



# Etude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles : le dodécane et le méthanol

Christophe Jousot-Dubien

## ► To cite this version:

Christophe Jousot-Dubien. Etude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles : le dodécane et le méthanol. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10647 . tel-00869494

**HAL Id: tel-00869494**

**<https://theses.hal.science/tel-00869494>**

Submitted on 3 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

482146  
N° ordre : 1561

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par M. Christophe JOUSSOT-DUBIEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

Spécialité : Chimie Analytique et Environnement

---

**Titre:** Etude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles : le dodécane et le méthanol.

---

Soutenue le 9 octobre 1996

Après avis de MM. BEYSENS D., Ingénieur, CEA Grenoble  
NAVARRO A., Professeur, INSA de Lyon

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. LEROY M., Professeur, Université de Strasbourg  
CARLES M., Ingénieur, CEA Pierrelatte  
BEYSENS D., Ingénieur, CEA Grenoble  
BROSSARD P., Ingénieur, CEA Marcoule  
ETOURNEAU J., Professeur, Université de Bordeaux  
GARRABOS Y., Directeur de Recherche, CNRS Bordeaux  
NAVARRO A., Professeur, INSA de Lyon

Président

Rapporteur

-- 1996 --

ef9401



*A ma famille...*

Ce travail de recherche a été exécuté au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) dans le Centre d'Etude de la Vallée du Rhône à Pierrelatte.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Yves Garrabos, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), qui a dirigé cette thèse. Son aide précieuse et ses encouragements au cours de ces trois années m'ont permis de mener à bien mes recherches.

Je prie M. Beysens du CEA Grenoble et M. Navarro de l'INSA de Lyon, qui me font l'honneur de juger mon travail, d'agréer l'expression de ma vive reconnaissance.

J'exprime mes respectueux remerciements à M. le Professeur Leroy de l'Université de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il porte à mon travail.

Que M. le Professeur Etourneau, Directeur de l'ICMCB, soit assuré de ma sincère gratitude pour avoir bien voulu participer à ce jury.

Je remercie également M. Maury, du CEA Pierrelatte, pour m'avoir permis de disposer des moyens nécessaires à la réalisation de ce travail de recherche. A Monsieur Carlès, du CEA Pierrelatte, je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son soutien et la confiance qu'il m'a témoignée.

Monsieur Brossard, du CEA Marcoule, a aimablement accepté d'être membre de ce jury. Qu'il trouve à travers ces mots le témoignage de ma reconnaissance.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici, Monsieur Perre, du CEA Pierrelatte, pour ses conseils et son amicale collaboration. Il en est de même pour MM. Fra, Schrive, Niel et Béziat, ingénieurs au CEA Pierrelatte pour leur soutien permanent. D'autre part que MM Barth, Bassan et Travert, qui ont su apporter une aide précieuse concernant la partie expérimentale de ce travail, trouvent à travers ces lignes le témoignage de ma gratitude. De plus, je remercie MM. Largeteau et Boissineau pour la disponibilité dont ils ont fait preuve. J'aimerais aussi assurer de ma sympathie toutes les personnes de la section pour leur bonne humeur quotidienne.

Enfin, je voudrais très sincèrement remercier Stéphane, Hubert et Jean-Benoit, jeunes chercheurs en quête de vérité, pour leurs nombreuses marques d'attention.

# Sommaire



# TABLE DES MATIERES

|                                                                          | Pages     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale</b>                                             | <b>13</b> |
| <b>Chapitre 1 : Fluides supercritiques et réactions chimiques</b>        | <b>19</b> |
| <b>1. Fluides supercritiques</b>                                         | <b>21</b> |
| 1.1 Généralités                                                          | 21        |
| 1.2 Cas particulier de l'eau                                             | 24        |
| <b>2. Solutions aqueuses sous haute température et haute pression</b>    | <b>26</b> |
| 2.1 Mélanges de l'eau avec les gaz et les composés organiques            | 26        |
| 2.2 Solubilité des sels minéraux                                         | 28        |
| 2.3 Conclusion partielle                                                 | 29        |
| <b>3. L'eau supercritique comme milieu réactionnel (hors oxydation)</b>  | <b>30</b> |
| 3.1 Hydrolyse                                                            | 30        |
| 3.2 Réactions catalytiques                                               | 31        |
| 3.3 Déshydratations                                                      | 31        |
| <b>4. Mécanisme et cinétique des réactions d'oxydation hydrothermale</b> | <b>32</b> |
| 4.1 Approche fondamentale                                                | 33        |
| 4.2 Cinétiques des réactions globales                                    | 34        |
| 4.3 Modèles cinétiques détaillés                                         | 39        |
| 4.4 Oxydation catalytique                                                | 41        |
| <b>5. Oxydation dans le CO<sub>2</sub> supercritique</b>                 | <b>42</b> |
| 5.1 Etat des études existantes                                           | 42        |
| 5.2 Cinétique des oxydations                                             | 43        |
| <b>6. Conclusion</b>                                                     | <b>44</b> |



## **Chapitre 2 : Les procédés d'oxydation hydrothermale (OHT) 47**

|                                                       |           |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Généralités</b>                                 | <b>49</b> |
| 1.1 Positionnement des traitements par OHT            | 49        |
| 1.2 Développement de la technologie OHT dans le monde | 51        |
| 1.3 Principe du procédé                               | 54        |
| 1.4 Nature des déchets traités                        | 56        |
| 1.5 Matériaux et corrosion                            | 57        |
| <b>2. Réacteurs du type tubulaire</b>                 | <b>59</b> |
| 2.1 Réacteurs avec fluides à grande vitesse           | 59        |
| 2.2 Réacteurs à parois poreuses                       | 60        |
| 2.3 Réacteur coaxial                                  | 61        |
| <b>3. Réacteurs du type réservoir</b>                 | <b>62</b> |
| 3.1 Principe général                                  | 62        |
| 3.2 Géométrie du réacteur                             | 63        |
| 3.3 Entrainement des particules                       | 64        |
| 3.4 Séparation gaz - solides                          | 65        |
| <b>4. Conclusion</b>                                  | <b>66</b> |

## **Chapitre 3 : Matériels et méthodes 69**

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Description du banc d'essai</b>                   | <b>71</b> |
| 1.1 Objectifs                                           | 71        |
| 1.2 Description détaillée du banc                       | 72        |
| <b>2. Procédures d'analyse des effluents</b>            | <b>79</b> |
| <b>3. Description des produits</b>                      | <b>80</b> |
| <b>4. Validation du fonctionnement avec le méthanol</b> | <b>80</b> |
| 4.1 Protocole expérimental                              | 81        |
| 4.2 Critères d'évaluation de l'oxydation                | 82        |
| 4.3 Applications à l'oxydation du méthanol              | 83        |

|                                                                               |               |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>5. Conclusion</b>                                                          | <b>86</b>     |
| <br><b>Chapitre 4: Oxydation du dodécane</b>                                  | <br><b>87</b> |
| <b>1. Oxydation dans un réacteur tubulaire 1/4"</b>                           | <b>89</b>     |
| 1.1 Influence de la température à l'entrée du réacteur                        | 89            |
| 1.2 Essais dans un réacteur de 7 m de long                                    | 91            |
| 1.3 Essais dans un réacteur de 13 m de long                                   | 96            |
| 1.4 Influence et optimisation des débits                                      | 97            |
| 1.5 Analyses de l'effluent liquide et bilan matière                           | 102           |
| <b>2. Modification du diamètre interne du réacteur</b>                        | <b>103</b>    |
| 2.1 Résultats                                                                 | 103           |
| 2.2 Répercussion sur la composition de la phase liquide                       | 106           |
| <b>3. Détermination des meilleurs conditions expérimentales</b>               | <b>108</b>    |
| 3.1 Résultats                                                                 | 108           |
| 3.2 Evolution des taux de destruction obtenus avec les différents réacteurs   | 111           |
| 3.3 Optimisation des débits dans le réacteur 9/16"                            | 113           |
| <b>4. Expériences avec des composés organiques contenant des hétéroatomes</b> | <b>116</b>    |
| 4.1 Oxydation de la TLA                                                       | 117           |
| 4.2 Oxydation du TBP                                                          | 118           |
| <b>5. Conclusion</b>                                                          | <b>119</b>    |

## **Chapitre 5: Modélisation cinétique de l'oxydation du méthanol** 123

|                                                                         |            |
|-------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1. Choix de la molécule modèle</b>                                   | <b>125</b> |
| <b>2. Etude d'un modèle cinétique global de la réaction d'oxydation</b> | <b>126</b> |
| 2.1 Description des conditions expérimentales                           | 126        |
| 2.2 Etablissement d'un modèle cinétique global                          | 127        |
| <b>3. Caractéristique de l'installation d'oxydation hydrothermale</b>   | <b>129</b> |

|                                                              |            |
|--------------------------------------------------------------|------------|
| 3.1 Description détaillée des équipements                    | 129        |
| 3.2 Procédures d'analyses                                    | 132        |
| 3.3 Protocole expérimental                                   | 132        |
| <b>4. Résultats et discussion</b>                            | <b>134</b> |
| 4.1 Résultats expérimentaux                                  | 134        |
| 4.2 Validation d'une cinétique du premier ordre              | 137        |
| 4.3 Calcul de la droite d'Arrhenius                          | 140        |
| 4.4 Valeurs expérimentales pour le modèle cinétique détaillé | 142        |
| <b>5. Conclusion</b>                                         | <b>148</b> |
| <b>Conclusion générale</b>                                   | <b>149</b> |
| <b>Annexes</b>                                               | <b>153</b> |
| <b>Références Bibliographiques</b>                           | <b>167</b> |
| <b>Tableaux et Figures</b>                                   | <b>183</b> |



# **Introduction**

## **Générale**



La gestion des déchets constitue aujourd'hui un sujet de plus en plus sensible. Des normes toujours plus exigeantes font que l'efficacité et la qualité du stockage à long terme ou des techniques de destruction deviennent des problèmes prioritaires. La recherche de solutions pour une destruction, sans entraîner la création des résidus dangereux pour l'homme et son environnement, se développe sous différentes formes suivant le déchet à traiter. Mais dans le cas particulier des déchets fortement toxiques, les techniques habituellement envisagées répondent partiellement aux contraintes très restrictives d'une destruction totale et d'une exploitation en toute sécurité.

Parmi les déchets les plus dangereux, les composés organiques fortement radioactifs représentent une famille que les nations développant des applications nucléaires doivent gérer. En France, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a porté son choix sur une politique de vitrification et de stockage des colis vitrifiés contenant ces déchets. Afin de s'assurer que les déchets ultimes sont peu sensibles à la radiolyse, il faut éliminer tous les composés organiques en contact avec les radioéléments. Cette étape, appelée minéralisation, doit s'appliquer aux flux organiques qui ont été déchargés au maximum des radioéléments par les techniques conventionnelles d'extraction et de distillation, mais qui sont toujours fortement émetteurs de rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Actuellement, il est possible de recenser en France trois types de déchets contaminés où l'application d'une technique permettant d'obtenir l'élimination totale de la matrice organique, est nécessaire:

- La minéralisation des stocks de déchets anciens entreposés dans des installations du CEA tels que la trilaurylamine (TLA) à Saclay.
- Le traitement en direct des effluents produits par les laboratoires du CEA (Atalante à Marcoule par exemple avec le tributylphosphate (TBP), des diamides,...).
- La destruction du concentrât de TBP issu des procédés de la COGEMA à La Hague.

Dans les deux premiers cas, aucune solution n'est encore en service au niveau d'un procédé industriel bien que les premières études montrent que la technique d'oxydation par le médiateur Ag(II) semble la plus favorable. Pour le troisième cas, la COGEMA construit une

unité de digestion en milieu phosphorique. Mais là encore, aucune de ces deux techniques, incinération et oxydation par l'argent II, ne répond intégralement aux exigences demandées par les utilisateurs. Chacune possède des limitations propres qui justifient le besoin de nouvelles solutions. La destruction complète de déchets organiques qui garantisse simultanément une parfaite maîtrise des rejets est donc d'actualité dans la filière nucléaire.

Plusieurs voies sont explorées pour avancer vers une technologie répondant à ces critères. Soit les procédés anciens sont perfectionnés et les améliorations sont alors apportées par petites touches. Mais les défauts intrinsèques du procédé sont souvent conservés. Soit des technologies innovantes sont développées et il est alors nécessaire de les caractériser complètement pour que les avantages pressentis en regard des techniques concurrentes ne cachent pas des inconvénients rédhibitoires. Parmi ces nouvelles possibilités innovantes, l'oxydation dans l'eau supercritique, encore appelée oxydation hydrothermale (OHT), qui utilise l'eau sous haute température et haute pression comme milieu réactif, tient une très bonne place.

Les potentialités de l'oxydation hydrothermale ont été mises en avant au début des années 80 aux Etats-Unis. Des efforts constants ont été réalisés pour appliquer l'oxydation dans l'eau supercritique aux cas réels en s'orientant plutôt vers la destruction des déchets très dangereux ou des solutions aqueuses concentrées entre 2 et 15 % de matière organique. Bien que l'emploi de l'OHT soit encore limité par quelques inconvénients identifiés tels que la corrosion des installations ou la difficulté à traiter des flux contenant des sels minéraux, les énormes avantages de cette technologie justifient l'engagement de travaux de recherche sur le sujet. Avec un temps de séjour très court (inférieur à 1 minute), un taux de destruction total et une parfaite maîtrise des effluents rejetés (pas de fumées puisque la phase gaz est « propre »), l'OHT possède les caractéristiques requises pour traiter les déchets contaminés. Il devient alors intéressant de savoir si l'OHT peut s'appliquer aux déchets spécifiques du CEA mentionnés ci-dessus.

Les deux objectifs principaux de ce travail de thèse consistent d'une part à prouver qu'un procédé d'oxydation hydrothermale permet la destruction complète de molécules représentatives de ces déchets telles que le dodécane, le TBP et la TLA, et d'autre part, à étudier la cinétique d'oxydation de composés simples, tels que le méthanol, fortement dilués dans l'eau supercritique. Une autre partie de ce travail de recherche a été consacrée à l'étude

de l'oxydation du dodécane dans le CO<sub>2</sub> supercritique. Dans ce fluide supercritique, souvent utilisé en raison des facilités de mise en oeuvre technologique (température et pression critiques plus faibles et absence de corrosion des enceintes réactionnelles), il n'existe que peu de références quant à son emploi comme solvant pour des réactions d'oxydations. Nos études de l'oxydation dans le CO<sub>2</sub> supercritique indiquent des mécanismes réactionnels très différents de ceux analysés dans le cas de l'eau. En effet, dans le CO<sub>2</sub> supercritique la réactivité s'apparente à une explosion du type flamme froide. Le phénomène de flamme froide est essentiellement contrôlé par la température et la densité du système, et son seuil d'initiation dépend de la concentration des espèces. Ajoutons aussi que les moyens expérimentaux utilisés en CO<sub>2</sub> supercritique se limitent à une cellule « batch » de faible volume réactionnel instrumentée pour un suivi optique et des mesures de pression et de température. Toutes ces différences nous ont conduit à ne pas inclure les résultats de cette activité dans le corps principal de la thèse ainsi volontairement centré sur l'oxydation en continu en phase aqueuse.

