisamment élevée.

III.3.3.3 Les difficultés rencontrées pour l'identification de vitesses de réaction intrinsèques au catalyseur

III.3.3.3.1 Difficultés d'ordre expérimental

Une première difficulté provient des différentes incertitudes sur les mesures. Les incertitudes sur les débits mesurés sont relativement faibles (1% relatif) et il en est de même pour la mesure de la pression opératoire. L'incertitude sur la mesure de la température opératoire est également faible en soi. Des pertes thermiques présentes sur la ligne de gaz et une légère exothermicité de la réaction, malgré les faibles quantités de catalyseur utilisées, viennent cependant perturber le caractère supposé isotherme du réacteur. Lors des essais réalisés, la température du four à été réglée de manière à obtenir la température désirée sur le thermocouple au sein du lit. Malgré la dilution du catalyseur par des grains conducteurs thermiques, il n'est cependant pas exclu que la température ne soit pas homogène au sein du lit, ce qui constitue une incertitude sur la température de réaction qui sera d'autant plus forte que la pression et la température sont élevées. Une autre incertitude importante porte sur la masse exacte de catalyseur utilisée, mesurée avec une incertitude de l'ordre du milligramme, soit 4 à 7% d'incertitude relative. Enfin, une dernière incertitude vient de la mesure de la composition du gaz pour le calcul des taux de conversion et sélectivités. Pour mémoire, l'incertitude portant sur ces grandeurs est estimée à 5% relatifs.

La seconde difficulté concerne le caractère supposé intrinsèque des vitesses de réactions identifiées. L'évaluation de ce point ne peut cependant être effectuée de manière précise qu'a postériori, lorsque les vitesses de réaction sont connues, avec l'étude des différentes limitations par les transferts de matière et de chaleur.

L'influence des résistances aux transferts de matière et de chaleur externes, c'est-à-dire à l'interface entre le gaz et le catalyseur, est évaluée en termes d'écart de concentration ou de température d'après les équations suivantes (Villermaux 1993) :

$$\frac{C_{i,gaz} - C_{i,s}}{C_{i,gaz}} = \frac{\sum_j (\nu_{i,j}.r'_j).L}{k_{s,i}.C_{gaz,i}} \tag{III.45}$$

$$T_s - T_{gaz} = \frac{\sum_j r'_j.(-\Delta_r H_j)}{k_t} \tag{III.46}$$

où r'_j est la vitesse apparente de la réaction j exprimée par unité de volume du catalyseur, obtenue après identification du modèle cinétique. L est la longueur caractéristique du catalyseur, supposée égale à un sixième du diamètre des grains, soit ici 25μm. Enfin, les coefficients $k_{s,i}$ et k_t sont respectivement le coefficient d'échange de matière pour le composé i et le coefficient

d'échange de chaleur entre le gaz et le catalyseur. Ils sont évalués d'après les équations III.15 et III.24.

Les résistances au transfert de matière et de chaleur au sein du catalyseur sont évaluées à partir des critères de Weisz, φ_s^2, et de Prater, β_s, définis comme suit (Villermaux 1993) :

$$\varphi_{s,i}^2 = \frac{\sum_j(\nu_{i,j}.r'_j).L^2}{D_{k,i}.C_{gaz,i}} \tag{III.47}$$

$$\beta_{s,i} = \frac{D_{k,i}.C_{gaz,i}.(-\Delta_r H)}{\lambda_s.T_s} \tag{III.48}$$

où $D_{k,i}$ est le coefficient de diffusion de Knudsen effectif au sein des pores du catalyseur, évalué d'après l'équation III.17. T_s est la température à la surface du catalyseur, supposée ici égale à celle du gaz et λ_s est la conductivité du grain de catalyseur.

Le critère de Weisz défini précédemment concerne les réactions d'ordre 1 par rapport au composé i, ce qui est le cas, hors terme d'adsorption, pour les oxydes de carbone d'après le modèle cinétique utilisé. Cette équation sera utilisée de manière conservative pour l'hydrogène, malgré un ordre partiel de 0,5 (voire nul pour la réaction de RWGS). Ce critère représente le rapport entre le « flux » de l'espèce i consommée et le flux maximal de diffusion pouvant entrer dans les pores du catalyseur. L'absence de limitations par la diffusion interne est vérifiée si $\varphi_{s,i}^2 \ll 1$. La valeur exacte dépend notamment de l'ordre de la réaction, il est généralement considéré que ces limitations sont négligeables si $\varphi_{s,i}^2 < 0,1$.

Le nombre de Prater représente quant à lui l'écart de température maximal entre la surface et le centre du catalyseur. Cet écart est défini par :

$$(T_c - T_s)_{max} = T_s.\beta_{s,i} \tag{III.49}$$

Celui-ci est maximal car il correspond à l'écart de température en régime diffusionnel, c'est à dire si les vitesses de réactions étaient entièrement contrôlées par la diffusion interne, ce qui n'est pas le cas dans les conditions de l'étude. Etant donné que l'hydrogène diffuse bien plus vite que le CO_2 et le CO, il est plus pertinent d'évaluer cet écart pour ces deux derniers composés. Cette évaluation est effectuée en considérant l'enthalpie de réaction correspondant à la réaction de méthanation mise en œuvre.

L'évaluation de ces différentes limitations par les transfert de masse et de chaleur conduit aux observations suivantes. L'élévation de la température maximale à l'intérieur du grain de catalyseur est négligeable dans toutes les conditions étudiées. Elle demeure inférieure à 2,5°C dans les conditions les plus sévères.

Les limitations par la diffusion interne des espèces sont négligeables lorsque la température est inférieure à 400°C dans le cas de la méthanation de CO_2. Le critère de Weisz, $\varphi_{s,i}^2$, calculé est en effet inférieur à 0,1 pour des températures inférieures ou égales à 320°C et inférieur à 0,33 à 360°C. A la température de 400°C, ce critère est supérieur à 0,5 et atteint même la valeur de 0,9 avec une pression de 10 bar, signe que les limitations par la diffusion ne sont plus négligeables. Les valeurs de ce critère calculées pour l'hydrogène sont toujours inférieures à 0,2. Dans le cas

de la méthanation de CO, ce critère est inférieur à 0,15 pour des températures inférieures ou égales à 320°C. Il devient supérieur à 0,5 au delà.

Les résistantes externes peuvent également être importantes, notamment en raison de vitesses de gaz relativement faibles, de l'ordre du centimètre par seconde (entre 0,5 et 7 cm/s). L'écart de concentration à l'interface gaz-catalyseur est estimé inférieur à 5% pour la méthanation de CO_2 à des températures inférieures ou égales à 320°. Il est compris entre 10 et 20% à 360°C et est supérieur à 40% à 400°C. Le même constat est effectué pour la méthanation de CO, où l'écart est inférieur à 10% à 320°C, entre 30 et 40% à 360°C et supérieur à 50% à 400°C.

Les plus fortes limitations concernent finalement l'écart de température entre le gaz et le catalyseur. Cet écart est évalué à plus de 20°C pour la méthanation de CO_2 à 400°C. Il l'est également à 360°C pour des pressions de 5 et 10 bar. Dans le cas de la méthanation de CO, cet écart reste inférieur à 20°C uniquement pour des températures de 320°C.

Sur la base de ces observations, un tri drastique est effectué dans les expériences réalisées. Une expérience n'est retenue que si le critère de Weisz est inférieur à 0,33, si l'écart de concentration entre le gaz et le catalyseur est inférieur à 20% et enfin si l'écart de température entre ces deux derniers est inférieur à 20°C. Ce dernier critère est toutefois critiquable, un tel écart de température pouvant entrainer des différences importantes entre les vitesses de réactions (plus de 100%). Afin de se rapprocher des cinétiques intrinsèques au catalyseur à la température considérée, les températures des expériences sont corrigées de l'écart de température estimé. Même si cette correction est approximative, ce choix apparait comme le plus pertinent pour identifier les lois cinétiques désirées.

En conséquence, sont finalement retenues les expériences de méthanation de CO_2 réalisées à 280 et 320°C, ainsi que celles effectuées à 360°C à des pressions de 1 et 2,5 bar. Seules les trois expériences de méthanation de CO réalisées à 320°C sont retenues, ce qui apparait pénalisant pour réellement discriminer la voie de méthanation directe de l'indirecte.

III.3.3.3.2 Difficultés liées au problème d'optimisation

En dehors des difficultés évoquées précédemment, d'autres difficultés d'ordre numérique ont été rencontrées dans l'identification des cinétiques de réactions intrinsèques au catalyseur.

Le problème d'optimisation est en effet complexe et nécessite l'identification de 6 à 8 paramètres. Ces paramètres sont couplés d'une part entre eux, deux à deux, par la loi d'Arrhenius, et d'autre part par le couplage complexe entre voie de méthanation directe et indirecte. Le fonctionnement intégral du réacteur est directement responsable du second couplage entre les paramètres. Il conduit de plus à des taux de conversion plus proches de l'équilibre, ces derniers devenant moins sensibles aux vitesses de réactions. La plage de température étudiée étant enfin relativement limitée, il est plus difficile compte-tenu de ces couplages et de la proximité de l'équilibre thermodynamique, d'identifier les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation.

Ces différentes points conduisent à l'existence de nombreux minimum locaux de la fonction objectif, chacun d'entre eux présentant des valeurs proches de cette fonction. Plusieurs initialisations de l'algorithme ont été étudiées et les résultats présentés sont ceux ayant donné la plus basse valeur de la fonction objectif. Il n'est cependant pas certain que les résultats présentés soient le réel minimum global de cette fonction.

III.3.3.4 Identification des paramètres du modèle cinétique

Deux modèles de lois cinétiques issus du modèle de Xu et Froment (1989) ont été étudiés. Le premier, par la suite noté modèle 1, correspond au modèle de Xu et Froment dans lequel les trois constantes cinétiques et la constante d'adsorption du CO ont été identifiés pour notre catalyseur et dans nos conditions de méthanation. Le deuxième, noté modèle 2, correspond à l'écriture des lois cinétiques proposée par le modèle de Xu et Froment mais avec une puissance au dénominateur réduite de 2 à 1 comme proposé par Zhang et al. (2013).

Les résultats obtenus pour ces deux modèles sont présentés dans le tableau III.8.

Paramètre	$k_{1,0}$ (mol.bar^{0,5}/kg/s)	$k_{2,0}$ (mol.bar^{-1}/kg/s)	$k_{3,0}$ (mol.bar^{0,5}/kg/s)	EA_1 (kJ/mol)	EA_2 (kJ/mol)	EA_3 (kJ/mol)
Modèle 1	$5{,}78.10^{13}$	$3{,}11.10^{6}$	$1{,}28.10^{13}$	218,9	59,4	209,9
Modèle 2	$1{,}02.10^{13}$	$1{,}01.10^{7}$	0	204,6	60,7	-
Paramètre	$k_{adsCO,0}$ bar^{-1}	EA_{adsCO} (kJ/mol)	objectif			
Modèle 1	$3{,}14.10^{-10}$	120,2	$9{,}09.10^{-3}$			
Modèle 2	-	-	$6{,}7.10^{-3}$			

Tableau III.8 – Paramètres identifiés pour les deux modèles cinétiques étudiés.

Le modèle 2 conduit à une vitesse de réaction nulle pour la méthanation de CO_2. Il semble donc que ce modèle permette la description de la méthanation de CO et de CO_2 par la combinaison de réaction de RWGS et méthanation de CO uniquement. D'après cette identification numérique, la méthanation de CO_2 se produirait donc par la voie indirecte. Ceci n'est pas retrouvé dans le modèle 1, où les deux réactions de méthanation coexistent.

Le modèle 2 conduit de plus à des valeurs légèrement plus faibles de la fonction objectif. Cependant, compte-tenu des incertitudes portant sur les expériences, cette différence n'est pas significative et ne permet pas de conclure sur la validité du modèle. Par la suite, nous utiliserons le modèle 1 dans un soucis de cohérence avec le mécanisme de Xu et Froment. Ce modèle cinétique, nommé dans la suite modèle identifié, permet de représenter les conversions et sélectivités expérimentales des expériences retenues (après correction de la température du catalyseur) avec une précision de 20%, comme le montre la figure III.11.

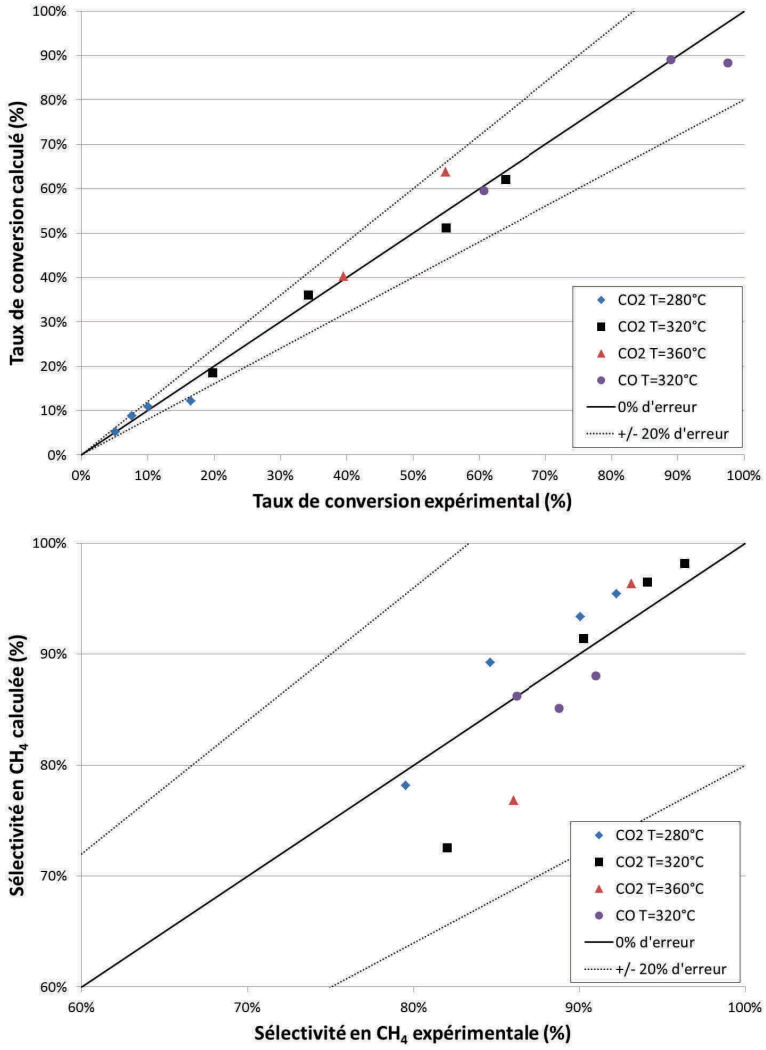


FIGURE III.11 – Courbe d'erreur entre les taux de conversion (haut), et les sélectivités en méthane (bas), expérimentaux et les valeurs calculées à partir du modèle cinétique identifié.

Les tableaux III.9 et III.10 présentent une comparaison des vitesses de réaction de la méthanation de CO_2 et de RWGS dans le cas d'un mélange stochiométrique d'H_2 et de CO_2 en fonction de la température à 2,5 bar prédites par différents modèles cinétiques proposés dans la littérature et présentés dans le premier chapitre.

Température (°C)	280	320	360	400
Lunde et Kester (1974)	$4{,}9.10^{-3}$	$1{,}3.10^{-2}$	$2{,}9.10^{-2}$	$6{,}2.10^{-2}$
Xu et Froment (1989)	$2{,}6.10^{-3}$	$6{,}8.10^{-3}$	$1{,}6.10^{-2}$	$3{,}2.10^{-2}$
Oliveira et al. (2009)	$5{,}3.10^{-2}$	$9{,}2.10^{-2}$	0,15	0,22
Modèle identifié	0,19	0,30	0,45	0,63

Tableau III.9 – Vitesses de réaction de la méthanation de CO_2 en mol/kg/s prédites par différents modèles proposés dans la littérature et par le modèle identifié dans cette étude. (*Mélange* H_2/CO_2 *stœchiométrique - P=2,5 bar*)

Température (°C)	280	320	360	400
Oliveira et al. (2009)	$3{,}0.10^{-3}$	$1{,}5.10^{-2}$	$5{,}7.10^{-2}$	0,19
Zhang et al. (2013)	$2{,}7.10^{-2}$	0,12	0,43	1,3
Modèle identifié	$6{,}8.10^{-2}$	0,29	1,0	3,0

Tableau III.10 – Vitesses de réaction de RWGS en mol/kg/s prédites par différents modèles issus de la littérature et par le modèle identifié dans cette étude. (*Mélange* H_2/CO_2 *stœchiométrique - P=2,5 bar*)

Le modèle identifié lors de cette étude prédit des vitesses de méthanation de CO_2 plus élevées à toutes les températures étudiées. Ceci est notamment vrai pour le modèle d'Oliveira et al. (2009), qui a été établi pour le reformage du méthane avec le même catalyseur que celui utilisé dans cette thèse. Le fait que ce modèle ait été établi pour le reformage, à des températures supérieures à 400°C, et sur un catalyseur partiellement désactivé, peut expliquer ces différences.

Les vitesses de RWGS prédites par le modèle identifié sont également supérieures à celles prédites par le modèle d'Oliveira, probablement pour les mêmes raisons. Les vitesses prédites par le modèle identifié sont, bien que supérieures, du même ordre de grandeur que celles prédites par le modèle de Zhang et al. (2013), établi pour la méthanation de CO à des températures similaires.

Enfin, le tableau III.11 compare les vitesses de méthanation de CO prédites par ces modèles pour un mélange stœchiométrique à 2,5 bar.

Température (°C)	280	320	360	400
Oliveira et al. (2009)	$2{,}1.10^{-5}$	$1{,}7.10^{-4}$	$9{,}7.10^{-4}$	$4{,}4.10^{-3}$
Zhang et al. (2013)	$4{,}6.10^{-2}$	0,21	0,73	2,2
Modèle identifié	$4{,}0.10^{-3}$	0,12	1,3	4,3

Tableau III.11 – Vitesses de réaction de méthanation de CO en mol/kg/s prédites par différents modèles issus de la littérature et par le modèle identifié dans cette étude. (*Mélange* H_2/CO *stœchiométrique - P=2,5 bar*)

En raison d'une constante d'adsorption du CO nettement supérieure (385 bar^{-1} à 280°C contre 70 bar^{-1} avec le modèle identifié), les vitesses prédites par le modèle d'Oliveira sont très faibles. Ces vitesses sont nettement inférieures à celles prédites par le modèle de Zhang, utilisant la même constante, mais avec une puissance au dénominateur réduite, et à celles prédites par le modèle identifié. Les vitesses prédites par le modèle identifié sont du même ordre que celles prédites par Zhang. Il est néanmoins à noter que dans cette étude, la méthanation de CO n'a été étudiée directement qu'à une seule température, de 320°C. Bien qu'étudiée indirectement lors des essais de méthanation de CO_2 , il n'est pas certain que ce modèle permette une description fidèle dans d'autres conditions.

III.4 Modélisation du comportement des réacteurs-échangeurs étudiés, résultats et comparaison aux données expérimentales

Afin de compléter l'analyse des performances des réacteurs-échangeurs étudiés, le modèle numérique décrit précédemment a été appliqué aux différentes configurations et essais réalisés. Les résultats obtenus par simulation sont dans un premier temps présentés, puis comparés aux résultats expérimentaux afin de discuter de leur validité et de la précision des modèles et hypothèses utilisés.

Afin de résoudre ces équations de conservation, le logiciel commercial « COMSOL Multiphysics » est utilisé. La résolution des équations de conservation est effectué avec une méthode par éléments finis.

III.4.1 Modélisation du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire

III.4.1.1 Géométrie et paramètres du modèle

Le réacteur à lit fixe annulaire est réduit à une représentation géométrique en deux dimensions en supposant une invariance selon l'axe orthoradial du réacteur (voir figure III.12), c'est à dire en deux dimensions axi-symétrique. Le modèle hétérogène, prenant en compte les phénomènes de transferts de matière et de chaleur au sein des grains de catalyseur est implémenté en associant une troisième coordonnée à la représentation en deux dimensions du lit catalytique. Les extrudats (trilobes) de catalyseurs sont assimilés à des cylindres. Pour rappel, les principales propriétés du catalyseur et les principaux paramètres liés au réacteur sont fournis dans les tableaux III.12 et III.13.

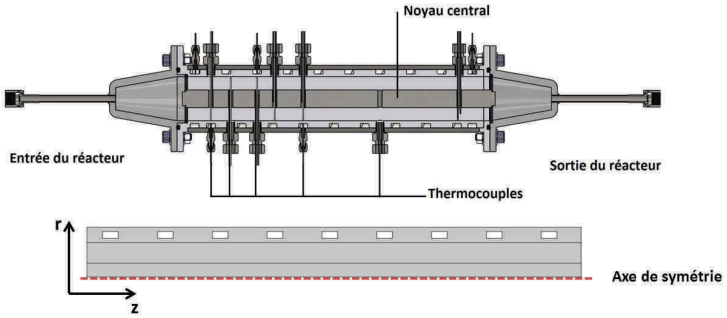


FIGURE III.12 – Schéma du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire (haut) et géométrie utilisée pour sa simulation (bas).

Densité apparente du lit	Porosité du lit	Diamètre	Porosité interne	Tortuosité	Diamètre de pores
754 kg.m^{-3}	41%	1,6 mm	59%	3	8,2 nm

Tableau III.12 – Principales propriétés du lit et du catalyseur utilisé sous forme d'extrudats avec le réacteur à lit fixe annulaire.

Diamètre externe	Diamètre interne	Longueur utile	Coefficient d'échange $h_{caloporteur}$
50 mm	20 mm	315 mm	3600 $W/m^2/K$

Tableau III.13 – Principales propriétés géométriques et d'échange liées au réacteur à lit fixe annulaire.

III.4.1.2 Importance des transferts de matière et de chaleur externes et internes

La comparaison des comportements du réacteur prédits par les modèles homogène et hétérogène met en évidence l'influence sur l'activité réactionnelle des transferts de matière et de chaleur entre la phase gaz et le catalyseur et celles dans les pores de ce dernier. La comparaison des profils thermiques dans le lit calculés par les modèles homogène et hétérogène, présentée dans la figure III.13, montre que le modèle homogène prédit un rapide démarrage de la réaction dès le début du réacteur, ce qui n'est pas le cas avec le modèle hétérogène prédisant une élévation de température, bien que toujours raide, plus progressive. Le modèle homogène prédit de plus un taux de conversion de CO_2 supérieur, proche de 95%, alors que le modèle hétérogène prédit un taux de 89%. Ceci alors que la valeur obtenue expérimentalement est de 86%.

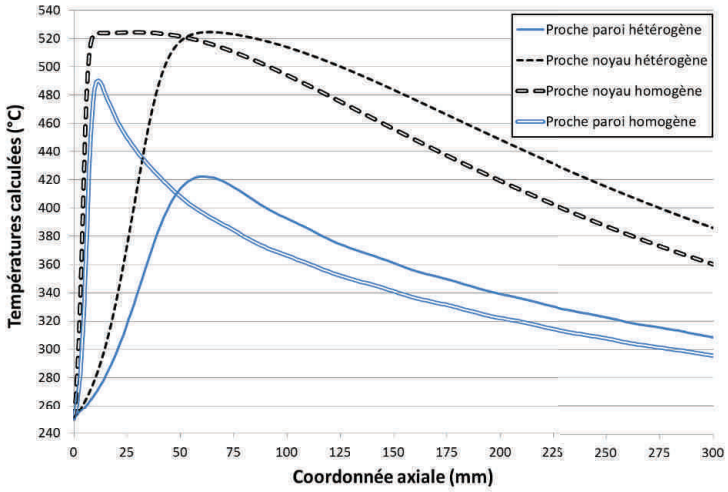


FIGURE III.13 – Profils de températures à proximité du noyau central et de la paroi calculés dans le gaz avec les modèles homogène et hétérogène. (*Conditions : P=4 bar - T=250˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

Le modèle hétérogène est plus proche de la valeur expérimentale, ce qui est également vérifié sur les profils de températures mesurés au sein du réacteur, comme le montrent la figure III.14. Il sera toutefois noté un démarrage légèrement plus rapide de la réaction avec les profils calculés.

Malgré ce léger décalage des profils de température, la température maximale mesurée est très bien représentée par le calcul. Comme le montrent les évolutions de la conversion et de la sélectivité en méthane, calculées par un bilan de matière sur les espèces carbonées et présentées dans la figure III.15, la température maximale atteinte dans le lit catalytique à proximité du noyau central est limitée par l'équilibre thermodynamique. En effet, lorsque la température du lit est maximale au niveau du noyau central, l'augmentation du taux de conversion est fortement ralentie du fait de la proximité de l'équilibre thermodynamique à cette température. A 520˚C

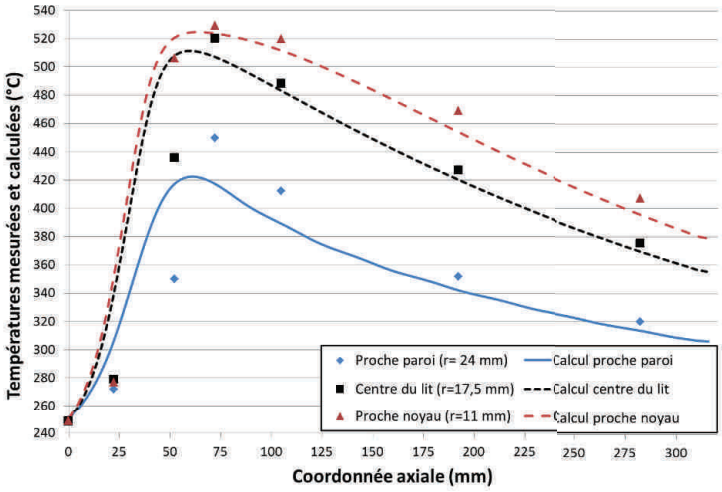


FIGURE III.14 – Profils de températures mesurés et calculés dans le gaz avec le modèle hétérogène. (*Conditions : P=4 bar - T=250°C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

et avec un taux de dilution par de l'argon de 3, la conversion à l'équilibre est d'environ 69% et celle atteinte au centre du réacteur est de 67% lorsque la température est maximale. Il apparait donc que, du fait de la faible conductivité thermique du lit, le comportement du réacteur à proximité du noyau central se rapproche de celui d'un réacteur adiabatique.

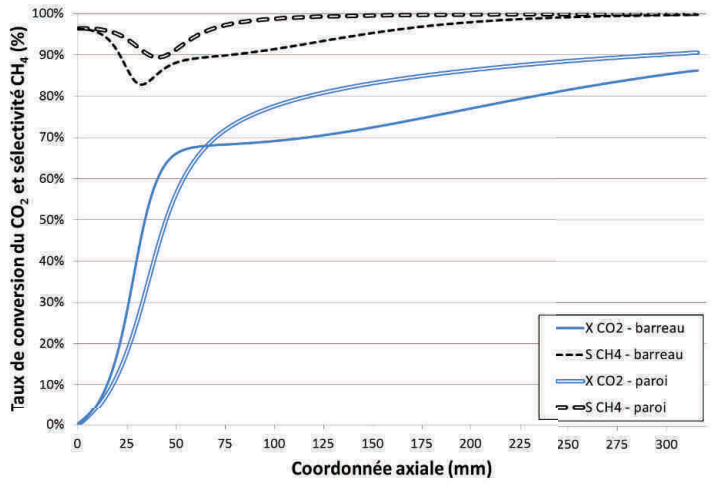


FIGURE III.15 – Evolutions calculées du taux de conversion du CO_2 et de la sélectivité en CH_4 le long du réacteur à la paroi du réacteur et au noyau central. (*Conditions : P=4 bar - T=250°C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

Remarque :
Le calcul de la conversion et de la sélectivité par un bilan carbone n'est rigoureusement pas applicable au calcul local de ces grandeurs. Les variations locales de flux des espèces carbonées ne sont en effet pas reliées uniquement par les réactions chimiques du fait de la dispersion hydrodynamique prise en compte.

Ce ralentissement est moins marqué à proximité de la paroi externe du réacteur, où la température est plus basse. Le taux de conversion à cet endroit du réacteur devenant même supérieur à celui atteint au centre du réacteur. Dans la seconde partie du réacteur, l'évolution est donc limitée par l'équilibre thermodynamique, favorisé à basse température. La sélectivité en méthane calculée est proche de l'unité, conformément à la valeur expérimentale. Celle-ci n'est cependant pas constante dans le réacteur, comme déjà observé expérimentalement avec le réacteur à lit fixe milli-structuré, et atteint une valeur minimale de 82% à proximité du barreau lorsque les températures sont maximales.

L'influence des transferts de matière et de chaleur dans les différentes phases est liée à différentes limitations. Tout d'abord, les résistances externes, entre le gaz et le catalyseur, ne sont pas négligeables dans le réacteur. L'écart de concentration entre la phase gaz et la surface du catalyseur, représenté par la fraction de résistance externe de matière définie par l'équation III.45, atteint plus de 10% pour le CO_2 sous une pression de 4 bar lors de l'élévation de la température, où les vitesses de réactions sont les plus élevées (voir figure III.16). Sous une pression de 8 bar, cette fraction culmine entre 20 et 25% à proximité du noyau central, où les températures sont les plus élevées. L'hydrogène diffusant de manière plus importante, la fraction de résistance externe associée est plus faible, inférieure à 3% à 4 bar et inférieure à 7% à 8 bar.

Le gaz ne contenant pas de produits de la réaction (eau ou méthane) en entrée de réacteur, les fractions de résistances externes associées à ces espèces sont très grandes, la figure III.16 a d'ailleurs été tronquée à la valeur arbitraire de -15%. Dans la zone de montée en température, ces fractions demeurent inférieures à -10%. En conclusion, lorsque la température s'élève au sein du lit catalytique et donc que les vitesses des réactions sont les plus importantes, les réactifs (CO_2 et H_2) contenus dans le gaz n'accèdent pas totalement à la surface du catalyseur et les produits (H_2O et CH_4) issus du catalyseur ne parviennent pas à accéder totalement à la phase gaz. La composition au sein du catalyseur est donc bien différente de celle de la phase gaz, notamment concernant la nature stœchiométrique du mélange CO_2-H_2 introduit dans le réacteur (avec une dilution d'argon), l'hydrogène accédant plus facilement à la surface du catalyseur que le CO_2.

