



Université Claude Bernard



# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **17 décembre 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame PANZONE Carlotta**

Titre de la thèse : « *Etude et optimisation du procédé d'hydrogénation du dioxyde de carbone en hydrocarbures gazeux et liquides* »

## Résumé



La thèse, intitulée « Etude et optimisation du procédé d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> vers des hydrocarbures gazeux et liquides », consiste en l'étude expérimentale et la modélisation de la réaction catalytique d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> pour la production d'hydrocarbures gazeux et liquides. Les objectifs principaux de la thèse sont les suivants :

- Le développement d'un modèle cinétique détaillé capable de décrire la vitesse de la réaction et la distribution des hydrocarbures dans différentes conditions opératoires.
- Le développement d'un modèle mathématique pour décrire le comportement du réacteur d'hydrogénation de CO<sub>2</sub> dans différentes conditions en tenant compte des phénomènes de transfert de chaleur et de masse entre la phase gazeuse et le catalyseur solide.
- L'étude du procédé global pour comprendre et améliorer son efficacité énergétique et de matière.
- La compréhension du mécanisme réactionnel et des possibles voies de formation des différents produits, ainsi que des sites actifs impliqués.

## Introduction.

Dans le contexte actuel de la transition énergétique, des nouvelles technologies se développent comme alternatives au pétrole dans différents domaines de l'énergie. La technologie Power-to-Liquid permet de produire des hydrocarbures synthétiques à partir de CO<sub>2</sub> et représente en même temps une technologie d'utilisation du CO<sub>2</sub> (contribuant à la réduction de la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère) et une solution pour le stockage de l'électricité renouvelable sous forme de vecteurs énergétiques liquides (limitant les problèmes de stockage et transport propres aux produits gazeux). La technologie de conversion directe du CO<sub>2</sub> en hydrocarbures gagne donc de l'intérêt et pourrait représenter une technologie de production d'hydrocarbures synthétiques pour le secteur des transports, notamment l'aviation, et l'industrie chimique.

La plupart des travaux publiés dans la littérature sur l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> vers des hydrocarbures ont été focalisés principalement sur le développement d'un catalyseur optimal pour maximiser la sélectivité vers les hydrocarbures visés. En particulier, l'ajout de promoteurs (comme du K et du Cu) aux catalyseurs à base de fer permet d'augmenter la production de chaînes longues et la conversion du CO<sub>2</sub>. A contrario, peu des travaux ont été dédiés à la modélisation de cette réaction : la plupart des modèles cinétiques qui ont été développés sont très simples et ne permettent pas de prédire la distribution des hydrocarbures.

En conséquence, on a identifié d'une part la nécessité de développer un modèle mathématique détaillé qui soit capable de décrire le comportement du réacteur et d'autre part la nécessité d'évaluer le rendement

énergétique et matière du procédé et de comprendre comment il pourrait être amélioré pour une éventuelle application à l'échelle industrielle.

## Résultats expérimentaux.

La plupart des essais expérimentaux ont été conduits dans un réacteur tubulaire à lit fixe à l'échelle du laboratoire, rempli avec un catalyseur à base de Fe, synthétisé par imprégnation du support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et dopé avec du potassium. Un protocole analytique a été développé pour permettre l'identification et la quantification de la plupart des produits obtenus, en phase gaz, ainsi qu'en phases liquides (organique et aqueuse). Différentes conditions opératoires ont été testées, en variant le GHSV, la température du four, la pression totale et le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  en entrée du réacteur.

Les résultats obtenus dans les conditions de référence (2080 Nml/g/h, 300°C, 15 bar,  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ ) sont montrés dans la Figure 1. On peut observer qu'une conversion de  $\text{CO}_2$  autour de 30% a été obtenue, avec une sélectivité de CO autour de 10%. Le méthane représente 35% et les oléfines  $\text{C}_2\text{-C}_4$  31% des produits obtenus (CO exclu). Globalement, les oléfines linéaires (majoritairement à chaînes courtes) représentent le produit principal. Au contraire, les paraffines sont produites en quantités inférieures. Une fraction significative est représentée par les oxygénés, acides et alcools principalement. Des chaînes ramifiées et des composés aromatiques ont également été observés en petites quantités (ils sont regroupés dans la catégorie « others »).