Ce document introduit d'abord une étude bibliographique de la réaction d'oxydation dans l'eau supercritique. Après un aperçu des propriétés des fluides supercritiques comme milieu réactionnel, les mécanismes et les cinétiques des réactions d'oxydation de composés organiques fortement dilués seront abordés. Puis le procédé d'oxydation hydrothermale sera positionné par rapport aux techniques concurrentes dans le cas du traitement de déchets concentrés. Un descriptif de l'état de l'art des dernières évolutions des procédés développés sera alors apporté. Dans la suite, le détail du fonctionnement de l'installation construite, les procédures d'analyses et la validation du fonctionnement avec le méthanol seront décrits. Les expériences réalisées avec le dodécane seront présentées en spécifiant les évolutions de la géométrie du réacteur et les améliorations des rendements de destruction qui ont suivi. Les premiers essais conduits avec des mélanges contenant du TBP et de la TLA sont alors décrits. Enfin, la dernière partie montre les modifications apportées à l'installation pour s'adapter aux conditions expérimentales exigées par les modèles cinétiques. L'ensemble des résultats obtenus pour l'oxydation du méthanol et le calcul d'un modèle cinétique global seront alors présentés.



# **Chapitre 1**

## **Fluides supercritiques et réactions chimiques**



La littérature étant abondante pour la description des applications des fluides supercritiques telles que l'extraction ou la purification, nous limiterons volontairement cette présentation des fluides supercritiques à leur aspect milieu réactionnel. Après une définition succincte d'un fluide supercritique et un bref rappel de ses principales propriétés, nous centrerons la présentation autour de l'application de l'eau et du  $\text{CO}_2$  supercritiques comme milieux réactionnels pour les oxydations. L'étude des réactions d'oxydation portera essentiellement sur des composés organiques dont la concentration dans le fluide supercritique est inférieure à 0,01 %.

## **1. Fluides supercritiques**

### **1.1. Généralités**

Aux conditions normales de pression et de température, un corps pur peut se trouver sous les trois états classiques : solide, liquide ou gaz. L'étude du diagramme de phase (P,T) (Figure 1-1) met en évidence à l'extrémité de la courbe de coexistence liquide-gaz, la présence d'un point limite appelé point critique (PC). A une température au-dessus de la température critique ( $T_c$ ), un fluide ne peut plus coexister sous les formes liquide et gaz quelle que soit la pression appliquée. De manière analogue, au-dessus de la pression critique ( $P_c$ ), toute augmentation de température imposée au fluide dense comprimé amènera d'une façon continue à la formation d'un état moins dense (sans passage par un mécanisme d'évaporation).

Un fluide est dit supercritique si la température et la pression sont supérieures à la température critique et à la pression critique.

Le point critique et son voisinage immédiat, appelé région critique, constituent une zone de grande instabilité mécanique et thermique reflétant des comportements singuliers des propriétés thermodynamiques ou de transport.<sup>1</sup> Dans cette région comme en dehors de cette zone spécifique, les fluides supercritiques (FSC) offrent d'étonnantes possibilités. Parmi les applications qui ont été développées pour tirer parti des FSC, les plus répandues sont

l'extraction et la purification. L'aspect milieu réactionnel des FSC commence seulement à prendre de l'ampleur.

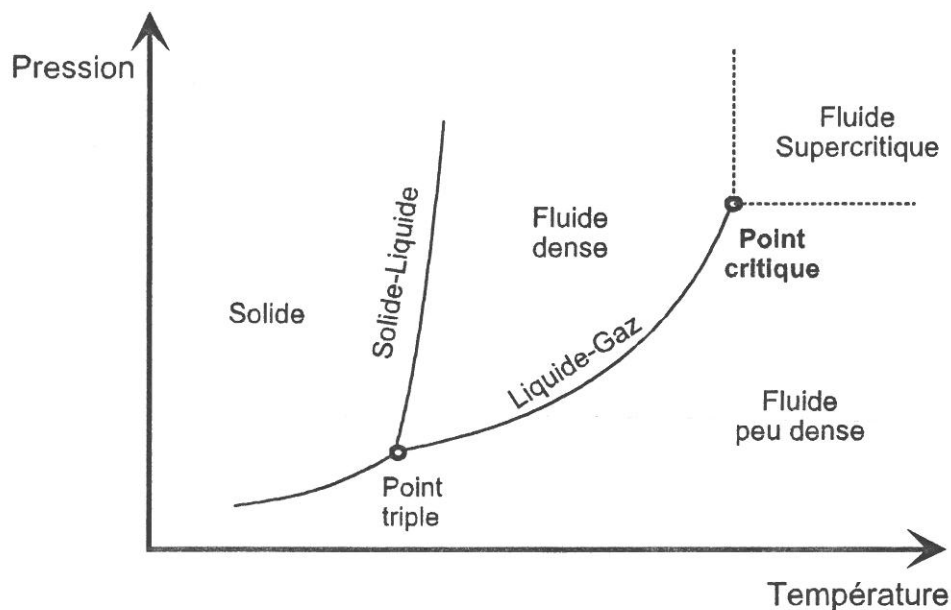


Figure 1-1 : Diagramme de phase (P,T) d'un corps pur.

Le Tableau 1-1 présente les coordonnées critiques de quelques fluides qui ont été utilisés comme solvant lors de réactions chimiques dans les conditions supercritiques.

| Corps purs             | $T_c$ (°C) | $P_c$ (MPa) | $\rho_c$ (kg.m <sup>3</sup> ) |
|------------------------|------------|-------------|-------------------------------|
| Ethylène               | 9          | 5,0         | 214                           |
| Xénon                  | 16         | 5,8         | 1110                          |
| Dioxyde de carbone     | 31         | 7,4         | 468                           |
| Ethane                 | 32         | 4,8         | 207                           |
| Hexafluorure de soufre | 49,5       | 3,8         | 742                           |
| Propane                | 97         | 4,2         | 207                           |
| 1,1-Difluoroéthane     | 114        | 4,4         | 365                           |
| Ammoniac               | 133        | 11,1        | 235                           |
| Acétone                | 235        | 4,6         | 278                           |
| Toluène                | 319        | 4,1         | 319                           |
| Eau                    | 374        | 22,1        | 322                           |

Tableau 1-1 : Coordonnées critiques de quelques fluides utilisés lors des études de réactions chimiques.

Les trois principaux arguments qui justifient l'emploi des FSC comme milieu réactionnel sont les suivants:

- Les réactifs sont dans une seule phase homogène, éliminant ainsi les limitations de transfert de masse interphase. Les propriétés de solubilité des FSC permettent de mettre en solution des composés qui sont insolubles aux conditions normales de pression et température, ce qui permet de réaliser des concentrations de réactifs importantes et donc des vitesses de réaction très rapides.

- La diffusivité dans un FSC pouvant atteindre celle du gaz (Cf Tableau 1-2 ), les réactions qui sont contrôlées par la diffusion peuvent voir leur vitesse augmenter. Les mécanismes réactionnels dans un fluide sous haute pression et haute température auront alors tendance à se rapprocher des mécanismes en phase gazeuse où il n'y a peu de limite diffusionnelle.

- La troisième caractéristique majeure des FSC est la possibilité de faire varier la densité pour modifier continûment leurs propriétés. Ainsi, en ajustant les paramètres de pression et/ou de température, les FSC donnent l'opportunité d'agir sur l'environnement de la réaction et de contrôler les vitesses de réaction, les équilibres, les sélectivités ou l'activité des catalyseurs. La dépendance de la pression peut aussi être utilisée pour intégrer des étapes de réaction et de séparation dans un procédé complexe.

| Etat du fluide | Densité<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Diffusivité<br>( m <sup>2</sup> /s ) | Viscosité<br>(Pa.s)                 |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Gazeux         | 1                               | 10 <sup>-4</sup>                     | 10 <sup>-5</sup>                    |
| Supercritique  | 100-500                         | 10 <sup>-7</sup>                     | 10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-5</sup> |
| Liquide        | 1000                            | 10 <sup>-9</sup>                     | 10 <sup>-3</sup>                    |

Tableau 1-2 : Comparaison des propriétés des FSC, des liquides et des gaz.

Le CO<sub>2</sub> et l'eau sont parmi les fluides les plus couramment employés aux conditions supercritiques. Le CO<sub>2</sub> , dont la température critique est proche de la température ambiante, a beaucoup été utilisé étant donné les commodités expérimentales et le fait que le solvant est compatible avec l'environnement. L'eau est de plus en plus utilisée dans les études de réaction pour des raisons d'applications pratiques à fortes potentialités. Quelques autres fluides sont étudiés comme milieu réactionnel et le Tableau 1-3 reprend la liste non exhaustive des fluides précédemment cités en indiquant quelques exemples de réaction qu'il est possible de réaliser dans de tels milieux supercritiques. Plusieurs publications passent en revue des nombreuses

applications des FSC. Nous citerons plus particulièrement celles de McHugh<sup>2</sup> et Savage<sup>3</sup> pour le lecteur souhaitant plus de détails dans ce domaine.

| Réactions                    | Fluides Supercritiques                                                                                                                                                           |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Réaction Diels-Alder         | CO <sub>2</sub> <sup>[4]</sup>                                                                                                                                                   |
| Réaction organométallique    | Xe <sup>[5]</sup>                                                                                                                                                                |
| Catalyse Hétérogène          | CO <sub>2</sub> <sup>[6]</sup>                                                                                                                                                   |
| Traitement des hydrocarbures | H <sub>2</sub> O <sup>[7], [8]</sup> , Toluène <sup>[9]</sup>                                                                                                                    |
| Electrochimie                | NH <sub>3</sub> <sup>[10]</sup>                                                                                                                                                  |
| Polymérisation               | Ethylène <sup>[11]</sup> , Ethane <sup>[12]</sup>                                                                                                                                |
| En recherche fondamentale    | CO <sub>2</sub> <sup>[3]</sup> , CHF <sub>3</sub> <sup>[13]</sup> , SF <sub>6</sub> <sup>[14]</sup> ,<br>C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>[15]</sup> , Acétone <sup>[16]</sup> |

Tableau 1-3 : Exemples de réactions dans les FSC.

## 1.2. Cas particulier de l'eau

L'addition d'une molécule de réactif dans un solvant liquide induit généralement une organisation locale des molécules du solvant autour du réactif qui est différente de celle du solvant pur. Pour les FSC, ces modifications dans la structure locale existent toujours, mais leur nature peut être modulée par la densité du milieu. Les contributions attractives et répulsives des interactions soluté-solvant ou solvant-solvant voient leurs effets relatifs affectés par ces variations de densité.

La modification des contributions des interactions moléculaires est encore plus vraie dans le cas de l'eau où l'énergie potentielle intermoléculaire est principalement dominée par la liaison hydrogène. L'énergie de cette liaison hydrogène est beaucoup plus faible que celle de la liaison covalente, mais beaucoup plus forte que les forces de van der Waals, qui maintiennent, par exemple, la cohésion des molécules dans un liquide apolaire. On évalue la force des liaisons hydrogène à 20 kJ/mole alors que les forces de van der Waals sont d'un



ordre de grandeur plus faibles. Ce sont ces forces dominantes (mais anisotropes) qui structurent localement l'eau liquide décrite par les modèles sous forme d'un réseau continu interconnecté où la symétrie locale est tétraédrique.<sup>18</sup>

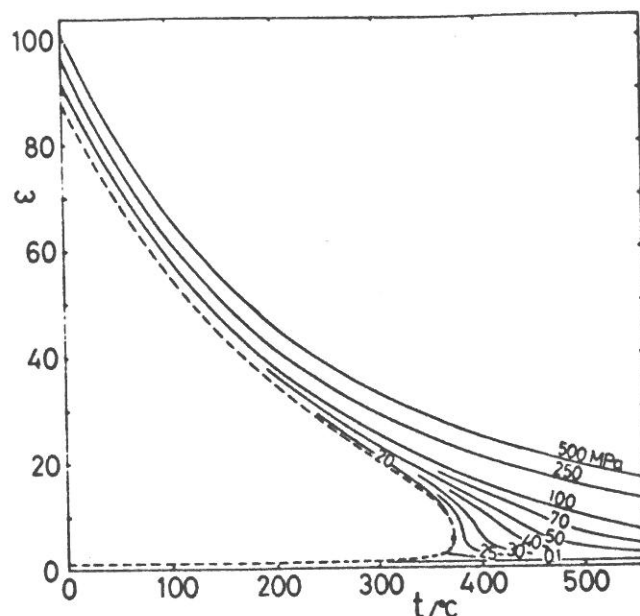


Figure 1-2 : Constante diélectrique statique en fonction de la température.

Comme pour les autres fluides, l'eau voit ses propriétés thermodynamiques et de transport changer lors du passage à l'état supercritique. Il faut ici ajouter les très importantes modifications des contributions relatives des différentes interactions intermoléculaires. En particulier, la diminution de la contribution de la liaison hydrogène est très significative. Cette diminution a été mesurée par infrarouge<sup>17</sup>, par spectroscopie Raman<sup>18</sup> et par diffraction neutronique.<sup>19</sup> Une des répercussions de ces changements de propriétés peut être notée lors de l'observation de l'évolution de la constante diélectrique (Cf Figure 1-2). Quand la température et la pression augmentent, la constante diélectrique décroît fortement.<sup>20</sup> Elle passe de 80 sous les conditions normales de pression et température, à moins de 10 au-dessus du point critique.

Plus généralement, les propriétés de l'eau liquide sont peu modifiées par des pressions de l'ordre de 25 à 40 MPa. En revanche, on note que les propriétés thermodynamiques de l'eau supercritique sont sensiblement différentes de celles de l'eau liquide. Pour mieux apprécier

l'importance de ces évolutions, nous donnons dans la Figure 1-3 les variations des principales caractéristiques de l'eau lorsque la pression est fixée à 25 MPa et que la température augmente.

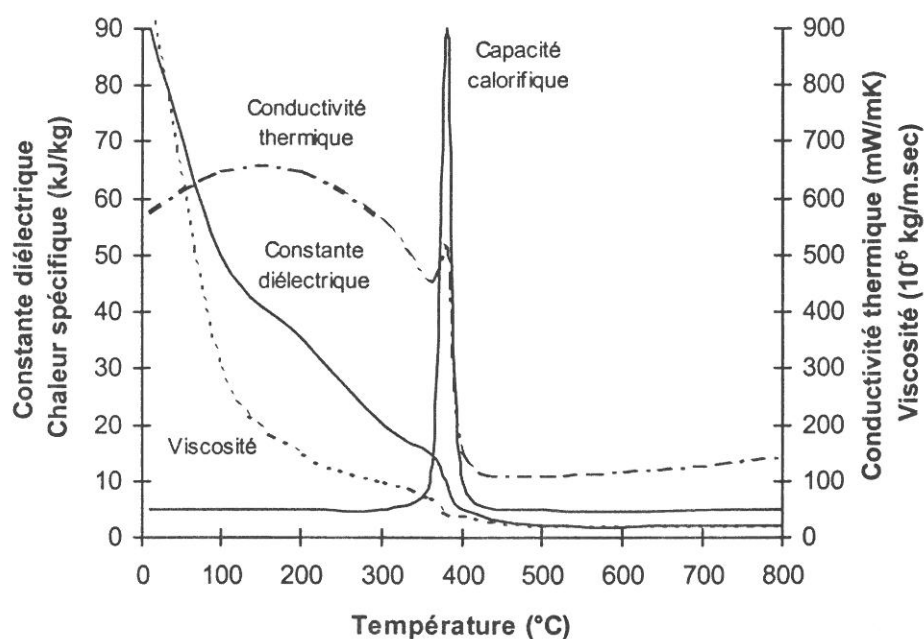


Figure 1-3 : Propriétés de l'eau supercritique en fonction de la température.