Les températures de la phase gaz et du catalyseur diffèrent également. Leur écart est compris, au maximum, entre 10 et 15°C à 4 bar, le catalyseur étant toujours plus chaud que le gaz. Il dépasse la valeur de 25°C pour une pression de 8 bar, du fait de vitesses de réaction plus importantes.

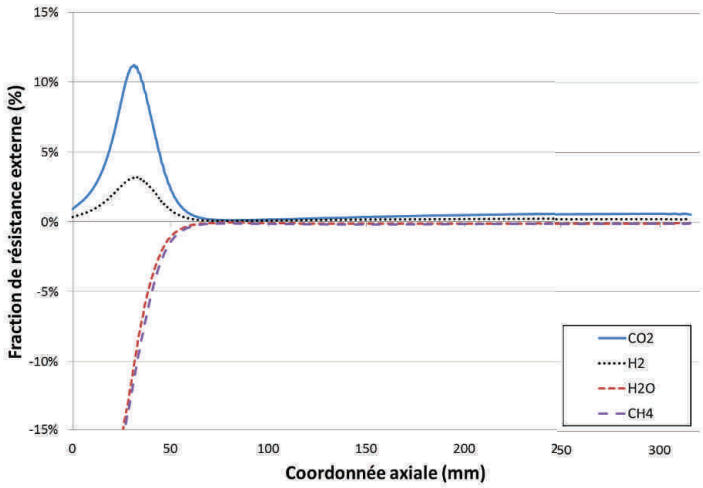


FIGURE III.16 – Fractions de résistances externes calculées par le modèle hétérogène pour différents composés à proximité du noyau central. (*Conditions : P=4 bar - T=250°C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

Cet écart de température entre le gaz et le catalyseur invalide l'hypothèse de l'équilibre local thermique qui justifie l'utilisation d'un modèle de transfert thermique à une température au sein du lit. Cet écart de température entre les deux phases est toutefois localisé au niveau de la montée en température au sein du lit, ce qui ne représente qu'une faible portion du réacteur. Nous conserverons donc le modèle de transfert à une température malgré le fait qu'il entraine une mauvaise estimation des échanges thermiques dans cette partie du réacteur. Ces derniers sont en effet calculés par rapport aux températures du gaz, températures plus faibles que celles dans le catalyseur.

Les gradients de température et de concentrations au sein du catalyseur sont également calculés. Si la température dans les grains peut être considérée uniforme, l'écart de température entre le centre et la surface du catalyseur étant en effet inférieur à 1°C quelles que soient les conditions étudiées, il n'en est pas de même pour la composition du gaz. En effet, du fait notamment du régime de diffusion au sein des pores du catalyseur, le régime de Knudsen, de fortes limitations sont observées. Comme le montre la figure III.17, présentant les profils de concentrations des réactifs à la surface et au centre du catalyseur le long du noyau central, calculés à 4 bar, ces limitations sont telles que la concentration du CO_2 devient nulle au centre du catalyseur. Bien que moindre, l'écart de la concentration de l'hydrogène entre la surface et le centre du catalyseur peut atteindre plus de 20% de la concentration à la surface.

Les produits sont quant à eux retenus à l'intérieur des pores du catalyseur, comme le montre la figure III.18 présentant les profils de concentration du méthane et de l'eau le long du noyau central dans les mêmes conditions.

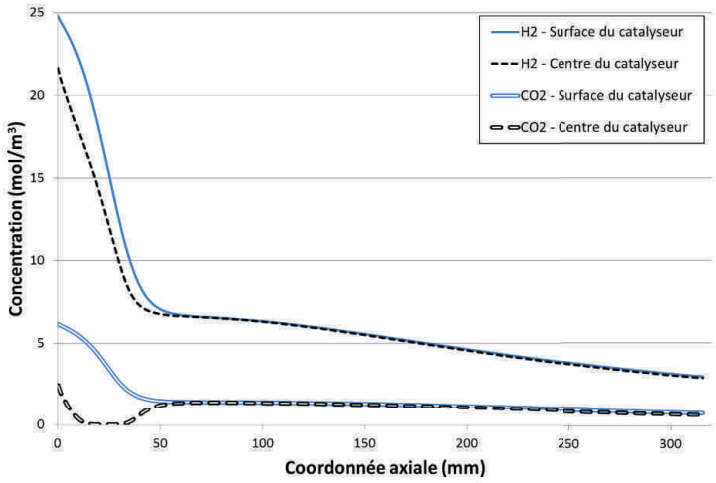


FIGURE III.17 – Profils de concentration du CO_2 et de l'hydrogène à la surface et au centre du catalyseur le long du noyau central. (*Conditions : P=4 bar - T=250˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

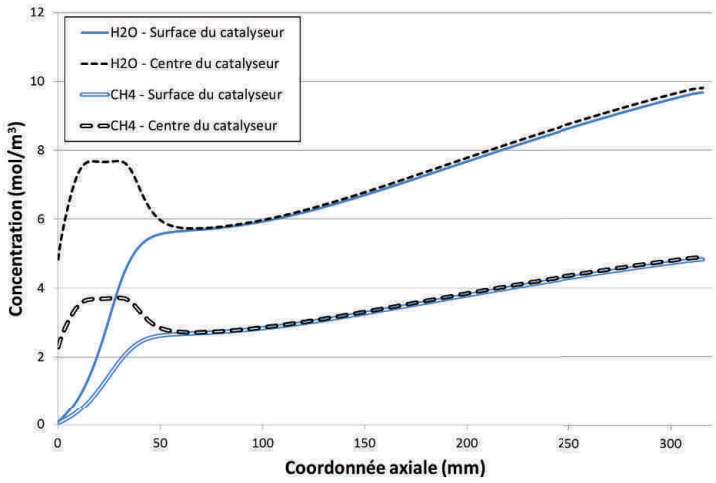


FIGURE III.18 – Profils de concentration du CH_4 et de l'eau à la surface et au centre du catalyseur le long du noyau central.(*Conditions : P=4 bar - T=250˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

De plus, comme le montrent par exemple les profils de concentrations au sein des pores du catalyseur présentés dans la figure III.19, de forts gradients de concentration sont présents dès la surface du catalyseur. D'après ces profils, la concentration en CO_2 est diminuée de moitié dès la première centaine de micromètres, signe de fortes limitations par la diffusion interne. De forts gradients de concentration de méthane et d'eau sont également présents à la périphérie du catalyseur. Du fait des vitesses de réactions plus élevées à forte pression, ces gradients sont encore plus importants sous une pression de 8 bar.

La composition du gaz contenu dans les pores du catalyseur est donc très différente de celle du gaz et même de celle à la surface du catalyseur. En dehors du ralentissement des vitesses de réaction, les limitations par les transferts de matière peuvent avoir des conséquences sur le

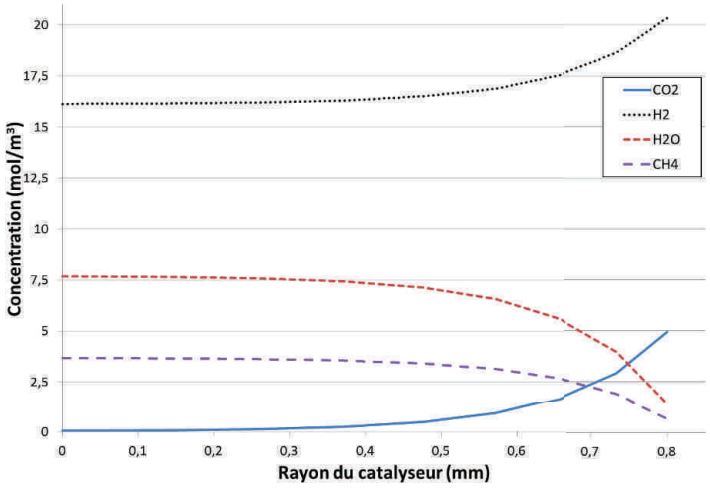


FIGURE III.19 – Profils de concentration calculés de différents composés au sein des pores du catalyseur à proximité du noyau central à 15 mm de l'entrée du lit (centre du catalyseur en r=0). (*Conditions : P=4 bar - T=250˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

comportement réactionnel du catalyseur et du réacteur. La composition au sein des pores du catalyseur n'étant en effet plus représentative du mélange d'alimentation du réacteur, les vitesses des différentes réactions sont affectées et peuvent par exemple entrainer des sélectivités plus, ou moins, élevées que celles pouvant être obtenues sans limitations. Le comportement global du réacteur est donc finalement modifié, et il est envisageable que ces limitations influencent également la désactivation du catalyseur.

Il est toutefois difficile de prédire l'effet exact de ces différentes résistances de transfert sur le système réactionnel complexe étudié. La figure III.21 présente les vitesses de réactions calculées à partir des conditions de la phase gaz et les vitesses de réactions apparentes, obtenues par intégration sur les pores du catalyseur, le long du noyau central pour une pression de 4 bar et des températures opératoires de 250˚C.

Conformément aux limitations observées, la vitesses apparente de la méthanation de CO_2 est bien plus faible que celle calculée avec les concentrations et la température de la phase gaz lors de l'élévation de température au sein du lit. De manière plus surprenante, celle-ci demeure basse même lorsque les limitations sont plus faibles dans la seconde partie du réacteur. La vitesse apparente de la méthanation de CO est également plus faible que celle calculée par rapport aux conditions de la phase gaz en raison de ces limitations. Celle-ci est toutefois plus élevée dans les premiers millimètres car le gaz ne contient alors que peu de CO. La vitesse de la réaction de RWGS est plus singulière. Comme pour les autres réactions, la vitesses apparente est plus faible lors de l'élévation de température au sein du lit. Toutefois, lorsque la température diminue dans le lit, la vitesse calculée dans les conditions de gaz devient négative : en l'absence de limitations, le CO devrait alors être reconverti en CO_2. Cependant, les limitations de transferts de matière et de chaleur ne permettent pas cette inversion, la vitesse apparente de RWGS étant quasiment nulle dans la seconde partie du réacteur.

Les différences entre vitesses apparentes et vitesses calculées dans les conditions de la phase

gaz peuvent être finalement résumées par des coefficients d'efficacité, définis comme le rapport entre la vitesse apparente et la vitesse dans les conditions de la phase gaz. La figure III.20 présente par exemple les profils d'efficacité pour chaque réaction le long du noyau central.

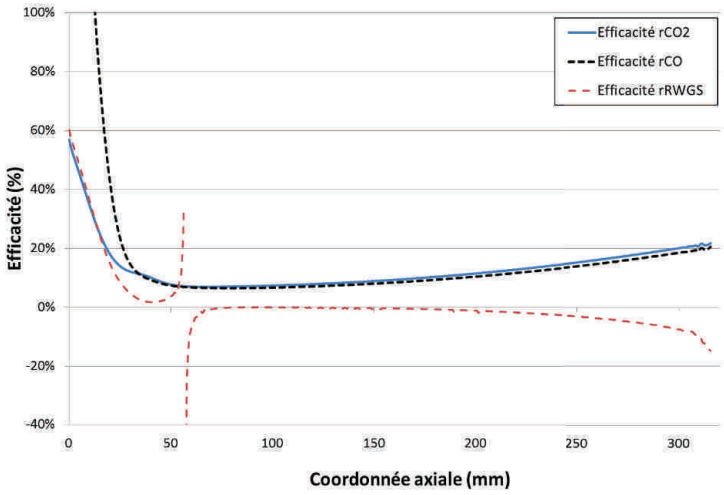


FIGURE III.20 – Profil d'efficacité calculé pour chaque réaction le long du noyau central. *Conditions : P=4 bar - T=250˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20; 5; 50 NL/min*)

Lors de l'élévation de température au sein du lit, l'efficacité de chaque réaction diminue fortement du fait des limitations décrites. L'efficacité de la méthanation du CO_2 diminue à environ 10% tout comme celle de la méthanation de CO. Cette dernière est toutefois très élevée et supérieure à 100% au début du lit car le gaz ne contient alors que peu de CO. L'efficacité de la réaction de RWGS diminue quant à elle jusqu'à une valeur quasi-nulle. La présence d'une asymptote suivie d'une efficacité négative dans le cas de cette réaction sera notée. Ceci étant dû au changement de signe de la vitesse de cette réaction dans les conditions de la phase gaz lors du refroidissement du lit. Comme observé précédemment, les efficacités de ces trois réactions demeurent faibles et inférieures à 20% dans la seconde partie du réacteur.

La valeur de ces efficacités dépend de l'importance des vitesses de réactions et de celle des limitations de transfert de matière et de chaleur. Les efficacités sont plus élevées à proximité de la paroi externe du réacteur, les températures et donc les vitesses de réactions y étant plus faibles. Elles sont à l'inverse plus faibles lorsque la pression augmente : sous une pression de 8 bar et avec des températures opératoires, les efficacités atteignent des valeurs inférieures à 6%.

La principale conséquence de ces limitations par les transferts de matière et de chaleur est une perte d'efficacité catalytique, le catalyseur n'étant pas totalement utilisé à son plein potentiel. De plus, les différences de flux de chaque espèce modifient la composition du gaz à l'intérieur des pores, celui-ci n'étant plus représentatif d'un mélange stœchiométrique, ce qui a des conséquences sur les différentes réactions et les équilibres thermodynamiques. Ceci est particulièrement vrai au centre du catalyseur, où l'hydrogène est largement présent contrairement au CO_2. La présence de ces fortes limitations avec cette forme, et taille, de catalyseur a d'ailleurs servi de critère pour le choix de la taille du catalyseur utilisé dans le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré.

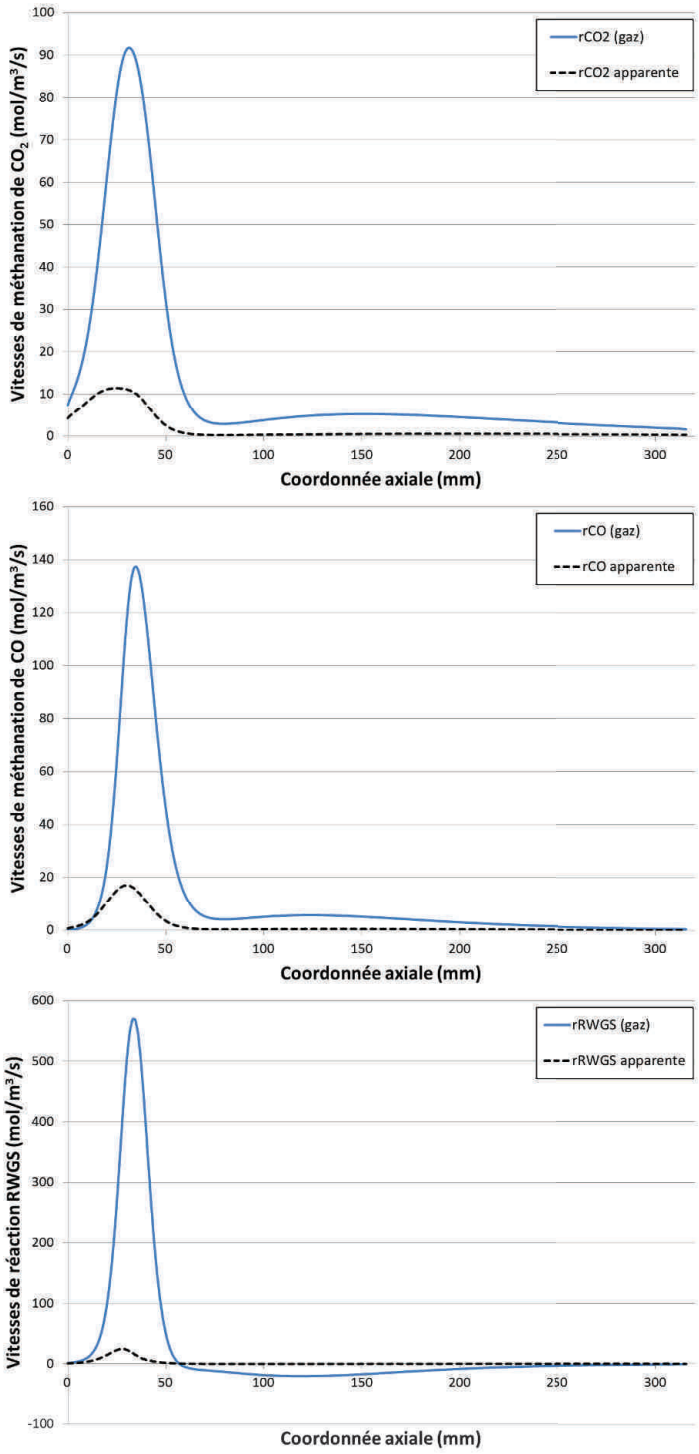


FIGURE III.21 – Vitesses de réactions apparentes et vitesses calculées dans les conditions de la phase gaz le long du noyau central : (haut) méthanation de CO_2 - (milieu) méthanation de CO - (bas) réaction de RWGS. (*Conditions : P=4 bar - T=250˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

III.4.1.3 Comparaison des mesures expérimentales et des résultats numériques

Afin de valider le modèle hétérogène du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire, les résultats numériques sont confrontés aux résultats expérimentaux décrits dans le chapitre précédent.

La figure III.22 présente les taux de conversion de CO_2 et les températures maximales mesurés et calculés en fonction des températures opératoires pour différentes pressions. Les sélectivités en méthane obtenues expérimentalement et par le calcul sont toujours proches de 100%.

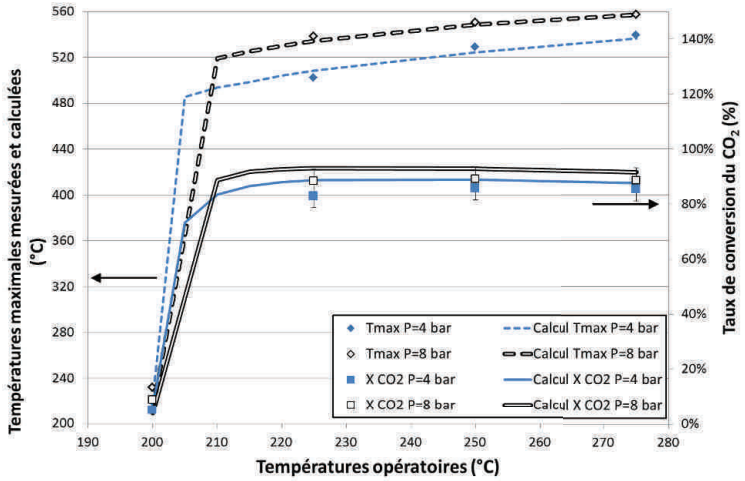


FIGURE III.22 – Comparaison du taux de conversion du CO_2 et de la température maximale mesurés et calculés avec le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

Les valeurs mesurées sont retrouvées par le modèle, notamment l'élévation de température importante survenant dans le lit pour des températures opératoires comprises entre 200 et 225°C. Le taux de conversion est toujours légèrement surestimé par le calcul dans les conditions étudiées, excepté à 8 bar et 200°C, ce qui pourrait indiquer que les termes d'adsorption sont trop élevés à cette température. Les écarts entre taux de conversion calculés et mesurés restent toutefois compris dans l'intervalle d'incertitude des valeurs expérimentales.

Les températures maximales au sein du lit sont également retrouvées. Comme évoqué précédemment, ces températures sont principalement imposées par l'équilibre thermodynamique. La comparaison des profils thermiques au sein du lit est plus pertinente. La figure III.23 présente ainsi les profils de température mesurés et calculés à 1 mm du noyau central pour différentes températures opératoires et pression.

Avec les hypothèses et paramètres de la simulation, l'élévation de la température au sein du lit se produit systématiquement en amont de l'élévation mesurée. Le démarrage rapide de la réaction se produisant entre 260 et 280°C observé expérimentalement se produit entre 240 et 260°C avec le calcul. Ce démarrage plus rapide de la réaction entraine également des températures calculées plus basses en sortie de réacteur et des taux de conversion supérieurs. L'écart entre les profils calculés et les profils mesurés se réduit toutefois lorsque les températures opératoires augmentent, les profils mesurés étant très bien représentés pour des températures de 275°C.

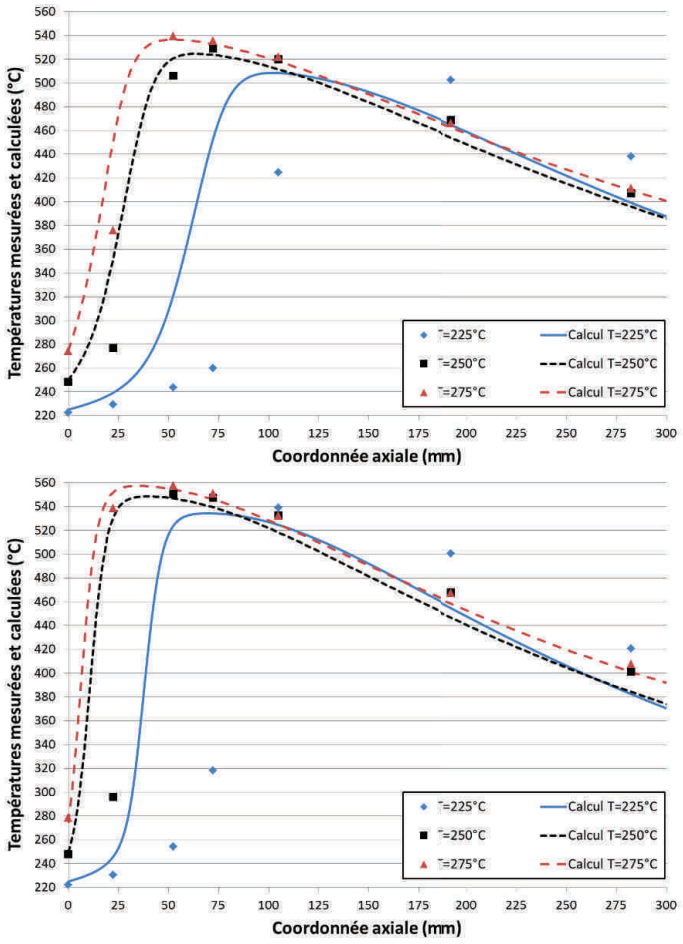


FIGURE III.23 – Comparaison des profils de températures mesurés et calculés à 1 mm du noyau central au sein du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire pour des températures opératoires comprises en 225 et 275°C et une pression de 4 bar (haut), et de 8 bar (bas). (*Débits* H_2 *;* CO_2 *; Ar : 20 ; 5 ; 50 NL/min*)

Il semble ainsi que les vitesses de réactions prédites par le modèle soient légèrement surestimées. Ces vitesses de réactions trop élevées peuvent être dues au modèle cinétique lui-même ou à une sous-estimation des limitations de transfert entre le gaz et le catalyseur et dans les pores de celui-ci. Le refroidissement du lit étant bien représenté, les propriétés thermiques ne semblent pas particulièrement remises en cause.

Ces écarts entre mesures expérimentales et valeurs calculées sont relativement faibles dans le cas de ce réacteur-échangeur, celui-ci étant globalement régi par l'équilibre thermodynamique des réactions. Il peut cependant ne pas en être de même dans le cas d'un réacteur intensifié, où la température résulte de l'équilibre entre les échanges thermiques et l'énergie dégagée par la réaction, et où les fronts réactifs sont très raides, comme c'est le cas avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré.

III.4.2 Modélisation du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

III.4.2.1 Géométrie, paramètres et hypothèses du modèle

La représentation du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré est réduite à l'échelle d'un canal du réacteur, le comportement des canaux étant supposé identique et les effets de bord négligés. Rigoureusement, la géométrie d'un canal devrait être représentée en trois dimensions associée à une dimension supplémentaire pour représenter les grains de catalyseur. Cependant, la complexité de l'implémentation de ce modèle et les temps de calculs nous conduisent à simplifier la géométrie en deux dimensions axi-symétriques hétérogène (voir figure III.24).

La définition du diamètre de cet espace en deux dimensions est problématique : il est impossible de respecter toutes les similitudes géométriques par rapport à la géométrie en trois dimensions. Pour cette étude, le diamètre du lit fixe en deux dimensions est défini afin de conserver le rapport volume sur surface de la géométrie réelle, soit 5,2 mm. La longueur du réacteur est conservée. Le volume du canal de réacteur étant modifié par cette simplification de géométrie, le débit de gaz d'alimentation imposé dans le modèle est modifié afin de conserver le même GHSV qu'avec la géométrie en trois dimensions. Cette simplification de la géométrie conduit également à refroidir directement toute la périphérie du canal, ce qui n'est pas exact vis-à-vis de la géométrie réelle.

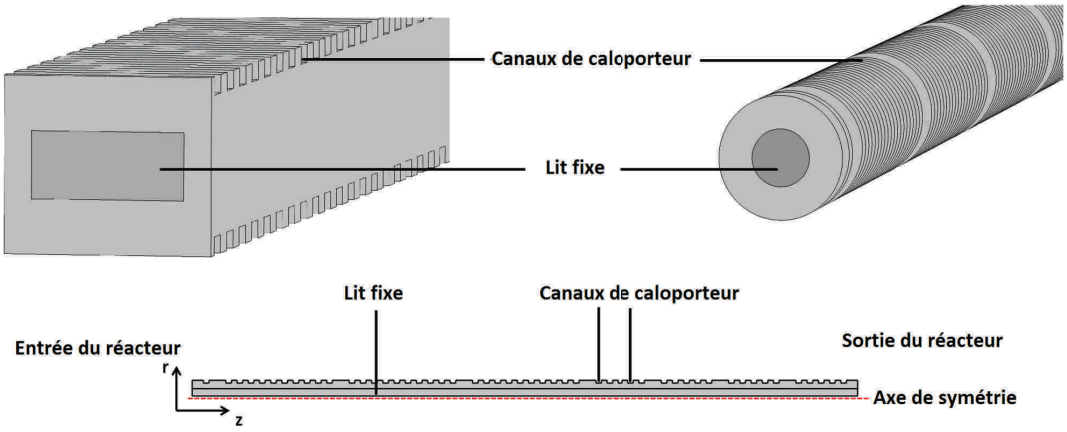


FIGURE III.24 – Géométrie en trois dimensions d'un canal du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré (haut, gauche), géométrie cylindrique simplifiée (haut, droite), et géométrie en deux dimensions axi-symétrique utilisée pour la simulation de ce réacteur (bas).

Les paramètres liés à la géométrie du réacteur sont fournis dans le tableau III.14 et les principales propriétés de la poudre de catalyseur utilisée dans ce réacteur sont données dans le tableau III.15. Il est supposé que le procédé de broyage ne modifie pas la structure interne du catalyseur.

Diamètre du lit	Longueur utile	Coefficient d'échange $h_{caloporteur}$
5,2 mm	240 mm	4000 W/m^2/K

Tableau III.14 – Principales propriétés géométriques et d'échange liées au réacteur à lit fixe milli-structuré.

Densité apparente du lit	Porosité du lit	Diamètre	Porosité interne	Tortuosité	Diamètre de pores
770 kg.m^{-3}	40%	0,342 mm	59%	3	8,2 nm

Tableau III.15 – Principales propriétés de la poudre de catalyseur utilisée avec le réacteur à lit fixe milli-structuré.

Remarque :
La pression opératoire imposée expérimentalement étant régulée en sortie du condenseur, la pression en sortie du lit catalytique n'est pas réellement connue. Si les pertes de pression au sein des lignes de gaz sont négligeables, celles engendrées par le fritté en sortie du lit ne le sont pas lorsque la pression opératoire est basse. Ainsi, sous une pression opératoire de 1,25 bar, les pertes de pression dans le fritté sont estimées à 0,15 bar. Ces pertes sont négligeables (<0,1 bar) pour des pressions de 2,5 et 4 bar. Afin de prendre en compte ces pertes de pression, les calculs représentant une pression opératoire de 1,25 bar sont effectués avec une pression en sortie de lit égale à 1,4 bar.

III.4.2.2 Adaptation préalable des paramètres du modèle aux résultats expérimentaux

L'utilisation des paramètres identifiés précédemment (voir section III.3) directement au sein du modèle 2D axi-symétrique conduit systématiquement à de fortes élévations de températures au sein du lit catalytiques. Ces élévations sont bien supérieures à celles mesurées expérimentalement, même à des températures opératoires où elles sont, expérimentalement, très faibles. Les écarts entre les taux de conversion du CO_2 prédits par le modèle et ceux obtenus expérimentalement peuvent également être très importants. Des ajustement sont donc nécessaires afin d'obtenir un modèle suffisamment représentatif pour analyser les essais réalisés.

Comme cela a déjà été souligné précédemment par la modélisation du réacteur à lit fixe annulaire, les vitesses de réactions peuvent être surestimées par le modèle cinétique utilisé. Les limitations par les transferts de masse et de chaleur entre la phase gaz et le catalyseur et au sein du catalyseur peuvent également être sous-estimées. Les paramètres identifiés pour représenter les transferts thermiques au sein du lit sont également contestables. Pour mémoire, ceux-ci ont été identifiés au sein du réacteur à lit fixe annulaire, seul réacteur permettant la mesure de profils de température radiaux, dont la géométrie est très éloignée de celle des canaux du réacteur à lit fixe milli-structuré. Le ratio espace annulaire-diamètre de grain est premièrement bien supérieur (>20) au ratio hauteur d'un canal-diamètre de grain (<12) du réacteur milli-structuré, les phénomènes de courts-circuits hydrauliques à la paroi peuvent donc être plus importants au sein de ce dernier. De plus, l'utilisation d'un espace annulaire entraine des courts-circuits répartis entre la paroi externe et la limite interne du lit, contrairement au réacteur milli-structuré où la totalité du flux court-circuité l'est à la paroi refroidie du réacteur.