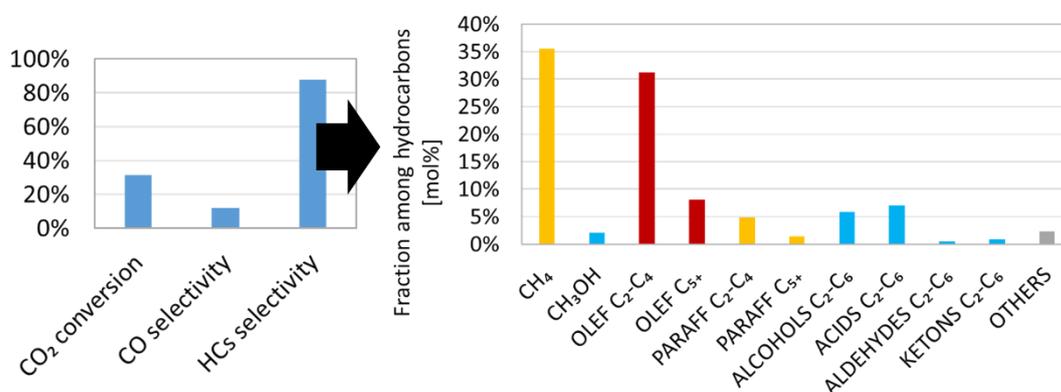


Figure 1. Résultats des essais expérimentaux obtenus en conditions de référence (2080 Nml/g/h, 300°C, 15 bar,  $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$ ).

## Développement du modèle macro-cinétique.

A partir des données expérimentales obtenues, un modèle macro-cinétique a été développé pour décrire le comportement de la réaction dans les différentes conditions testées. L'objectif est de développer un modèle qui soit assez détaillé pour décrire la formation des principaux produits observés (oléfines linéaires, paraffines linéaires et oxygénés), tout en restant assez simple pour pouvoir être introduit dans des modèles de réacteur plus complexes. Pour le développement du modèle on a donc choisi des lois cinétiques pour décrire les lois de vitesse de RWGS et FT basés sur des travaux antérieurs (Riedel et al., 2001). A ces lois cinétiques on a rajouté des paramètres qui permettent de décrire la distribution selon le nombre de carbone ( $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ) et la nature chimique du produit (O, P, OX).

Les paramètres cinétiques du modèle ont été dérivés via la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel Matlab. Une partie des résultats obtenus, comparés aux données expérimentales, est présentée dans la Figure 2. On peut observer que le modèle est capable de décrire avec une bonne précision les données expérimentales, même s'il nécessite encore quelques améliorations, notamment dans la description de la formation de méthane et des oléfines à chaînes courtes dans certaines conditions. Néanmoins, ce modèle permettra la simulation des comportements cinétiques dans des modèles de réacteur ou de procédés plus complexes.