Ainsi, dans l'eau supercritique, les contraintes stériques associées au voisinage des molécules sous la forte influence de la liaison H, tendent à disparaître. L'atténuation de ces contraintes entraîne de nouvelles structurations des molécules d'eau au sein du milieu supercritique qui se traduisent par des propriétés de solubilisation différentes et par des vitesses de réaction accélérées.

## 2. Solutions aqueuses sous haute température et haute pression

### 2.1. Mélanges de l'eau avec les gaz et les composés organiques

Des études des diagrammes de phase des systèmes aqueux binaires ont été réalisées pour les composés suivants:  $\text{CO}_2$ <sup>21</sup>,  $\text{N}_2$ <sup>22</sup>,  $\text{O}_2$ <sup>23</sup>,  $\text{Ar}$ <sup>24</sup> dans des domaines allant jusqu'à 200 MPa et

450 °C. Dans tous les cas, au-delà du point critique de l'eau, le mélange est monophasique, indiquant une solubilité en toute proportion (Figure 1-4).

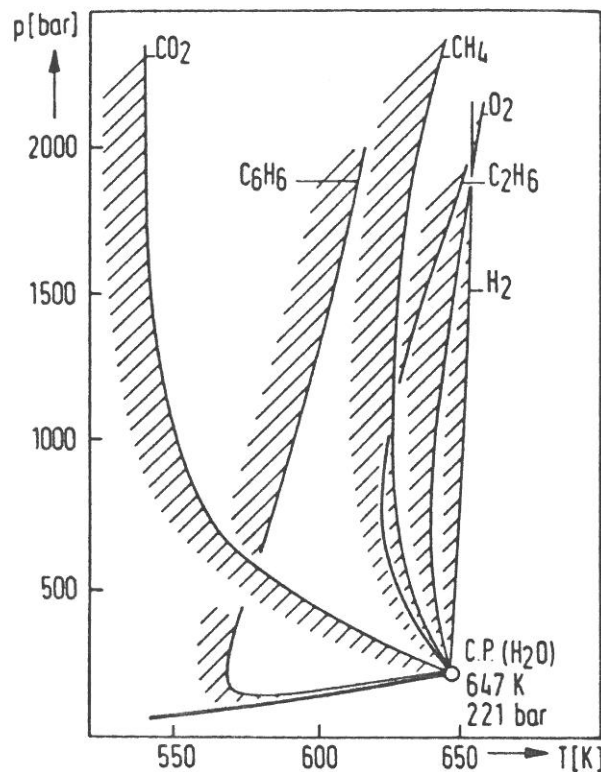


Figure 1-4 : Courbes critiques de plusieurs systèmes binaires aqueux.

Franck<sup>22, 23</sup> a également réalisé des mesures du volume molaire des mélanges  $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}-\text{Air}$  à 400 °C entre 30 et 250 MPa. Il observe qu'à 30 MPa, le volume molaire d'excès passe par un maximum (pour une fraction molaire de l'eau de 0,8) qui représente 30 % de la somme des volumes molaires des corps purs. La mesure de variations du volume molaire de mélange aussi importantes en fonction de la fraction molaire et de la pression, corrobore la forte irrégularité de ces systèmes. L'accès à leur connaissance approfondie passe donc par la réalisation d'expérimentations pour pallier les insuffisances de modèles plus ou moins empiriques.

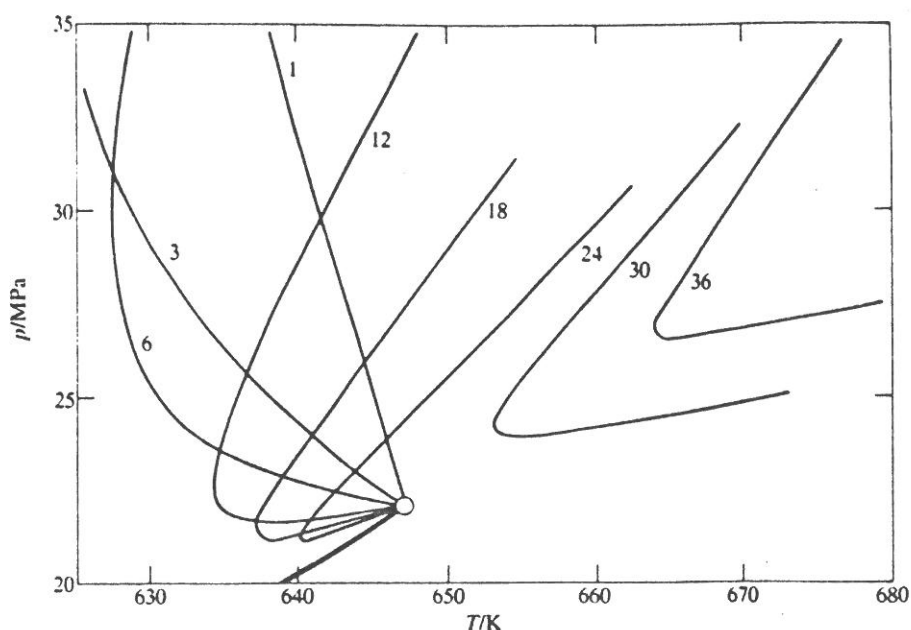


Figure 1-5 : Courbes critiques de huit systèmes binaires *n*-alcane / eau (nombres de carbone  $n = 1, 3, 6, 12, 18, 24, 30, 36$ ).

S'il existe moins de données pour les composés organiques que pour les composés apolaires de petites tailles, notons toutefois que les diagrammes de phase des mélanges eau - *n*-alcane (avec  $1 < n < 36$ ) ont été étudiés avec précision.<sup>25</sup> Là encore, il n'y a qu'une phase pour tous les systèmes jusqu'à  $C_{36}$  si la température est supérieure à 400 °C pour une pression de l'ordre de 30 MPa ( Cf Figure 1-5 ).

## 2.2. Solubilités des composés minéraux

A l'inverse des cas précédents, beaucoup de sels minéraux, qui présentent une forte solubilité dans l'eau liquide, ont une solubilité très basse dans l'eau supercritique. Par exemple  $CaCl_2$ , qui a une solubilité maximum de 70 % massique à une température sous-critique, voit celle-ci chuter à 3 ppm à 25 MPa et 550 °C<sup>26</sup>.



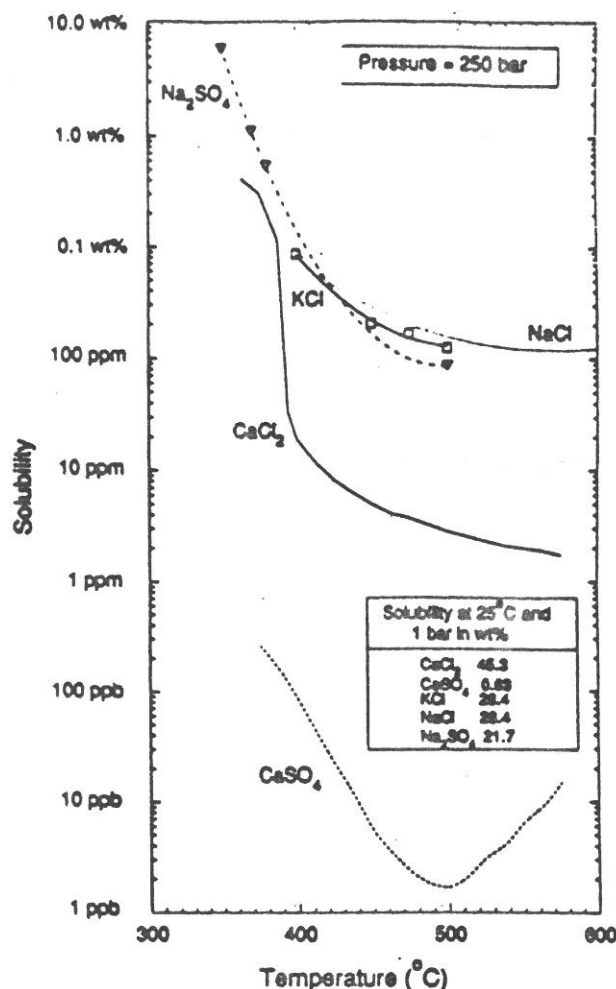


Figure 1-6 : Solubilité de sels minéraux dans l'eau supercritique 25 MPa.

La Figure 1-6 montre les baisses de solubilité lors du passage de la température critique. Le fait que les sels deviennent peu solubles s'explique par les décroissances de la constante diélectrique<sup>20</sup> et de la constante ionique de dissociation.<sup>27</sup>

### 2.3. Conclusion partielle

La combinaison des propriétés présentées succinctement ci-dessus, fait de l'eau supercritique un milieu très intéressant pour réaliser des réactions chimiques organiques :

- Les composés organiques sont en contact dans une phase homogène et la réaction n'est pas inhibée par des limitations de transport interphase. Nous noterons que lorsque la réaction

d'oxydation des hydrocarbures est effectuée en présence d'oxygène, l'ensemble des données que nous venons d'analyser montre, que pour des pressions et des températures respectivement supérieures à 30 MPa et 400 °C, le milieu réactionnel est homogène.

- Les coefficients de diffusion des solutés dans l'eau supercritique sont plus favorables que dans la phase liquide, et les cinétiques des réactions ne seront plus limitées par la diffusion des espèces.

Toutefois, le développement des applications employant l'eau supercritique doit faire face aux limitations technologiques imposées par les conditions de travail sous haute pression, haute température et par la corrosion éventuelle du réacteur. De plus, dans le cas d'un procédé d'oxydation en continu de composés organiques, la précipitation des sels minéraux peut se révéler être un inconvénient délicat à gérer.

### **3. L'eau supercritique comme milieu réactionnel (hors oxydation)**

Parmi les réactions chimiques qui ont été testées dans l'eau supercritique, l'oxydation est celle qui reste la plus étudiée. Elle sera le thème principal des parties suivantes. Nous ferons donc ici un rapide tour d'horizon des autres types de réactions pour avoir une vue plus complète de ce milieu réactionnel particulier.

#### **3.1. Hydrolyse**

Des réactions d'hydrolyse ont été réalisées sur le dibenzyl-éther,<sup>28, 29</sup> sur l'acétamide<sup>30</sup> ainsi que sur des dérivés du benzène tels que l'acide benzoïque, l'alcool benzylique et le benzaldéhyde.<sup>31</sup> Il a été observé que la sélectivité et la vitesse de réaction augmentent dans le domaine des fortes densités, et qu'aux faibles densités il y avait concurrence avec l'oxydation. Le mécanisme suivi est préférentiellement ionique, la constante de vitesse étant affectée par les variations de concentrations des sels présents.<sup>32</sup> *Klein et al.*<sup>33</sup> avancent même qu'un mécanisme de substitution  $SN_2$  avec l'eau comme nucléophile est le plus probable. La mise en évidence d'un état de transition plus polaire que les réactifs de départ favorise aussi

l'hypothèse d'une réaction hétérolytique,<sup>34</sup> c'est-à-dire une réaction avec des composés intermédiaires ioniques, au contraire d'une réaction homolytique qui s'effectue par l'intermédiaire de radicaux.

Toutefois l'hydrolyse de l'acétamide est indépendante de la constante diélectrique du milieu, ce qui indiquerait l'existence d'un autre mécanisme.<sup>30</sup>

L'oxydation des dérivés benzyliques est, quant à elle, expliquée par la succession de plusieurs séquences dont les premières sont radicalaires alors que les suivantes sont ioniques et réversibles.<sup>31</sup>

### **3.2. Réactions catalytiques**

Comme l'eau supercritique est un très bon solvant, il peut être utilisé pour éliminer certains produits indésirables qui auraient tendance à s'adsorber à la surface des catalyseurs. Ainsi, la catalyse de l'isomérisation de la double liaison du 1-hexène avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'effectue plus facilement en phase supercritique qu'en phase liquide et la durée de vie du catalyseur est triplée.<sup>34</sup> Pour les mêmes raisons, la réaction d'hydrolyse catalytique de la quinoléine peut se faire aisément dans l'eau supercritique avec  $\text{ZnCl}_2$  comme catalyseur hétérogène.<sup>35</sup>

### **3.3. Déshydratation**

Une série d'études sur la déshydratation de l'éthanol et du propanol a été entreprise afin d'examiner la possibilité de produire sélectivement de l'éthène<sup>36, 37</sup> et du propène<sup>38, 39</sup>. En se plaçant dans des zones de fortes densités ( $\rho > \rho_c$ ), la constante ionique  $K_w$  est supposée être encore suffisamment grande pour que des espèces chargées soient stabilisées. Le mécanisme d'élimination est alors hétérolytique comme en phase liquide.

En présence d'un catalyseur du type acide de Lewis, 70 % de l'éthanol réagit pour former exclusivement de l'éthène et du diéthyl-éther à 35 MPa et 400 °C. L'absence de tout autre composé chimique confirme que la réaction est dominée par des intermédiaires ioniques. De plus, les profils de concentrations sont corrélés avec un modèle basé sur le mécanisme d'élimination  $E_2$ .

Au travers de ces exemples, on entrevoit les potentialités d'applications utilisant les avantages que présente l'eau supercritique comme milieu réactionnel. Il est à noter que, contrairement à ce que nous verrons plus tard pour l'oxydation, les mécanismes proposés sont plutôt inspirés de la chimie en solution avec des intermédiaires ioniques (ceci est particulièrement vrai pour la déshydratation qui a été réalisée dans les zones de fortes densités). Pour l'hydrolyse, l'incertitude entre les mécanismes homolytiques et hétérolytiques n'est pas encore levée et aucune corrélation avec la densité n'a été observée.

## **4. Mécanisme et cinétique des réactions d'oxydation hydrothermale**

L'application qui exploite réellement les propriétés exceptionnelles de l'eau supercritique et qui pousse les recherches vers un développement de ce solvant dans le milieu industriel, est l'oxydation des composés organiques. C'est au début des années 80 que M. Modell au M.I.T. montre les potentialités de la destruction de déchets par oxydation hydrothermale. Si, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, le développement d'un procédé à grande échelle est l'objet de très importants efforts d'entreprises privées, la connaissance détaillée des phénomènes mis en jeu lors de la réaction d'oxydation est aussi le but de quelques équipes de recherche universitaires.

Ces acteurs universitaires ont ciblé leurs études presque exclusivement sur la cinétique chimique, considérée comme indépendante de la diffusion. Leur motivation provient des calculs de génie chimique qui nécessitent des données sur la réactivité des espèces pour pouvoir mieux dimensionner les installations.