L'existence de courts-circuits à la paroi du réacteur (et donc d'une porosité non uniforme) entraine aussi une modification de la répartition des flux réactifs et donc une modification de la localisation de la chaleur générée par la réaction. Le centre du canal, où la porosité est minimale (et donc la masse de catalyseur maximale), voit en effet un flux de réactifs diminué par ce courts-circuit, tandis que la zone à proximité de la paroi voit un flux de réactifs supérieur mais possède une porosité plus élevée. Ces phénomènes de courts-circuits induisent donc une

modification générale du comportement du réacteur qu'il est impossible de retranscrire fidèlement avec un modèle de porosité homogène et un modèle de transfert thermique h-λ. De plus, le modèle h-λ conduit à un saut de température à la paroi entrainant des vitesses de réactions plus élevées à cette position.

Plus généralement, l'utilisation d'un modèle de représentation géométrique en deux dimensions peut également être responsable d'une partie de ces écarts. Enfin, l'utilisation de la représentation du lit issue de la méthode du V.E.R. peut également être remise en cause en raison des faibles dimensions du lit. Ce point ne sera cependant pas discuté.

Afin de découpler les transferts thermiques et les vitesses de réactions, les paramètres du modèle sont adaptés à partir d'expériences réalisées dans des conditions opératoires où l'élévation de température au sein du lit catalytique reste suffisamment faible pour permettre l'hypothèse d'un réacteur à température uniforme. Les résultats des deux expériences suivantes ont été utilisés : la première à la pression de 1,25 bar et des températures opératoires de 270˚C, et l'autre à la pression de 4 bar et des températures de 265˚C.

La correction des paramètres s'effectue alors en deux temps : tout d'abord, la température est supposée constante dans le réacteur et les vitesses de réactions sont modifiées avec d'obtenir des taux de conversion identiques entre modèle et expérience. Nous choisissons de corriger toutes les vitesses de réactions de la même façon en utilisant un coefficient correctif. La valeur déterminée pour ce dernier est de 0,6. Dans un second temps, le profil thermique est calculé en utilisant la correction des vitesses de réactions précédemment déterminée. En prenant l'hypothèse que les courts circuits hydrauliques sont responsables des écarts entre expériences et modèle, seul le coefficient d'échange, h, à la paroi est à modifier. Pour les deux expériences étudiées, un coefficient multiplicatif égal à 5 permet de retrouver les profils de température mesurés. Le coefficient d'échange à la paroi utilisé est alors de l'ordre de 1000 W/m/K (5 x 200 W/m/K). Cette correction du coefficient d'échange intègre probablement d'autres phénomènes non représentés dans le modèle. Il est de plus fort probable que le coefficient correctif nécessaire dépende du diamètre du lit catalytique choisi.

Les propriétés hydrodynamiques identifiées sont quant à elles conservées, celles-ci permettant de retrouver les mesures expérimentales. De plus, dès lors que la pression opératoire est supérieure à 2 bar, les pertes de pression au sein du lit sont relativement décorrélées des transferts de matière et de chaleur au sein du lit du fait de leur faibles valeurs.

Finalement, les corrections effectuées sur les vitesses de réaction et le coefficient d'échange à la paroi, permettent de représenter deux expériences réalisées ne présentant pas de fortes élévations de température. Il convient maintenant d'étudier la validité de ce modèle corrigé par rapport à l'ensemble des conditions opératoires étudiées.

III.4.2.3 Simulation numérique des essais avec prélèvement de gaz : analyse et comparaison avec l'expérience

Afin d'étudier la représentativité du modèle précédemment ré-adapté, la comparaison entre expérience et modélisation est tout d'abord effectuée dans le cadre des essais réalisés avec prélèvement de gaz in situ, présentés dans le chapitre précédent. Les prélèvements ayant permis

de déterminer des profils de conversion et de sélectivité le long du réacteur, ces essais sont ceux fournissant le plus d'informations.

Pour rappel, quatre essais ont été réalisés avec prélèvements de gaz :
- essai n°1 : P=4 bar - Températures opératoires : 265°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}),
- essai n°2 : P=1,25 bar - Températures opératoires : 300°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}),
- essai n°3 : P=2,5 bar - Températures opératoires : 290°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}),
- essai n°4 : P=4 bar - Températures opératoires : 280°C - Débit d'alimentation=25 NL/min (GSHV= 11 000 h^{-1}).

III.4.2.3.1 Comparaison des mesures expérimentales et des valeurs calculées

La figure III.25 présente les profils du taux de conversion du CO_2 et de la sélectivité en méthane, calculées par un bilan de matière sur les espèces carbonées, au centre du canal et à la paroi pour le premier essai à 4 bar et avec des températures opératoires de 265°C. La figure III.26 présente les profils de température mesurés lors de cet essai et ceux calculés au centre du canal et à la paroi. Le profil de température de l'acier à la paroi est également représenté. Cette expérience n'ayant pas été réalisée avec le canal instrumenté du réacteur équipé de thermocouples, seuls les quelques points de mesure effectués dans les autres canaux sont disponibles.

Remarque :
A nouveau, le calcul de la conversion et de la sélectivité par un bilan carbone n'est rigoureusement pas applicable au calcul local de ces grandeurs du fait des phénomènes de dispersion au sein du lit. Cette représentation biaisée permet toutefois de représenter l'évolution de la composition du gaz au sein du réacteur.

Les profils axiaux de conversion et de sélectivité sont bien représentés par le calcul. Une évolution un peu plus rapide de la conversion est toutefois observée dans les premiers centimètres du réacteur. La sélectivité en méthane est également très bien représentée, si ce n'est une valeur légèrement plus faible au premier point de prélèvement.

Les températures calculées surestiment de quelques degrés à quelques dizaines de degrés les valeurs mesurées dans le réacteur. Ces températures plus élevées pourraient expliquer l'évolution un peu trop rapide de la conversion au début du réacteur. La comparaison des températures est toutefois à relativiser du fait des sources d'incertitudes portant sur les mesures et notamment la position des thermocouples au sein des canaux. Ces derniers sont en effet supposés être situés au centre du canal, mais l'incertitude de leur position(+/- 1 mm) est importante devant la hauteur du canal. La désactivation du catalyseur au cours des campagnes d'essais peut également entrainer des différences de températures et de conversion entre expérience et modèle, ce dernier étant supposé représenter le comportement du réacteur avec un catalyseur neuf, ou très faiblement désactivé. Bien que la désactivation du catalyseur au cours des

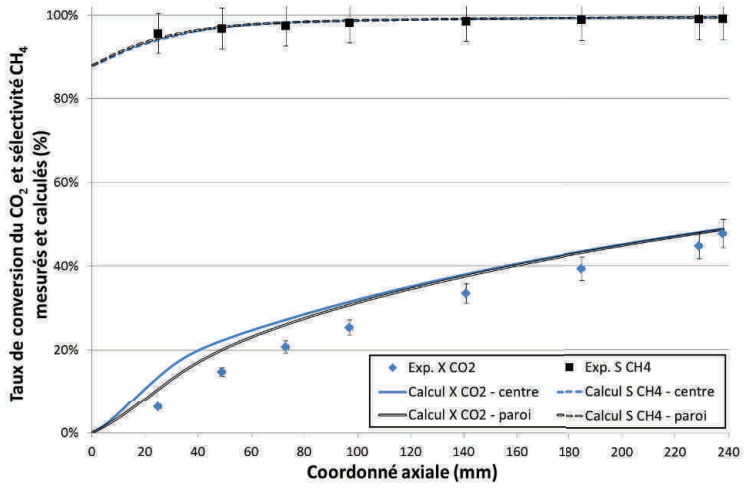


FIGURE III.25 – Profils de conversion du CO_2 et de sélectivité en CH_4 mesurés et calculés le long du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du premier essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=4 bar - T=265˚C - Débits* H_2 *;*CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

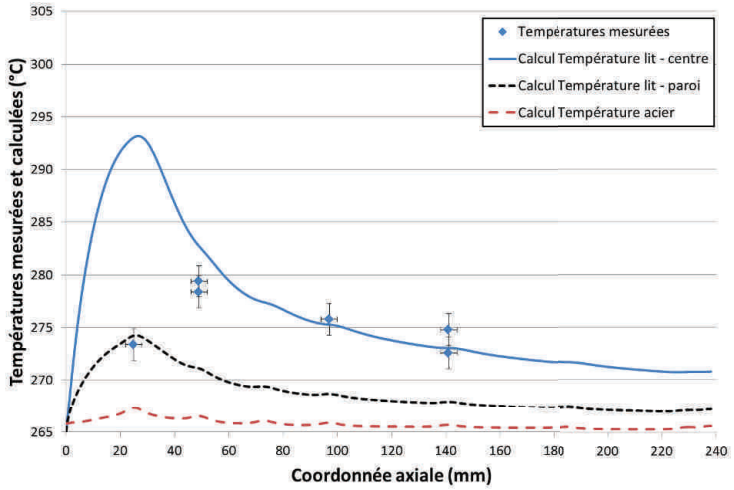


FIGURE III.26 – Profils de température mesurés et calculés au centre du lit catalytique et à la paroi du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du premier essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=4 bar - T=265˚C - Débits* H_2 *;*CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

campagnes d'essais a été évaluée grâce à la réalisation d'un expérience de référence, les informations disponibles sont trop globales pour permettre d'intégrer cette désactivation au modèle.

Le modèle représente donc de manière satisfaisante le comportement du réacteur dans ces conditions opératoires, conditions ayant notamment servi de référence à la correction du modèle du réacteur.

Les figures III.27, III.29 et III.31 présentent les profils de conversion et de sélectivité mesurés et calculés pour les trois autres essais réalisés avec prélèvements de gaz. Les figures III.28, III.30 et III.32 présentent les profils de températures mesurés et calculés pour ces essais. Contrairement au premier essai, ces trois essais ont également été réalisés avec la mesure des températures

dans le canal instrumenté du réacteur. Plus de mesures sont donc disponibles.

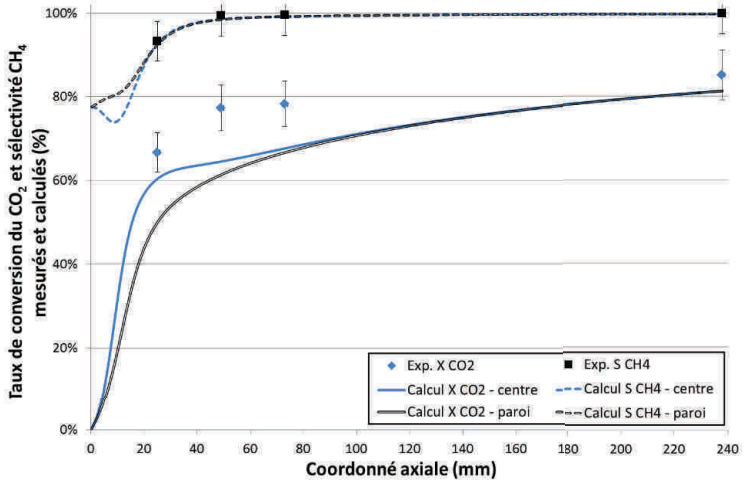


FIGURE III.27 – Profils de conversion du CO_2 et de sélectivité en CH_4 mesurés et calculés le long du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du second essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=1,25 bar - T=300˚C - Débits* H_2 *;*CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

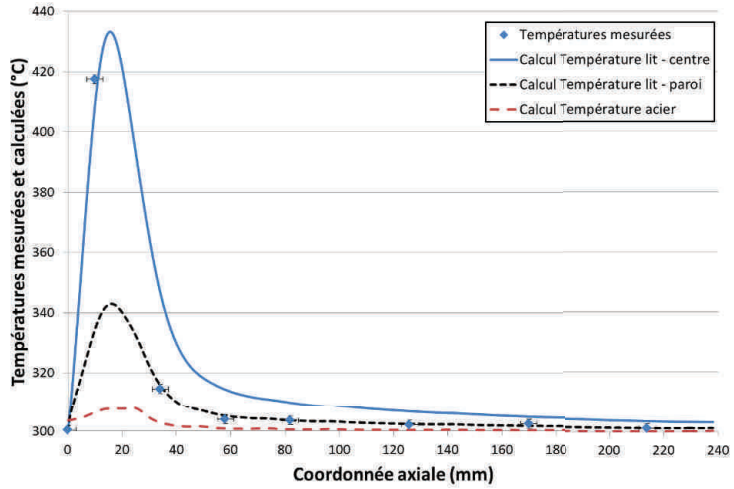


FIGURE III.28 – Profils de température mesurés et calculés au centre du lit catalytique et à la paroi du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du second essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=1,25 bar - T=300˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

L'évolution de la conversion le long du réacteur est relativement bien retrouvée. Dans le cas du second essai, l'évolution calculée est plus lente en début de réacteur. La conversion finale est également légèrement sous estimée. Dans le cas du troisième et du quatrième essai, la conversion est relativement bien décrite au premier point de mesure mais n'évolue pas suffisamment rapidement ensuite, lorsque la température diminue dans le lit et se rapproche de celle du caloporteur. La conversion en sortie de lit est légèrement plus faible que celle mesurée, comme dans le cas du second essai à 1,25 bar.

La sélectivité en méthane est toujours bien représentée. Il sera noté une plus faible sélec-

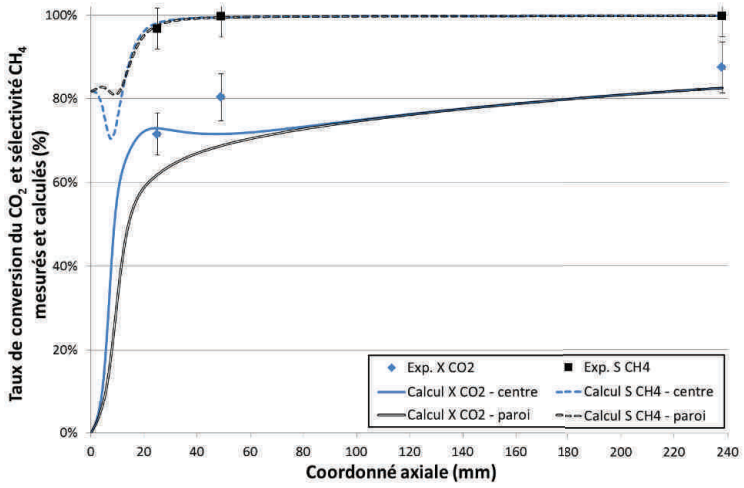


FIGURE III.29 – Profils de conversion du CO_2 et de sélectivité en CH_4 mesurés et calculés le long du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du troisième essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=2,5 bar - T=290˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

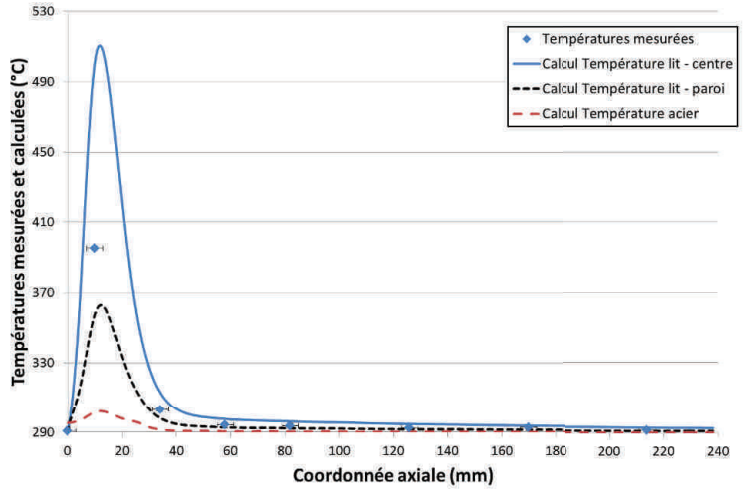


FIGURE III.30 – Profils de température mesurés et calculés au centre du lit catalytique et à la paroi du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du troisième essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=2,5 bar - T=290˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

tivité, inférieure à 80%, prédite par le modèle lorsque les températures sont maximales. Les prélèvements étant réalisés plus en aval de cette baisse de sélectivité, ces valeurs ne sont pas vérifiables expérimentalement. Une sélectivité plus faible est néanmoins bien représentée pour le second essai (à 1,25 bar). La sélectivité en méthane proche de 100% en sortie du réacteur est toujours obtenue par le modèle.

La comparaison des profils de température mesurés et calculés est plus difficile à établir du fait de la raideur des fronts réactifs. Les élévations de températures semblent toutefois bien représentées malgré quelques écarts entre les valeurs mesurées et celles calculées, détaillés en remarque. Malgré ses faibles dimensions, la plus grande différence de température est localisée au sein du lit du fait de sa faible conductivité thermique. L'écart entre la température du lit

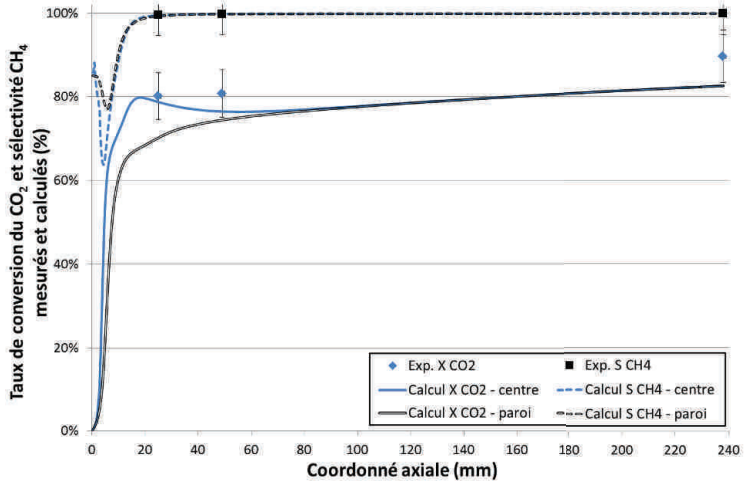


FIGURE III.31 – Profils de conversion du CO_2 et de sélectivité en CH_4 mesurés et calculés le long du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du quatrième essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=4 bar - T=280˚C - Débits* H_2 *;*CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

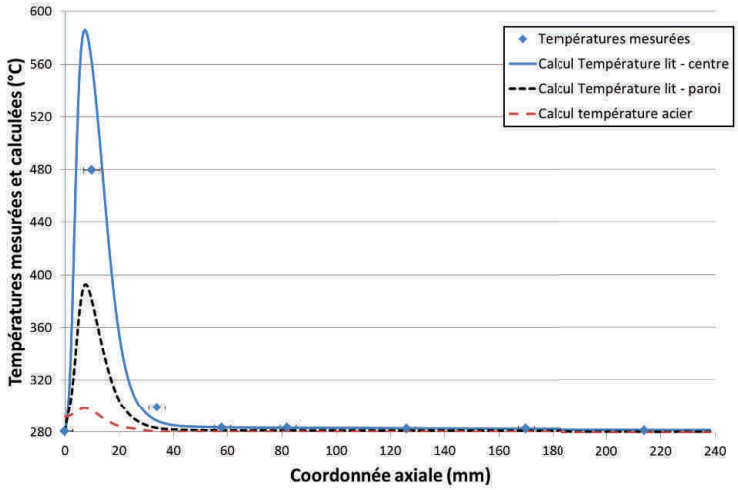


FIGURE III.32 – Profils de température mesurés et calculés au centre du lit catalytique et à la paroi du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré lors du quatrième essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=4 bar - T=280˚C - Débits* H_2 *;*CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

et celle de l'acier peut également être important, il est par exemple de l'ordre de 100˚C pour l'essai à 4 bar. Les résistances thermiques dans les parois en acier du réacteur et entre celles-ci et le caloporteur sont plus faibles, la température de l'acier à la limite du lit étant au maximum supérieure de 20˚C à la température du caloporteur.

Finalement, le modèle développé permet de retranscrire de manière satisfaisante les quatre expériences réalisées avec prélèvements de gaz. Il sera toutefois noté des conversions de CO_2 calculées plus faibles et ce malgré une évolution initiale satisfaisante et des températures conformes à l'expérience. Il est donc envisageable que les vitesses de réaction soient sous-estimées à forte conversion et pour des températures de l'ordre de 300˚C. Le terme d'adsorption (ou dénominateur au carré) du modèle cinétique, dont seule la constante d'adsorption du CO a été ré-évaluée

pour nos conditions, peut être mis en cause. Dans les conditions des essais réalisés, ce terme est en effet relativement élevé lorsque la conversion est grande. Il est par exemple de l'ordre de 3 à 1,25 bar, et de 16 à 4 bar, ce qui est principalement dû à la contribution du méthane. Il peut donc être supposé que la constante d'adsorption de ce dernier est trop élevé, cette constante ayant été identifiée par Xu et Froment à des températures nettement plus élevées, supérieures à 500˚C.

Remarque : Comparaison des températures mesurées, des valeurs calculées et des températures maximales estimées expérimentalement en effectuant des variations de débits.
Dans le cas du second essai, à la pression de 1,25 bar, l'élévation de température est bien représentée par le modèle. La diminution des températures semble cependant être trop lente. Cette plus lente diminution peut être due à la conversion plus faible calculée par le modèle. Cette plus faible conversion conduit à des vitesses de réactions plus élevées et donc à une plus grande énergie produite, ce qui ralentit la baisse des températures dans le lit.

Pour cet essai, la température maximale de 433˚C prédite par le modèle est plus faible que la température maximale estimée par variation du débit de réactif (voir paragraphe II.4.2.1 du second chapitre), évaluée à 475˚C environ. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, une augmentation du débit de réactif entraine une augmentation de la température maximale. Les températures maximales estimées expérimentalement sont donc souvent surestimées. Pour les conditions opératoires de cet essai, la température maximale a été estimée avec un débit réactif de 7,5 NL/min. Pour ce débit d'alimentation, le modèle prédit une température maximale de 454˚C, valeur toutefois inférieure à la valeur estimée expérimentalement.

Dans le cas des essais à plus forte pression opératoire, les températures maximales calculées par le modèle sont supérieures aux valeurs estimées lors de la première campagne d'essai réalisée avec ce réacteur. La température maximale estimée à 2,5 bar est de 478˚C, la valeur de 507˚C calculée avec le modèle est donc correcte. Pour une pression de 4 bar, l'écart est plus important : la valeur estimée est en effet de 482˚C et celle calculée est de 583˚C.

Dans le cas de ce dernier essai, la désactivation du catalyseur peut expliquer une partie de cet écart. Le catalyseur utilisé au moment de cet essai cumulait en effet plus de 30 heures d'utilisation. A titre d'exemple, des calculs réalisés en supposant la même désactivation pour les trois réactions, représentée par un coefficient multiplicatif, indique des températures maximales de 515˚C pour 30% et de seulement 340˚C pour 40% de désactivation.

L'utilisation d'un modèle en deux dimension ne permet pas de représenter fidèlement la résistance thermique au sein du lit. Les gradients de températures étant plus importants lorsque la pression opératoire augmente, il n'est pas surprenant que l'écart entre modèle et expérience soit plus important.

III.4.2.3.2 Importance des transferts de matière et de chaleur au sein du lit catalytique

Les basses températures opératoires du premier essai réalisé avec prélèvement de gaz in situ n'entrainent pas de vitesses de réactions élevées. Les limitations par les transferts de matière et de chaleur sont donc relativement négligeables dans ces conditions. Les efficacités, précédemment définies, des réactions de méthanation du CO_2 et de RWGS ne diminuent en effet qu'à des valeurs de 93% environ au début du réacteur avant d'atteindre des valeurs proches de 100% sur le reste du réacteur.

Le modèle met toutefois en évidence l'existence de limitations par les transferts de matière et de chaleur dans le cas des trois essais réalisés dans des conditions où la température au sein du lit s'élève significativement. L'évolution des efficacités de chaque réaction le long du centre du lit est donnée à titre d'exemple dans la figure III.33 pour le troisième essai, réalisé à 2,5 bar avec des températures de 290°C.

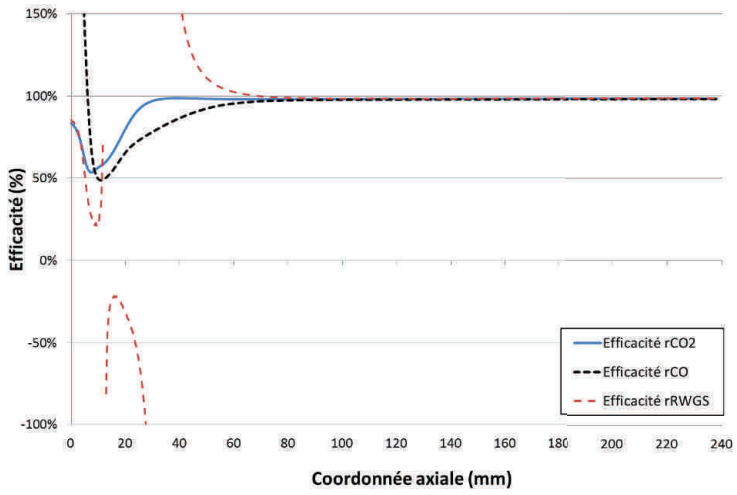


FIGURE III.33 – Evolutions des coefficients d'efficacité calculés des différentes réactions le long du centre du lit fixe pour le troisième essai avec prélèvement de gaz. (*Conditions : P=2,5 bar - T=290°C - Débits* H_2 *;*CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

Malgré la petite dimension du catalyseur (0,34 mm), des limitations importantes demeurent présentes lors de l'augmentation de la température au sein du lit. Dans les conditions du troisième essai, les efficacités des réactions de méthanation chutent à environ 50% au minimum avant de tendre vers 100% dans la seconde partie du réacteur, lorsque la température diminue. Ces efficacités diminuent au minimum à 60% pour le second essai, réalisé à 1,25 bar, et à environ 40% pour le quatrième, réalisé à 4 bar. Malgré le fait qu'elles diminuent l'activité du catalyseur, ces faibles efficacités ont pour conséquence de diminuer les températures maximales atteintes au sein du lit et facilitent donc la gestion thermique de la réaction.

L'efficacité de la réaction de RWGS est également faible lorsque la température augmente, celle-ci chutant au minimum à environ 20%. Cette efficacité présente de plus deux asymptotes. Comme pour le réacteur-échangeur à lit fixe annulaire, ces asymptotes traduisent un change-

ment de sens (ou de signe) de la réaction calculée dans les conditions de la phase gaz, inversion non retrouvée au sein du catalyseur du fait des limitations par les transferts de matière et de chaleur. La première inversion se produit à la fin du front réactif, lorsque la température diminue et entrainerait, dans les conditions du gaz, la reconversion de l'eau et du CO formés en CO_2 et hydrogène. Cette inversion de sens de la réaction ne se retrouvant pas dans la vitesse apparente, l'efficacité devient alors négative. Une seconde asymptote se produit ensuite lorsque le CO présent dans la phase gaz a été suffisamment converti en méthane, permettant à la réaction de RWGS de se produire dans le sens direct.

Comme il a été vu précédemment, des limitations sont présentes à l'interface entre la phase gaz et le catalyseur, et également à l'intérieur des pores du catalyseur. Lors des essais réalisés, les limitations de transferts de matière externes sont relativement faibles. La fraction de résistance interne pour le CO_2, définie par l'équation III.45, est par exemple de l'ordre de 2% au maximum pour le second essai à 1,25 bar, et au maximum d'environ 9% pour le quatrième essai réalisé à 4 bar. L'écart de température entre le gaz et la surface du catalyseur est encore relativement important. Il est égal au maximum à 5°C pour le second essai (le catalyseur étant toujours plus chaud), et à environ 20°C pour l'essai réalisé à 4 bar.

Les limitations internes par le transfert de chaleur ne sont pas significatives, l'écart de température entre le centre et la surface du catalyseur étant inférieure à 1°C. La limitation par le transfert de matière est quant à lui plus important et constitue à nouveau la plus grande limitation. Pour le CO_2, espèce dont la diffusion au sein des pores est la plus limitante, l'écart entre la concentration à la surface celle au centre du catalyseur est de l'ordre de 50% au niveau du front réactif pour l'essai réalisé à 1,25 bar. Cet écart est de 66% pour l'essai réalisé à 2,5 bar et est supérieur à 80% pour l'essai réalisé à 4 bar, signe de très fortes limitations.

Ces fortes limitations, présentes dès lors que la température du lit s'élève significativement, justifient la nécessité d'utiliser un modèle hétérogène pour représenter le comportement du réacteur-échangeur milli-structuré. Le modèle hétérogène en deux dimension axi-symétrique identifié ici sera donc conservé par la suite pour représenter le comportement du réacteur sur l'ensemble des conditions opératoires étudiées.

III.4.2.4 Compléments à l'analyse des résultats expérimentaux par la simulation du réacteur dans la gamme de conditions opératoires étudiées

Le comportement du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré a été simulé avec les hypothèses de modélisation décrites précédemment. La figure III.34 présente ainsi l'évolution des taux de conversion du CO_2 calculés et obtenus expérimentalement lors de la première campagne d'essai réalisée (voir second chapitre) en fonction des températures opératoires pour différentes pressions opératoires, avec un débit total d'alimentation de 25 NL/min. Dans tous les cas, les sélectivités en méthane élevées (>99,5%) obtenues expérimentalement sont retrouvées par le modèle. La figure III.35 présente, pour les mêmes conditions, l'évolution de la température maximale au sein du lit calculée par le modèle.