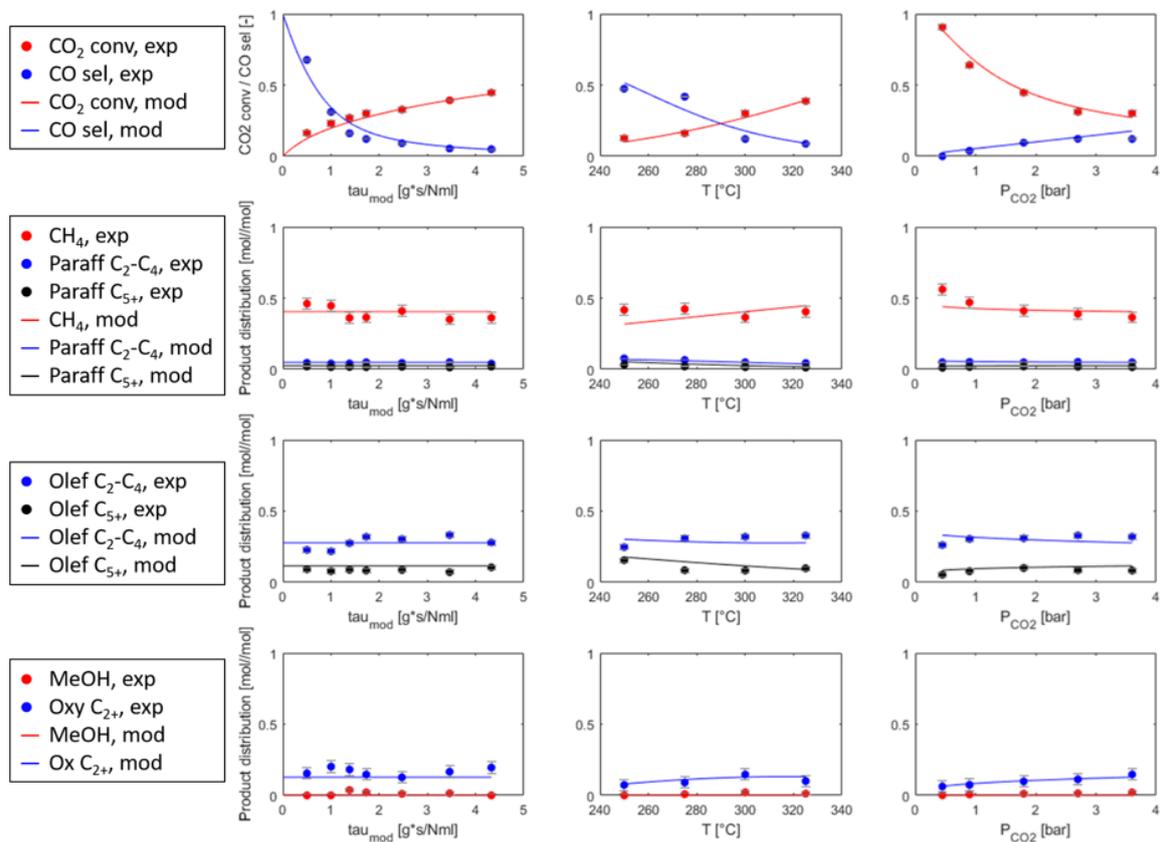


Figure 2. Résultats du modèle cinétique comparés aux données expérimentales. Les lignes représentent les résultats du modèle, les points les données expérimentales.

### Développement du modèle micro-cinétique.

En suivant une procédure identique à celle utilisée pour développer le modèle macro-cinétique, deux modèles cinétiques basés sur des hypothèses mécanistiques ont été développés et comparés. Le but de cette approche est de comprendre au moins partiellement comment les différents produits sont formés. En particulier, la formation d'oxygénés est investiguée. Le premier modèle est basé sur l'hypothèse que les oxygénés d'une part et les paraffines et oléfines d'autre part se forment sur les mêmes sites actifs, notamment des carbures de fer, considérés comme la phase active pour la réaction FT. Le deuxième modèle au contraire est basé sur l'hypothèse que les oxygénés se forment sur des sites actifs différents de ceux où les paraffines et les oléfines sont formés.