Les travaux que nous citerons sont de deux autres sortes. Premièrement ceux qui se limitent aux réactions globales en cherchant principalement à estimer les constantes de vitesse de disparition des réactifs ou de formation des produits finaux. Deuxièmement, ceux qui proposent un modèle détaillé utilisant des réactions élémentaires issues des combustions en phase gazeuse afin de connaître précisément les mécanismes mis en jeu.

## 4.1. Approche fondamentale

Les réactions d'oxydation de composés organiques étant très complexes, leur étude a été entreprise en se basant sur des composés simples et avec des bancs d'essais où tous les paramètres peuvent être contrôlés et mesurés avec précision (pressions, débits, concentrations, profils de température, ...). Le Tableau 1-4 rassemble les principaux centres universitaires ayant publié des résultats obtenus avec leur propre installation. Dans tous les cas, la pression de service est comprise entre 25 et 30 MPa et la dilution des composés organiques cités est comprise entre 0,01 et 0,2 % massique.

| Centre de recherche                | Débit total     | Composés étudiés                                          | Références            |
|------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------|
| M.I.T.                             | 0,3 - 0,9 kg/h  | H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH | Tester <sup>40</sup>  |
| Université du Michigan             | 0,01 - 0,1 kg/h | phénol, chlorophénol                                      | Savage <sup>41</sup>  |
| Université du Texas                | 0,15 kg/h       | pyridine,<br>solvants nitrés                              | Gloyne <sup>42</sup>  |
| Laboratoire National de Sandia     | 0,2 - 0,5 kg/h  | déchets complexes du DoE                                  | Rice <sup>43</sup>    |
| Laboratoire National de Los Alamos | 0,1 kg/h        | CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH                  | Rofer <sup>44</sup>   |
| Université technique de Hambourg   | 0,1 kg/h        | huiles                                                    | Brunner <sup>45</sup> |
| Université de l'Illinois           | 0,3 - 1,5 kg/h  | chlorophénol                                              | Eckert <sup>46</sup>  |
| Université du Delaware             | batch 13 ml     | alcools C1 - C3                                           | Klein <sup>47</sup>   |
| Université de Tulsa                | batch 1,3 ml    | chlorobenzène                                             | Abraham <sup>48</sup> |

Tableau 1-4 : Liste des bancs d'essais existants pour des études fondamentales.

En travaillant dans ces conditions et en faisant varier la température entre 400 et 600 °C et les concentrations en composé organique et en oxydant (essentiellement par les quantités d'oxygène dissoutes dans l'eau après saturation sous pression), il est alors possible de rassembler des résultats permettant l'élaboration de modèles cinétiques.

## 4.2. Cinétiques des réactions globales

L'objectif de l'étude cinétique d'une réaction globale est de pouvoir déterminer les constantes de vitesse  $k$  et les ordres de la réaction pour les différentes espèces en présence.



La connaissance de ces paramètres n'apporte que peu d'informations intrinsèques sur la réaction et ses mécanismes, mais il permet par comparaison d'étudier l'influence des conditions opératoires.

#### 4.2.1. Calcul des constantes cinétiques

En fonction des réacteurs, il y a deux moyens d'obtenir ces paramètres.

1) Soit le temps de séjour est parfaitement contrôlable et permet d'avoir des taux de conversion de la molécule organique de 10 à 100%. Donc en écrivant :

$$V_{\text{disparition}} = k [\text{organique}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (\text{Eq. 1-1})$$

k étant la constante de vitesse et a, b et c les ordres cinétiques partiels, et en posant :

$$V_{\text{disparition}} = - [\text{organique}]_0 \frac{dX}{dt} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

X étant le taux de conversion et

$[\text{organique}]_0$ , la concentration initiale en organique,

on obtient la variation du taux de conversion en fonction des concentrations initiales :

$$\frac{dX}{dt} = k [\text{organique}]_0^{a-1} (1-X)^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (\text{Eq. 1-3})$$

Il est alors possible de calculer k, a, b et c en utilisant des méthodes de régression par moindres carrés.

2) Soit l'installation ne donne pas une grande facilité de contrôle des débits et il est plus facile alors de faire varier la température de la réaction. En appliquant la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E_a / R T) \quad (\text{Eq. 1-4})$$

A,  $E_a$  et R étant respectivement le facteur préexponentiel, l'énergie d'activation et la constante des gaz parfait qui, introduite dans l'équation 1 donne :

$$\frac{d[\text{organique}]}{dt} = A e^{(-E_a/RT)} [\text{organique}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (\text{Eq. 1-5})$$

A partir de cette équation plusieurs hypothèses plus ou moins simplificatrices sont envisageables. La plus réductrice consiste à supposer que la réaction est du 1<sup>er</sup> ordre, c'est-à-dire que l'on néglige l'influence de la concentration de l'oxygène et de l'eau (b=c=0) et que l'on

suppose que l'ordre partiel en composé organique est égal à 1 ( $a=1$ ). La constante de vitesse  $k$  peut alors être facilement calculée à diverses températures. En traçant le diagramme d'Arrhenius  $\ln(k)=F(1/T)$ , la pente de la droite donne l'énergie d'activation  $E_a$  et l'ordonnée à l'origine, la constante préexponentielle  $A$ .

Cette approximation est validée si la distribution des points le long de la droite est bonne. Sinon, il est nécessaire d'effectuer une régression non linéaire pour évaluer  $E_a$ ,  $A$ ,  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

#### 4.2.2. Estimation des coefficients d'Arrhenius

La Figure 1-7 représente la droite d'Arrhenius pour divers composés

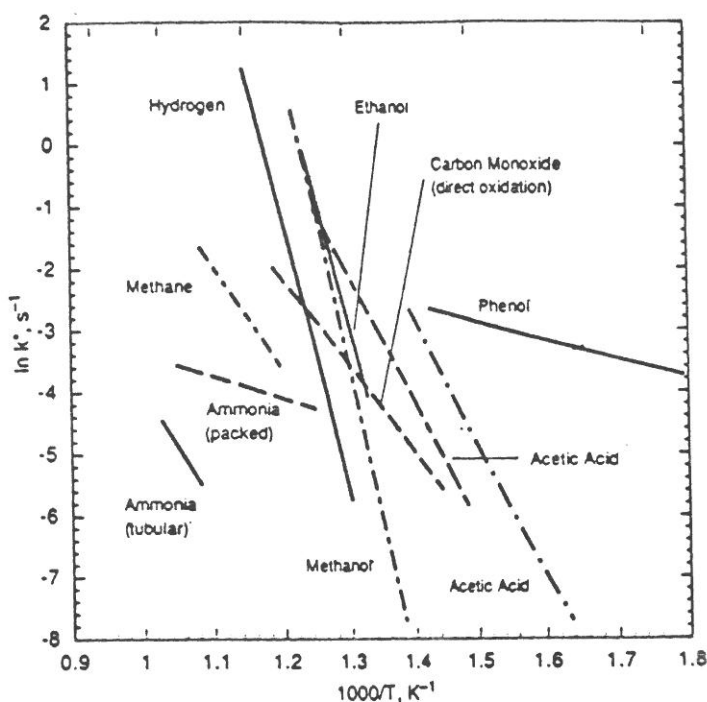


Figure 1-7 : Graphe d'Arrhenius pour l'oxydation de composés organiques.

Le calcul des énergies d'activation, qui donne des valeurs comprises entre 60 et 400 kJ/mole suivant les composés, montre que le mécanisme est complexe.

Cela confirme que la réaction globale (Eq. 1-6) représente l'image générale de la combustion complète.



### 4.2.3. Evaluation des ordres cinétiques en composés organiques, oxygène et eau

Afin de se rapprocher un peu plus de la réalité, il est possible de calculer les ordres cinétiques partiels pour les principaux constituants de la réaction : l'eau, l'oxygène et le composé organique. Pour cela il est nécessaire d'avoir des données dans lesquelles les concentrations peuvent varier afin de pouvoir faire une approximation par régression non-linéaire des ordres cinétiques. Le Tableau 1-5 rassemble les différents composés pour lesquels des cinétiques différentes du premier ordre ont été calculées.

Par ailleurs, presque tous les travaux négligent l'influence de l'eau en posant comme hypothèse  $c=0$ . En effet, l'eau représente plus de 99% de la composition molaire du système et donc ses variations de concentration sont estimées nulles. En revanche, il existe une tentative d'étude de l'influence de la pression sur l'oxydation du phénol.<sup>41</sup> En faisant varier la pression de 19 à 27 MPa, la densité du système est estimée afin d'obtenir différentes concentrations en eau. Une régression entre  $[H_2O]^c$  et  $k$  à partir de l'équation 5 donne  $c=0,7$ . Ces valeurs sont obtenues en supposant que la pression avait uniquement de l'influence sur la densité et pas sur le volume d'activation ou les constantes de vitesse. Toutefois, on note que le domaine d'étude se place de part et d'autre du point critique. Or dans la région subcritique, la combustion par voie humide donne habituellement  $c=0,5$ .<sup>49</sup>

| Composés étudiés       | a   | b    | c    | Références                          |
|------------------------|-----|------|------|-------------------------------------|
| Hydrogène              | 1   | 0    | 0    | Holgate et Tester <sup>40, 50</sup> |
| Monoxyde de carbone    | 1   | 0,3  | 0    | Holgate et Tester <sup>51, 50</sup> |
| Méthane                | 1   | 0,66 | 0    | Webley et Tester <sup>52</sup>      |
| Méthanol               | 1   | 0    | 0    | Webley et Tester <sup>53</sup>      |
| Ethanol                | 1   | 0    | 0    | Helling et Tester <sup>54</sup>     |
| Pyridine               | 1   | 0,2  | 0    | Crain <sup>42</sup>                 |
| Phénol                 | 1   | 0,5  | 0,7  | Savage <sup>41, 55</sup>            |
| <i>p</i> -Chlorophénol | 0,9 | 0,4  | 0,34 | Savage <sup>56</sup>                |

Tableau 1-5 : Valeurs des ordres cinétiques de différents composés.

L'estimation de l'ordre cinétique en oxygène semble être plus difficile. Si les premières études, pour des raisons de simplification, ont attribué la valeur 0<sup>57, 46</sup>, il a été montré par la suite que cela n'était pas exact.

Les valeurs nulles de  $b$  se justifient par le fait que l'oxygène se trouve toujours en large excès lors de l'oxydation et que sa concentration ne pouvait donc pas influencer sur les vitesses de réaction. Toutefois, Li *et al*<sup>41</sup> ont constaté que le taux de conversion du phénol augmente linéairement de 45 à 75% lorsque l'excès d'oxygène par rapport à la stoechiométrie passe de 0 à 450%. Ainsi, l'ordre de la réaction en oxygène doit être différent de 0. Cependant les résultats semblent être encore très contradictoires.

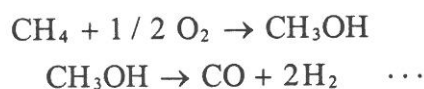
Très peu d'études donnent des résultats significativement différents de 1 pour l'ordre cinétique en composé organique. L'une a été effectuée dans un large domaine de concentrations en matière organique.<sup>46</sup> Elle révèle que la vitesse de disparition est du premier ordre aux faibles concentrations, alors qu'au-dessus de  $8.10^{-3}$  mol/l, elle est du second ordre.

#### 4.2.4. Détermination de chemins cinétiques préférentiels

Une analyse des espèces en sortie de réacteur, effectuée en complément avec des conditions opératoires douces, permet d'identifier certains composés intermédiaires. Avec ces données, des chemins cinétiques généraux se dégagent, ce qui apporte une meilleure connaissance des paramètres limitatifs.

En ce qui concerne l'oxydation de  $H_2$  et de  $CO$ , Holgate *et al* proposent l'existence d'un temps d'induction de 2 s.<sup>50</sup> Ces oxydations à 550 °C seraient aussi fortement dépendantes de la pression entre 12 et 25 MPa.

Toujours d'après cette équipe, les mécanismes peuvent être simplifiés en utilisant les mêmes composés élémentaires. Ainsi, l'oxydation du monoxyde de carbone se retrouve à la fin de toutes les oxydations. Le méthane, par exemple, s'oxyderait selon le mécanisme suivant:



La comparaison des coefficients d'Arrhenius indique qu'aux basses températures l'étape cinétiquement lente serait l'oxydation du méthanol, alors qu'aux températures plus hautes ce serait l'oxydation du monoxyde de carbone.<sup>53</sup>

Cependant, ce schéma est infirmé par les résultats obtenus lors de l'oxydation de composés phénoliques. En effet, Li *et al*<sup>55</sup> n'observent en aucun cas une accumulation de CO (ou d'acide acétique), preuve d'une vitesse de réaction plus lente pour un composé intermédiaire. Cela tendrait alors à montrer que l'oxydation du phénol et du 2-chlorophénol ne s'effectuent pas par un chemin conduisant à des composés comme CO ou CH<sub>3</sub>COOH.

Par ailleurs, en couplant la spectrométrie de masse avec une chromatographie en phase gazeuse, il est possible d'identifier de nombreuses espèces intermédiaires de l'oxydation du phénol.<sup>58, 59</sup> La présence en particulier de dibenzofurane, de phénoxyphénol et de biphénol confirme que le mécanisme d'oxydation du phénol est complexe et qu'il comprend des réactions de dimérisation. Une analyse quantitative a permis de tracer les profils de concentration de ces trois composés intermédiaires en fonction des temps de réaction.<sup>60</sup> Ces dimères, qui seraient à l'origine de 40% de la conversion du phénol, sont soupçonnés être les éléments ralentissant le plus la combustion totale.

Enfin l'oxydation du chlorophénol qui présente la particularité de passer du 1<sup>er</sup> au 2<sup>nd</sup> ordre lorsque la concentration en composé organique augmente, pourrait être expliquée par la concurrence entre deux mécanismes.<sup>46</sup> Celui du premier ordre serait dû à la participation de l'eau, alors que l'autre serait issu d'un mécanisme radicalaire. Mais l'insuffisance de résultats expérimentaux ne permet pas aux auteurs de confirmer ces hypothèses.

#### 4.2.5. Conclusion partielle

Ainsi, les calculs réalisés en se limitant à une équation simple donnent des résultats assez divergents. Même si l'approximation d'une réaction du premier ordre permet d'obtenir les paramètres d'Arrhenius, un consensus n'est pas atteint pour estimer a, b et c. Il en est de même quand il s'agit de déterminer le chemin cinétique le plus probable. Plusieurs voies sont proposées : la dimérisation, l'oxydation par étape ou directe, ou bien la concurrence et la combinaison de chacun des mécanismes.

Mais tous les désaccords observés peuvent aussi être interprétés par le fait que la réalité est bien plus complexe. Il n'est pas alors possible d'appliquer ces modèles trop simplifiés qui ignorent par exemple les rôles de l'eau et des parois du réacteur.



### **4.3. Modèles cinétiques détaillés**

Dans les conditions supercritiques, l'eau est considérée comme un gaz très dense ayant un fort pouvoir solvant vis à vis des composés organiques. En se plaçant juste au-dessus de la pression critique, le choix entre des mécanismes hétérolytiques ou homolytiques est fonction de la température. Au-dessus de 400°C ( $\rho < 0,2 \text{ g/cm}^3$ ), la phase supercritique ressemble à la phase gazeuse :<sup>40</sup>

- le coefficient de diffusion ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) et la viscosité (0,03 cp) se rapprochent de ceux d'un gaz dilué,
- la constante diélectrique est 70 fois plus faible que celle de l'eau liquide,
- la constante ionique  $K_w$  chute jusqu'à  $10^{-23}$ , indiquant une faible solvation des ions.