Les écarts entre les taux de conversion du CO_2 mesurés expérimentalement et les taux calculés sont similaires aux observations effectuées dans la section précédente : avec des températures opératoires relativement basses, la conversion, plus faible, est légèrement surestimée. A

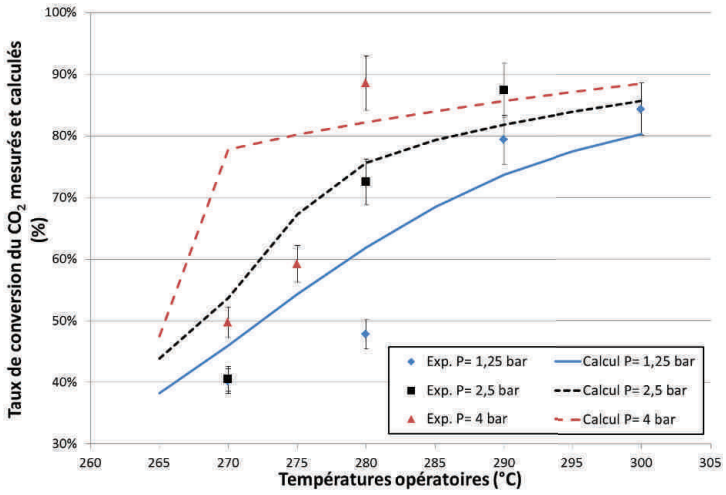


FIGURE III.34 – Evolution du taux de conversion du CO_2 calculé et mesuré, lors de première campagne d'essai réalisée avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, en fonction des températures opératoires pour différentes pressions. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20; 5 NL/min*)

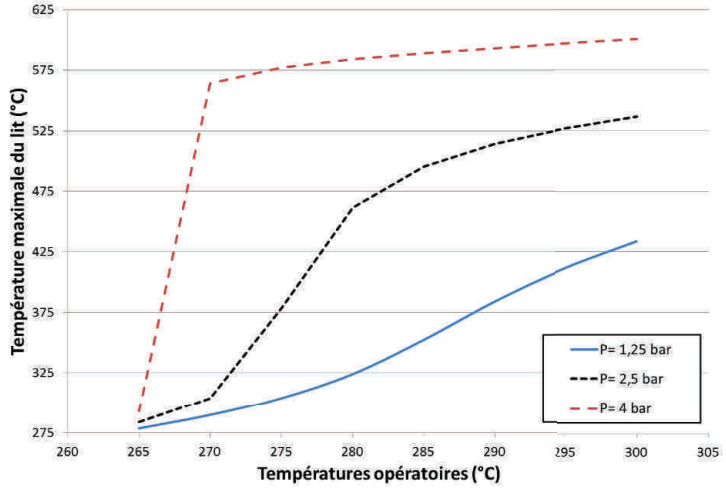


FIGURE III.35 – Evolution de la température maximale du lit prédite par le modèle en fonction des températures opératoires pour différentes pressions. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20; 5 NL/min*)

l'inverse, les taux de conversion calculés sont légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales lorsque les températures opératoires sont plus élevées.

Les conversions calculées à 4 bar sont toutefois plus éloignées des valeurs expérimentales, avec notamment 30% d'écart entre expérience et modélisation pour des températures opératoires de 270°C. La désactivation du catalyseur peut expliquer une partie de cet écart. En effet, aucune élévation significative de température n'a été observée avec des températures opératoires de 270°C lors de la première campagne d'essai, avec un catalyseur cumulant plus de 30 heures d'utilisation, ce qui conduit à une conversion relativement faible (env. 50%). Toutefois, une forte élévation des températures dans le lit a été observée dans ces mêmes conditions avec un catalyseur neuf lors de l'étude avec prélèvements de gaz in situ. La température ayant alors dû être abaissée à 265°C pour réaliser cette étude. Cette différence de comportement thermique

du réacteur induit par la désactivation du catalyseur explique donc l'écart observé entre expérience et modèle, ce dernier permettant de retrouver l'élévation de température observée avec un catalyseur neuf.

La modélisation du comportement du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré permet également d'aborder de manière plus précise, dans les hypothèses du modèle, l'influence du débit d'alimentation, influence qui n'a pu être que partiellement évaluée lors de l'étude expérimentale. L'évolution des taux de conversion du CO_2 calculés et mesurés lors de la première campagne d'essai effectuée avec ce réacteur est présentée dans la figure III.36. L'évolution de la température maximale atteinte au sein du lit dans les mêmes conditions est présentée dans la figure III.37. Les sélectivités en méthane élevées sont encore une fois retrouvées par le calcul.

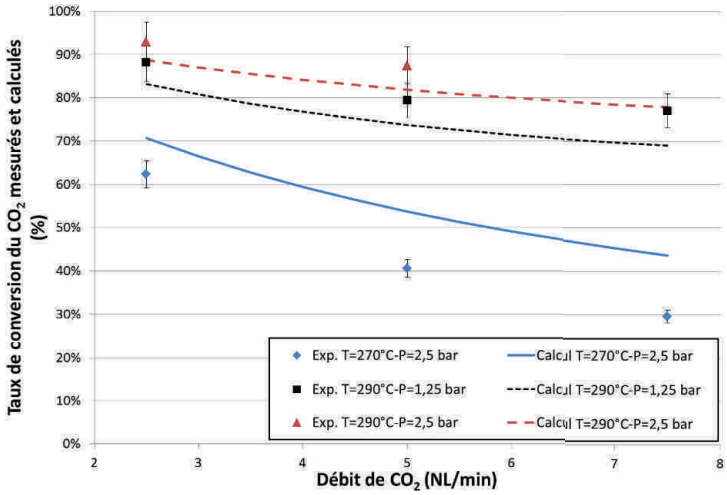


FIGURE III.36 – Evolution du taux de conversion du CO_2 calculé et mesuré, lors de première campagne d'essai réalisée avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, en fonction du débit d'alimentation de CO_2 (H_2 stœchiométrique) pour différentes conditions opératoires.

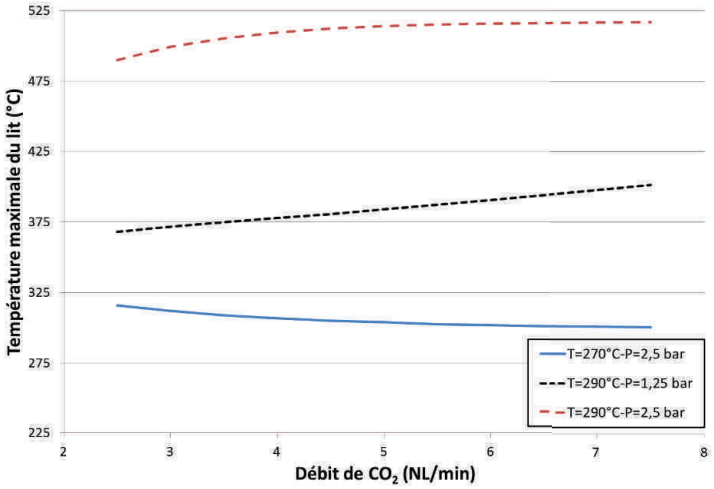


FIGURE III.37 – Evolution de la température maximale du lit prédite par le modèle en fonction du débit d'alimentation de CO_2 (H_2 stœchiométrique) pour différentes conditions opératoires.

L'influence du débit d'alimentation sur le taux de conversion du CO_2 est retrouvée par le modèle aux écarts près déjà identifiés précédemment. Il est à noter que les écarts semblent s'amplifier lorsque le débit augmente.

L'utilisation du modèle numérique permet de mieux évaluer l'influence du débit sur la température maximale atteinte au sein du lit. Cette température résulte de plusieurs phénomènes opposés : lorsque le débit augmente, l'énergie dégagée par la réaction est plus élevée, mais la convection du gaz plus élevée augmente les transferts de chaleur au sein du lit, notamment à la paroi. Dans les hypothèses du modèle, des tendances contraires sont observées selon que la température du lit s'élève fortement ou non. Dans le cas où celle-ci est relativement faible, une augmentation du débit entraine une diminution de la température maximale atteinte dans le lit. A l'inverse lorsque la température du lit augmente significativement, une augmentation du débit réactif entraine une augmentation de la température maximale atteinte. Pour une pression de 2,5 bar, l'évolution de cette température maximale avec le débit semble asymptotique, ce qui se retrouve également à 4 bar (non présenté ici). L'augmentation de la température maximale atteinte du fait d'une augmentation de débit semble donc pouvoir être relativement faible aux plus forts débits. Ce point est cependant à nuancer car le modèle est supposé surestimer les températures maximales du lit à fortes pressions.

La modélisation du comportement du réacteur en fonction du débit est finalement l'occasion d'effectuer un retour sur les pertes de pression du lit qui n'ont pas toujours pu être mesurées expérimentalement du fait de la mesure limite du capteur utilisé, égale à 0,622 bar, notamment à forts débits et basses pressions opératoires. La figure III.38 présente à titre d'exemple l'évolution des pertes de pression au sein du lit seul (sans les frittés et éléments de distribution du réacteur) dans les mêmes conditions que les figures précédentes.

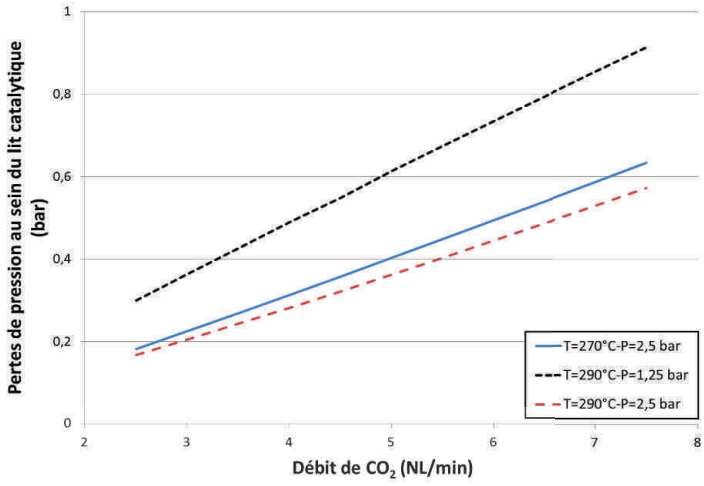


FIGURE III.38 – Pertes de pression au sein du lit catalytique en fonction du débit d'alimentation de CO_2 (H_2 stœchiométrique) calculées pour différentes conditions opératoires.

Lorsque la pression augmente, la vitesse du gaz étant alors plus faible (car la masse volumique est plus élevée), les pertes de pression au sein du lit diminuent comme observé expérimentalement. A 1,25 bar, ces pertes sont comprises entre 0,5 et 1 bar dans la gamme de débit

étudiée. A 2,5 bar, elles sont comprises entre 0,2 et 0,6 environ. Les pertes sont plus faibles pour des températures opératoires de 290˚C en comparaison avec des températures de 270˚C. Ceci est probablement dû à la conversion supérieure obtenue, entrainant une diminution du nombre de moles et donc de la vitesse du gaz. Enfin, le plus remarquable est la relative linéarité de l'évolution des pertes de pression au sein du lit en fonction du débit d'alimentation. Linéarité surprenante compte-tenu des modifications de température et de conversion entrainées par une modification du débit d'alimentation.

III.4.2.5 Analyse des essais réalisés avec deux températures de refroidissement

La configuration du refroidissement à deux températures différentes permet de se rapprocher d'un profil de température optimal au sein du lit, meilleur compromis entre vitesses de réaction et équilibre thermodynamique, et ainsi d'augmenter la conversion obtenue. Il a également été montré qu'augmenter la température du lit au sein de la seconde partie du réacteur permet de plus d'obtenir un effet « tampon »vis-à-vis de la désactivation du catalyseur se produisant à l'entrée du réacteur. Afin de quantifier les avantages de cette configuration du refroidissement pour d'autres conditions opératoires, une simulation de ces essais a été effectuée et les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs expérimentales.

La figure III.39 présente ainsi les évolutions des taux de conversion mesurés et calculés pour une pression de 2,5 bar et une première température de 290˚C, et avec une pression de 4 bar avec une première température de 280˚C.

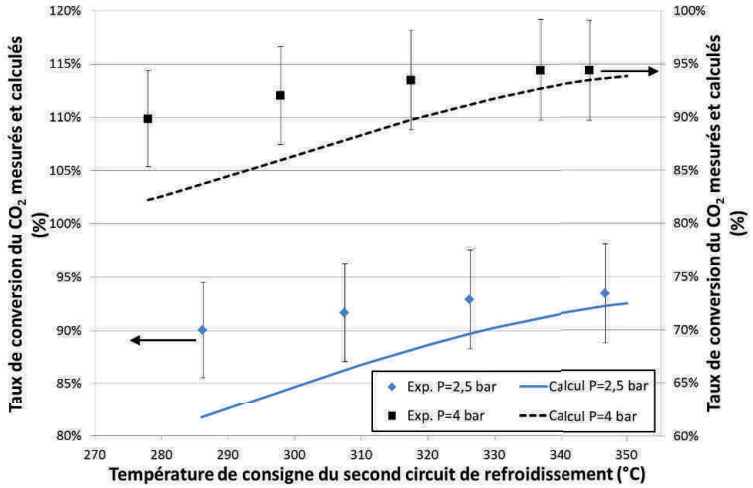


FIGURE III.39 – Evolution des taux de conversion de CO_2 calculés et mesurés en fonction de la seconde température de refroidissement dans les conditions des essais réalisés. (*Conditions : P=2,5 et 4 bar - $T_{\text{circuit n1}}$=290 et 280˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

En accord avec les résultats expérimentaux, le taux de conversion du CO_2 augmente lorsque la température de refroidissement de la seconde zone augmente. Comme observé précédemment, le taux de conversion est toujours sous-estimé par le modèle. L'écart se réduit cependant lorsque cette température augmente et que le taux de conversion augmente.

La question de l'utilité de la dernière zone de refroidissement, à la même température que la première, a été évoquée lors de l'étude expérimentale. Le calcul montre que le gain de conversion au sein de cette partie du réacteur est très faible. Il est par exemple inférieur à 1% pour l'essai réalisé à 2,5 bar. Pour cet essai, le modèle indique même que le gain de conversion aurait été plus élevé si cette troisième partie avait été à la température de la seconde lorsque celle-ci est à 350˚C. Avec une troisième zone à 290˚C, le calcul indique en effet un taux de conversion de 92,5%, tandis qu'avec cette zone à 350˚C, un taux de 93,1% est obtenu. De même, dans le cas de l'essai à 4 bar, conserver une température de refroidissement de 350˚C dans la dernière partie du réacteur permet d'obtenir un taux de conversion de 94,6% au lieu de 93,8% pour une température de 280˚C.

III.4.3 Modélisation du réacteur-échangeur monolithique à mousses

III.4.3.1 Géométrie, paramètres et hypothèses du modèle

La géométrie du réacteur-échangeur monolithique à mousses est représentée par un modèle en deux dimensions axi-symétrique, cette fois en accord avec la géométrie du réacteur. L'espace de 2 millimètres de diamètre dédié à la canne de thermocouples placée au centre du réacteur n'est pas directement représenté (voir figure III.40).

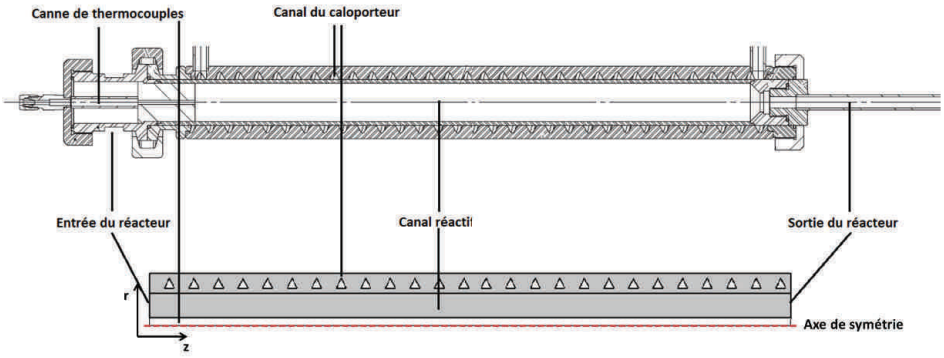


FIGURE III.40 – Schéma du réacteur-échangeur monolithique à mousses en aluminium (haut) et géométrie utilisée pour sa simulation (bas).

Les mousses en aluminium avec dépôt de catalyseur sont représentées de manière analogue à un lit fixe. La présence du catalyseur est modélisée par une densité de catalyseur apparente. La conductivité thermique apparente du milieu est prise égale à la conductivité équivalente des mousses servant de support. Une modélisation homogène est utilisée, les limitations par les transfert de matière et de chaleur étant très faibles du fait de la faible épaisseur de dépôt et des propriétés hydrodynamiques des mousses qui permettent une amélioration des transferts entre gaz et catalyseur du fait du brassage de l'écoulement.

Les paramètres liés à la géométrie du réacteur sont fournis dans le tableau III.16 et les principales propriétés du dépôt de catalyseur sont données dans le tableau III.17.

Diamètre des mousses	Longueur utile	Coefficient d'échange $h_{caloporteur}$
20,1 mm	262 mm	7000 W/m^2/K

Tableau III.16 – Principales propriétés géométriques et d'échange liées au réacteur monolithique à mousses en aluminium.

Densité apparente du catalyseur	Porosité	Diamètre de cellule d'un mousse
43 kg.m^{-3}	92,5%	2 mm

Tableau III.17 – Principales propriétés du dépôt de catalyseur et des mousses utilisés avec le réacteur monolithique à mousses en aluminium.

III.4.3.2 Adaptation préalable des paramètres du modèle aux résultats expérimentaux

L'utilisation des paramètres du modèles identifiés pour ce réacteur conduit systématiquement à des taux de conversion supérieurs à ceux obtenus expérimentalement. Tout comme pour le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, des corrections sont nécessaires afin de rendre le modèle représentatif des essais réalisés.

Les essais réalisés à une pression de 5 bar et avec des températures opératoires relativement basses (280 et 300°C) permettent d'évaluer la validité du modèle cinétique car l'élévation de température au sein des mousses est très faible. Afin d'approcher les conversions expérimentales, les vitesses de réaction sont corrigées du même facteur multiplicatif : un facteur de 0,25 est cette fois nécessaire.

Cette correction relativement importante est sans doute liée au bouchage des cellules des mousses, le catalyseur contenu dans ces cellules de 2 mm de diamètre n'étant alors que peu utilisé du fait des fortes limitations par la diffusion interne non prises en compte dans le modèle. La masse de catalyseur contenue dans une cellule bouchée est de plus très grande devant celle représentée par le dépôt sur les brins des mousses dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, ce qui peut expliquer l'importance de ce coefficient correctif.

Il est également possible que la procédure de dépôt du catalyseur ait modifié l'activité du catalyseur. Le modèle cinétique identifié sur de la poudre ne serait alors pas applicable. De plus, l'étape de séchage du dépôt, réalisée à 450°C pendant 4 heures a pu entrainer une légère désactivation du catalyseur, notamment par frittage.

En utilisant ce coefficient correctif, le comportement thermique du réacteur est relativement bien représenté. Toutefois, le modèle prédit une influence du débit de réactif contraire aux résultats expérimentaux. Le taux de conversion calculé augmente en effet lorsque le débit augmente, alors qu'il diminue d'après les résultats expérimentaux. Ceci est dû à des élévations de températures devenant très importantes aux plus forts débits. Nous choisissons de ne pas modifier la conductivité apparente des mousses, la corrélation de Lemlich étant jugée satisfaisante dans les études issues de la littérature. Un coefficient correctif est appliqué au coefficient d'échange en paroi, ce dernier étant très dépendant de la qualité de la liaison entre la paroi et les mousses et dépend donc du système expérimental utilisé. Un coefficient multiplicatif égal à 2 est alors appliqué au coefficient d'échange déterminé par la corrélation de Bianchi et al. (2012) (équation III.21) afin d'obtenir une influence du débit d'alimentation conforme à l'expérience.

III.4.3.3 Simulation numérique des essais réalisés : analyse et comparaison avec l'expérience

Les résultats du modèle utilisant les paramètres cinétiques et d'échange en paroi corrigés sont comparés aux essais réalisés.

La figure III.41 présente l'évolution des taux de conversion du CO_2 et des sélectivités en méthane calculés et mesurés en fonction des températures opératoires pour les différentes pressions étudiées.

La conversion du CO_2 est légèrement sous-estimée par le modèle pour des températures opératoires de 280˚C, ce qui s'amplifie lorsque la pression augmente. Pour des températures de 300˚C, la conversion est relativement bien représentée excepté pour une pression de 15 bar où elle est une fois encore légèrement sous-estimée. Le taux de conversion est légèrement surestimé pour des températures de 325˚C, excepté à 15 bar. De manière générale, l'influence de la température est relativement bien représentée. Les taux de conversion du CO_2 calculés par le modèle ne diffèrent que très peu entre 10 et 15 bar. Avec des températures de 325˚C, ce taux passe de 53,4 à 54,1% lorsque la pression est augmentée de 10 à 15 bar alors que le taux expérimental augmente de 49,8 à 56,3%. Enfin, la sélectivité en méthane, élevée, est bien représentée par le modèle.

La faible dépendance du taux de conversion calculé avec la pression entre 10 et 15 bar pourrait être liée au modèle cinétique utilisé, celui-ci ayant été identifié pour des pressions inférieures ou égales à 10 bar. Sous ces pressions élevées, la surestimation supposée du terme d'adsorption par le modèle pourrait être la cause de ces écarts avec l'expérience.

Lorsque les températures opératoires sont inférieures à 325˚C, le modèle représente de manière satisfaisante les profils de températures au sein du réacteur, l'élévation de température dans les mousses étant alors très faible (de l'ordre de 5˚C). Comme le montrent les profils de température au centre du réacteur (le long de la canne) calculés et mesurés, présentés dans la figure III.42, le modèle semble surestimer les températures au sein des mousses lorsque les températures opératoires sont égales à 325˚C. Le taux de conversion n'étant pas largement surestimé dans ces conditions, voire même le contraire, il est donc probable que le modèle thermique utilisé pour ce réacteur-échangeur sous-estime l'importance de ces transferts thermiques malgré la correction déjà appliquée au coefficient d'échange en paroi.

Enfin, les profils de température calculés par le modèle à 15 bar et avec des températures opératoires de 325˚C au centre et à la paroi du réacteur (voir figure III.43) montrent que la résistance thermique à la paroi du réacteur est comparable à celle des mousses malgré leur forte conductivité thermique. La résistance dans la paroi et celle entre le caloporteur et la paroi sont quant à elles très faibles. La température de l'acier à la surface externe des mousses reste en effet très proche de celle du caloporteur.

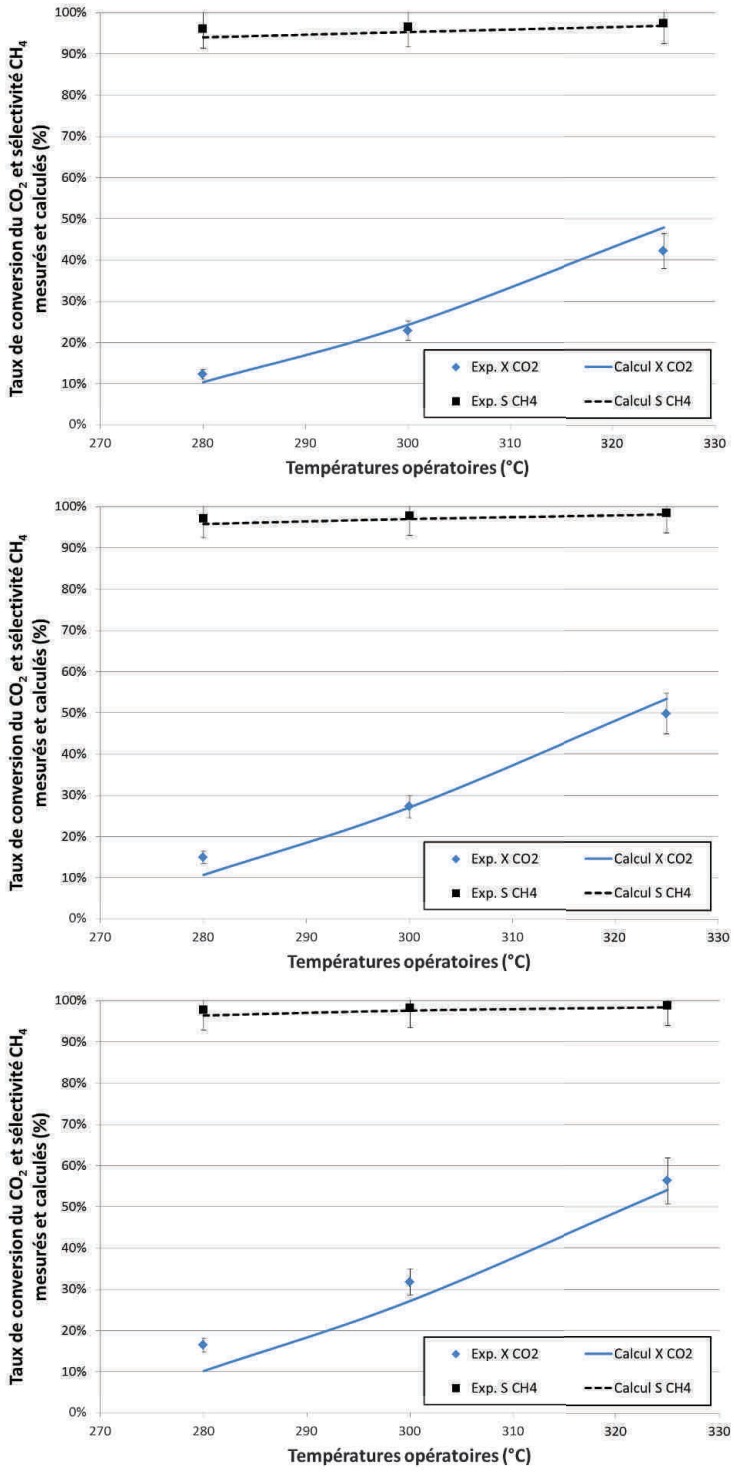


FIGURE III.41 – Evolution du taux de conversion du CO_2 et de la sélectivité en méthane calculés et mesurés en fonction des températures opératoires pour une pression de 5 bar (haut), de 10 bar (milieu) et de 15 bar (bas) pour le réacteur-échangeur monolithique. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

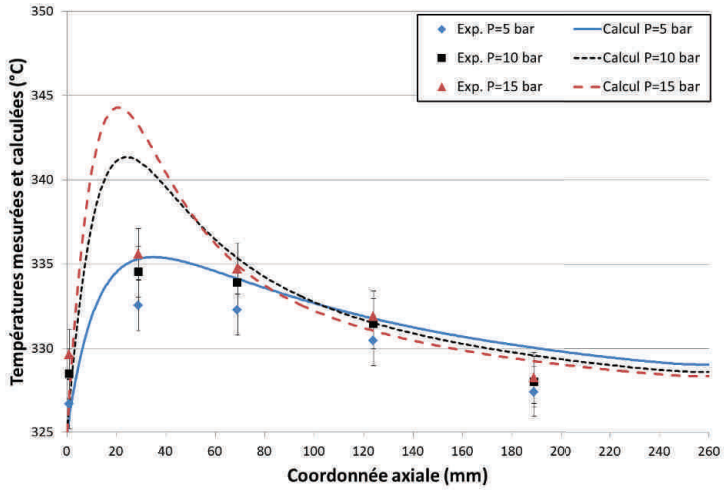


FIGURE III.42 – Profils de température mesurés et calculés au centre du réacteur-échangeur monolithique pour différentes pressions avec des températures opératoires de 325°C. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

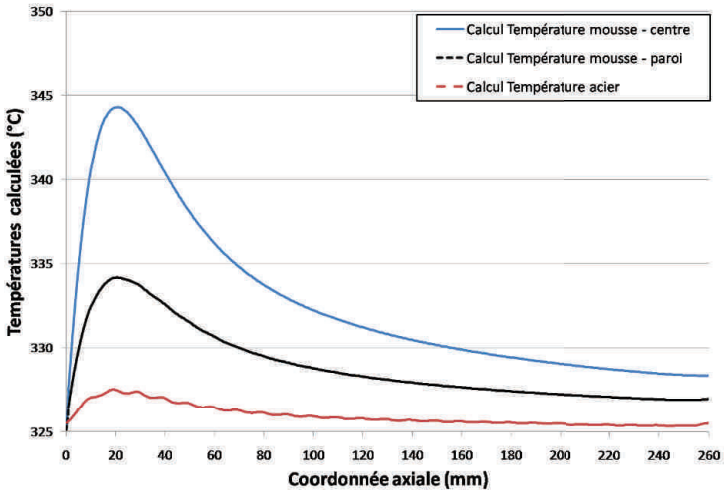


FIGURE III.43 – Profils de température calculés au centre et à la paroi du réacteur-échangeur monolithique pour une pression de 15 bar et des températures opératoires de 325°C. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

L'influence du débit d'alimentation sur le taux de conversion du CO_2 et la sélectivité en méthane, calculés et mesurés, est finalement présenté dans la figure III.44 pour une pression de 15 bar et des températures opératoires de 325°C.

Encore une fois, l'évolution de la sélectivité en méthane est bien représentée par le modèle. Comme déjà observé dans ces conditions, le taux de conversion est légèrement sous-estimé par le modèle pour un débit de CO_2 de 1 NL/min. Cette observation est également valable pour un débit de 0,75 NL/min avec un écart plus important. Cette tendance s'inverse toutefois pour des débits supérieurs de 2 et 2,5 NL/min, débits pour lesquels le taux de conversion est sensiblement surestimé. Le modèle s'écarte donc de l'expérience lorsque le débit d'alimentation augmente. Cet écart pourrait être dû à une élévation de température au sein des mousses trop

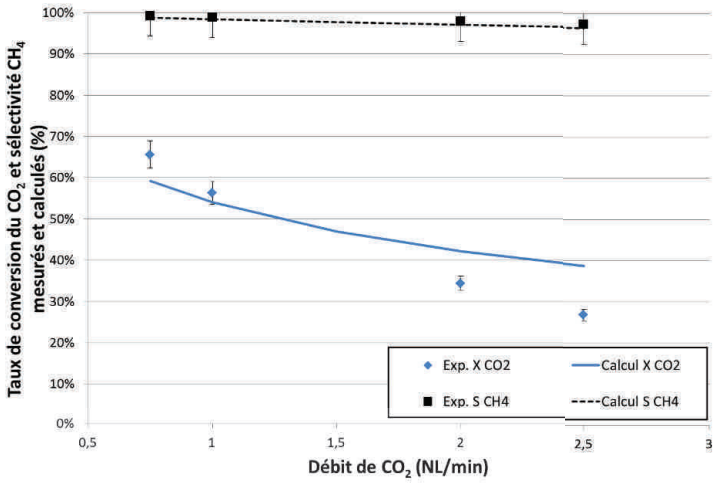


FIGURE III.44 – Evolution du taux de conversion du CO_2 et de la sélectivité en méthane calculés et mesurés en fonction du débit d'alimentation de CO_2 (H_2 stœchiométrique). (*Conditions : P=15 bar - T=325˚C*)

importante. D'après le modèle, la température maximale est de 344˚C pour un débit de CO_2 de 1 NL/min et de 351˚C pour un débit de 2,5 NL. Dans les mêmes conditions, les températures maximales mesurées dans les mousses sont respectivement de 336 et 338˚C.