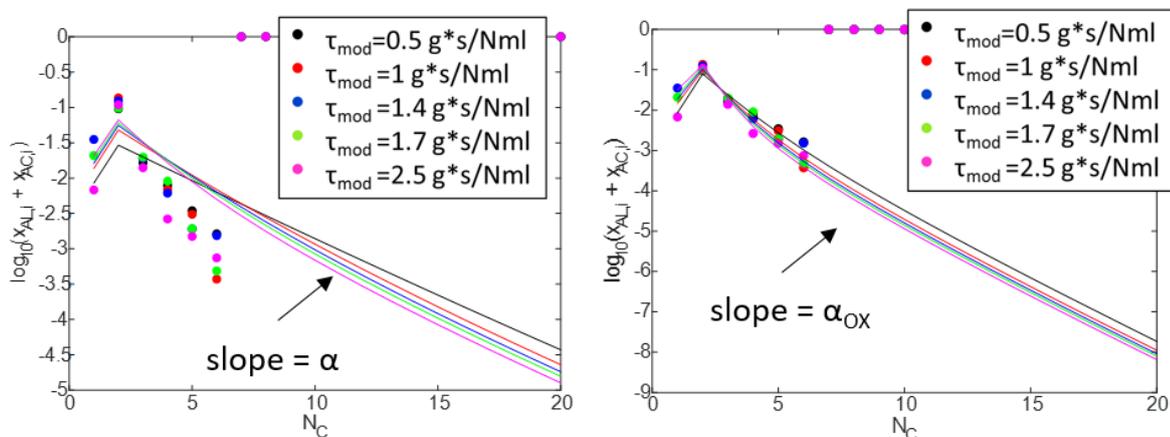


Figure 3. Distribution ASF des oxygénés prédit par le modèle mono-site (à gauche) et par le modèle multi-site (à droite).

La Figure 3 montre la distribution ASF pour les oxygénés prédite par les deux modèles et comparée aux résultats expérimentaux. L'étude menée permet donc de conclure que l'hypothèse selon laquelle les oxygénés sont formés sur des sites actifs différents de ceux des oléfines et paraffines prédit mieux les données expérimentales.

## Développement du modèle réacteur et étude du procédé.

Le modèle macro-cinétique développé a été inclus dans un modèle idéal de réacteur à piston, homogène en 1D, pour étudier les profils de température et de concentration le long du réacteur. Ce modèle a été comparé à un modèle plus complexe, hétérogène, qui prend en compte la présence de deux phases : le fluide et le catalyseur solide. Cette comparaison montre des différences très limitées entre les deux modèles et a permis de vérifier qu'aucune limitation de transport de masse ni de chaleur n'intervient dans le système.

Ensuite, on a étudié des possibles voies d'optimisation du procédé, par exemple par l'utilisation d'un réacteur membranaire qui permettrait d'éliminer l'eau produite pendant la réaction, évitant ainsi une cause probable de désactivation du catalyseur. On a montré que l'utilisation d'un réacteur membranaire avec l'hydrogène comme gaz de balayage permet d'augmenter la conversion de CO<sub>2</sub> sans modifier significativement les sélectivités en hydrocarbures et en CO.

Enfin, le procédé a été simulé pour estimer son efficacité énergétique et comprendre comment l'optimiser. Une voie possible est l'utilisation de deux réacteurs en série afin d'augmenter la conversion du CO<sub>2</sub>, suivis par un système de séparation par des membranes polymériques où les réactifs qui n'ont pas réagi sont séparés des produits valorisables et recyclés en entrée du réacteur. Un système de ce type permet d'obtenir une phase vapeur riche en méthane qui pourrait être injectée dans les réseaux de gaz naturel et une phase organique riche en oléfines qui peut être raffinée pour obtenir différents types de produits (combustibles ou matières premières pour l'industrie chimique). L'efficacité énergétique estimée est autour de 66%.

## Conclusions et perspectives.

En conclusion, ce travail montre une étude complète de la réaction d'hydrogénation du CO<sub>2</sub> vers les hydrocarbures, de la synthèse du catalyseur et son étude expérimentale dans un réacteur à l'échelle du laboratoire aux simulations à l'échelle du procédé, en passant par l'étude du mécanisme de la réaction et la dérivation de modèles cinétiques et leur utilisation dans un modèle de réacteur.

Des progrès ont été accompli dans le développement de modèles macro et micro cinétiques de la réaction, qui peuvent être appliqués dans des modèles de réacteur plus complexes ou dans des simulations des procédés.

Des possibles voies pour améliorer le procédé ont aussi été proposées, par exemple l'utilisation de réacteurs membranaires pour éviter la désactivation des catalyseurs et donc augmenter la conversion du CO<sub>2</sub> et le rendement en hydrocarbures.

Enfin, de nombreuses améliorations sont nécessaires avant l'implémentation de ce type de procédé à l'échelle industrielle. Entre autres, une connaissance approfondie du mécanisme de réaction peut aider à optimiser la composition du catalyseur afin d'améliorer la sélectivité vers les produits visés ; une étude expérimentale des réacteurs membranaires est aussi nécessaire pour valider le modèle réalisé et pour comprendre les effets de l'élimination de l'eau sur la distribution des hydrocarbures.