Par ailleurs, des expériences de déshydratations de l'éthanol dans l'eau supercritique ont montré que lorsque  $K_w \approx 10^{-14}$ , les catalyseurs spécifiques des réactions ioniques étaient les plus efficaces. En revanche, quand  $K_w \approx 10^{-20}$ , les catalyseurs caractéristiques des réactions radicalaires se révélaient meilleurs.<sup>61</sup>

Comme les réactions d'oxydation sont réalisées entre 450 et 650°C, les mécanismes d'oxydation ont été inspirés des réactions radicalaires en phase gazeuse.

#### **4.3.1. Développement d'un modèle cinétique détaillé d'une réaction dans l'eau supercritique**

La modélisation de la cinétique chimique à l'aide d'un grand nombre de réactions élémentaires peut s'avérer intéressante pour analyser des systèmes complexes. Les modèles détaillés sont composés de réactions unimoléculaires et bimoléculaires basées sur des réactions en phase gazeuse. Or les constantes de vitesse utilisées par les codes de calcul sont données pour le domaine des très hautes températures (supérieures à 600 °C) et des basses pressions (inférieures à 5 MPa). Il faut donc estimer les constantes de vitesse,  $k_i$  pour les conditions expérimentales propres aux conditions supercritiques. Ces constantes sont soit extrapolées à partir de la littérature, soit calculées par diverses techniques. Les constantes de vitesse réversibles,  $k_{-i}$ , sont déduites de la constante d'équilibre en supposant les coefficients

de fugacité égaux à 1. Cette approximation des gaz parfaits induit des erreurs négligeables devant celles dues à l'extrapolation aux hautes pressions.

En raison du nombre très important de réactions, seules des molécules simples telles que  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  et  $CH_3OH$  ont été modélisées. Le nombre de réactions peut aller de 20 à plus de 120 suivant les composés et le modèle.

#### 4.3.2. Résultats obtenus par les modèles

Les résultats expérimentaux nécessaires pour valider un modèle cinétique détaillé demandant une attention toute particulière (fortes dilutions pour avoir des profils de température isothermes et introduction de l'oxygène sous forme saturée dans l'eau), seul l'équipe de Tester au MIT possède un appareillage permettant de les satisfaire. En revanche, la littérature contient plusieurs modèles basés sur leurs résultats. Le Tableau 1-6 récapitule les références pour chaque molécule étudiée.

| Molécules étudiées | Références expérimentales           | Références des modèles            |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| $H_2$              | Holgate et Tester <sup>40</sup>     | Holgate et Tester <sup>62</sup>   |
|                    |                                     | Brock et Savage <sup>63</sup>     |
|                    |                                     | Dagaut et Cathonnet <sup>64</sup> |
| $CO$               | Holgate et Tester <sup>50, 51</sup> | Holgate et Tester <sup>62</sup>   |
|                    |                                     | Brock et Savage <sup>63</sup>     |
|                    |                                     | Dagaut et Cathonnet <sup>64</sup> |
| $CH_4$             | Webley et Tester <sup>52</sup>      | Webley et Tester <sup>52</sup>    |
|                    |                                     | Rofer et Streit <sup>65</sup>     |
|                    |                                     | Brock et Savage <sup>63</sup>     |
|                    |                                     | Dagaut et Cathonnet <sup>64</sup> |
| $CH_3OH$           | Tester <sup>53</sup>                | Webley et Tester <sup>66</sup>    |
|                    |                                     | Rofer et Streit <sup>44</sup>     |
|                    |                                     | Brock et Savage <sup>63</sup>     |

Tableau 1-6 : Molécules modélisées par une cinétique détaillée.

La modélisation de l'oxydation de l'hydrogène et du méthane a donné de bons résultats. En revanche, pour le monoxyde de carbone et le méthanol, les prédictions des modèles sont

moins précises. Toutefois, pour les quatre composés, les meilleurs résultats sont obtenus aux fortes températures où l'environnement réactionnel se rapproche le plus de la phase gazeuse.

De plus, ces travaux ont montré que seul un nombre limité de réactions unimoléculaires avait une réelle influence sur la disparition des espèces de départ. L'amélioration des prédictions des modèles passe donc par une meilleure connaissance de ces réactions clés plutôt que par une recherche exhaustive du schéma réactif. Nous verrons dans le chapitre 5 que c'est l'une des raisons qui nous ont conduit à choisir le méthanol comme molécule modèle et à nous associer avec le laboratoire de Combustion et de Systèmes Réactifs du CNRS pour tester les schémas réactionnels.

#### **4.4. Oxydation catalytique**

Il existe quelques études dans lesquelles un catalyseur est ajouté afin d'améliorer le rendement d'oxydation ou de favoriser la formation de certains composés intermédiaires.

Une comparaison de l'oxydation catalytique du 1,4-dichlorobenzène a été réalisée dans trois milieux différents : catalyse en phase gazeuse, supercritique avec et sans catalyseur -  $V_2O_5$ . La disparition du composé benzénique en présence de catalyseur est cinq fois plus rapide en phase gazeuse qu'en milieu supercritique à 412°C.<sup>67</sup> Les rendements en supercritique sans catalyseur ne sont que légèrement inférieurs à ceux avec catalyseur, ce qui indiquerait soit que l'eau s'adsorbe à la surface du catalyseur et bloque les sites actifs, soit qu'elle favorise la désorption des composés organiques.<sup>68</sup>

De plus, lors de la réaction dans la phase supercritique de nombreux composés intermédiaires ont été observés tels que le chlorobenzène, le benzène ou le monoxyde de carbone. Ces composés apparaissent aussi en faible concentration en l'absence de catalyseur et d'oxydant, ce qui prouve l'existence d'un autre mécanisme avec l'eau comme réactif ou bien une catalyse par les parois en acier inoxydable du réacteur.

La propriété d'inhibition de l'eau supercritique sur les mécanismes catalytiques en phase gazeuse a été utilisée afin de produire sélectivement du méthanol lors de l'oxydation du méthane à 450°C.<sup>48</sup> Il a été observé qualitativement que la concentration en oxygène avait une

influence sur la cinétique. Cependant le rôle du catalyseur n'a pas été explicité. En effet, si c'est à cause de lui qu'il y a combustion directe en CO et CO<sub>2</sub> en phase gazeuse, rien ne prouve que c'est lui qui permet d'avoir une oxydation partielle en supercritique.

Lors de l'oxydation du p-chlorophénol, l'ajout de catalyseur à base de Cu(II) et Mn(II) n'a apporté que peu d'améliorations.<sup>46</sup> Si l'addition intentionnelle de catalyseurs homogènes n'a pas modifié les taux d'oxydation observés, en revanche l'augmentation du rapport surface/volume du réacteur affecte de manière non négligeable les résultats. En doublant la surface de contact d'un réacteur en Inconel 600, le taux d'oxydation a presque doublé. Ainsi une catalyse hétérogène par les parois pourrait être à l'origine de la création de radicaux libres. La détection de métaux à la sortie du réacteur ne fait que corroborer cette hypothèse, bien que la corrosion ne soit pas une preuve suffisante de l'existence d'un chemin catalytique.

## **5. Oxydation dans le CO<sub>2</sub> supercritique**

### **5.1. Etat des études existantes**

L'utilisation des fluides supercritiques autres que l'eau comme milieux réactionnels d'oxydation n'a été que très peu étudiée. Seul le CO<sub>2</sub> supercritique a fait l'objet de quelques travaux. Le CO<sub>2</sub> présente l'avantage d'avoir un point critique accessible à une température et une pression peu élevées (31 °C, 3,2 MPa). Il est de plus non ionisant. Tout ceci permet une mise en oeuvre technologique plus facile. Ainsi, dans les procédés d'extraction, le CO<sub>2</sub> supercritique est aujourd'hui utilisé industriellement. Le choix de ce milieu comme solvant pour l'oxydation avait d'abord été envisagé afin d'extraire les composés intermédiaires.

Suppes *et al*<sup>69</sup> ont ainsi essayé d'oxyder partiellement du cumène à 110 °C entre 10 et 41 MPa. Afin d'éviter l'oxydation complète, ils se placent en large excès de cumène avec un pourcentage massique de l'ordre de 30 %, alors que celui de l'oxygène varie entre 3 et 20 %. L'oxygène est ainsi en forte sous-stoechiométrie par rapport à l'oxydation totale. Dans ces conditions, ils obtiennent 15 % d'hydroxyde de cumène après 20 heures de réaction. Ils observent aussi que la vitesse de décomposition de ce dernier ne varie pas entre 10 et 40 MPa.

Afin d'obtenir une meilleure sélectivité de l'oxydation partielle dans le  $\text{CO}_2$ , Dooley *et al*<sup>70</sup> ont ajouté un catalyseur. A 8 MPa et jusqu'à 220 °C, en présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , le toluène est oxydé en benzaldéhyde et en alcool benzylique. Ils obtiennent aussi de l'eau, indiquant qu'une fraction des composés organiques a été oxydée complètement. Mais en l'absence de catalyseur, l'oxydation reste partielle.

La même équipe a montré par la suite qu'il était possible de réaliser une destruction catalytique totale de ces composés organiques dans le  $\text{CO}_2$  supercritique.<sup>71</sup> En se plaçant à 10 MPa, 250 °C et en présence de catalyseur  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , une oxydation totale du cumène, du p-xylène, du toluène, du benzène, du décane, de l'octane et de l'hexane a été observée. La concentration de ces composés organiques dans le  $\text{CO}_2$  était de l'ordre de 2 % massique et la quantité d'oxygène, ajustée sur la stoechiométrie nécessaire à la combustion totale, était d'environ 7 % massique.

Mais, en l'absence de catalyseur et jusqu'à 300 °C, aucune réaction n'a été observée. Ainsi, pour avoir des résultats équivalents à ceux obtenus dans l'eau supercritique, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur. Le procédé était de ce fait plus complexe et moins attractif pour des applications industrielles de grande envergure.

## **5.2. Cinétique des oxydations**

Comme pour l'eau, plusieurs chemins cinétiques sont supposés être concurrents dans le  $\text{CO}_2$  supercritique. Ainsi, l'oxydation du toluène à 11 MPa et 60 °C se décomposerait en une oxydation catalytique partielle majoritaire et une dimérisation des noyaux aromatiques avec une oxydation totale en  $\text{CO}_2$ , qui serait en série à la fin des deux mécanismes précédents.<sup>70</sup>

Pang *et al*<sup>71</sup> réalisent une oxydation totale catalytique des composés organiques en opérant à température et pression plus hautes ( $T=400$  °C,  $P=11$  MPa). Ils expliquent ces résultats par la stabilisation des radicaux libres qui favorisent alors des réactions de branchement. Aux hautes températures, ces réactions aboutissent à une oxydation totale. La nature et le rôle du catalyseur seraient d'après eux primordiaux dans la détermination des réactions élémentaires contrôlant la vitesse d'oxydation.



Suppes *et al*<sup>69</sup> utilisent le mécanisme radicalaire d'oxydation du cumène en phase liquide pour comparer les résultats obtenus en milieu supercritique. Des expériences, effectuées dans des réacteurs en acier inoxydable 316 SS, en or ou chemisés de Téflon, montrent que la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène est due à deux mécanismes: l'un catalytique et l'autre, plus lent, homogène.<sup>72</sup> L'étape d'initiation de radicaux libres est accélérée si l'intérieur du réacteur est doré, alors que l'étape de terminaison n'est pas influencée par la nature du réacteur.

Il semble ainsi que l'oxydation en milieu CO<sub>2</sub> supercritique se déroule majoritairement par réaction catalytique hétérogène, et que les parois du réacteur jouent un rôle important. Ainsi, en l'absence de catalyseur, Pang *et al*<sup>71</sup> rapportent qu'aucune réaction ne peut être observée dans un réacteur en acier inoxydable type 316.

## **6. Conclusion**

Compte tenu de ses propriétés, nous avons vu que l'eau supercritique présentait de nombreux avantages lorsqu'elle est employée comme solvant dans les réactions d'oxydation. La disparition des limitations diffusionnelles inter ou intra phase permet d'obtenir des réactivités très élevées. Cependant, l'un des points faibles des procédés d'oxydation a pu déjà être entrevu lorsqu'on considère les très faibles solubilités des composés minéraux dans la région proche du point critique. Les sels minéraux ont tendance à précipiter en raison de la diminution de la contribution des liaisons hydrogène.

Cette étude bibliographique a également montré que de nombreuses équipes se sont engagées dans l'étude de la compréhension des cinétiques chimiques. Deux types de cinétique ont été étudiés. D'un côté un mécanisme global est proposé et il est applicable à de nombreuses molécules; mais alors la réalité est éloignée du modèle. Il en découle que les valeurs des ordres cinétiques font encore l'objet de désaccords entre les différentes études. L'autre voie consiste à calculer un mécanisme détaillé prédictif, mais étant issu de la combustion en phase gazeuse, sa validité dans le domaine supercritique restant alors approximative. De plus, sa complexité limite son application aux molécules très simples.

Il apparaît donc intéressant de construire un banc d'essai dont l'une des caractéristiques est de permettre de travailler à des pressions allant jusqu'à 70 MPa. Il serait alors possible d'exploiter l'un des atouts des fortes densités de l'eau supercritique : une plus grande solubilité des sels minéraux. Par ailleurs, à partir d'une molécule telle que le méthanol, nous pourrions, d'une part comparer les résultats avec ceux de la littérature en calculant un modèle cinétique global et, d'autre part, analyser les composés intermédiaires de la réaction; ces essais peuvent aussi permettre d'obtenir de nouveaux résultats expérimentaux capables de valider un modèle cinétique détaillé.

Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> supercritique évite les difficultés technologiques dues à la conjugaison des hautes pressions et des hautes températures. Or il n'a été que peu utilisé comme milieu réactionnel pour l'oxydation complète de composés organiques. Il semble que la présence de catalyseur soit essentielle pour l'obtention de bons rendements de destruction. Toutefois peu de travaux font état d'expériences réalisées sous des conditions opératoires largement supérieures au point critique et avec des concentrations en composés organiques élevées.

## **Chapitre 2**

### **Les procédés d'oxydation hydrothermale (OHT)**

# **1. Généralités**

## **1.1 Positionnement des traitements par OHT**

A l'inverse des études de l'oxydation dans l'eau supercritique de composés organiques fortement dilués, les procédés d'oxydation hydrothermale peuvent s'appliquer à une grande variété de déchets concentrés. En effet, des déchets organiques concentrés ou des solutions aqueuses diluées, qui sont souvent présents sur le même site, peuvent être mélangés afin d'obtenir une alimentation concentrée entre 1 et 20 %. En employant des systèmes de pompage haute pression adéquates, de nombreux effluents peuvent être ainsi traités par oxydation hydrothermale avec des taux de destruction très élevés.<sup>73</sup>

Avant de faire le point sur cette méthode qui est à la base de notre travail, passons en revue les autres procédés.