En conclusion, le modèle identifié et corrigé permet de représenter de manière suffisante le comportement du réacteur-échangeur pour un débit total d'alimentation de 5 NL/min. Les prédictions du modèle s'écartent cependant des résultats expérimentaux lorsque la pression est supérieure à 10 bar, mais surtout lorsque le débit d'alimentation augmente. La description du comportement thermique du réacteur prédit des températures trop élevées au sein des mousses lorsque l'élévation de ces températures devient supérieure à 10˚C. Il apparait donc nécessaire de caractériser de manière précise le comportement thermique du réacteur, et notamment l'échange en paroi, afin d'améliorer le modèle.

III.5 Evaluation des limites et potentialités des configurations de réacteurs-échangeurs étudiées

III.5.1 Cadre et objectifs de l'étude

L'étude expérimentale, présentée dans le second chapitre, a permis de mettre en évidence les performances et les limites de trois types de réacteurs-échangeurs. Lors de cette étude, il est néanmoins apparu que les contraintes expérimentales ont limité les possibilités d'exploration des conditions opératoires, notamment dans le cas du réacteur-échangeur monolithique à mousse. Aidée des modèles numériques identifiés précédemment, cette étude de cas est dédiée à l'évaluation des performances de ces réacteurs dans des conditions et configurations inaccessibles expérimentalement. L'étude présentée ici se limite toutefois aux architectures de réacteurs étudiées au cours de ces travaux de thèse et ne constitue donc pas une optimisation en soit. La réalisation d'une telle optimisation nécessiterait de s'écarter des dimensions de réacteurs connues, ce qui constituerait une source d'incertitudes importante.

Les configurations de réacteurs déterminées à partir des modèles numériques décrits précédemment ont pour objectif de maximiser le taux de conversion du CO_2 accessible en un seul étage de méthanation afin d'approcher les spécifications des réseaux de gaz naturel. La compacité des réacteurs et la durée de vie du catalyseur, estimée à partir des températures maximales atteintes, sont également des objectifs clés de cette étude.

Pour cela, un flux réactif de 25 NL/min est considéré avec des proportions stœchiométriques (5 NL/min de CO_2 20 NL/min d'hydrogène). Dans le but de conserver une efficacité de procédé optimale, aucune dilution ou recycle de gaz n'est utilisée. La valeur limite de la pression opératoire est fixée à 15 bar. La nature du fluide caloporteur est restreinte aux huiles thermiques pour leur simplicité d'utilisation. Les températures limites d'utilisation des huiles thermiques sont typiquement de l'ordre 350˚C, mais certaines peuvent montrer jusqu'à 400˚C. Une valeur maximale de 370˚C est considérée. La configuration du refroidissement des réacteurs-échangeurs est de plus limitée à l'utilisation de deux températures.

Les réacteurs-échangeurs ont les mêmes dimensions caractéristiques que ceux étudiés expérimentalement et modélisés. Les performances de la gestion thermique du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire étant très médiocres et rendant nécessaire l'utilisation de dilutions, seuls les réacteurs-échangeurs à lit fixe milli-structuré et monolithique sont étudiés. Ces réacteurs-échangeurs étant de conceptions modulaires, seuls la longueur des canaux et leur nombre sont variables. Les propriétés des catalyseurs ou des dépôt de catalyseur sont celles obtenues expérimentalement.

La première partie de cette étude est consacrée à la structure de réacteur utilisant des mousses en aluminium. Dans un second temps, le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré sera étudié. Les avantages et les conditions d'utilisation en série de ces deux structures de réacteurs seront abordés dans une troisième partie. Enfin, une conclusion résumera les différentes configurations de réacteur déterminées au cours de cette étude et abordera différentes perspectives d'améliorations de ces configurations de réacteur.

III.5.2 Etude du réacteur-échangeur monolithique à mousses

L'atout majeur de ce réacteur-échangeur est sa très bonne capacité de gestion thermique permise par l'utilisation de mousses métalliques comme support de catalyseur. Cette structure de support de catalyseur est également à l'origine de son grand inconvénient : la faible masse de catalyseur pouvant être déposée.

La faible densité de catalyseur apparente obtenue avec ce réacteur ne permet pas d'obtenir un taux de conversion de CO_2 élevé avec des températures inférieures ou égales à 325°C. Ceci malgré l'utilisation de GHSV relativement faibles (de l'ordre de 3000 h^{-1}), et d'une pression opératoire élevée. Il semble donc utile d'étudier ce réacteur dans des gammes de températures opératoires plus élevées.

La figure III.45 présente les évolutions du taux de conversion du CO_2 et de la température maximale calculées avec un réacteur de 500 mm de long pour une pression opératoire de 10 et 15 bar. Le débit de CO_2 utilisé est de 1 NL/min et celui d'hydrogène est de 4 NL/min, ce qui représente un GHSV de 1900 h^{-1}. La sélectivité en méthane dans ces conditions est très proche de 100%.

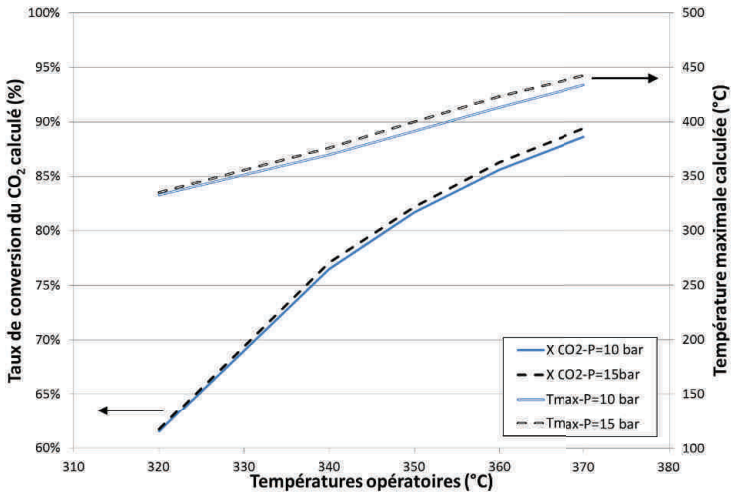


FIGURE III.45 – Evolutions du taux de conversion du CO_2 et de la température maximale calculés en fonction des températures opératoires à 10 et 15 bar pour un réacteur-échangeur monolithique à mousse de 500 mm de long. (*Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

Comme supposé, l'utilisation de températures opératoires plus élevées permet d'obtenir des taux de conversion plus élevés. L'utilisation de températures opératoires de 370°C permet d'obtenir des taux de conversion de 88,6% à 10 bar et 89,4% à 15 bar. Même si le gain de conversion procuré par l'augmentation des températures est important, les taux de conversion obtenus demeurent insuffisants pour une injection sur un réseau de gaz, et ce malgré l'utilisation d'un GHSV faible. L'obtention de taux de conversion supérieurs dans ces conditions nécessiterait des volumes de réacteurs plus importants. Par exemple, sous une pression de 15 bar et avec des températures de 370°C, l'obtention d'un taux de taux de 93%, taux toujours inférieurs aux spécifications des réseaux gaziers, nécessiterait un réacteur de 800 mm de long, soit un GHSV de 1100 h^{-1}.

L'augmentation de la température au sein des mousses devient plus importante lorsque les températures opératoires augmentent. Cette augmentation passe de 15°C pour des températures de 320°C à plus de 70°C pour des températures de 370°C. Bien que ces élévations soient relativement faibles, la température maximale atteinte devient rapidement supérieure à 400°C, elle atteint par exemple 442°C pour des températures de 370°à 15 bar, ce qui risque de diminuer la durée de vie du catalyseur. Il semble donc inadapté de chercher à améliorer la conversion du CO_2 en augmentant d'avantage les températures opératoires.

Le traitement du débit de réactif considéré (25 NL/min) nécessite cinq canaux réactifs disposés en parallèles. Ce nombre peut être diminué en augmentant le débit de réactif par canal. Augmenter ce débit entraine toutefois une augmentation de la température maximale atteinte dans les mousses. A 15 bar et avec des températures opératoires de 370°C, cette température passe de 442°C pour un réacteur à 5 canaux (1 NL/min de CO_2 par canal) à 462°C pour un réacteur à 4 canaux et à 498°C pour un réacteur à 3 canaux.

Malgré les bonnes propriétés thermiques des mousses en aluminium, il semble donc que pour des pressions et températures élevées, le problème de la gestion thermique de la réaction ne puisse être complètement évité. A titre d'exemple, le tableau III.18 présente les principales caractéristiques d'un réacteur-échangeur monolithique défini lors de cette étude.

$T_{op.}$	$P_{op.}$	Longueur	Nombre de canaux	X_{CO_2}	ΔP	$T_{max.}$	GHSV
370°C	15 bar	0,5 m	5	89,4%	<0,001 bar	442°C	1900 h^{-1}

Tableau III.18 – Principales caractéristiques d'un réacteur-échangeur monolithique à mousses en aluminium défini lors de l'étude de cas pour traiter un débit de réactifs de 25 NL/min (5 NL/min CO_2 et 20 NL/min d'hydrogène).

III.5.3 Etude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

L'atout principal de ce type de réacteur est la forte densité de catalyseur présente dans les canaux réactif du fait de l'utilisation du catalyseur sous la forme de lit fixe. Malgré l'utilisation de cette structure de catalyseur, ce réacteur permet un relatif contrôle des températures au sein du lit catalytique permettant de limiter la désactivation du catalyseur.

Le contrôle des températures au sein du lit nécessite toutefois, pour limiter la désactivation du catalyseur, l'utilisation d'une pression opératoire relativement faible (< 5 bar) qui pénalise la conversion accessible, limitée par l'équilibre thermodynamique. Ce contrôle nécessite de plus l'utilisation de températures opératoires relativement basses, comprises entre 280 et 300°C, qui pénalisent également la conversion accessible du fait d'une faible activité catalytique. Cette limitation peut toutefois être levée par l'utilisation d'une seconde température de refroidissement plus élevée.

En plus d'entrainer une perte d'activité catalytique, la désactivation du catalyseur entraine un déplacement du front réactif (élévation rapide des températures) vers l'aval du réacteur. Lors de l'expérience réalisée pendant plus de 700 heures avec le réacteur à lit fixe milli-structuré à 2,5 bar, le front réactif s'est déplacé jusqu'à une position située entre les troisième et quatrième

thermocouples du canal instrumenté, soit entre 79 et 99 millimètres après le début du lit catalytique. Dans une configuration utilisant deux températures de refroidissement, le déplacement du front réactif nécessite d'augmenter la longueur de la partie du réacteur refroidie par la plus basse température. Ceci afin d'éviter que ce dernier atteigne la partie refroidie par la température la plus élevée, ce qui entrainerait une forte élévation des températures au sein du lit et une plus rapide désactivation du catalyseur.

Pour cette étude, une longueur de 130 millimètres sera utilisée pour représenter la partie du réacteur refroidie par la plus basse température, située à l'entrée du réacteur. La partie restante du réacteur est refroidie à une seconde température, avec une longueur totale de réacteur de 400 millimètres. L'augmentation du débit entrainant une augmentation de la température maximale atteinte ainsi que des pertes de pression au sein du lit, nous nous limiterons à l'étude d'un réacteur possédant 20 canaux. Le GHSV correspondant à ce cas d'étude est alors de 6140h^{-1}.

La figure III.46 présente l'évolution du taux de conversion simulé à 2,5 bar en fonction de la seconde température de refroidissement, la première étant fixée à 290°C. La sélectivité en méthane encore une fois proche de 100% n'est pas présentée. Avec cette configuration, la température maximale calculée dans la première partie du réacteur est de 530°C, ce qui est plus élevé que celle calculée pour un réacteur de 240 mm, égale à 510°C, du fait des pertes de pression plus importantes.

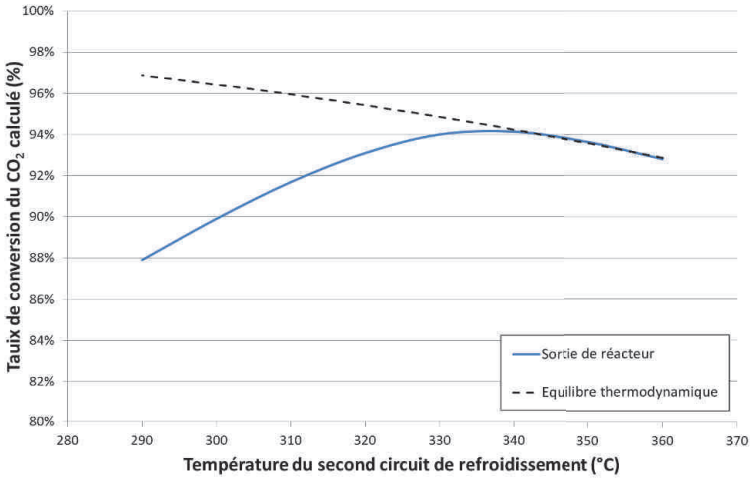


FIGURE III.46 – Evolution du taux de conversion du CO_2 calculé en fonction de la seconde température de refroidissement pour un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré possédant 20 canaux réactifs de 400 mm de long et présentant une première partie de 130 mm refroidie à 290°C. (*Pression : 2,5 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

Lorsque la seconde température de refroidissement est de 290°C, c'est à dire pour une configuration du refroidissement à une seule température, un taux de conversion du CO_2 de 88% est calculé. L'augmentation de cette température entraine une augmentation de la conversion et permet finalement d'atteindre l'équilibre thermodynamique pour une température de 340°C avec un taux de conversion de 94,1%. Dès lors, utiliser une température plus élevée diminue le taux de conversion en sortie du réacteur.

L'évolution de la conversion présentée est liée à la longueur de réacteur fixée à 400 mm. Pour un réacteur plus court, moins limité par l'équilibre thermodynamique, l'optimum de température serait probablement plus élevé. Le taux de conversion en sortie de réacteur sera cependant plus faible que les 94,1% obtenu avec une longueur de 400 mm pour une température de 340˚C. A l'inverse pour un réacteur plus long, l'optimum de température est plus bas. Le taux de conversion en sortie de réacteur sera alors plus élevé, mais la compacité du réacteur plus faible.

Les principales caractéristiques de cette configuration de réacteurs-échangeur à lit fixe milli-structuré utilisant une seconde température de 340˚C sont résumées dans le tableau III.19.

$T_{op.}$	2^{nd} $T_{caloporteur}$	$P_{op.}$	Longueur	Nb. de canaux	X_{CO_2}	ΔP	$T_{max.}$	GHSV
290˚C	340˚C	2,5 bar	0,4 m	20	94,1%	0,63 bar	530˚C	6140 h^{-1}

Tableau III.19 – Principales caractéristiques de la configuration de réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré définie lors de l'étude de cas pour traiter un débit de réactifs de 25 NL/min (5 NL/min CO_2 et 20 NL/min d'hydrogène).

Cet exemple confirme les limites de ce type de réacteur : le contrôle difficile des températures au sein du lit empêche l'utilisation de pressions opératoires élevées (>4 bar), ce qui conduit à des limitations par l'équilibre thermodynamique trop importantes pour obtenir des taux de conversion supérieurs à 95% avec des fortes compacités de réacteurs. Ce réacteur peut donc permettre d'obtenir des taux de conversion élevés, entre 90 et 95%, avec des compacités de réacteurs élevées tout en limitant la désactivation du catalyseur mais ne peut permettre d'atteindre des conversions très élevées sans dégrader l'une des ces deux, voire ces deux caractéristiques.

Une voie d'amélioration de la conversion en sortie de réacteur serait d'utiliser une troisième température de refroidissement en fin de réacteur, qui permettrait un meilleur compromis entre activité catalytique et équilibre thermodynamique. Cependant, le gain de conversion atteignable (estimé par calcul à 0,3%) ne justifie pas l'ajout de cette troisième zone au regard de la complexité accrue du circuit de refroidissement.

Finalement, l'obtention de très forts taux de conversion avec ce type de réacteur-échangeur nécessite soit d'utiliser un second étage de méthanation après avoir déplacé l'équilibre thermodynamique, par exemple avec une condensation d'eau intermédiaire, soit d'utiliser une pression opératoire plus élevée. L'utilisation de pression plus élevée entrainerait cependant une dégradation de la durée de vie du catalyseur et nécessiterait par conséquent le recours à des mesures spécifiques comme une dilution du catalyseur ou une recycle de gaz, ce qui dégraderait la compacité et l'efficacité énergétique du procédé de méthanation.

III.5.4 Etude d'une combinaison de réacteurs-échangeurs monolithiques à mousses et à lit fixe milli-structurés

Les deux réacteurs-échangeurs précédents présentent chacun des avantages et inconvénients complémentaires. Le réacteur-échangeur monolithique à mousse en aluminium offre une très bonne gestion thermique de la réaction et permet d'utiliser des pressions opératoires élevées. La plus faible densité du dépôt de catalyseur empêche toutefois d'atteindre des taux de conversions très élevées avec des faibles volumes de réacteur. A l'inverse, le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré offre une gestion thermique de la réaction limitée qui ne permet pas d'utiliser des pressions opératoires élevées. La densité de catalyseur élevée d'un lit fixe permet d'obtenir des conversions plus élevées mais limitées à 95% par l'équilibre thermodynamique.

L'utilisation d'une combinaison de ces réacteurs-échangeurs, ou de ces structures catalytiques au sein d'un unique réacteur-échangeur, pourrait alors permettre de combiner leurs avantages et de pallier leurs désavantages. Dans une telle combinaison, un réacteur-échangeur monolithique serait tout d'abord utilisé afin d'effectuer une première partie de la conversion tout en contrôlant la température au sein du réacteur. Une fois cette conversion obtenue, un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré serait utilisé afin d'atteindre des taux de conversion très élevés. La conversion au sein de la structure monolithique doit toutefois être suffisamment élevée afin de permettre ensuite le contrôle des température au sein du lit fixe. Cette configuration peut être comparée à l'utilisation de plusieurs températures de refroidissement avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, où la première partie du réacteur permet d'effectuer une partie de la conversion avec un relatif contrôle des température, et la seconde partie a pour rôle de finaliser la conversion du CO_2.

Afin de définir les caractéristiques d'une telle combinaison de structures catalytiques, il est nécessaire de connaitre le taux de conversion du CO_2 requis pour contrôler les températures au sein du lit fixe. La figure III.47 présente l'évolution du taux de conversion du CO_2 nécessaire pour limiter les températures à moins de 400°C au sein d'un réacteur-échangeur milli-structuré en fonction de la pression opératoire pour différentes températures opératoires. Ces taux de conversion ont été calculés en considérant un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré possédant 20 canaux réactifs pour traiter un débit de réactifs 25 NL/min. La sélectivité en méthane est supposée égale à 100% à l'entrée du réacteur. Les calculs ont de plus été effectués avec un pas de taux de conversion de 5%. Par exemple, un taux de conversion de 50% signifie que le taux réellement nécessaire se situe entre 45 et 50%.

Lorsque la pression opératoire augmente le taux de conversion nécessaire pour limiter les températures au sein du lit augmente car le contrôle de ces température devient plus difficile. Le taux nécessaire ne varie toutefois pas entre une pression de 7,5 et 10 bar, ce qui peut être lié au pas de conversion (5%) utilisé pour faire les calculs. Le taux de conversion nécessaire augmente également avec les températures opératoires. Assez étonnamment, l'augmentation de ce taux avec les températures opératoires est identique entre 300 et 320°C et entre 320 et 340°C, excepté à 2,5 bar.

L'utilisation d'une combinaison de structure monolithique et de lit fixe doit permettre d'utiliser une forte pression opératoire afin de rendre accessible des taux de conversion du CO_2 supé-

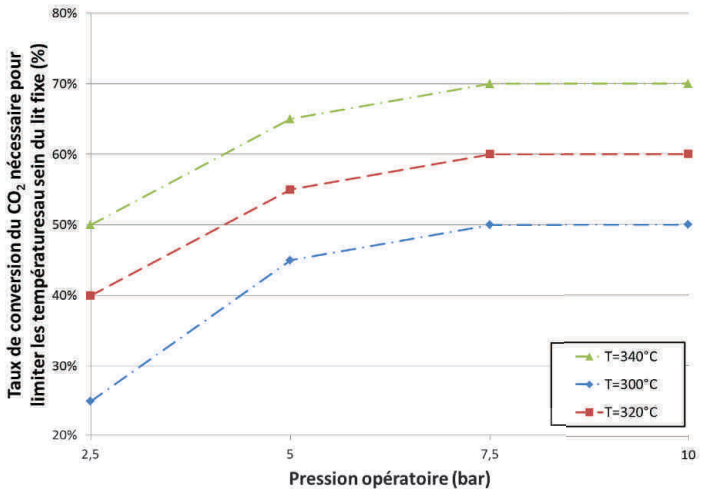


FIGURE III.47 – Evolution du taux de conversion du CO_2 au sein de la structure monolithique nécessaire afin de de limiter les températures à moins de 400°C au sein d'un réacteur à lit fixe milli-structuré possédant 20 canaux en fonction de la pression opératoire pour différentes températures opératoires. *(Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min)*

rieurs à 95%. Une pression de 10 bar sera par conséquent considérée. La compacité du réacteur demeure cependant un critère important pour cette configuration de réacteur. Le volume de la structure monolithique ne doit pas être trop important. Afin de calculer ce volume, cinq canaux réactifs seront considérés, soit un débit de réactifs par canal égal à 5 NL/min. Les longueurs de canaux calculées pour réaliser les conversions nécessaires au contrôle des températures à 10 bar sont présentées dans le tableau III.20 pour différentes températures opératoires de chaque structure catalytique. Les températures maximales atteintes au sein des mousses sont également présentées.

Températures opératoires - mousses	320°C	340°C	360°C	370°C
Températures opératoires - lit fixe = 300°C	290 mm	95 mm	35 mm	30 mm
Températures opératoires - lit fixe = 320°C	>300 mm	180 mm	70 mm	50 mm
Températures opératoires - lit fixe = 340°C	>300 mm	>300 mm	140 mm	95 mm
Température maximale - mousses	333°C	370°C	410°C	434°C

Tableau III.20 – Longueur de canal réactif utilisant un dépôt de catalyseur nécessaire pour réaliser la conversion permettant de limiter les températures au sein du lit fixe et températures maximales atteintes dans les mousses en fonction des différentes températures opératoires. (*Pression : 10 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

L'utilisation de températures opératoires relativement faibles avec la structure de catalyseur utilisant des mousses conduit à des longueurs de canal élevées et ne permet donc pas d'obtenir de bonnes compacités de réacteur. Cette longueur diminue fortement lorsque les températures opératoires augmentent, celle-ci devenant inférieure à 150 voire 100 millimètres. Toutefois, l'augmentation des températures opératoires entraine également celle de la température maximale atteinte au sein des mousses. Compte-tenu de la limite fixée à 400°C dans le lit fixe, une température maximale supérieure à de 410°C ne sera pas considérée acceptable. Un fonctionnement

à 370°C n'est donc pas envisageable.

Ces résultats montrent que pour obtenir de faibles volumes de réacteurs, les deux structures catalytiques ne peuvent fonctionner aux mêmes températures. Une température de 360°C sera considérée pour les canaux réactifs utilisant un dépôt de catalyseur sur des mousses en aluminium.

Il reste maintenant à étudier le réacteur-échangeur, ou la partie d'un réacteur, utilisant un lit fixe. La figure III.48 présente les évolutions des taux de conversion le long du centre et de la paroi d'un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré de 300 mm de long possédant 20 canaux réactifs et fonctionnant à différentes températures opératoires dans le cadre de la combinaison de structures catalytiques définie dans cette étude.

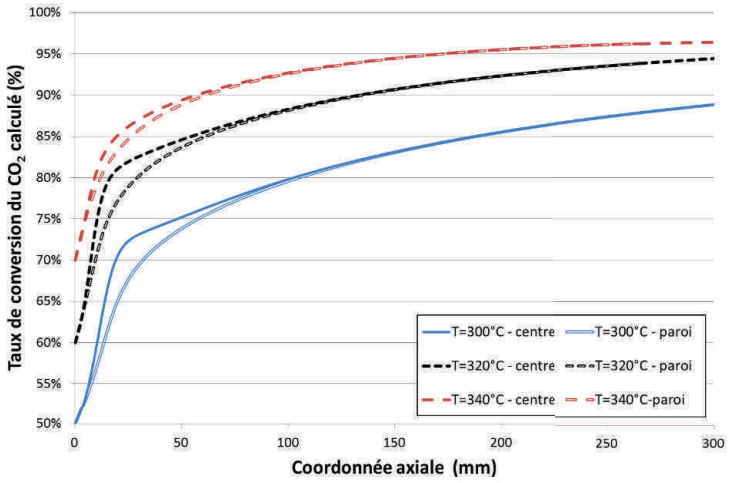


FIGURE III.48 – Evolution du taux de conversion le long d'un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré possédant 20 canaux réactifs pour différents points de fonctionnement considérés dans cette étude. (*Pression : 10 bar - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20 ; 5 NL/min*)

Quelle que soit la longueur du réacteur considérée, le taux de conversion du CO_2 calculé est toujours plus élevé dans le cas d'un fonctionnement à 340°C, ce qui est notamment dû au taux plus élevé imposé en entrée du réacteur. Un taux de conversion de 96,4% est par exemple atteint pour un réacteur de 300 mm de long, pour un taux à l'équilibre de 96,7%.

Dans le cas d'un fonctionnement à 300°C, le taux de conversion est nettement inférieur à celui obtenu aux autres températures. Ceci est en partie dû au taux de conversion initial plus faible mais surtout aux vitesses de réactions trop faibles à cette température. Même si cette température de fonctionnement conduit aux plus faibles volumes des canaux réactifs utilisant un dépôt de catalyseur et à la limite thermodynamique la plus élevée (97,9% de conversion), le volume requis par la partie en lit fixe pour atteindre des taux de conversion très élevés est trop important. Pour un réacteur de 300 mm de long, le taux de conversion du CO_2 atteint n'est en effet que de 88,8%.

En comparaison avec un fonctionnement à 340°C, la longueur additionnelle de lit fixe nécessaire dans le cas d'un fonctionnement à 320°C pour atteindre la même conversion est de l'ordre

de 70 mm pour un taux de 90%. Cette longueur augmente avec le taux de conversion visé et est d'environ 140 mm pour un taux de 94,1%. Pour une température de 340˚C, la longueur des canaux réactifs à mousse est toutefois doublée, elle est égale à 140 mm au lieu de 70 mm à 320˚C.

Un fonctionnement à 340˚C semble finalement être meilleur compromis entre taux de conversion obtenu et compacité de réacteur. Le tableau III.21 présente les caractéristiques de deux conditions de couplages des deux structures catalytiques étudiées. Ces deux possibilités diffèrent par la longueur de lit fixe utilisée et par le taux de conversion obtenu en sortie de réacteur, la partie utilisant un dépôt de catalyseur étant identique dans les deux cas. Du fait de l'utilisation d'une forte pression opératoire, les pertes de pression sont faibles et localisées dans le lit fixe.

$T_{op.depot}$	$T_{op.lit}$	$P_{op.}$	L_{depot}	L_{lit}	X_{CO_2}	ΔP	$T_{max\ depot}$	$T_{max\ lit}$	GHSV
360˚C	340˚C	10 bar	140 mm	140 mm	94,1%	0,06 bar	410˚C	391˚C	4900 h^{-1}
360˚C	340˚C	10 bar	140 mm	300 mm	96,4%	0,13 bar	410˚C	391˚C	3700 h^{-1}

Tableau III.21 – Principales caractéristiques de deux possibilités de procédé utilisant une combinaison de catalyseur sous forme de dépôt sur mousses en aluminium et de lit fixe milli-structuré définies lors de l'étude de cas pour traiter un débit de réactifs de 25 NL/min (5 NL/min CO_2 et 20 NL/min d'hydrogène).

Augmenter d'avantage les taux de conversion obtenus dans ces configurations est relativement difficile. Une première solution est d'abaisser la température de refroidissement dans le lit fixe milli-structuré. Ceci en contrepartie de compacité de réacteur plus faibles, en particulier si cette température est inférieure à 320˚C. Le gain de conversion serait de plus limité par la conversion de l'équilibre thermodynamique, égale à 97,4% à 320˚C et 97,9% à 300˚C. Il serait également possible d'utiliser une troisième température à la fin de la partie en lit fixe, mais cette possibilité est en dehors du cadre de cette étude.

Une seconde possibilité serait d'augmenter la pression opératoire, mais le gain de conversion serait à nouveau limité : à 15 bar et 320˚C, la conversion à l'équilibre est par exemple de 97,8%. Une augmentation de la pression opératoire nécessiterait de plus un taux de conversion plus élevée en entrée de la partie lit fixe milli-structuré et donc un volume de la partie utilisant un dépôt de catalyseur plus élevé.

Enfin, une dernière possibilité serait d'utiliser une des solutions précédentes pour augmenter la conversion de l'équilibre thermodynamique, mais d'accepter des températures maximales plus élevées afin de ne pas diminuer la compacité des réacteurs. Plutôt que de diminuer cette compacité, cette solution aurait donc pour conséquence de réduire la durée de vie du catalyseur.

III.5.5 Conclusions de l'étude de cas : comparaison des solutions identifiées

Grâce aux modèles identifiés pour représenter les différents réacteurs-échangeurs, cette étude de cas à permis de définir différentes solutions pour mettre en œuvre la réaction de méthanation du CO_2, dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau III.22.

Type de réacteur-échangeur	$P_{op.}$	X_{CO_2}	ΔP	T_{max}	GHSV
Monolithique (mousses métalliques) L= 0,5 m	15 bar	89,4%	<0,001 bar	442°C	1900 h^{-1}
Lit fixe milli-structuré L=0,4 m	2,5 bar	94,1%	0,63 bar	530°C	6140 h^{-1}
Combinaison de structures $L_{tot.}$=0,28 m	10 bar	94,1%	0,06 bar	410°C	4900 h^{-1}
Combinaison de structures $L_{tot.}$=0,44 m	10 bar	96,4%	0,13 bar	410°C	3700 h^{-1}

Tableau III.22 – Résumé des caractéristiques des différents réacteurs définis au cours de l'étude de cas pour traiter un débit de gaz réactif de 25 NL/min (5 NL/min CO_2 et 20 NL/min d'hydrogène).

Les réacteurs-échangeurs utilisant un dépôt de catalyseur sur des mousses en aluminium présentent les plus faibles compacités de réacteur, et ce même sous une pression opératoire élevée (15 bar) et avec des températures opératoires élevées (370°C). Du fait des faibles masses de catalyseur déposées, l'obtention de taux de conversion du CO_2 supérieurs à 95%, voire même 90%, nécessite des volumes de réacteurs importants. Ce type de réacteur-échangeur présente toutefois deux intérêts majeurs : il offre en effet une bonne gestion thermique de la réaction et permet de fonctionner à des pressions opératoires élevées et ainsi d'élever la limite fixée par l'équilibre thermodynamique. De plus, les pertes de pressions au sein du réacteur sont quasiment inexistantes.

Par ailleurs, les réacteurs-échangeurs à lit fixe milli-structuré présentent de plus fortes densités de catalyseur et permettent d'atteindre des taux de conversion supérieurs à 90%. Les difficultés posées par la gestion thermique imposent cependant l'utilisation de pressions opératoires limitées (< 5 bar) qui interdisent l'accès à des conversion supérieures à 95% du fait de la conversion limite fixée par l'équilibre thermodynamique, aux températures où le catalyseur est actif. L'utilisation de plusieurs températures de refroidissement permet d'obtenir, avec une bonne compacité de réacteur, des taux de conversion élevées mais toujours limités à 95% environ.

L'utilisation en série de ces deux types de structures catalytiques permet de combiner efficacement leurs avantages. Les solutions définies dans cette étude permettent d'obtenir des conversions supérieures à 95% en réduisant fortement les températures atteintes pour limiter la désactivation du catalyseur et peuvent fonctionner à une pression opératoire plus élevée. Du fait de l'utilisation d'un dépôt de catalyseur, les GHSV présentés par ces solutions sont toutefois plus faibles que ceux présentés par un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré.

Enfin, malgré les taux de conversion élevés atteints, cette étude de cas met en évidence la difficulté, voire l'impossibilité, d'obtenir en un seul étage un gaz compatible avec une injection sur les réseaux de gaz naturel. Ceci étant principalement dû à la limite imposée par l'équilibre thermodynamique aux températures où l'activité du catalyseur est suffisante. L'obtention de taux de conversion supérieurs à 90 voire 95% en un seul étage permet toutefois d'envisager d'effectuer une purification des gaz avant injection plutôt que d'utiliser un second étage. Ce point relève néanmoins de critères économiques qui sortent du cadre de cette étude et de cette thèse.

Cette étude s'est limitée aux propriétés des structures catalytiques acquises expérimentalement. Différentes voies d'amélioration sont envisageables pour lever les limites soulignées dans

ce étude pour la mise en œuvre de la méthantion du CO_2.

La gestion thermique du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré pourrait tout d'abord être facilitée grâce à l'utilisation d'une dilution de catalyseur. Une telle dilution permettrait ainsi de réduire l'énergie dégagée par la réaction par unité de volume. De plus, l'utilisation de grains conducteurs thermiques (en SiC par exemple) permettrait d'augmenter la conductivité thermique équivalente, et donc de réduire les résistances thermiques, du lit de poudre. Une dilution du catalyseur permettrait donc d'utiliser des pressions opératoires plus élevées et donc d'élever la limite thermodynamique, il est toutefois probable que le volume de réacteur nécessaire pour atteindre des conversions élevées soit plus important. L'utilisation d'une dilution pose néanmoins le problème de son homogénéité. Au sein d'un canal réactif tout d'abord, une dilution homogène étant nécessaire pour empêcher la formation de points chauds, mais également entre les différents canaux réactifs, une dilution homogène étant nécessaire pour éviter la création de déséquilibres entre ces différents canaux.

La gestion thermique de ce réacteur pourrait également être améliorée en utilisant des canaux réactifs de plus faibles dimensions. Il est toutefois probable que l'utilisation de canaux de plus faibles dimensions augmente les phénomènes de courts-circuits aux parois du réacteur. De plus, cela entrainerait des compacités de réacteurs total plus faibles (car il y aurait plus de volume d'acier). Ce dernier point pourrait être réduit en utilisant un réacteur où les canaux présenteraient de plus faibles dimensions en entrée de lit, et des dimensions plus élevées ensuite.

Plusieurs voies d'amélioration sont également envisageables concernant le réacteur-échangeur utilisant des mousses en aluminium. L'optimisation de la procédure de dépôt du catalyseur pourrait tout d'abord permettre d'augmenter la masse de catalyseur déposée et de réduire par conséquent les volumes de réacteurs nécessaires à la réalisation de fortes conversions. L'augmentation de la densité de catalyseur déposée rendrait toutefois plus difficile la gestion thermique de la réaction, cette gestion pouvant déjà être limitée à forte pression et températures opératoires.

La réduction de la taille des canaux réactifs permettrait d'améliorer la gestion thermique du réacteur, toutefois une autre voie d'amélioration semble plus prometteuse. Il est en effet possible d'utiliser des mousses de plus faible porosité afin d'augmenter la conductivité thermique apparente des mousses (Bianchi et al. 2012, ERG Aerospace 2015). Des mousses de plus faible porosité présentent de plus des surfaces spécifiques supérieures qui pourraient également permettre d'augmenter la masse de catalyseur déposée. Finalement, le principal questionnement concerne la possibilité d'effectuer un dépôt de catalyseur sur de telles mousses, le colmatage des cellules ayant été observé sur les mousses étudiées. Encore une fois, l'optimisation de la procédure de dépôt est un aspect essentiel de l'amélioration des propriétés de ces structures.

III.6 Conclusions du troisième chapitre

Ce chapitre dédié à la modélisation a permis d'identifier des modèles numériques capables de décrire les comportements des réacteurs-échangeurs observés expérimentalement et de les analyser plus précisément.

Dans une première partie, la caractérisation de différents phénomènes essentiels lors de la mise en œuvre de la réaction de méthanation du CO_2 a été effectuée. Les propriétés hydrodynamiques, à savoir la perméabilité et le coefficient de Forchheimer, des trois structures catalytiques étudiées ont tout d'abord été identifiées à partir de la mesure des mesures de pertes de pression au sein de ces structures.

Les transferts thermiques au sein des lit fixes étudiés ont, dans un second temps, été caractérisés à partir d'expériences de refroidissement de mélange de gaz argon et hydrogène au sein du réacteur-échangeur à lit fixe annulaire. Des corrélations pour représenter les conductivités thermiques apparentes de ces lits et les coefficients d'échange à la paroi, utilisés dans le modèle $h - \lambda$, ont été développées. Ces corrélations ont toutefois été obtenues dans un réacteur-échangeur spécifique dont la géométrie est différente de celle du réacteur à lit fixe milli-structuré.

Dans un dernier temps, un modèle cinétique permettant de représenter les trois principales réactions intervenant lors de la mise en œuvre de la méthanation du CO_2 a été identifié. Pour cela, plusieurs paramètres du modèle de Xu et Froment (1989) ont été ré-identifiés à partir d'expériences de méthanation de CO_2, mais également de CO, réalisées à l'échelle de quelques dizaines de milligrammes de catalyseur. Les paramètres ré-identifiés sont les trois constantes cinétiques des réactions ainsi que la constante d'adsorption du CO, cette dernière ayant été identifiée comme trop élevée pour permettre la représentation de la méthanation de CO.

Malgré les précautions prises, l'accès aux vitesses de réactions intrinsèques au catalyseur s'est avéré difficile en raison de l'importance des limitations par les transfert de chaleur et de matière entre le gaz et le catalyseur et à l'intérieur des pores de celui-ci. L'identification d'un modèle cinétique s'approchant de ces vitesses intrinsèques a alors nécessité de rejeter plusieurs expériences réalisées et de corriger les températures considérées en utilisant les écarts de températures calculés entre le gaz et le catalyseur.

Dans une seconde partie, les modèles de réacteurs, utilisant les paramètres identifiés, ont été implémentés dans un logiciel commercial pour calculer les expériences réalisées avec les différents réacteurs-échangeurs. Les résultats numériques ont été comparés aux résultats expérimentaux. Afin d'obtenir des modèles représentatifs des expériences réalisées avec les réacteurs-échangeur à lit fixe milli-structuré et utilisant un dépôt sur des mousses métalliques, diverses corrections ont été nécessaires. Les cinétiques identifiées ont ainsi dû être diminuées de 40% avec le réacteur à lit fixe milli-structuré et de 75% pour le dépôt de catalyseur. Cette dernière correction importante est supposée être en partie en partie due au colmatage des cellules des mousses observé après le dépôt du catalyseur. Les coefficients d'échanges thermiques à la paroi ont également dû être corrigés. Le coefficient d'échange utilisé pour les mousses métalliques, décrit par une corrélation issue de la littérature, a été doublé et celui pour le lit fixe de poudre broyée a été multiplié par 5. Cette dernière correction importante est supposée notamment liée à la

représentation du modèle $h - \lambda$, utilisant une porosité homogène, négligeant ainsi les phénomènes de courts-circuits en paroi. L'utilisation directe de ce modèle nécessiterait au moins la caractérisation des transferts thermiques directement avec la géométrie de réacteur dans lequel le lit fixe est utilisé. Il est également supposé que cette correction soit liée à la représentation en deux dimensions de la géométrie en trois dimensions des canaux réactifs du réacteur nécessaire à l'implémentation d'un modèle hétérogène.

La comparaison des modèles identifiés et corrigés a montré que ces modèles permettaient de représenter de manière suffisante le comportement des trois réacteurs-échangeurs étudiés. L'étude des résultats numériques a de plus permis de mieux analyser les expériences réalisées. En particulier, ces résultats ont mis en évidence l'importance des transferts de matière et de chaleur entre le gaz et le catalyseur et à l'intérieur des pores de ce dernier pour l'activité du catalyseur et le comportement global des réacteurs utilisant des lit fixes, y compris le lit de poudre broyée malgré la petite dimension des grains. Il a notamment été montré que ces limitations ont pour conséquences de modifier la composition du gaz au sein des pores du catalyseur et ainsi de modifier localement les équilibres thermodynamiques et l'importance relative des différentes réactions pouvant intervenir.

Dans une dernière partie, les modèles identifiés ont été utilisés afin d'évaluer les potentialités et les limites des réacteurs-échangeurs. Cette étude a notamment permis de confirmer les avantages et inconvénients de chaque type de réacteur-échangeur. Cette étude, sans prétendre proposer des solutions optimales, a permis de définir différentes solutions pour mettre en œuvre la réaction de méthanation du CO_2 au sein de ces réacteurs-échangeurs. L'obtention de taux de conversion, de compacités de réacteur et de durées de vie de catalyseur élevés en un seul étage de méthanation a été l'objectif de cette étude de cas.

Il ressort de cette étude que l'utilisation d'un unique réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré pourrait convenir pour une application de Power-to-gas. Toutefois, les taux de conversion du CO_2 accessibles sont limités à environ 95% du fait de l'utilisation de pressions opératoires relativement basses ($<$5 bar) imposées par une gestion thermique difficile. L'utilisation d'un unique réacteur-échangeur avec un dépôt de catalyseur offre quant à elle des performances insuffisantes pour répondre aux objectifs fixés. La raison principale étant la faible masse de catalyseur déposée. Avec cette faible densité de catalyseur, l'obtention d'une conversion supérieure à 90% nécessite en effet des volumes de réacteurs trop importants malgré l'utilisation de températures et pression opératoires élevées.

Finalement, l'utilisation de la structure monolithique avec un dépôt de catalyseur combinée à la structure en lit fixe milli-structurée permet de tirer profit des avantages de ces deux structures. Une solution proposée permet par exemple d'obtenir un taux de conversion de 96,4%, taux proche de celui requis pour atteindre les spécifications des réseaux de gaz. Le GHSV utilisé pour cette solution est de 4900 h^{-1}, si ce n'est supérieur, au moins du même ordre que celui utilisé dans les procédés industriels les plus avancés. La température maximale atteinte dans le catalyseur ne dépasse alors pas 410°C, ce qui est favorable à la durée de vie du catalyseur.

Chapitre IV

Conclusions générales

Le principal objectif de ces travaux était de concevoir différents réacteurs-échangeurs structurés et d'étudier leurs capacités à répondre à la problématique de la mise en œuvre de la réaction catalytique de méthanation du CO_2 dans le cadre du Power-to-gas, nécessitant notamment l'obtention de forts taux de conversion. Ces travaux se sont orientés vers l'étude de trois réacteurs-échangeurs possédant des structures variées et innovantes afin d'évaluer leur potentiels et leur limites. Pour cela, un catalyseur commercial à base nickel a été choisi comme matériau catalytique d'étude. Cette étude a été abordée aussi bien sous un angle expérimental, avec la fabrication et le test de ces différents réacteurs, que sous un angle numérique, avec le développement de modèles de simulation pour chacun d'entre eux, afin d'utiliser la complémentarité de ces deux approches pour la conception, l'étude et l'optimisation de réacteurs.

La revue de la bibliographie sur la réaction de méthanation du CO_2 a permis d'identifier les principales caractéristiques de celle-ci et les problématiques inhérentes à sa mise en œuvre. La difficulté de la gestion thermique de la réaction du fait de sa forte exothermicité et son lien avec la stabilité des catalyseurs y sont récurrents et constituent la problématique majeure à laquelle ces travaux ont été confrontés. L'étude des réponses industrielles a mis en évidence leurs inadéquations avec le cadre d'application étudié, notamment en raison de recours à des mesures énergivores et coûteuses visant à réduire l'activité du catalyseur (recyclages de gaz, etc..) et d'un manque prévisible de flexibilité. Le développement de structures de réacteurs catalytiques innovantes et intensifiées représente une réponse alternative aux procédés industriels historiques particulièrement adaptée au cahier des charges du Power-to-gas.
A partir de ce constat, les travaux de cette thèse se sont orientés vers l'étude de trois réacteurs-échangeurs de conceptions différentes : un premier réacteur d'étude à lit fixe annulaire, dont les caractéristiques sont proches des réacteurs multi-tubulaires industriels, un réacteur à lit fixe milli-structuré, résultat d'une étude de l'intensification des transferts proposée dans ces travaux, et enfin un réacteur utilisant des mousses en aluminium comme support de catalyseur afin d'amplifier les transferts de chaleur par conduction au sein du réacteur.

Une seconde partie, de la revue de la bibliographie a permis d'identifier des modèles de représentation pour les réacteurs étudiés et de mettre en évidence leurs limites et manques, en particulier sur les données cinétiques de la réaction et les incertitudes sur la description des transferts thermiques au sein d'un lit fixe.

La part expérimentale de ces travaux, présentée dans le second chapitre, a exploré les principaux avantages et limites des trois réacteurs étudiés. La mise en œuvre de la méthanation du CO_2 au sein du réacteur à lit fixe annulaire a, malgré les bonnes conversions obtenues (>80%), confirmé l'importance de la problématique thermique identifiée dans la bibliographie avec ce type et cette dimension de réacteur. Malgré le recours à une forte dilution, inenvisageable dans un procédé industriel, la médiocre gestion thermique de ce réacteur conduit à l'atteinte de températures supérieures à 550°C au sein du lit, températures pour lesquelles il a été montré que la désactivation du catalyseur était forte.

Les deux réacteurs innovants conçus à partir des résultats obtenus sur ce premier réacteur présentent des comportements différents.
La structure du réacteur à lit fixe milli-structuré permet de conserver les avantages de cette forme de catalyseur, notamment une mise en place simple et une densité élevée, et d'atteindre

des conversions élevées (>80-85%) avec des volumes de réacteurs plus faibles ; tout ceci en limitant, tout du moins pour de faibles pressions opératoires, l'emballement thermique se produisant dans le lit. Malgré les difficultés à mesurer les profils de températures au sein du lit des différents canaux réactifs, il a été montré, grâce à une méthode utilisant des variations de débit de réactifs, que les températures maximales atteintes dans le lit étaient inférieures à 500°C avec des pressions opératoires inférieures à 4 bar. Le contrôle des températures avec ce réacteur est plus difficile lorsque l'on augmente la pression opératoire, ce qui constitue une limite de ce réacteur qui rend plus difficile l'accès aux très hauts de conversion du CO_2. Pour autant, et même sous de faibles pressions opératoires, la désactivation du catalyseur n'est pas évitée dans ces conditions et révèle une problématique de gestion temporelle de ce type de réacteur.
Il a également été montré, grâce à la mesure de l'évolution de la composition du gaz le long d'un canal du réacteur, qu'une grande partie de la conversion était réalisée dès les premiers centimètres du lit, là où la forte excursion thermique se produit. La présence de CO analysée dans cette partie du réacteur indique de plus l'occurrence de la réaction de reverse water shift lors de la méthanation du CO_2 malgré un équilibre thermique défavorable. La seconde partie du réacteur ne permet quant à elle qu'une faible augmentation de la conversion en raison d'une température opératoire trop basse mais pourtant nécessaire au contrôle des températures. Des essais réalisés avec un seconde température de refroidissement, plus élevée, dans cette partie du réacteur ont révélé deux intérêts majeurs : le premier est de permettre l'accès à une très forte conversion, entre 90 et 95%, et le second, non exploité dans ces travaux mais non moindre, est de compenser la désactivation du catalyseur se produisant majoritairement en entrée de réacteur et ainsi de stabiliser dans le temps la conversion obtenue.

A l'opposé, il a été observé avec le réacteur utilisant des mousses métalliques, grâce à la forte conductivité thermique de ces structures mais aussi du fait de la faible masse de catalyseur déposé, des élévations de températures de quelques dizaines de degrés tout au plus pour des températures de refroidissement inférieures ou égales à 330°C et des pressions opératoires élevées (15 bar). La faible masse de catalyseur déposée constitue le principal défaut de ce réacteur, celle-ci ne permettant d'atteindre que des conversions limitées sur un même volume de réacteur. Un autre avantage de ces structures est que la perte de pression qu'elles entrainent sont faibles.

La fin des travaux expérimentaux a été consacrée au problème de la désactivation du catalyseur. Une première étude réalisée à l'échelle de quelques milligrammes de catalyseur dans des conditions supposées isothermes a montré l'importance de la désactivation et ce même à une température de 400°C. Celle-ci a ensuite été étudiée à l'échelle du réacteur à lit fixe millistructuré afin d'en étudier les conséquences sur le comportement du réacteur, d'évaluer les moyens opératoires de mitigation de celle-ci et de déterminer les causes de cette désactivation.

Les principales conclusions tirées de ces deux études sont que la désactivation à l'échelle d'un réacteur-échangeur est beaucoup moins rapide que celle observée à l'échelle de quelques milligrammes de catalyseur et que la diminution de la conversion suite à cette désactivation peut de plus être mitigée en augmentant la température et/ou la pression opératoire. Des taux de conversion de l'ordre de 90% ont pu être maintenus pendant des durées de 700 à 800 heures, ce qui constitue un résultat encourageant.

Les analyses post mortem du catalyseur ont par ailleurs permis de retrouver que le frittage du nickel et la formation de dépôts de carbone étaient présents, mais aussi de préciser la température, estimée entre 500 et 550°C, au delà de laquelle la formation de dépôts de carbone s'accélère fortement et provoque une désactivation plus rapide du catalyseur. Même s'il est difficile à partir des essais réalisés de discuter de l'importance respective de ces deux phénomènes, la désactivation plus rapide observée dans le cas du second essai avec le réacteur à lit fixe, réalisé à 5 bar, peut vraisemblablement être imputée à la plus importante formation de carbone. Ce point confirme donc les limites de ce réacteur à fonctionner à des pressions opératoires élevées.

Cette étude a souligné la spécificité et la complexité de la désactivation et de sa gestion au sein d'un réacteur où les réactions chimiques et les transferts thermiques sont fortement couplés. Les déplacements et la variation d'amplitude de l'excursion thermique au sein du lit conséquents à la désactivation du catalyseur et aux modifications des températures opératoires effectuées pour la compenser rendent en effet difficile la prédiction du comportement du réacteur. Ceci serait encore plus avéré dans le cas d'un procédé de Power-to-gas, où le débit de réactif serait amené à varier périodiquement. La prédiction à long terme des performances de ce réacteur est donc très compliquée et dépend de plus de la stratégie de mitigation employée.

La réalisation de ces essais sur de longues durées a finalement mis en évidence la présence de fortes variations de températures au sein des canaux réactifs imputés à des déplacements oscillatoires de la position du front réactif. Les causes exactes de ces oscillations demeurent toutefois méconnues mais il est supposé qu'elles puissent être dues, ou au moins amplifiée par l'existence de déséquilibres hydrauliques et thermique entre les différents canaux. Il est de plus probable que ces oscillations aient eu une influence sur la désactivation du catalyseur. Ces observations ont ainsi mis en évidence un problème liés aux réacteurs présentant une multitude de canaux réactifs, dont il est impossible d'assurer l'équilibre idéal, qu'il semble essentiel d'aborder à l'avenir.

La modélisation des trois réacteurs-échangeurs étudiés a été réalisée dans un troisième chapitre. En pré-requis à la représentation numérique de ces derniers, les transferts thermiques au sein des lits fixes ont été caractérisés et des corrélations ont été établies dans les hypothèses du modèle de représentation à une température. L'utilisation d'hydrogène a permis de mettre en évidence une influence du nombre de Prandtl plus grande que celle décrite dans les corrélations de la littérature. Un modèle cinétique a également été identifié grâce à la réalisation d'expériences de méthanation de CO_2 et de CO à l'échelle de quelques milligrammes de catalyseur. Si le modèle permet de représenter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux, son identification s'est confrontée à la difficulté d'avoir accès aux vitesses de réaction intrinsèques du fait de leur forte exothermicité et de conditions d'essai mal adaptées.

A partir des modèles numériques identifiés pour chacun des réacteurs, leur simulation a montré un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Des adaptations de la représentation des transferts thermiques et des vitesses de réaction ont toutefois été nécessaires dans le cas des deux réacteurs innovants étudiés. La simulation des réacteurs a permis d'étudier plus précisément leurs comportement. Certaines questions soulevées lors de l'étude expérimentale ont ainsi pu trouver des réponses, comme la quantification et la description des évolutions des températures maximales atteintes dans les réacteurs. Il a également été montré que, malgré la faible taille des canaux réactifs du réacteur à lit fixe milli-structuré, la résistance thermique

prépondérante restait localisé au sein du lit fixe. De même, il a été montré que la résistance thermique dans les mousses en aluminium du réacteur monolithique n'était pas négligeable malgré leur forte conductivité thermique et pouvait s'avérer insuffisante pour garantir une bonne gestion thermique de la réaction.

Ces travaux de simulation ont également mis en évidence, dans le cas des lits fixes, la présence de fortes limitations par les transferts de matière et de chaleur entre le gaz et le catalyseur et à l'intérieur de ce dernier. Il a été montré que les principales conséquences de ces limitations sont de limiter l'activité du catalyseur et d'entrainer une modification de la composition du gaz, notamment la stœchiométrie du mélange H_2/CO_2, dans les pores du catalyseur, ce qui modifie le comportement du réacteur. Ces limitations ont par ailleurs un effet conservatif sur la désactivation du catalyseur. Elles diminue avec le niveau de désactivation et possède donc un effet compensatoire à la perte d'activité. Cet effet est sans doute accru par l'augmentation de la taille de pores du catalyseur révélée par les analyses effectuées lors de l'étude de la désactivation.

Finalement, les modèles identifiés ont été utilisés pour explorer les limites des réacteurs-échangeurs conçus. L'incapacité du réacteur à mousses métalliques à permettre l'accès à de très forts taux de conversion avec des volumes de réacteurs limités a été confirmée et ce même avec l'utilisation de températures opératoires élevées. Une conversion maximale de 90% est par exemple calculée à 15 bar et avec des températures de 370˚C, malgré un faible GHSV de 1900 h^{-1}. Les limites de la gestion thermique offerte par ces structures a de plus été mise en évidence pour des températures opératoires élevées. Les limites du réacteurs-échangeur à lit fixe milli-structuré ont également été étudiées. Un taux de 94% a été calculé pour un GHSV de 6100 h^{-1}. L'utilisation de deux températures de refroidissement, des pertes de pression supérieures à 0,5 bar et surtout l'utilisation d'une faible pression opératoire, de 2,5 bar, représentent toutefois les inconvénients de la solution proposée. Une solution mixte consiste en l'utilisation de ces deux structures de réacteur. Cette solution, permettant notamment d'utiliser le réacteur à lit fixe milli-structuré à 10 bar, peut conduire à des conversions calculées de 96% avec des températures maximales réduites (<410˚C). Cette étude a également souligné la difficulté d'atteindre des conversions supérieures à 97% en un seul étage de méthanation et a soulevé la question de l'intérêt d'un second étage en comparaison avec une purification du gaz produit lorsque la conversion achevée est de l'ordre de 95%.

En réponse à ces constats, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.
L'optimisation du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré, et en particulier de sa gestion thermique limitée nécessite de réduire, encore plus, la résistance thermique au sein des canaux réactifs. Plutôt que de réduire encore la taille de ces canaux, il peut être intéressant d'augmenter la conductivité thermique apparente au sein du lit en incorporant des éléments conducteurs thermiques au sein du lit. Mélanger le catalyseur avec des particules de matériaux conducteurs (alumine, SiC,..) est une possibilité, mais pose le problème de l'homogénéité d'une telle dilution, au sein d'un canal tout d'abord, mais également entre les différents canaux réactifs. Ceci entrainerait également un diminution des termes sources de matière et de chaleur au sein du réacteur, ce qui faciliterait la gestion thermique au début de ce dernier, mais rendrait plus difficile l'accès à de fortes conversions. Une alternative potentiellement intéressante serait d'insérer des structures conductrices thermiques au sein des canaux, ce qui permettrait d'éviter le problème de l'inhomogénéité des canaux réactifs mais entrainerait également un diminution des termes

sources au sein du lit.

Le réacteur-échangeur monolithique possède une plus grande marge d'optimisation. Concernant le dépôt de catalyseur tout d'abord, le dépôt de masses de catalyseur plus importantes pourra permettre d'atteindre de meilleures conversions. La tenue du dépôt doit toutefois être suffisante et le colmatage des pores des structures monolithiques doit être évité. Il est également possible d'améliorer les propriétés de la structure monolithique. Dans le cas des mousses cellulaires, diminuer la porosité peut permettre d'augmenter la surface spécifique accessible au dépôt de catalyseur pour augmenter la masse de catalyseur déposée. Cela permet de plus d'augmenter la conductivité équivalente de ses structures et ainsi d'améliorer la gestion thermique du réacteur. L'utilisation d'autres structures monolithiques possédant des surfaces spécifiques et conductivités thermique élevées pourrait également être une autre voie d'étude. Enfin, l'étude expérimentale du couplage de ce type de réacteur avec un réacteur à lit fixe pourrait être envisagée et les conditions d'un tel couplage, abordées numériquement dans ces travaux, pourraient être précisées expérimentalement.

Le problème de la gestion d'un réacteur possédant une multitude de canaux réactifs devrait également être étudié. La possible existence de déséquilibres, hydrauliques et thermiques, entre les différents canaux réactifs pouvant être dus au remplissage du catalyseur, à des déformations lors de la fabrication ou autre, peut en effet avoir des conséquences sur la stabilité de fonctionnement d'un réacteur-échangeur, comme cela a été mise en évidence lors de l'étude du vieillissement avec le réacteur à lit fixe structuré.

L'étude de la désactivation du catalyseur, problème majeur de la mise en œuvre de la réaction, et de ses conséquences sur le fonctionnement des réacteurs-échangeurs doit être poursuivie. L'étude phénoménologique pourrait être complétée, notamment vis-à-vis de la formation de dépôts de carbone. Il pourrait par exemple être utile d'étudier l'influence de la composition du gaz, par exemple l'écart à la stœchiometrie du gaz d'alimentation et l'ajout de vapeur d'eau. La définition de lois d'évolution de la désactivation du catalyseur pourrait également permettre d'aborder cette désactivation par la simulation, ce qui permettrait, étant donné la lourdeur de la réalisation d'expériences dédiées, d'étudier numériquement le comportement des réacteurs sur de plus longues durées et l'effet de stratégies de mitigation.

La conception et l'optimisation efficace de réacteurs-échangeurs ainsi que l'étude précise de la désactivation des catalyseurs nécessite la disponibilité d'outils de prédiction, permettant notamment de représenter précisément le fort couplage entre la réaction chimique et le comportement thermique des réacteurs. Pour cela, les modèles numériques identifiés pourraient être améliorés sur différents points.

L'identification du modèle cinétique s'étant heurtée à des difficultés expérimentales liées à l'exothermicité de la réaction, un travail sur la méthode expérimentale est nécessaire. La réalisation d'expériences parfaitement contrôlées est un pré-requis à l'identification d'un modèle précis. Pour cela, il conviendrait d'utiliser une poudre dont la granulométrie serait de l'ordre de 50μm afin de s'affranchir complètement des limitations par la diffusion des espèces dans les pores. Il serait également nécessaire de réduire l'écart de température entre le gaz et le catalyseur, en utilisant des débits de réactifs supérieurs. Ceci aurait pour conséquence additionnelle de

diminuer les (fortes) conversions obtenues et ainsi d'approcher un fonctionnement de réacteur différentiel, plus sensible aux vitesses de réactions. Le modèle identifié dans ces travaux étant de plus supposé sous-estimer les vitesses de réaction à fort taux de conversion, il pourrait être utile d'effectuer des expériences de méthanation avec des mélanges de gaz représentant déjà un certain niveau de conversion (mélange de CO_2, d'hydrogène, et de méthane et d'eau). La définition d'un mécanisme de réaction précis, adapté aux conditions de réactions et au catalyseur utilisé, est également un point important pour l'identification d'un modèle cinétique précis et prédictif.