Dans le cas des déchets très dilués (concentration inférieure à 1 %), l'adsorption par charbon actif ou la dégradation biologique sont souvent des techniques efficaces. Le principal coût des traitements par charbon est dû à la régénération du charbon lui-même. Cette étape de régénération étant directement proportionnelle à la concentration en composés organiques, le prix de traitement devient alors prohibitif pour des déchets contenant plus de 1 % de composés organiques. Quant au traitement biologique, le système ne peut être maintenu à l'équilibre pour de nombreux de déchets dont la concentration dépasse les 1 %.<sup>74</sup>

L'incinération d'un autre côté est souvent restreinte, pour des raisons économiques, à des déchets fortement concentrés. Afin d'avoir un taux de destruction suffisamment haut pour les déchets toxiques, l'incinération doit se faire à des températures comprises entre 900-1500 °C avec un excès d'air supérieur à 100 %. En traitant des déchets aqueux, l'énergie nécessaire pour vaporiser et chauffer l'eau à ces températures est non négligeable. Si les déchets contiennent plus de 25 % de composés organiques, leur énergie calorifique est suffisante pour maintenir la température de combustion. Dans le cas inverse, l'ajout de carburants pour rétablir la balance énergétique devient un facteur économique limitant.<sup>75</sup> De plus, l'incinération est aussi contrainte par les normes de rejets de gaz dans l'atmosphère. Des équipements de

traitement des fumées pour filtrer les  $\text{NO}_x$ , ou les cendres imposent des investissements souvent très conséquents. Dans le cas de déchets très dangereux (du type toxique, explosif ou contaminé), l'incinération ne permet pas de garantir le confinement de la réaction, synonyme de sécurité absolue.

Dans le domaine des concentrations comprises entre 1 et 20 %, l'oxydation par voie humide (OVH) ou par OHT représente une certaine avance technique et quelques avantages économiques possibles par rapport aux traitements concurrents.

Le principe de l'OVH est de mélanger les déchets avec un oxydant en restant dans des conditions sous-critiques. Il existe différents types d'oxydation par voie humide selon les domaines de température et pression, la nature de l'oxydant et la présence ou l'absence de catalyseur.<sup>76</sup> Les conditions opératoires de l'OVH sont donc plus douces que celles mises en jeu en milieu supercritique. Le procédé étant plus facile à mettre en oeuvre, il est ainsi possible de travailler sur un vaste domaine d'effluents bruts ou de boues. Toutefois pour obtenir des taux de conversion similaires à ceux du milieu supercritique, il faut compenser par des temps de séjour beaucoup plus longs. Il est généralement admis qu'une réaction par voie humide dure entre dix minutes et une heure. Cette différence de comportement cinétique a été mise en évidence lors de l'étude de l'influence de la pression à température supercritique constante (520 °C). Holgate *et al*<sup>41</sup> ont montré que la vitesse d'oxydation de l'hydrogène augmente d'un facteur cinq entre 12 et 26 MPa.

De plus, pour certains composés, les taux de destruction ne peuvent dépasser les 80-90 %, ce qui rend probable la présence de composés organiques réfractaires dans les effluents. Pour les éliminer il faut : soit augmenter la température d'oxydation et donc se rapprocher des conditions supercritiques, soit employer des catalyseurs appropriés. Le procédé tend ainsi à ne montrer un intérêt économique que pour certains types de déchets non fortement toxiques où il est acceptable d'avoir des effluents ayant des teneurs finales élevées de DCO (Demande Chimique en Oxygène), car des traitements ultérieurs peuvent s'avérer nécessaires.

En ce qui concerne le cas particulier des déchets organiques fortement contaminés, le CEA a proposé l'oxydation par l'argent (II) électrogénéré. Une revue interne de diverses techniques soit par voie sèche (pyrolyse ou incinération par plasma), soit par voie humide



(minéralisation par l'eau oxygénée ou l'acide sulfurique) a montré que l'oxydation à l'argent (II) électrogénéré est la seule voie compatible avec les contraintes imposées, à savoir des réactifs comptables avec les procédés de traitement de l'effluent aqueux et la réalisation d'une démonstration sur effluents réels<sup>77,78</sup> Avec l'argent (II), il est en effet possible d'obtenir une oxydation complète des composés organiques. Cependant cette technique présente quelques inconvénients dont le principal provient du faible débit des installations. Des électrolyseurs de très fort ampérage deviennent alors nécessaires pour compenser les faibles capacités de traitement conformément à la loi de Faraday. Ces limitations de l'oxydation par l'argent II laissent le champ libre pour l'émergence de nouveaux procédés de destruction tels que l'OHT.

## **1.2 Développement de la technologie OHT dans le monde**

Le premier séminaire sur l'oxydation dans l'eau supercritique<sup>79</sup> qui s'est tenu à Jacksonville (E.U.) en 1995 a permis de faire le point sur le développement des recherches et sur l'état d'avancement de la technologie.

Pour l'essentiel, la recherche aux États-Unis est développée sous l'impulsion du DoE (*Department of Energy*) et du DoD (*Department of Defense*). Ces organismes ont choisi l'OHT comme l'une des méthodes de retraitement des déchets industriels. A titre d'exemples démontrant l'importance de l'effort américain dans ce domaine, nous citerons deux programmes financés par le DoE et le DoD.

Le DoE a investi 33 M\$ en 1995 en vue des deux objectifs. D'une part valider sur une installation pilote la faisabilité technologique de l'OHT (objectif 200 l/h pour 1996 avec des déchets dangereux<sup>80</sup>), d'autre part approfondir les connaissances de base sur la réactivité chimique, la corrosion et les diagrammes d'équilibres. L'essentiel de ce financement est redistribué aux laboratoires nationaux, par exemple *Idaho National Laboratory* pour les grosses installations, *Sandia National Laboratory* et *Los Alamos National Laboratory* pour les études plus fondamentales. Des essais sur des déchets toxiques ou explosifs ont déjà été réalisés à partir d'installations de petites taille (1 à 50 l/h) mais il n'est pas encore envisageable de tester des déchets contaminés avant 5 à 10 ans. Ajoutons que le DoE travaille aussi en

collaboration avec plusieurs universités (MIT, Texas, Penn State, Michigan, *etc...*) et avec toutes les entreprises privées qui sont à la pointe de cette technologie.

Le DoD investit aussi dans l'OHT puisque les différents corps d'armées financent, seuls ou en collaboration, des laboratoires travaillant contractuellement avec des entreprises privées. L'*US Navy* estime qu'elle aura prochainement plus de  $12.10^6$  l/an de déchets à détruire par OHT (liquides, suspensions finement divisées, émulsions, *etc...*) représentant un budget annuel de 40 M\$. Un programme de 22 M\$ sur trois ans est déjà en cours pour mettre au point, avec *General Atomics* comme maître d'oeuvre, une installation mobile servant à détruire tous les déchets issus d'un porte avions à quai.

De son côté, l'*US Army* a évalué le coût des destructions des munitions périmées (ou récupérées sur les champs de bataille). Elles nécessiteront un investissement de 10 milliards de dollars sur 10 ans pour  $2.10^5$  tonnes de stocks ainsi identifiés. De plus, les tests de la phase I ont montré que l'OHT présentait une forte potentialité pour la destruction des gaz de combat et explosifs.<sup>81</sup>

Enfin, l'*US Air Force* s'est aussi associée avec *General Atomics* pour construire un pilote dans le but de détruire des déchets à base de fuel et de solvants de peinture.

En plus des développements technologiques effectués sur ces déchets hautement toxiques, il existe de nombreuses compagnies privées qui développent l'OHT pour des déchets plus usuels. Ces entreprises bénéficient d'aides financières des agences nationales et du soutien scientifique et technique des universités. Elles prévoient que des déchets issus des usines chimiques (de pâte à papier par exemple) pourront être détruits dans des installations de grande taille dans un avenir proche.

Au cours du séminaire, une liste non exhaustive des installations existantes, en cours de montage ou dont le projet est déjà financé, a pu être établie (Tableau 2-1). Dans cette liste, les "petites" installations (entre 0,1 et 5 l/h) fonctionnant depuis déjà quelques années dans les universités ou les laboratoires nationaux n'ont pas été rappelées (Cf Tableau 1-4). De plus, en raison de la compétition engagée entre les différentes entreprises, de nombreux intervenants n'ont pas voulu révéler l'état exact de l'avancement de leurs travaux ni les problèmes rencontrés.

| Commanditaires                                                           | Objectifs<br>(nature des déchets)                     | Opérateur                      | Débit eau<br>(+ déchet<br>+ oxydant) | Date clé                              |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Huntsman Co.                                                             | résidus organiques<br>d'usine chimique                | Eco Waste                      | 1000 l/h                             | fin de construction<br>mi-1994        |
| DoE                                                                      | Déchets hautement<br>toxiques. Déchets<br>radioactifs | Idaho<br>National<br>Lab.      | 50-200 l/h<br>(sans<br>l'oxydant)    | fin de construction<br>mi-1996        |
| Université<br>de Texas                                                   | pilote multi-usage<br>(dont déchets<br>inorganiques)  | Eco Waste                      | 200 l/h                              | début de<br>construction<br>en 1995   |
| MITI (Japon)                                                             | Déchets urbains et<br>industriels                     | Organo<br>avec brevet<br>Modar | 100 l/h (sans<br>l'oxydant)          | fin de construction<br>mi-1997        |
| Land de Baden<br>Wurtemberg plus 3<br>industries chimiques<br>allemandes | Déchets issus<br>d'usines<br>chimiques                | Modec Inc.                     | 100 l/h                              | opérationnel<br>en<br>1995            |
| Battelle                                                                 | tests de nouveaux<br>réacteurs pour<br>déchets du DoD | Battelle                       | 40 l/h                               | fin de construction<br>mi-1994        |
| Forshungszentrum<br>Karlsruhe                                            | multi usage                                           | Forshungsz<br>entrum           | 10 l/h (sans<br>l'oxydant)           | démarrage<br>mi-1995                  |
| US Navy                                                                  | déchets issus d'un<br>porte avion                     | General<br>Atomics             | 250 l/h                              | prototype fin de<br>construction 1997 |
| US Air Force                                                             | Explosifs /<br>armes chimiques                        | General<br>Atomics             | 250 l/h                              | prototype fin de<br>construction 1997 |
| US Army                                                                  | Explosifs/armes<br>chimiques                          | General<br>Atomics             | 50 l/h                               | prototype fin de<br>construction 1996 |

Tableau 2-1 : Principales installations dans le monde dédiées au traitement des déchets OHT.

Parmi tous les projets cités nous mettrons en avant le pilote financé par *Texaco Chemical Technology* (Huntsman) et développé par *Eco Waste Technology*, qui permet de traiter 1000 l/h de déchets organiques. Les eaux "usées" du procédé sont évacuées directement dans le réseau des égouts urbains.<sup>82</sup>

Ce développement technologique très important s'appuie sur plusieurs sociétés américaines parmi lesquelles nous citerons : *Modar*, *Modec*, *Eco Waste Technology*, *Battelle*, *Foster Wheeler* et *Summit Research*.

Si c'est aux Etats-Unis que se situent les plus nombreuses installations, l'Allemagne, sous la contrainte de normes très strictes sur les rejets, possède aussi quelques installations. C'est plus particulièrement à Karlsruhe, où une forte culture de l'eau supercritique imprégnée par le Prof. E.U. Franck travaillant sur l'eau à très haute pression depuis les années 60, qu'ont été construits les premiers bancs d'essai. Au *Fraunhofer Institut für Chemisch Technologie*, *Modec* développe un procédé de 100 l/h. En effet, le Land de Baden Wurtemberg va prochainement abaisser les seuils des teneurs en composés toxiques dans les effluents industriels et une loi fédérale interdit l'exportation de ces déchets vers d'autres pays. Un consortium d'entreprises chimiques s'est alors formé pour financer une installation d'OHT clé en main. Le *Fraunhofer*, qui possédait déjà trois petits réacteurs batch (de 0,5 à 2 l) pour réaliser des études de faisabilité, supervise la construction. De son côté, le *Forschungszentrum* de Karlsruhe, après la mise en service d'un banc de 0,5 l/h au début des années 90, est passé à la construction d'un banc d'une capacité dix fois supérieure.

En France, l'intérêt pour l'OHT a commencé assez tard. Les premiers résultats d'OHT<sup>83</sup> ont été obtenus au CEA Cadarache avec la destruction de résines échangeuses d'ions par un procédé en statique dans un réacteur de 0,6 l. Sur cette même installation, Anjou Recherche en collaboration avec le CEA Pierrelatte, a étudié la destruction de boues de station d'épuration en conditions sous-critiques et supercritiques.<sup>84</sup>

A la fin de l'année 1996, en plus de l'installation du CEA Pierrelatte, deux autres bancs d'un débit total compris entre 2 et 5 l/h devraient fonctionner, l'un à l'Université de Bordeaux I, et l'autre au CEA Cadarache.

### **1.3 Principe des procédés OHT**

Afin de pouvoir tirer parti le mieux possible des temps de réaction très court de l'OHT, tous les procédés décrits dans la littérature fonctionnent en continu. En effet, le procédé statique est intéressant lorsqu'il s'agit d'obtenir des données de base sur les possibilités de détruire des déchets spécifiques. En revanche, lorsqu'il faut obtenir des rendements importants, seul un procédé en ligne peut être exploitable.

Le principe commun des procédés d'oxydation dans l'eau supercritique peut se résumer par les étapes suivantes :<sup>85, 86, 87</sup>

- Le déchet, majoritairement sous forme liquide, est mis en pression à 25 MPa puis il est chauffé dans l'eau seul, ou déjà mélangé avec l'oxydant jusqu'à une température supérieure à 400 °C.

- L'oxydant, sous forme d'oxygène liquide ou d'air, est mis à la même pression de service pour être ajouté au mélange déchets-eau.

- Les composés organiques sont oxydés par une réaction rapide et très exothermique. Cette chaleur dégagée est utilisée pour permettre aux flux entrants d'être à une température où tous les composés organiques sont rapidement oxydés.

- Si nécessaire, une première séparation a lieu pour récupérer les particules solides. Ces particules, qui proviennent soit directement des déchets, soit des produits de la réaction, sont des sels minéraux qui ont précipité dans l'eau supercritique.

- Les effluents sont alors refroidis à une température sous-critique où deux phases sont générées : la phase liquide qui est théoriquement constituée exclusivement d'eau; la phase gazeuse qui contient le CO<sub>2</sub> issu de la combustion, l'oxygène en excès et l'azote. Dans cette phase gazeuse, la présence de CO (environ de 1 %) peut être observée si la température est inférieure à 500 °C. En revanche, pour tous les composés nitrés, l'azote ne se retrouve jamais sous forme de NO<sub>x</sub>. D'une façon moins clairement définie, l'azote se partage entre NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub> selon la température.

| températures        | 550 °C | 600 °C | 650 °C |
|---------------------|--------|--------|--------|
| Méthanol            | 5      | 0,2    | 0,01   |
| Acide acétique      | 30     | 7      | 2      |
| Monoxyde de carbone | 21     | 8      | 3      |

Tableau 2-2 : Temps de passage (en secondes) nécessaires à la destruction totale à 25 MPa.