La description précise des comportements des réacteurs nécessite également la caractérisation précise des transferts thermiques s'y déroulant. Dans le cas des lits fixes, l'amélioration du modèle par la prise en compte des phénomènes de court-circuit aux parois pourrait permettre d'étudier précisément les conséquences d'une modification de la taille des canaux réactifs, de la granulométrie du catalyseur ou encore de l'insertion de structures conductrices évoquée précédemment. Cette prise en compte pourrait être effectuée en utilisant un modèle de transfert dispersif (modèle λ(r)) au lieu du traditionnel coefficient d'échange à la paroi utilisé dans ces travaux (modèle λ-h). L'utilisation d'un modèle à deux températures pourrait également être une piste d'amélioration et permettrait une meilleure représentation des transferts thermiques liés à l'échange entre les grains de catalyseur. Dans le cas des mousses métalliques, mais aussi de tout autre structure monolithique, la conductivité équivalente des structures et surtout l'échange thermique à la paroi devraient être caractérisés pour les méthodes de mise en forme (découpe, etc...) et d'insertion dans les réacteur utilisées.

La caractérisation des phénomènes et la validation des modèles devraient toutefois être effectuées expérimentalement, ce qui implique de disposer d'informations expérimentales suffisantes et de qualité, ce qui n'est pas sans difficultés du fait de la faible dimension des réacteurs. En particulier concernant la mesure des profils de températures au sein des réacteurs. Un travail sur une instrumentation non intrusive (caméra IR, etc...) ou une instrumentation de très faible dimension serait utile.

D'un autre point de vue, des modélisations plus précises des réacteurs pourraient être réalisées étant donné les limites de l'application de la méthode d'homogénéisation du V.E.R. aux réacteurs étudiés. Pour cela il faudrait toutefois réaliser des analyses de tomographie de la géométrie des structures catalytiques afin de pouvoir les représenter finement, ce qui permettrait la prise en compte des courts-circuits aux parois. La définition de certaines propriétés du milieu, comme la nature du contact thermique entre les grains, demeureraient cependant difficilement accessible.

Finalement, la totalité de ces travaux et leurs perspectives ont été réalisés au regard d'un unique matériau catalytique et sont donc relatives à ses propriétés et ses caractéristiques propres. D'après les résultats et conclusions issus de ces travaux, il est possible de définir les caractéristiques que devraient présenter le catalyseur pour l'application et les réacteurs étudiés. La recherche de ces caractéristiques pourrait ainsi représenter une feuille de route aux développements futurs.

Un catalyseur est tout d'abord défini par son activité et sa sélectivité. A ce sujet, il a été montré que l'activité et la sélectivité du catalyseur étaient suffisantes pour réaliser la conver-

sion du CO_2en méthane. L'activité du catalyseur peut même sembler trop élevée car elle rend difficile la gestion thermique des réacteurs. Celle-ci devient toutefois limitante lorsqu'il s'agit d'atteindre des conversion supérieures à 95%, où de basses températures sont nécessaires. Améliorer l'activité des catalyseurs pour ces basses températures (<300 voire 250°C) est donc un premier enjeu. Toute augmentation de l'activité du catalyseur à des températures supérieures entrainerait toutefois des complications du point de vue de la gestion thermique du réacteur et la désactivation du catalyseur. Le développement optimal augmenterait donc l'activité à basse température tout en conservant à haute température une activité du même ordre que celle du catalyseur utilisé. Il s'agirait donc de formuler un catalyseur dont l'évolution de l'activité avec la température serait plus faible, c'est à dire qui abaisserait significativement l'énergie d'activation de la réaction.

Une autre caractéristique essentielle d'un catalyseur est sa stabilité, par rapport à la composition du gaz, mais surtout par rapport à la température. Le développement d'un catalyseur plus stable à haute température permettrait d'augmenter la durée de vie de celui-ci au sein des réacteurs et de relâcher les contraintes portant sur l'efficacité de la gestion thermique des réacteurs. Ce dernier point se traduirait par des besoins en intensifications plus faibles, entrainant des dimensions de canaux réactifs plus importantes et donc une plus grande compacité de réacteur, une diminution de leur coût de fabrication, une manutention du catalyseur simplifiée et finalement une réduction des coûts du procédé de méthanation. Enfin, bien que non traité dans ces travaux, la résistance des catalyseurs à l'empoisonnement représente aussi une voie d'amélioration des catalyseurs.

Références bibliographiques

Aasberg-Petersen K., Dybkjaer I., Ovesen C., Schø dt N., Sehested J., et Thomsen S. Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3(2) :423–459, May 2011.

ADEME . Contribution de l'ADEME à l'élaboration de visions énergétiques 2030-2050. Rapport technique, ADEME, 2013.

ADEME . Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire. Rapport technique, ADEME, GrDF, GRTgaz, 2014.

AIE . *Medium-term market report 2014 : market analysis and forecasts to 2020.* International Energy Agency, 2014.

Aldana P. U., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Bazin P., Thomas S., et Roger A. Catalytic CO_2 valorization into CH_4 on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 215 :201–207, Oct. 2013.

Alstrup I. On the Kinetics of Co Methanation on Nickel Surfaces. *Journal of Catalysis*, 151 (1) :216–225, Jan. 1995.

Andersson M., Abild-Pedersen F., Remediakis I., Bligaard T., Jones G., Engbæ k J., Lytken O., Horch S., Nielsen J., et Sehested J. Structure sensitivity of the methanation reaction : H_2-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 255(1) :6–19, Apr. 2008.

Asensio D. A., Zambon M. T., Mazza G. D., et Barreto G. F. Heterogeneous Two-Region Model for Low-Aspect-Ratio Fixed-Bed Catalytic Reactors. Analysis of Fluid-Convective Contributions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(9) :3587–3605, Mar. 2014.

Avetisov A. K., Rostrup-Nielsen J. R., Kuchaev V. L., Bak Hansen J. H., Zyskin A. G., et Shapatina E. N. Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 315(2) : 155–162, 2010.

Aziz M. A. A., Jalil A. A., Triwahyono S., et Ahmad A. CO_2 methanation over heterogeneous catalysts : recent progress and future prospects. *Green Chem.*, 17(5) :2647–2663, 2015.

Bartholomew C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 24(1) :67–112, 1982.

Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst desactivation. *Applied catalysis : General*, 212 :17, 2001.

Behnam M., Dixon A. G., Nijemeisland M., et Stitt E. H. A New Approach to Fixed Bed Radial Heat Transfer Modeling Using Velocity Fields from Computational Fluid Dynamics Simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(44) :15244–15261, Nov. 2013.

Beuls A., Swalus C., Jacquemin M., Heyen G., Karelovic A., et Ruiz P. Methanation of CO2 : Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al_2o_3 catalyst. *Applied Catalysis B : Environmental*, 113-114 :2–10, Feb. 2012.

Bey O. et Eigenberger G. Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. *International Journal of Thermal Sciences*, 40(2) :152–164, Feb. 2001.

Bianchi E., Heidig T., Visconti C. G., Groppi G., Freund H., et Tronconi E. An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-/endo-thermic catalytic processes in tubular reactors. *Chemical Engineering Journal*, 198-199 :512–528, Aug. 2012.

Bianchi E., Heidig T., Visconti C. G., Groppi G., Freund H., et Tronconi E. Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts : Wall heat transfer coefficient. *Catalysis Today*, 216 :121–134, Nov. 2013.

Bird R. B., Stewart W. E., et Lightfoot E. N. *Transport phenomena*. Wiley, New York, rev. 2. ed edition, 2007.

Bligaard T., Nø rskov J., Dahl S., Matthiesen J., Christensen C., et Sehested J. The Brønsted - Evans - Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 224(1) :206–217, May 2004.

Borgschulte A., Gallandat N., Probst B., Suter R., Callini E., Ferri D., Arroyo Y., Erni R., Geerlings H., et Züttel A. Sorption enhanced CO_2 methanation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(24) :9620, 2013.

Brinkman H. C. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Applied Scientific Research*, 1(1) :27–34, 1949.

Brooks K. P., Hu J., Zhu H., et Kee R. J. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, 62(4) : 1161–1170, Feb. 2007.

Cheng P. et Vortmeyer D. Transverse thermal dispersion and wall channelling in a packed bed with forced convective flow. *Chemical Engineering Science*, 43(9) :2523–2532, Jan. 1988.

De Jaeger P., TJoen C., Huisseune H., Ameel B., De Schampheleire S., et De Paepe M. Assessing the influence of four cutting methods on the thermal contact resistance of open-cell aluminum foam. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(21-22) :6142–6151, Oct. 2012.

Delgado J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat and Mass Transfer*, 42(4) :279–310, Feb. 2006.

Deshmukh S. R., Tonkovich A. L. Y., Jarosch K. T., Schrader L., Fitzgerald S. P., Kilanowski D. R., Lerou J. J., et Mazanec T. J. Scale-Up of Microchannel Reactors For Fischer-Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(21) :10883–10888, Nov. 2010.

Dixon A. G. Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(3) :507–527, June 2012.

Dixon A. G. et Labua L. A. Wall-to-fluid coefficients for fixed bed heat and mass transfer. *International Journal of heat and mass transfer*, 28(4) :879–881, 1985.

Dupont R., Gauthier P., et Marty P. Method for producing carbon monoxide by reverse conversion with an adapted catalyst, June 19 2003. US Patent App. 10/220,873.

Eckle S., Anfang H.-G., et Behm R. J. What drives the selectivity for CO methanation in the methanation of CO_2-rich reformate gases on supported Ru catalysts ? *Applied Catalysis A : General*, 391(1-2) :325–333, Jan. 2011.

Eigenberger G. On the dynamic behavior of the catalytic fixed-bed reactor in the region of multiple steady states. Pt. 1, The influence of heat conduction in two phase models. *Chemical Engineering Science*, 27 :1909–1915, 1972.

Eigenberger G. et Ruppel W. Catalytic Fixed-Bed Reactors. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, July 2012.

El-Genk M. S. et Tournier J.-M. Noble gas binary mixtures for gas-cooled reactor power plants. *Nuclear Engineering and Design*, 238(6) :1353–1372, June 2008.

ERG Aerospace . Site internet d'ERG Aerospace. "`http://http://www.ergaerospace.com/`",consulté le 20 Juillet, 2015.

Ergun S. Fluid flow throught packed bed columns. *Chemical Engineering Progess*, 48(2) :89–94, 1952.

Fiers B. *Transfert de chaleur en proche paroi en dispersion dans un milieu poreux granulaire. application aux réacteurs en lits parcourus par un fluide gazeux*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.

Frey M., Edouard D., et Roger A.-C. Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3) :283–292, Mar. 2015.

Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Guangwen X., Fangna G., et Fabing S. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*, 2 :2358–2368, 2012.

Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., et Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.*, 5(29) :22759–22776, 2015.

Giese M., Rottschäfer K., et Vortmeyer D. Measured and modeled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. *AIChE Journal*, 44(2) :484–490, 1998.

GrDF . Prescriptions techniques du distributeur GrDF, 2009.

Gunn D. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chemical Engineering Science*, 42(2) : 363–373, Jan. 1987.

Haldor-Topsøe . Site internet d'Haldor Topsoe. "http://www.topsoe.com/",consulté le 24 Juin, 2015.

Harms H., Höhlein B., et Skov A. Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase beim Energie-Transport. *Chemie Ingenieur Technik*, 52(6) :504–515, 1980.

Holladay J., Brooks K., Wegeng R., Hu J., Sanders J., et Baird S. Microreactor development for Martian in situ propellant production. *Catalysis Today*, 120(1) :35–44, Jan. 2007.

Hsu C. T. Dynamic Modeling of Convective Heat Transfer in Porous Media. In Vafai K., editor, *Handbook of Porous Media, Second Edition*, pages 39–80. CRC Press, Mar. 2005.

Hu J., Brooks K. P., Holladay J. D., Howe D. T., et Simon T. M. Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production. *Catalysis Today*, 125(1-2) : 103–110, July 2007.

Hugo J.-M. *Transferts dans les milieux cellulaires à forte porosité*. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 2012.

Hugo J.-M., Brun E., et Topin F. Metal Foam Effective Transport Properties. In *Evaporation, condensation and heat transfer*. Dr. Amimul Ahsan, Intech, 2011.

Inayat A., Freund H., Zeiser T., et Schwieger W. Determining the specific surface area of ceramic foams : The tetrakaidecahedra model revisited. *Chemical Engineering Science*, 66 (6) :1179–1188, Mar. 2011.

Jensen J. H., Poulsen J. M., et Andersen N. U. From Coal to clean energry. *Nitrogen+Syngas 310*, 2011.

Karelovic A. et Ruiz P. Mechanistic study of low temperature CO_2 methanation over Rh/TiO2 catalysts. *Journal of Catalysis*, 301 :141–153, May 2013.

Kee R. J., Coltrin M. E., et Glarborg P. *Chemically reacting flow : theory and practice*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2003.

Kolb G. Review : Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 65 : 1–44, Mar. 2013.

Kopyscinski J. *Production of synthetic natural gas in a fluidized bed reactor*. Thèse de doctorat, ETH Zürick, 2010.

Lebarbier V. M., Dagle R. A., Kovarik L., Albrecht K. O., Li X., Li L., Taylor C. E., Bao X., et Wang Y. Sorption-enhanced synthetic natural gas (SNG) production from syngas : A novel process combining CO methanation, water-gas shift, and CO_2 capture. *Applied Catalysis B : Environmental*, 144 :223–232, Jan. 2014.

Lefebvre J., Götz M., Bajohr S., Reimert R., et Kolb T. Improvement of three-phase methanation reactor performance for steady-state and transient operation. *Fuel Processing Technology*, 132 :83–90, Apr. 2015.

Lehr M., Dachs J., Egner F., Bank R., Stürmer B., Frick V., et Specht M. Shell-and-tube reactor for carrying out catalytic gas phase reactions, Feb. 24 2015. US Patent 8,961,909.

Levec J. et Carbonell R. G. Longitudinal and lateral thermal dispersion in packed beds. Part I : Theory. *AIChE Journal*, 31(4) :581–590, 1985.

Li C.-H. et Finlayson B. A. Heat transfer in packed beds - a reevaluation. *Chemical Engineering Science*, 32(9) :1055–1066, 1977.

Liu S. et Masliyah J. H. Dispersion in Porous Media. In *Handbook of Porous Media, Second Edition*, pages 81–140. CRC Press, Mar. 2005.

Liu Z., Chu B., Zhai X., Jin Y., et Cheng Y. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel*, 95 :599–605, May 2012.

Lunde P. J. et Kester F. L. Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1) :27–33, 1974.

Maestri M., Beretta A., Groppi G., Tronconi E., et Forzatti P. Comparison among structured and packed-bed reactors for the catalytic partial oxidation of CH_4 at short contact times. *Catalysis Today*, 105(3-4) :709–717, Aug. 2005.

Man-Diesel . Site internet de Man Diesel et Tubo SE. "http://dwe.man.eu/chemical-reactors/tubular-reactors-with-air-oil-boiling-and-pressure-water-\cooling/methanation-reactors-(sng)" ,consulté le 25 Juin, 2015.

Mancin S., Zilio C., Diani A., et Rossetto L. Air forced convection through metal foams : Experimental results and modeling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 62 : 112–123, July 2013.

Martin H. Low peclet number particle-to-fluid heat and mass transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 33(7) :913–919, Jan. 1978.

McBride B. J., Sanford G., et Martin A. R. Coefficient for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species. *NASA Technical Memorandum 4513*, 1993.

Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Applied Catalysis A : General*, 315 :1–17, Nov. 2006.

Montebelli A., Visconti C. G., Groppi G., Tronconi E., Cristiani C., Ferreira C., et Kohler S. Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates. *Catalysis Science & Technology*, 4(9) :2846, Mar. 2014.

Nguyen N. L. *Analysis of the influence of hydrodynamics in hydrotreating of diesel oil in trickle bed reactors via MRI-measurements*. Thèse de doctorat, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2011.

Nguyen T., Wissing L., et Skjø th Rasmussen M. High temperature methanation : Catalyst considerations. *Catalysis Today*, 215 :233–238, Oct. 2013.

Nield D. A. et Bejan A. *Convection in porous media*. Springer Science+Business Media, New York, 4th ed edition, 2013.

Ohya H., Fun J., Kawamura H., Itoh K., Ohashi H., Aihara M., Tanisho S., et Negishi Y. Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *Journal of Membrane Science*, 131(1-2) :237–247, Aug. 1997.

Oliveira E. L. G. *Sorption enhanced steam methane reforming process for continuous production of hydrogen in pressure swing adsorptive reactors*. Thèse de doctorat, Universidade do Porto, 2009.

Oliveira E. L. G., Grande C. A., et Rodrigues A. E. Steam methane reforming in a Ni/Al_2O_3 catalyst : Kinetics and diffusional limitations in extrudates. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87(6) :945–956, Dec. 2009.

Pan Q., Peng J., Wang S., et Wang S. In situ FTIR spectroscopic study of the CO_2 methanation mechanism on $Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. *Catal. Sci. Technol.*, 4(2) :502–509, 2014.

Pedersen K., Skov A., et Rostrup-Nielsen J. R. Catalityc aspects of high temperature methanation. In *Symposium on catalytic reactions involving synthesis gas*, Houston, 1980.

Perry R. H. et Green D. W., editors. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill, New York, 8th ed edition, 2008.

Pierce B. L. The Influence of Recent Heat Transfer Data on Gas Mixtures (He-Ar, H_2-CO_2) on Closed Cycle Gas Turbines. *Journal of Engineering for Power*, 103(1) :114, 1981.

Quach T. Q. P. et Rouleau D. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst in a continuous stirred tank reactor. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 26(1) :527–535, 1976.

Quintard M. et Whitaker S. Coupled, Nonlinear Mass Transfer and Heterogeneous Reaction in Porous Media. In Vafai K., editor, *Handbook of Porous Media, Second Edition*, pages 3–37. CRC Press, Mar. 2005.

Rasmussen N. B. Technologies relevant for gasification and methanation in Denmark. *Project : Detailed analysis of bio-SNG technologies and other RE-gases. ForskNG*, 10689, 2012.

Rohsenow W. M., Hartnett J. P., et Cho Y. I., editors. *Handbook of heat transfer*. McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York, 3rd ed edition, 1998.

Rolland M. *Des limites à la réduction d'échelle en réacteur de test catalytique en lit fixe ?* Thèse de doctorat, Université Claude Bernard LYON 1, 2014.

Rostrup-Nielsen J. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 85(1) :31–43, Jan. 1984.

Rostrup-Nielsen J., Pedersen K., et Sehested J. High temperature methanation Sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis A : General*, 330 :134–138, Oct. 2007.

Sabatier J., P. et Senderens. Nouvelles syntheses de methane. *Compt. Rend.*, 134 :514–516, 1902.

Saleh K. et Guigon P. Caractérisation et analyse des poudres : Propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, (J2251), 2009.

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F., et Zahara O. *Cinétique et catalyse*. ED. Tec & doc, Paris, 2011.

Sehested J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, 111(1-2) : 103–110, Jan. 2006.

Sehested J., Dahl S. r., Jacobsen J., et Rostrup-Nielsen J. R. Methanation of CO over Nickel : Mechanism and Kinetics at High H_2 /CO Ratios. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (6) :2432–2438, Feb. 2005.

Sehested J., Gelten J. A., et Helveg S. Sintering of nickel catalysts : Effects of time, atmosphere, temperature, nickel-carrier interactions, and dopants. *Applied Catalysis A : General*, 309(2) : 237–246, Aug. 2006.

Silvey L. *Hydrogen and Syngas Production from Biodiesel Derived Crude Glycerol*. Thèse de doctorat, University of Kansas, 2012.

Sterner M. *Bioenergy and renewable power methane in integrated renewable energy systems*. Thèse de doctorat, Universität Kassel, 2009.

Todd B. et Young J. B. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *Journal of power Sources*, 110(1) :186–200, 2002.

Trambouze P. et Euzen J.-P. *Chemical reactors : from design to operation*. Institut français du pétrole publications. Editions Technip, Paris, new ed edition, 2004.

Tronconi E., Groppi G., et Visconti C. G. Structured catalysts for non-adiabatic applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5 :55–67, Aug. 2014.

Tsotsas E. et Martin H. Thermal conductivity of packed beds : A review. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 22(1) :19–37, July 1987.

van Antwerpen W., du Toit C., et Rousseau P. A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles. *Nuclear Engineering and Design*, 240(7) :1803–1818, July 2010.

Villermaux J. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. Génie des procédés de l'École de Nancy. TEC-&-DOC-Lavoisier, Paris, 2. éd. rev. et augm edition, 1993.

Walspurger S., Elzinga G. D., Dijkstra J. W., Saric M., et Haije W. G. Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production : Experimental results and thermodynamic considerations. *Chemical Engineering Journal*, 242 :379–386, Apr. 2014.

Wang W., Wang S., Ma X., et Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 40(7) :3703, 2011.

Whitaker S. Conservation Equations. In Ho C. K. et Webb S. W., editors, *Gas Transport in Porous Media*, volume 20, pages 71–120. Springer Netherlands, 2006.

Wilke C. R. et Fairbanks D. F. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry*, page 471, 1950.

Winterberg M. et Tsotsas E. Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds. *AIChE Journal*, 46(5) :1084–1088, May 2000.

Winterberg M., Tsotsas E., Krischke A., et Vortmeyer D. A simple and coherent set of coefficients for modelling of heat and mass transport with and without chemical reaction in tubes filled with spheres. *Chemical Engineering Science*, 55(5) :967–979, Mar. 2000.

Xu J. et Froment G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift : I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 35(1) :88–96, 1989.

Zhang J., Fatah N., Capela S., Kara Y., Guerrini O., et Khodakov A. Y. Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. *Fuel*, 111 :845–854, Sept. 2013.

Zuberbühler U., Specht M., Brinner A., Baumgart F., Stürmer B., et Feigl B. Power-to-gas : Technical progress and perspectives. In *International Renewable Energy Storage conference*, Düsseldorf, Sept. 2015.

Annexe A

Conséquences des spécifications des réseaux de gaz pour l'étape de méthanation d'un procédé de Power-to-gas

Afin d'être injecté sur les réseaux de gaz naturels, le gaz issu du procédé de méthanation doit répondre à certaines spécifications fournies dans le tableau A.1. Si ce n'est pas le cas une étape de mise aux spécifications est alors nécessaire, impliquant un surcoût d'investissement et d'exploitation du procédé de Power-to-gas.

En considérant uniquement la réaction de méthanation du CO_2, ce qui équivaut à considérer une sélectivité en méthane de 100%, il est possible de relier ces spécifications au taux de conversion du CO_2.

Le tableau A.2 présente les taux de conversion nécessaires au respect des spécifications portant sur la composition en CO_2 et en hydrogène dans le cas d'une alimentation stœchiométrique (CO_2/H_2=4). Pour ces calculs, l'eau est considérée comme entièrement condensée. Le respect de ces deux spécifications nécessite donc d'atteindre de très forts taux de conversion, supérieurs à 98,4%.

Une autre contrainte importante concerne le pouvoir calorifique supérieur (ou PCS) et l'indice de Wobbe, défini comme le rapport entre le PCS et la racine carrée de la densité du gaz produit. La figure A.1 présente les évolutions de ces deux caractéristiques en fonction du taux de conversion du CO_2 dans le cas d'une alimentation stœchiométrique. L'eau est encore une fois considérée comme intégralement condensée.

Encore une fois, de forts taux de conversion sont requis pour satisfaire ces spécifications. L'obtention d'un gaz correspond aux critères d'un gaz de type B est impossible à partir d'une alimentation stœchiométrique en raison d'une teneur en hydrogène trop élevée. Des teneurs en hydrogène trop importantes entrainent en effet une diminution du PCS, celui de l'hydrogène étant plus de trois fois inférieur à celui du méthane, et une augmentation de l'indice de Wobbe en raison sa plus faible densité. L'obtention d'un gaz de type H est quant à elle possible mais

Caractéristique	Spécification
Pouvoir Calorifique Supérieur (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar)	Gaz de type H(1) : 10,7 à 12,8 kWh/m³(n) (combustion 25°C : 10,67 à 12,77) Gaz de type B(1) : 9,5 à 10,5 kWh/m³(n) (combustion 25°C : 9,48 à 10,47)
Indice de Wobbe (conditions de combustion 0 °C et 1,01325 bar) (2)	Gaz de type H : 13,64 à 15,70 kWh/m³(n) (combustion 25°C:13,6 à 15,66) Gaz de type B : 12.01 à 13,06 kWh/m³(n) (combustion 25°C : 11,97 à 13,03)
Densité	Comprise entre 0,555 et 0,70
Point de rosée eau	Inférieur à -5°C à la Pression Maximale de Service du réseau en aval du Raccordement (3)
Point de rosée hydrocarbures (4)	Inférieur à -2°C de 1 à 70 bar
Teneur en soufre total	Inférieure à 30 mgS/m³(n)
Teneur en soufre mercaptique	Inférieure à 6 mgS/m³(n)
Teneur en soufre de H_2S + COS	Inférieure à 5 mgS/m³(n)
Teneur en CO_2	Inférieure à 2,5 % (molaire)
Teneur en Tétrahydrothiophène (produit odorisant THT)	Comprise entre 15 et 40 mg/m³(n)
Teneur en O_2	Inférieure à 100 ppmv
Impuretés	Gaz pouvant être transporté, stocké et commercialisé sans subir de traitement supplémentaire
Hg	Inférieur à 1 µg/m³(n)
Cl	Inférieur à 1 mg/m³(n)
F	Inférieur à 10 mg/m³(n)
H_2	Inférieur à 6 %
NH_3	Inférieur à 3 mg/m³(n)
CO	Inférieur à 2 %

Gaz de type H : Gaz à haut pouvoir calorifique.
Gaz de type B : Gaz à bas pouvoir calorifique.

Tableau A.1 – Spécifications des réseaux de gaz naturels français (GrDF 2009). (*L'indice de Wobbe est défini comme le rapport entre le PCS et la racine carrée de la densité du gaz.*)

requiert des taux de conversion très élevés, supérieurs à 99%.

Spécification	CO_2 <2,5%	H_2 <6%
Taux de conversion nécessaire (%)	97,2	98,4

Tableau A.2 – Taux de conversion du CO_2 nécessaires avec une alimentation stœchiométrique (CO_2/H_2=4) afin de respecter les spécifications des réseaux de gaz naturel français concernant la composition en CO_2 et H_2.

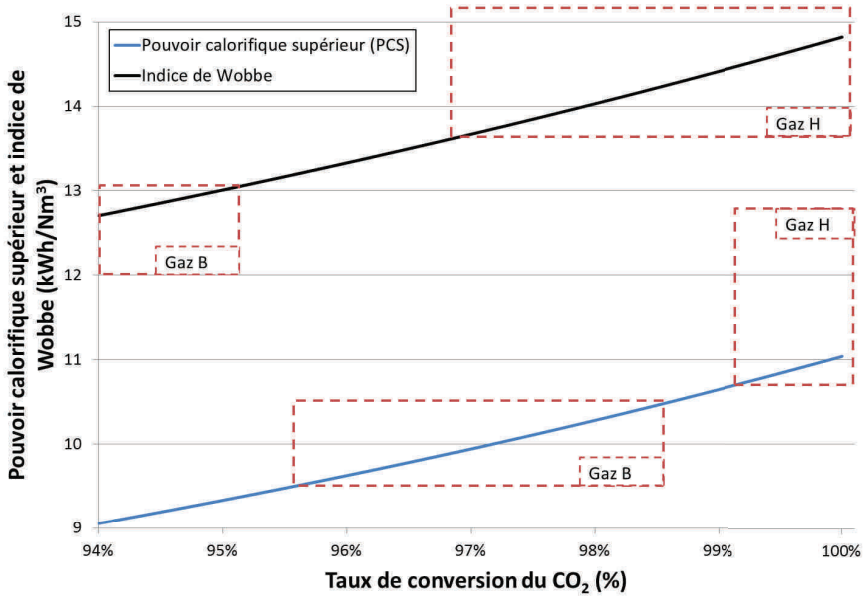


FIGURE A.1 – Evolution du pouvoir calorifique supérieur et de l'indice de Wobbe du gaz issu du procédé de méthanation du CO_2 avec une alimention stœchiométrique(CO_2/H_2=4). (*L'indice de Wobbe est défini comme le rapport entre le PCS et la racine carrée de la densité du gaz.*)

Il semble donc très difficile de produire un gaz compatible avec les spécifications des réseaux de gaz. Une étape de mise aux spécifications du gaz concernant la teneur en CO_2 et/ou en hydrogène semble donc incontournable. L'obtention de taux de conversion élevés en sortie de réacteur de méthanation permettra toutefois de limiter la taille des installations nécessaires et ainsi de limiter les surcoûts associés.

Néanmoins, ces calculs illustratifs ont été réalisés en considérant une alimentation stœchiométrique. L'utilisation de ratios CO_2/H_2 différents pourrait également permettre de limiter les coûts de mise aux spécifications. Il est toutefois nécessaire d'étudier l'influence de ces ratios sur l'équilibre thermodynamique de la réaction, les vitesses de réactions et la désactivation du catalyseur afin de discuter du réel intérêt de ces conditions de fonctionnement.

Annexe B

Calcul du taux de conversion et des sélectivités et incertitudes associées

En utilisant les différentes informations mesurées sur les bancs d'essai, il est possible de calculer le taux de conversion du CO_2 de plusieurs façons. Afin de vérifier la cohérence des différentes mesures, les méthodes utilisant des informations indépendantes sont privilégiées.