Les conditions opératoires pour réaliser une oxydation complète (quel que soit le déchet) à une échelle préindustrielle, ont été récemment définies par le DoE aux Etats-Unis en fonction des résultats donnés sur des composés simples, connus comme étant les plus



difficiles à détruire.<sup>88</sup> Le Tableau 2-2 résume les temps de passage nécessaires pour atteindre un taux de destruction supérieur à 99 %. Les auteurs ayant estimé qu'il fallait en moyenne 30 secondes à 550 °C sous 25 MPa pour garantir ce résultat.

Si les pressions de fonctionnement sont toujours proches de 25 MPa, en revanche les températures de réaction qui ont été choisies par tous les fabricants varient entre 550 et 600 °C.

#### **1.4 Nature des déchets traitables par OHT**

Au fur et à mesure que la technique s'est avérée capable de détruire complètement les déchets organiques, de plus en plus de composés ont été testés. Tester<sup>74</sup> cite plus d'une centaine de composés purs depuis le méthanol jusqu'à des composés cycliques, nitrés, fluorés ou chlorés qui ont été détruits soit à l'échelle du laboratoire soit à l'échelle préindustrielle. Le Tableau 2-3 recense les principales familles de déchets oxydés dans l'eau supercritique avec des taux de destruction supérieurs à 99 %.

Tous ces bons résultats de destruction ont été essentiellement obtenus sur des bancs de laboratoire. Or l'augmentation de la taille de l'installation nécessaire pour augmenter les débits ne peut s'effectuer que si le déchet est clairement identifié. Il faut tenir compte non seulement de sa composition chimique et de sa puissance calorifique, mais aussi de la présence de particules solides ou de sels minéraux. Ces paramètres ont une influence capitale sur la géométrie du réacteur et le type de matériaux utilisés.

| <b>Composés organiques purs</b> | <b>Déchets complexes</b>   |
|---------------------------------|----------------------------|
| Hydrocarbones aliphatiques      | Cellulose                  |
| Hydrocarbones aromatiques       | Charbon                    |
| Aliphatiques halogénés          | Fuel                       |
| Aromatiques halogénés           | Résines échangeuses d'ions |
| Composés oxygénés               | Papiers                    |
| Composés nitrés                 | Huiles                     |

Tableau 2-3 : Produits traités par OHT.<sup>89, 90, 91</sup>

Dans le cas des déchets contaminés, le DoE a défini plusieurs déchets modèles à tester pour évaluer les performances de l'OHT.<sup>88</sup> Le Tableau 2-4 en résume les principales caractéristiques.

| Déchets                     | Pouvoir calorifique (kJ/kg) | Solides organiques (%) | Solides inorganiques (%) | Précurseurs d'acide (%) |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Solvants                    | 40 200                      | -                      | 5                        | -                       |
| Solvants chlorés            | 2 300                       | -                      | 4                        | 80                      |
| Déchets usuels <sup>a</sup> | 36 100                      | 100                    | -                        | 1                       |
| TBP                         | 36 100                      | -                      | -                        | 6                       |

<sup>a</sup> mélange de papier, gants en plastique, filtres, bois.

Tableau 2-4 : Caractéristiques des principaux déchets définis par le DoE.

C'est en tenant compte de la spécificité du déchet à détruire, qu'il sera possible de construire une unité industrielle de grande capacité présentant toutes les garanties de sécurité nécessaire à un fonctionnement prolongé.

## **1.5 Matériaux et corrosion**

Les résultats éloquentes obtenus par l'oxydation hydrothermale pour la destruction complète et rapide de déchets dangereux ne doivent cependant pas négliger les problèmes liés au couple haute pression - haute température. Si le passage d'un banc de laboratoire à des installations de plus grande taille est encore rare, c'est essentiellement pour deux raisons. La première, plus technologique et qui tend à disparaître, dépend la fiabilité et la sécurité d'un procédé fonctionnant à plus de 500 °C et 25 MPa. La seconde reste toujours d'actualité et concerne la résistance à la corrosion des matériaux utilisés.

Dans toutes les installations, le matériau standard est l'inox 316. Dans les zones portées aux plus hautes températures (réacteur et préchauffeurs), des matériaux base nickel tels que l'Hastelloy C-270 et les Inconel 600, 625 ou 718, sont utilisés. Toutefois, il a été observé différents phénomènes de corrosion :

- la corrosion généralisée, qui est facile à identifier et à suivre. Le maximum de corrosion généralisée a été clairement situé dans les zones de préchauffage et de refroidissement<sup>92</sup>. Ce

phénomène de corrosion accélérée semble être dû aux gradients de température (plus de 10°C/mm) dans ces zones de transition.

- la corrosion localisée concerne la destruction de la couche de protection. Elle entraîne des piqûres initiées par la présence de chlorures, de radicaux libres ou de fines particules.

- la corrosion sous contrainte (SCC) a lieu quand, outre les contraintes thermiques ou mécaniques, s'ajoutent des agressions chimiques. La SCC se traduit par une fissuration des matériaux et n'est pas accompagnée d'une perte de poids significative, ce qui la rend difficile à prévoir. De ces trois types de corrosion, c'est elle qui est la plus importante et la plus dangereuse.<sup>93</sup>

Cette limitation de la durée de vie des matériaux a entraîné de nombreux travaux sur l'évaluation de la corrosion dans les conditions de l'eau supercritique en présence ou non d'acide et cela pour différents matériaux<sup>94</sup> : inox<sup>95, 96</sup>, alliages base nickel,<sup>97, 98</sup> titane<sup>99, 100</sup> et même céramique.<sup>101, 102</sup>

Cependant, la SCC représente encore un risque non gérable en terme de durée de vie du matériel. A ceci il faut ajouter la précipitation des sels minéraux contenus dans les déchets issus de la combustion. Cette précipitation entraîne non seulement le bouchage des tuyauteries mais accélère aussi la corrosion des matériaux.

Ainsi, avant de réellement s'attaquer au problème de la corrosion en cherchant de nouveaux matériaux et/ou de nouvelles géométries, les études proposées s'efforcent d'abord d'éviter les dépôts de sels minéraux et d'éliminer les importantes quantités de chaleur dégagées très localement par l'initiation de la réaction d'oxydation. Ces deux points sont non seulement difficiles à gérer aux hautes pressions, mais de plus, ils favorisent la corrosion. En les éliminant, les procédés OHT gagneront en sécurité et en flexibilité, et le problème des matériaux sera alors plus facile à traiter.

## **2. Réacteurs du type tubulaire**

Les solutions technologiques visant à fiabiliser l'OHT sont de plus en plus développées par des entreprises américaines. Il en résulte que les avancées sont publiées préférentiellement sous forme de brevets dont il n'est pas toujours aisé de connaître les tenants et les aboutissants. Dans tous les cas, chaque technologie développée tente de garder des rendements supérieurs à 99 % tout en diminuant le plus possible les temps de passage et la température de réaction. Afin d'obtenir le meilleur compromis qui garantira une exploitation facile, les nouvelles idées technologiques brevetées portent essentiellement sur la géométrie des réacteurs.

Le réacteur tubulaire est particulièrement bien adapté pour atteindre les faibles temps de séjours requis par l'OHT en utilisant des débits élevés.

### **2.1 Réacteurs avec fluides à grande vitesse**

Afin de conserver les avantages liés aux réacteurs tubulaires (économiques et faciles à mettre en oeuvre), *MODEC* a breveté un procédé basé sur des vitesses de fluides très élevées.<sup>103</sup> Dans la géométrie de l'appareillage décrite sur la Figure 2-1, le préchauffeur, le réacteur et le refroidisseur sont dans un seul tube de diamètre interne constant. Avec cette configuration l'eau, les composés organiques et l'oxygène sont mélangés puis chauffés ensemble jusqu'à 250 °C minimum avant d'entrer dans la zone de réaction.

Avec des vitesses de fluides comprises entre 0,5 et 3 m/s (en fonction de la concentration et de la taille des particules), il n'y a pas de sédimentation dans les tubes de 6,6 mm de diamètre interne. En effet, ces petits diamètres internes rendent le réacteur particulièrement sensible au problème de dépôts de solide et donc au colmatage. Des périodes de fonctionnement à froid pour permettre leur redissolution sont alors nécessaires. De plus, le procédé de *MODEC* comprend une brosse à l'intérieur de réacteur. Sans démonter l'installation, il devient alors possible de racler les parois internes du tube entre deux périodes de fonctionnement.

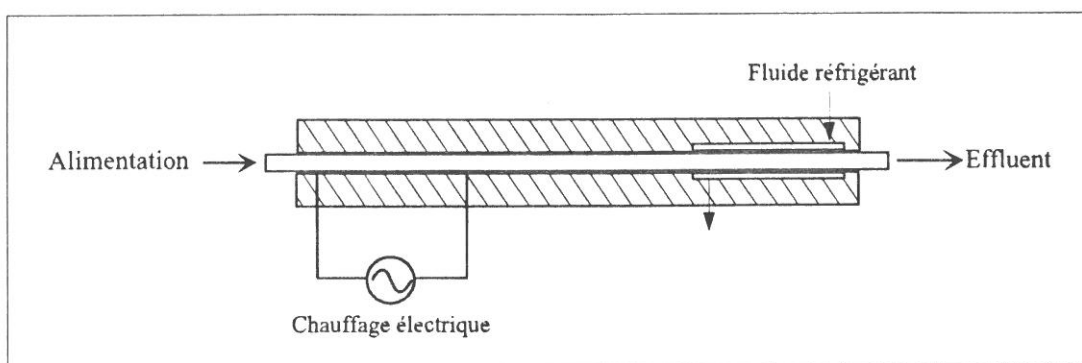


Figure 2-1 : Réacteur tubulaire d'après le procédé *MODEC*.

Cependant, un tel procédé a ses limites. Les grandes vitesses de fluide imposent de très grandes longueurs de réacteur pour atteindre des temps de passage supérieurs à la minute. Par ailleurs, le fonctionnement à basse température pour ressolubiliser les sels minéraux n'est efficace que sur des périodes longues et fréquentes.

## 2.2 Réacteurs à parois poreuses

Un autre moyen d'empêcher une déposition des sels minéraux sur les parois est d'injecter de l'eau pure à travers les parois du réacteur et sur toute sa longueur. Avec une différence de pression, l'addition d'eau radialement oblige les produits insolubles à se retrouver concentrés dans l'axe du réacteur, loin des parois.

Deux types de réacteur utilisant ce principe ont été brevetés. Le premier réacteur<sup>104</sup> est constitué de plusieurs couches superposées, trouées, permettant d'injecter de l'eau pure à différentes températures le long du réacteur. Les films métalliques ont été percés mécaniquement et le bon agencement des diverses couches donne une diffusion radiale homogène.

L'autre façon d'introduire de l'eau avec une différence de pression consiste à utiliser une céramique poreuse.<sup>105</sup> Dans ce procédé, les températures de l'eau, avec ou sans oxydant, sont identiques tout le long du réacteur.

Ces réacteurs, qui sont dans leur toute première phase de développement, sont d'une part difficiles à réaliser et d'autre part leur exploitation semble délicate pour que les différents

débits d'eau permettent à la fois de protéger les parois du réacteur mais aussi évacuer l'énergie de la réaction.

### 2.3 Réacteur coaxial

Afin de mieux profiter de la chaleur dégagée par la réaction, Li et Gloyna<sup>106</sup> utilisent un réacteur coaxial. L'eau et l'oxydant entrent dans le tube externe du réacteur et ils sont chauffés par la réaction se déroulant dans le tube interne (Cf Figure 2-2). Les déchets sont introduits à un point intermédiaire afin d'être amenés rapidement à la température désirée. En plaçant le réacteur verticalement les particules, retenues par le filtre à l'entrée du tube interne, tombent au fond du réacteur.

L'inconvénient de ce procédé est la forte interdépendance entre la chaleur fournie par la réaction et celle nécessaire pour préchauffer les fluides.<sup>88</sup> En effet, en fonction de la température de réaction, la quantité de chaleur dégagée en quelques secondes ne peut être entièrement absorbée par l'alimentation. La régulation de température du système devient alors difficile à établir.

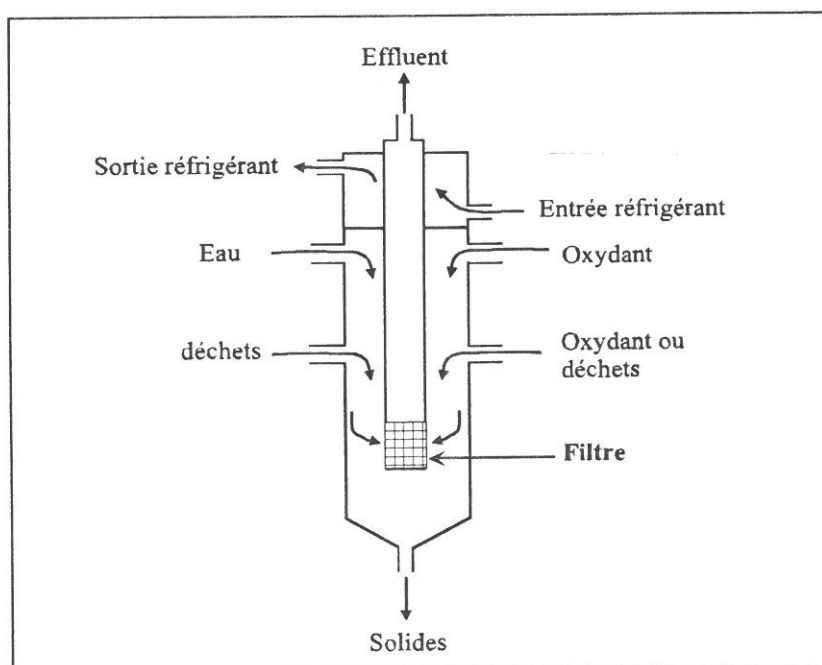


Figure 2-2 : Réacteur coaxial d'après Gloyna.



### 3.2 Géométrie du réacteur

Le réacteur consiste en un réservoir clos, isobar, et souvent cylindrique ( Cf Figure 2-3 ). Il comporte deux zones et peut être équipé de différents systèmes d'entraînement des solides.

La zone supérieure réactive comporte l'arrivée du tube d'alimentation pressurisée et l'évacuation des gaz par un tuyau situé en haut du réacteur. Cet orifice d'évacuation est équipé d'un filtre retenant les solides dans le réacteur.

En fonctionnement en continu, les conditions supercritiques de température sont atteintes grâce à l'exothermie de la réaction. Les procédés nécessitent de ce fait des moyens de chauffage limités au démarrage de l'installation de la réaction et au préchauffage à moins de 200 °C des flux entrants. Placée en haut du réacteur, la zone supercritique est le siège de l'oxydation de composés organiques et inorganiques provenant de l'alimentation. Il s'y forme les sels minéraux insolubles dans ces conditions opératoires.