Le taux de conversion du CO_2 et la sélectivité du composé i, i étant le méthane, le CO ou l'éthane, sont définis comme suit :

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,entree} - F_{CO_2,sortie}}{F_{CO_2,entree}} \tag{B.1}$$

$$S_i = \frac{F_{i,sortie}}{F_{CO_2,entree} - F_{CO_2,sortie}} \tag{B.2}$$

B.1 Bilan de matière sur les espèces carbonées

Une méthode de calcul directe de la conversion et des différentes sélectivités consiste à effectuer un bilan de matière sur les espèces carbonées identifiées. Ce bilan conduit aux expressions suivantes :

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CH_4,sortie} + F_{CO,sortie} + 2.F_{C_2H_6,sortie}}{F_{CH_4,sortie} + F_{CO,sortie} + 2.F_{C_2H_6,sortie} + F_{CO_2,sortie}} \tag{B.3}$$

$$= \frac{x_{CH_4,sortie} + x_{CO,sortie} + 2.x_{C_2H_6,sortie}}{x_{CH_4,sortie} + x_{CO,sortie} + 2.x_{C_2H_6,sortie} + x_{CO_2,sortie}} \tag{B.4}$$

$$S_i = \frac{n_{C,i}.F_{i,sortie}}{F_{CH_4,sortie} + F_{CO,sortie} + 2.F_{C_2H_6,sortie}} = \frac{n_{C,i}.x_{i,sortie}}{x_{CH_4,sortie} + x_{CO,sortie} + 2.x_{C_2H_6,sortie}} \tag{B.5}$$

Où $x_{i,sortie}$ est la fraction molaire de l'espèce i en sortie du réacteur et $n_{C,i}$ est le nombre d'atomes de carbones contenus dans l'espèce i.

Cette méthode de calcul utilise donc les analyses du chromatrographe, dont l'incertitude est évaluée à 5% d'après les préconisations du fabricant. L'incertitude relative portant sur cette méthode de calcul est donc évaluée à 10%.

B.2 Bilan de matière sur les différentes espèces

Une seconde méthode de calcul consiste à effectuer un bilan de matière sur chaque espèce analysée par le chromatographe.

Les trois réactions intervenant majoritairement lors de la mise en œuvre de la méthanation de CO_2 sont la réaction de méthanation de CO_2 elle-même, celle de CO et enfin la réaction de RWGS. Parmi ces trois équations, seules deux sont indépendantes. Le tableau B.1 présente un bilan de matière effectué en considérant les réactions de méthanation de CO_2 (avancement x_1) et de RWGS (avancement x_2). L'eau est considérée comme condensée.

	CO_2	H_2	CH_4	$H_2O_{(cond.)}$	CO	Total gaz
Initial	1	R	0	0	0	R+1
Final	1-x_1-x_2	R-4.x_1-x_2	x_1	2.x_1+x_2	x_2	R+1-4.x_1

Tableau B.1 – Bilan de matière rapporté au nombre de moles de CO_2, avec R le ratio H_2/CO_2 initial.

Lorsque la sélectivité en méthane est égale à 100% (soit x_2=0), le taux de conversion en CO_2 peut être directement calculé d'après les équations suivantes, où R est le ratio H_2/CO_2 initial :

$$X_{CO_2} = \frac{1-(1+R).x_{CO_2,sortie}}{1-4.x_{CO_2,sortie}} \tag{B.6}$$

$$X_{CO_2} = \frac{R-(1+R).x_{H_2,sortie}}{4-4.x_{H_2,sortie}} \tag{B.7}$$

$$X_{CO_2} = \frac{(1+R).x_{CH_4,sortie}}{1+4.x_{CH_4,sortie}} \tag{B.8}$$

$$\tag{B.9}$$

Cette méthode de calcul ne fait donc intervenir qu'une seule composition mesurée par le chromatographe et permet notamment de vérifier la cohérence des différentes compositions analysées. En considérant une incertitude relative de 1% sur les débits en alimentation (incertitude retrouvée dans le ratio R et le terme 1 représentant le débit de CO_2), et une incertitude relative de 5% sur les analyses de compositions, les incertitudes présentées dans la figure B.1 sont calculées pour un mélange stœchiométrique (R=4).

Les incertitudes portant sur ces calculs peuvent donc être relativement élevées notamment pour les calculs utilisant un bilan de matière sur le CO_2 et l'hydrogène. Ceci est principalement dû aux évolutions de la composition du gaz en fonction de la conversion du CO_2, la fraction molaire du CO_2 et de l'hydrogène ne variant que peu aux basses conversions du fait de la diminution du nombre de moles total en phase gaz. Dans la pratique, les taux de conversions déterminés sont souvent supérieurs à 50%. La comparaison de ces trois méthodes conduit alors à des taux de conversions calculés compris dans un intervalle de +/- 5% relatifs. Pour des taux inférieurs, cet intervalle augmente à +/- 10% relatifs.

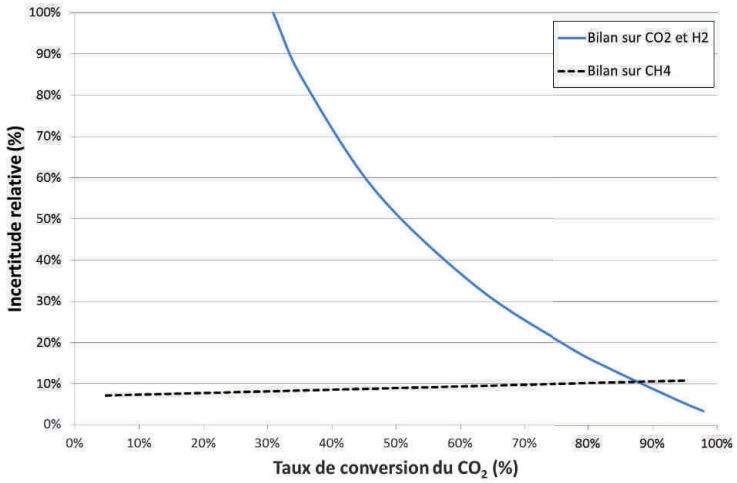


FIGURE B.1 – Incertitudes relatives sur le taux de conversion calculé avec un bilan de matière sur chaque constituant (en considérant un mélange stœchiométrique, soit R=4).

Lorsque la sélectivité en méthane n'est pas égale à 100%, ou ne peut pas être considérée comme telle (<95%), le calcul de la conversion est plus compliqué. Il est alors nécessaire de coupler deux analyses de composition pour déterminer la sélectivité et le taux de conversion, ce qui conduit à six possibilités de calculs. Un tel traitement a été exclusivement nécessaire lors de l'identification des lois cinétiques de réaction.
Une fois encore, la comparaison de ces méthodes de calculs conduit à des taux de conversion et des sélectivités compris dans un intervalle de +/- 5% relatifs.

B.3 Bilan de matière utilisant le débit massique mesuré en sortie de réacteur

En reprenant le bilan de matière présenté dans le tableau B.1 **et avec l'hypothèse d'une sélectivité en méthane de 100%**, il est possible de déterminer le taux de conversion du CO_2 d'après la mesure du débit massique après condensation de l'eau d'après l'équation suivante :

$$X_{CO_2} = \frac{\frac{\dot{M}}{F_{CO_2,entree}} - (R.M_{H_2} + M_{CO_2})}{M_{CH_4} - (4.M_{H_2} + M_{CO_2})} \tag{B.10}$$

Avec $\dot{M}$ le débit massique mesuré après condensation et M_i la masse molaire du composant i.

L'incertitude portant sur le taux de conversion calculé par cette équation est difficile à déterminer du fait de la fluctuation de la mesure et de celle des régulations du banc d'essai (pression,débit,..). Le taux de conversion calculé par cette méthode (lorsque la sélectivité en méthane est proche de 100%) est en bon accord avec les autres méthodes (+/- 5%).

B.4 Calcul du taux de conversion final et incertitudes

Le taux de conversion final est obtenu en effectuant la moyenne des taux de conversion calculés par les méthodes décrites précédemment. Pour chaque essai, il est vérifié que ces différents taux de conversion sont cohérents entre eux et compris dans un intervalle de +/- 5% relatif lorsque le taux de conversion est supérieur à 40%, et un intervalle de +/- 10% pour des taux compris entre 10 et 40% relatif. Dans toute cette thèse, les valeurs des incertitudes correspondantes sont considérées.

Annexe C

Résumé des essais réalisés lors de l'étude du réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré

Le tableau C.1 résume les conditions opératoires et les principaux résultats obtenus lors de la première campagne d'essai réalisée avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. Au cours de cette campagne, la désactivation du catalyseur a été évaluée grâce à la réalisation quotidienne d'une expérience de référence. Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes : pression opératoire égale à 1,25 bar, températures opératoires de 270°C et débits de CO_2/H_2 respectivement de 5 et 20 NL/min. Les taux de conversion obtenus lors de ces expériences de référence, $X_{CO_2,ref}$, sont reportés dans le tableau suivant.

Pression (bar)	Températures Op. (°C)	Débit CO_2 (NL/min)	Débit H_2 (NL/min)	$X_{CO_2,ref}$ (%)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	$S_{C_2H_6}$ (%)	ΔP (mbar)
1,25	270	2,5	10	42,6	58,2	99,7	0	0,28	389
1,25	280	2,5	10	42,6	82,0	99,7	0,14	0,12	347
1,25	290	2,5	10	42,6	87,9	99,8	0,14	0,03	341
1,25	300	2,5	10	42,6	90,6	99,9	0,15	0	343
1,25	270	5	20	42,6	42,6	99,7	0	0,34	>622
1,25	280	5	20	38,2	47,9	99,6	0	0,38	>622
1,25	290	5	20	38,2	79,2	99,8	0,12	0,04	>622
1,25	300	5	20	38,2	84,1	99,8	0,14	0,04	>622
1,25	270	7,5	30	38,2	27,8	99,5	0	0,54	>622
1,25	280	7,5	30	38,2	54,1	99,8	0,03	0,2	>622
1,25	290	7,5	30	38,2	77,0	99,8	0,13	0,05	>622
2,5	270	2,5	10	37,9	62,2	99,6	0,12	0,32	219
2,5	280	2,5	10	37,9	78,0	99,6	0,13	0,28	210
2,5	290	2,5	10	37,9	92,4	99,8	0,15	0,03	182
2,5	270	5	20	36,6	40,7	99,6	0,08	0,32	460
2,5	280	5	20	36,6	72,5	99,7	0,14	0,17	419
2,5	290	5	20	37,9	87,2	99,8	0,14	0,03	384
2,5	270	7,5	30	36,6	29,9	99,8	0	0,24	>622
2,5	280	7,5	30	36,6	75,7	99,8	0,14	0,05	622
4	270	5	20	36,2	49,8	99,5	0,09	0,36	301
4	275	5	20	36,2	59,3	99,5	0,013	0,34	296
4	280	5	20	36,2	88,3	99,8	0,014	0,03	244

Tableau C.1 – Résumé des essais réalisés lors de la première campagne d'essai avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. (*Conditions de référence : P=1,25 bar -T=270°C - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 20; 5 NL/min*)

Annexe D

Résumé des essais réalisés lors de l'étude du réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique

Le tableau D.1 résume les conditions opératoires et les principaux résultats obtenus lors de la campagne d'essai réalisée avec le réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique. Au cours de cette campagne, la désactivation du catalyseur a été évaluée grâce à la réalisation quotidienne d'une expérience de référence. Les conditions opératoires de cette expérience sont les suivantes : pression opératoire égale à 5 bar, températures opératoires de 280˚C et débits de CO_2/H_2 respectivement de 1 et 4 NL/min. Les taux de conversion obtenus lors de ces expériences de référence, $X_{CO_2,ref}$, sont reportés dans le tableau suivant.

Pression (bar)	Températures Op. (˚C)	Débit CO_2 (NL/min)	Débit H_2 (NL/min)	$X_{CO_2,ref}$ (%)	X_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	S_{CO} (%)	$S_{C_2H_6}$ (%)	ΔP (mbar)
5	280	1	4	12,3	12,3	96,1	3,7	0,17	<2
10	280	1	4	11,8	15,0	97,3	2,6	0,17	<2
15	280	1	4	11,8	16,5	97,8	2,0	0,18	<2
5	300	1	4	11,8	22,9	96,6	3,2	0,16	<2
10	300	1	4	11,8	27,3	97,9	2,0	0,18	<2
15	300	1	4	11,8	31,8	98,3	1,5	0,25	<2
5	330	1	4	11,5	42,2	97,4	2,4	0,14	<2
10	330	1	4	11,5	49,7	98,5	1,33	0,17	<2
15	330	1	4	11,5	56,3	98,9	0,9	0,21	<2
15	330	0,75	3	11,5	65,63	99,3	0,6	0,12	<2
15	330	2	8	11,5	34,4	97,9	1,9	0,18	<2
15	330	2,5	10	11,5	26,8	97,4	2,5	0,12	<2

Tableau D.1 – Résumé des essais réalisés avec le réacteur-échangeur monolithique à mousse métallique. (*Conditions de référence : P=5 bar -T=280˚C - Débits* H_2 *;* CO_2 *: 4 ; 1 NL/min*)

Annexe E

Analyse DRX des catalyseurs utilisés lors de l'étude de la désactivation du catalyseur

Les figures E.1 et E.2 présentent les diffractogrammes obtenus par analyse DRX sur les échantillons de catalyseur usagé prélevés suite aux essais réalisés sur de longues durées avec le réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré.

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre « BRÜKER D8 Advance (tube Cu-40 kV/30 mA) » avec un détecteur « LynxEye ». Le pas d'analyse utilisé est de 0,05° et la durée d'acquisition est 5 seconde par pas.

Les pics de diffraction du nickel correspondent aux angles 2θ=44,6°, 51,7° et 76,3°. Le plan cristallographique du nickel [2,0,0] utilisé pour les calculs de la taille moyenne des cristallites de nickel correspond à l'angle 2θ= 51,7°.

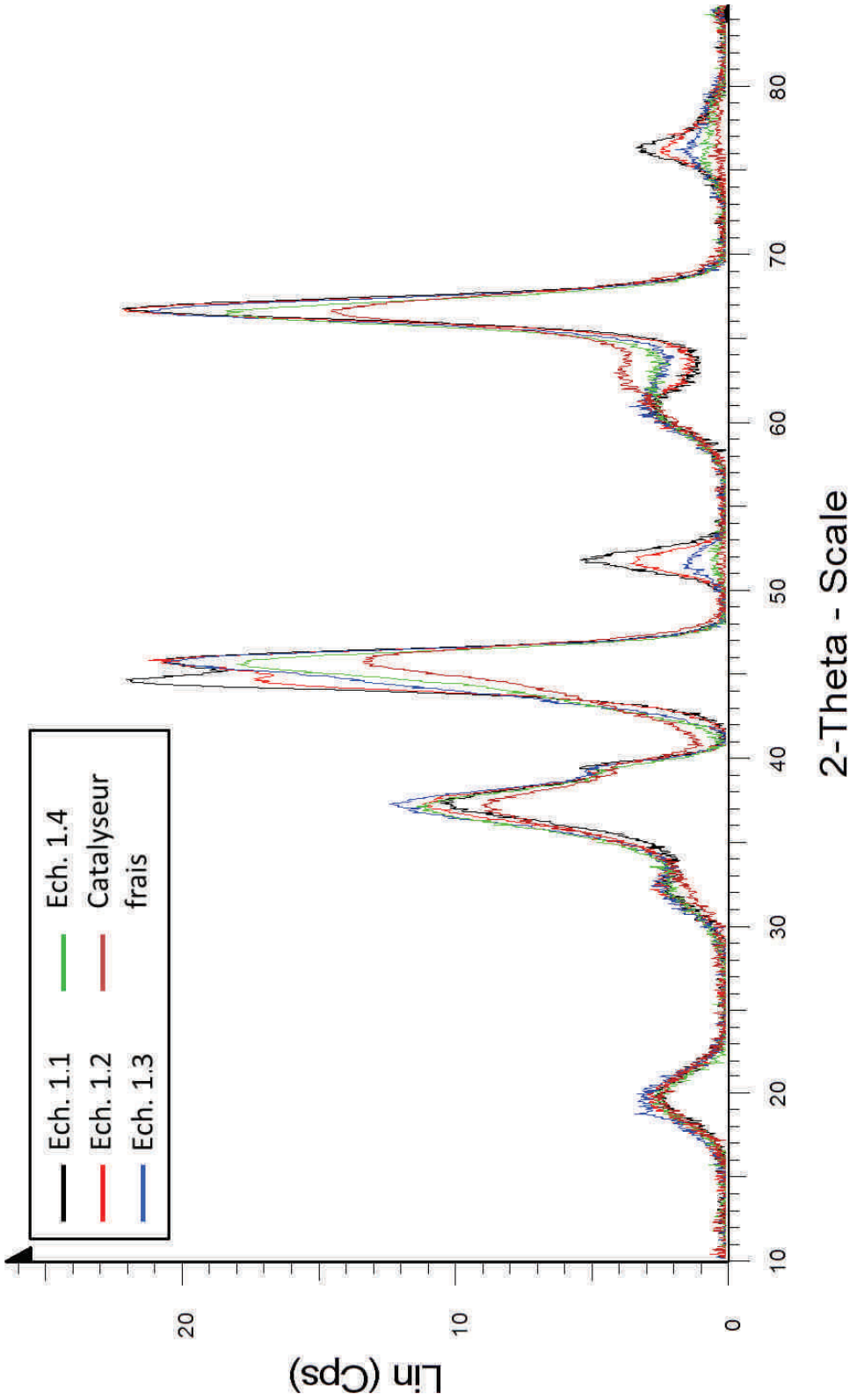


FIGURE E.1 – Diffractogrammes des catalyseurs usagés prélevés après le premier essai longue durée et du catalyseur frais.

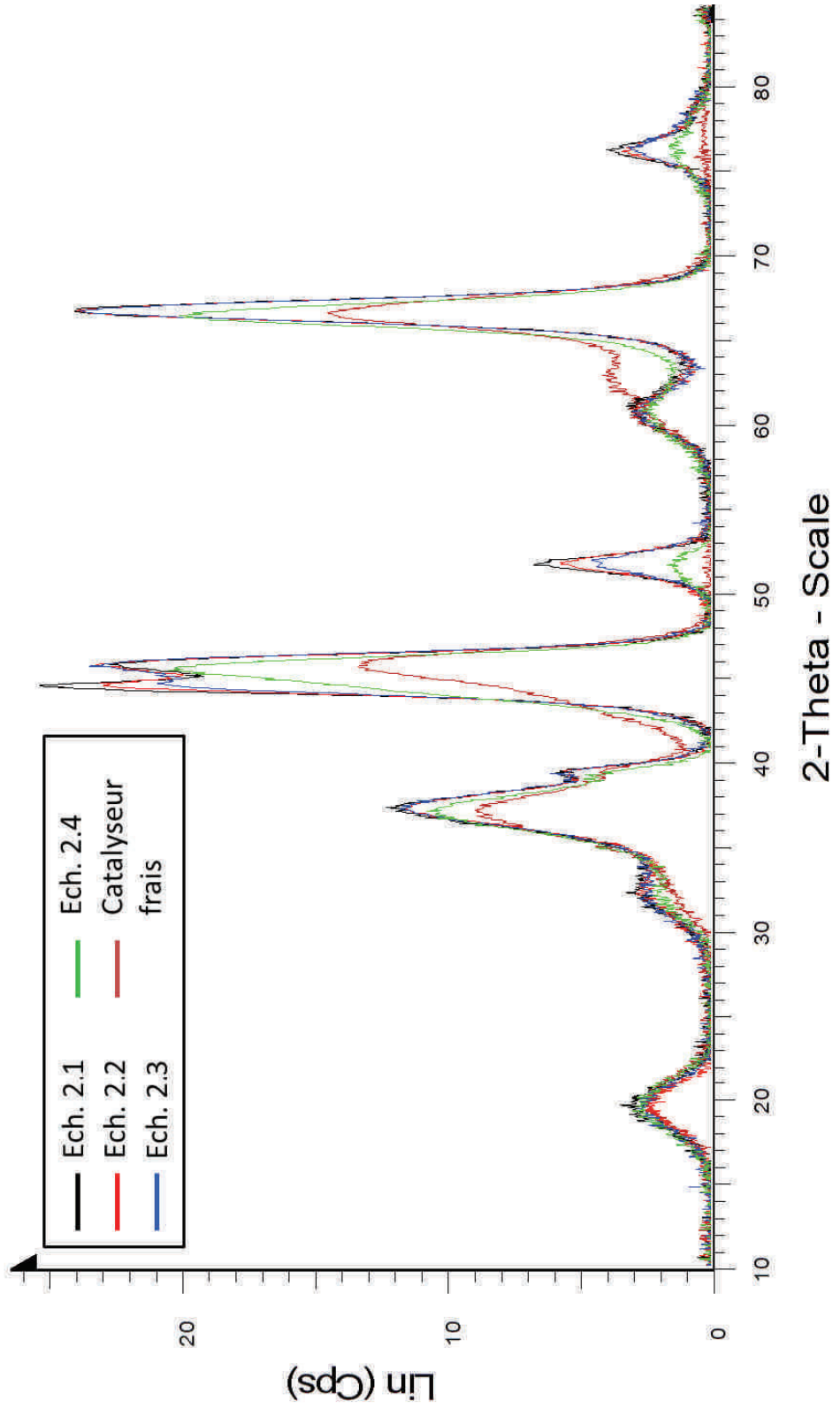


FIGURE E.2 – Diffractogrammes des catalyseurs usagés prélevés après le second essai longue durée et du catalyseur frais.

Annexe F

Pertes de pression mesurées aux bornes des structures catalytiques étudiées

La figure F.1 présente les pertes de pression linéiques mesurées en fonction de la vitesse superficielle du gaz, aussi appelée vitesse en fût vide. Les pertes de pression au sein du lit d'extrudats ont été mesurées avec le réacteur-échangeur annulaire, celles au sein du lit de poudre l'ont été avec le réacteur-échangeur milli-structuré. De manière prévisible, les pertes de pression sont beaucoup plus importantes au sein du lit de poudre du fait de la plus petites dimension des grains.

La figure F.2 présente les résultats obtenus avec les mousses cellulaires en aluminium sans dépôt. Il sera noté la plus grande incertitudes de mesures du fait des pertes de pression beaucoup plus faibles au sein de ces structures.

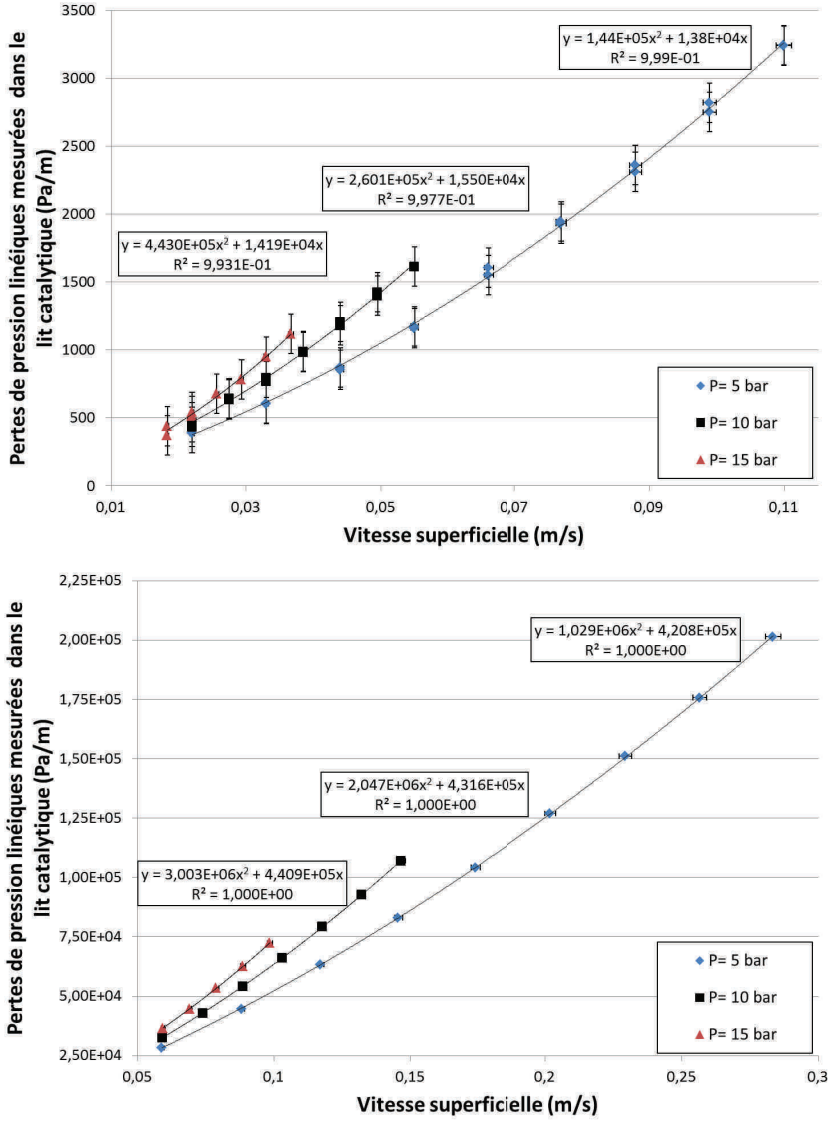


FIGURE F.1 – Pertes de pression linéiques mesurées au sein des lits fixes : (haut) extrudats *(d ≈ 1,6 mm)* - (bas) poudre broyée *(300µm < d < 400µm)*.

Enfin, la figure F.3 présente la comparaison des pertes de pression mesurées avec et sans dépôt sous une pression de 5 bar.

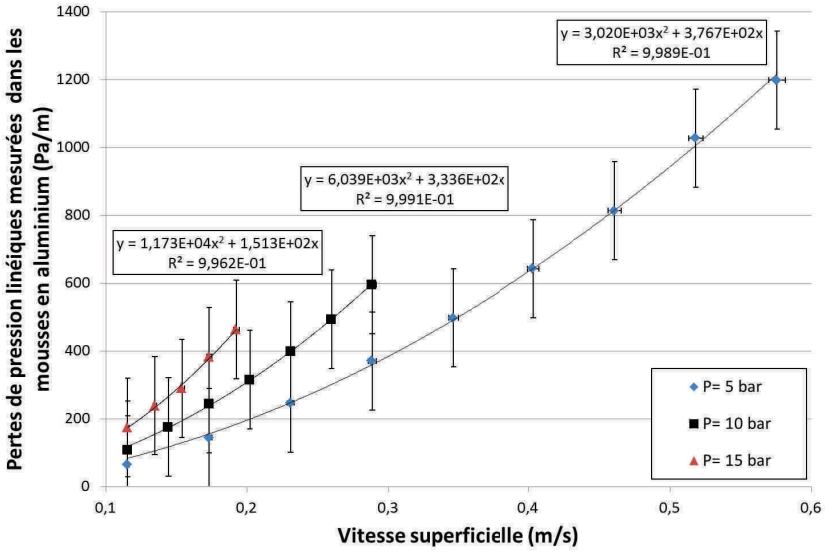


FIGURE F.2 – Pertes de pression linéiques mesurées au sein des mousses cellulaires *(ε = 92,5% - 40 PPI)*.

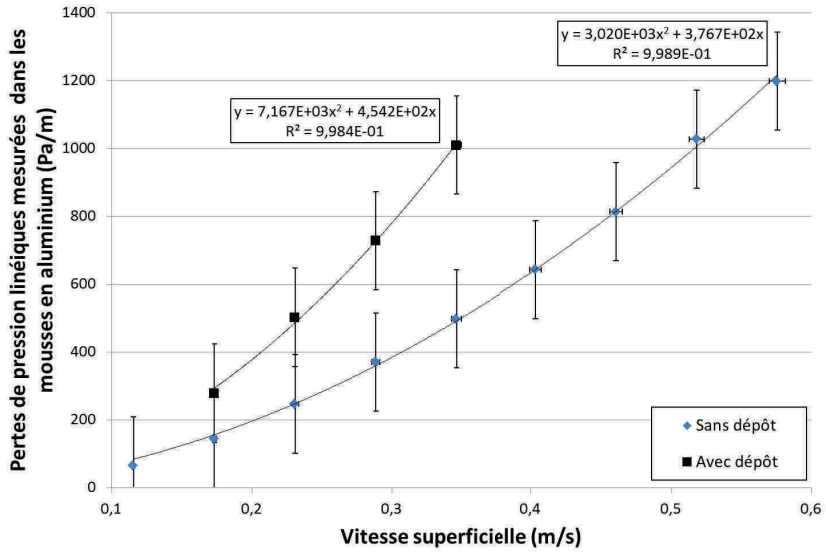


FIGURE F.3 – Pertes de pression linéiques mesurées à 5 bar au sein des mousses cellulaires avec et sans dépôt de catalyseur.

Julien DUCAMP

Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable.

Résumé

Découverte en 1902, la méthanation du CO_2 reçoit un intérêt grandissant pour son application aux procédés de stockage d'énergie électrique nécessaires au développement des énergies renouvelables. Sa mise en œuvre requiert le développement de réacteurs catalytiques innovants répondant au cahier des charges de cette application. Ces travaux sont dédiés à l'étude et l'optimisation de trois types de réacteurs-échangeurs conçus au cours de cette thèse : -un réacteur à lit fixe annulaire, -un réacteur à lit fixe milli-structuré et un réacteur à mousses métalliques supports de catalyseur. Leurs performances globales sont déterminées expérimentalement. La désactivation du catalyseur est étudiée et ses causes identifiées. Une modélisation des trois réacteurs permet la simulation de leur fonctionnement. Les propriétés hydrodynamiques et thermiques de leurs structures internes et les vitesses de réaction sont caractérisées expérimentalement. Les résultats numériques des simulations sont comparés aux expériences et complètent l'étude du comportement des réacteurs. Les modèles identifiés permettent finalement d'étudier les limites et les potentiels de ces réacteurs.

Mots clés : Power-to-gas, methanation de CO_2, réacteur-échangeur, modélisation, catalyseur nickel-alumine

Abstract

Discovered in 1902, the CO2 methanation is getting a growing interest for its application to electricity storage processes needed for the development of renewable energies. Its implementation requires the development of innovative catalytic reactors compatible with the specifications of this application. The present work focuses on the study of three reactor-exchangers designed during this thesis: - an annular fixed bed reactor, a milli-structured fixed bed reactor and a reactor which uses metallic foams as catalyst carriers. Their global performances are experimentally evaluated. The catalyst deactivation is studied and its causes identified. A modeling of these three reactors allows the simulation of their behavior. The hydrodynamic and thermal properties of their internal structure and the reaction kinetics are experimentally characterized. The numerical results of the simulations are compared to the experimental data and complete the analysis of the reactors behavior. The identified models are finally used to study the limits and the potentialities of the reactors.

Keywords: Power-to-gas, CO_2 methanation, reactor-exchanger, modeling, nickel-alumina catalyst