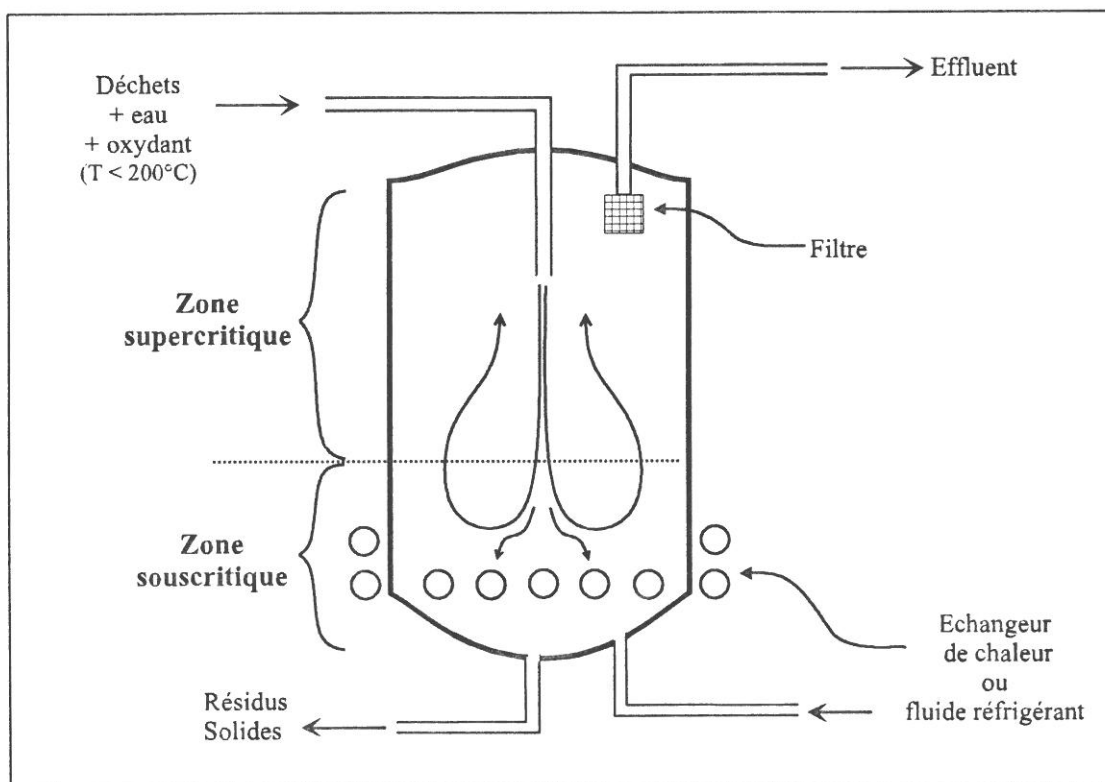


Figure 2-3 : Réacteur réservoir d'après le procédé MODAR.

Le réacteur isobar est le siège d'un gradient de température et de densité assurant le maintien d'une phase liquide en pied. Ainsi dans la zone inférieure, des conditions sous-critiques sont assurées par l'injection d'un fluide froid ou par un échangeur de chaleur placé dans ou à l'extérieur du réacteur.

La matière qui est insoluble en zone supérieure forme des gouttelettes denses de saumure ou des précipités et constitue une frontière diffuse entre les deux zones. Le flux de l'alimentation l'entraîne vers le bas du réacteur puis la piège dans une phase liquide maintenue à basse température. Dans cette zone, une conduite évacue les effluents solides et liquides sous forme d'une boue. La température, inférieure à celle d'inversion de solubilité des solides, assure une redissolution partielle des sels minéraux.

Ce type de réacteur présente l'avantage de confiner la réaction et la séparation solide/liquide dans un même réacteur. On évite alors un transport d'effluents solides qui présente des problèmes de corrosion et d'encrassement des canalisations.

### **3.3 Entraînement des particules solides**

Une fois que la réaction s'est produite, il faut évacuer en continu, dans la partie basse du réacteur, la phase solide.

Le procédé développé par *MODAR*<sup>108</sup> en 1989, s'appuie sur l'inertie des particules solides. En effet, le flux des réactifs entre en partie haute, réagit sous les conditions supercritiques et se dirige vers le bas du réacteur par gravité et inertie. En partie basse, la phase liquide piège les solides alors que le flux gazeux remonte vers l'orifice de sortie des gaz en partie haute du réacteur.

Une première amélioration apportée par cette société *ABB LUMMUS CREST Inc.*<sup>110</sup> en 1992, consiste à entraîner mécaniquement les solides au fond du réacteur. Cette méthode nécessite un réacteur cylindrique équipé d'un racloir ayant au moins une lame allongée dans l'axe du réacteur agissant sur les parois internes de la zone supercritique. Le système d'entraînement en rotation des lames est situé à l'intérieur ou à l'extérieur du réservoir, il est

Par ailleurs, la présence d'un filtre dans la zone réactive entraîne des arrêts fréquents pour éviter son colmatage.

### **3. Réacteur de type réservoir**

Une autre solution technologique prometteuse pour mettre en œuvre l'oxydation hydrothermale sans subir la présence de particules indésirables consiste à réaliser la réaction directement dans un séparateur d'effluents.

#### **3.1 Principe général**

*MODAR Inc*, possédant déjà un savoir faire dans les installations en OHT,<sup>107, 89</sup> a le premier utilisé un réacteur réservoir clos, pressurisé. Celui-ci est le siège d'un gradient de température avec, dans sa partie haute des conditions supercritiques, et des conditions souscritiques en partie basse.

Le principe consiste à injecter l'alimentation en solution aqueuse dans des conditions souscritiques en partie haute du réacteur. L'exothermie de la réaction entraîne une élévation de la température qui donne des conditions opératoires supercritiques<sup>108</sup>.

Les effluents de la réaction sont alors entraînés par gravité vers le fond du réacteur où une solution souscritique piège les solides de l'alimentation et ceux formés par la réaction. Les résidus liquides, chargés en solides, sont soutirés en partie basse du réacteur. Les gaz, peu chargés en solides, sont extraits en partie haute du réacteur au-dessus de l'injection de l'alimentation après une éventuelle filtration.

S'il est connu que l'on peut ajouter soit un carburant auxiliaire pour des déchets de faible puissance calorifique soit de la soude si les déchets organiques comportent des hétéroatomes produisant des acides minéraux que l'on souhaite neutraliser. En revanche, *MODAR*<sup>109</sup> a breveté l'ajout d'oxydant fort ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,....) pour améliorer les rendements de la réaction.

fixé en pieds ou en tête de réacteur et tourne à faible vitesse, de 1 à 10 tr/mn. Les lames sont construites ou recouvertes avec une matière résistant à la corrosion comme une céramique ou des alliages métalliques.

Toutefois l'adjonction de parties mécaniques mobiles dans une enceinte portée à très haute température et très haute pression ne constitue pas une simplification du procédé. L'exploitation devient alors plus délicate et sujette à des arrêts fréquents.

Une alternative au racloir de parois internes proposée par la société *ABB LUMMUS CREST Inc.*<sup>111</sup> en 1992, consiste à interposer un film de fluide souscritique entre la zone réactionnelle supercritique et les parois du réacteur.

Le film d'eau à 232 - 343 °C ou d'effluent recyclé est injecté à une température inférieure à celle d'inversion des solubilités. Le rideau de fluide peut être permanent et/ou couvrir toute la surface interne. Cependant, pour limiter la taille des équipements de circulation de fluide, on peut se contenter d'un film intermittent et/ou sur un secteur de la surface interne avec passages successifs d'un secteur à l'autre. La régulation du débit de film souscritique se fait en fonction de l'importance des dépôts solides.

Ce procédé résout à la fois le problème de dépôt de solides le long des parois et le problème de corrosion, puisque les films souscritiques protègent le réacteur de la zone supercritique. Mais il impose alors l'utilisation de très grandes quantités d'eau pour abaisser suffisamment la température aux parois.

### **3.4 Séparation gaz / solides**

Les divers procédés décrits précédemment ne permettent pas d'obtenir un effluent exclusivement gazeux en tête de réacteur. Il y a toujours un entraînement de particules solides. Deux possibilités se présentent alors pour obtenir un effluent gazeux homogène : retenir les solides dans le réservoir par filtration ou diriger l'effluent chargé en solides vers un séparateur.

En réponse à la discontinuité de fonctionnement du fait de l'encrassement des filtres, *ABB LUMMUS CREST Inc.*<sup>112</sup> a proposé en 1993 de diriger directement l'effluent gazeux chargé en solides vers un mélangeur alimenté en fluide souscritique. Pour éviter le problème d'encrassement dans les conduites reliant le réacteur au mélangeur, l'effluent gazeux est mélangé à un fluide souscritique.

Les gaz sont extraits en zone haute puis refroidis, hors du réacteur d'oxydation, par mixage avec un liquide froid, avant d'être séparés. L'étape de trempe forme :

- Une vapeur peu chargée en solides.
- Un flux liquide souscritique qui entraîne la majorité des solides et qui est maintenu à une température inférieure à celle d'inversion de solubilité des solides (232 - 343 °C).

Cette méthode plus complexe évite le problème du bouchage des filtres, mais elle entraîne des investissements supplémentaires dus aux appareillages de séparation des effluents.

En résumé, si le procédé *MODAR* combine judicieusement l'exothermie de la réaction et la gravité pour détruire les déchets organiques, il semble tout de même que l'ensemble du procédé n'a pas atteint un degré de fiabilité suffisant. Ainsi, certains points comme la protection des parois et la séparation solide/fluide sont toujours à l'étude pour permettre l'exploitation du procédé sur tous types de déchets.

## **4. Conclusion**

Parmi la variété des procédés existants ou en cours de développement pour la destruction de déchets organiques, l'oxydation hydrothermale peut trouver une place à part entière en ciblant au mieux les composés à traiter. L'OHT peut alors profiter de ses atouts principaux qui sont une réaction complète, très rapide, confinée et qui ne produit pas de  $\text{NO}_x$ . Ainsi, des déchets dilués entre 5 et 15 % dans l'eau peuvent être oxydés totalement dans une installation sous 30 MPa et à des températures comprises entre 500 et 600 °C.

C'est pourquoi les Américains développent cette technologie sous tous ses aspects. Grâce à des moyens financiers très importants, ils occupent aussi une place dominante dans le monde. Ils estiment que dans moins d'une dizaine d'années, un procédé industriel sera au point et commercialisable pour un grand nombre de déchets. A cette même date, les déchets les plus dangereux (explosifs, toxiques ou contaminés) pourront eux aussi être traités en continu.

Cependant, il existe encore de nombreux points d'interrogation dont le plus sérieux est le choix des matériaux à utiliser en fonction du déchet à détruire. A ce stade d'avancement, nous retiendrons surtout que la nature du déchet, tant du point de vue chimique (présence des hétéroatomes) que de celui de son conditionnement (solide, solide finement divisé en suspension, solution concentrée, etc.) peut encore conduire à des choix technologiques très ouverts.

Les réacteurs de type réservoir présentent sûrement des améliorations possibles quant au traitement de déchets chargés en sels minéraux, mais leurs fonctionnements ne sont pas la panacée et des voies originales sont donc toujours ouvertes dans le développement des applications futures de l'OHT. Le réacteur tubulaire quant à lui est toujours considéré comme le plus facile à mettre en oeuvre, quoique particulièrement sensible à la présence de particules solides qui entraînent son bouchage. En sélectionnant cette géométrie, on pourra facilement obtenir des données sur l'efficacité du procédé sans subir une technologie trop lourde.

Ainsi, après l'étude des travaux déjà réalisés, nous avons opté pour la construction d'un banc d'essai OHT en continu utilisant un réacteur tubulaire. Afin d'obtenir des résultats significatifs pour l'exploitation d'un tel procédé sur les déchets contaminés du CEA, la gamme de débit a été fixée entre 1 et 2 kg/h d'eau avec 10 % massique de composés organiques.



## **Chapitre 3**

### **Matériels et méthodes**

# **1. Description du banc d'essai**

## **1.1. Objectifs**

La construction d'un banc d'essai d'oxydation hydrothermale a été conduite avec deux buts principaux. En premier lieu, il fallait atteindre des conditions d'exploitation pour lesquelles les quantités de matière traitée étaient suffisamment grandes pour permettre d'extrapoler facilement les dimensions d'une installation adaptée aux besoins du CEA. Deuxièmement, afin de pouvoir mieux comprendre les mécanismes de l'OHT, il était nécessaire d'avoir un banc bien instrumenté et d'une utilisation souple pour s'accommoder des conditions opératoires variées exigée par les modèles cinétiques.

La nécessité de montrer l'efficacité du procédé dans une configuration de type industrielle, nous a amené à choisir pour notre banc un débit total compris entre 2 et 4 kg/h de matière entrante (eau, déchet et oxydant). Au-dessus de 4 kg/h, la taille de l'installation et les investissements à réaliser, notamment au niveau des pompes et des échangeurs de chaleurs, devenaient trop importants. Dans cette gamme, le pourcentage de matière organique à traiter a été fixé entre 100 et 400 g/h, soit un pourcentage de matière organique dans l'eau compris entre 5 et 15 %. A partir de 5 % le procédé doit intégrer un nouveau paramètre qui est la quantité de chaleur issue de la réaction d'oxydation. Au-delà de 15 %, la concentration devient trop importante, et il n'est plus possible d'évacuer toute la chaleur pour garantir un fonctionnement en régime permanent stable.

Afin de conserver une installation avec une zone de réaction bien identifiée et dont la mise en oeuvre des modifications ne serait pas contraignante, nous avons opté pour la construction d'un réacteur tubulaire en forme de serpentin dans un bain à lit fluidisé. Cette configuration permet de pouvoir changer facilement le réacteur et donc de s'adapter à l'oxydation de déchets modèles issus du cycle du combustible nucléaire, mais aussi de composés simples pour la compréhension des mécanismes réactionnels.

De plus, la principale originalité du banc que nous avons construit provient de sa pression de service. Il est possible d'atteindre 60 MPa à 600 °C, ce qui permet d'accéder à des zones où les densités de l'eau s'échelonnent entre 80 et 550 kg/m<sup>3</sup>. D'après les diagrammes de solubilités de sels minéraux, les fortes pressions permettent de garder en solutions les sels initialement présents dans les déchets ou provenant de la réaction d'oxydation. Ainsi, dans le fonctionnement d'un réacteur tubulaire, le bouchage doit pouvoir être évité si la précipitation des composés minéraux ne se produit pas dans les parties où la température est supérieure à la température critique. Cette capacité de travailler à haute pression se révélera très intéressante quand la composition des déchets modèles à détruire intégrera tous les éléments organiques et minéraux des déchets réels.

## **1.2. Description détaillée du banc d'essai**

Le banc d'essai utilisé pour oxyder des composés organiques sous forme liquide est représenté de façon simplifiée sur la Figure 3-1 (l'annexe 1 contient le schéma détaillé du procédé).

Son élément central est un réacteur tubulaire en serpentin alimenté par deux lignes indépendantes. D'un côté un oxydant est comprimé entre 20 et 55 MPa à l'aide d'un compresseur, puis préchauffé à 250 °C. De l'autre, deux pompes permettent l'introduction respectivement de l'eau et des composés organiques à la pression de travail avant un préchauffage de l'ensemble à 400 °C. Le mélange des deux lignes s'effectue dans le réacteur tubulaire maintenu entre 400 et 550 °C par un bain à lit fluidisé.

C'est dans ces conditions que les composés organiques sont oxydés. En aval, un refroidisseur permet d'abaisser la température du mélange réactionnel à une température comprise entre 20 et 30 °C. Enfin un déverseur détend à 0,3 MPa les effluents dans un séparateur liquide/gaz.

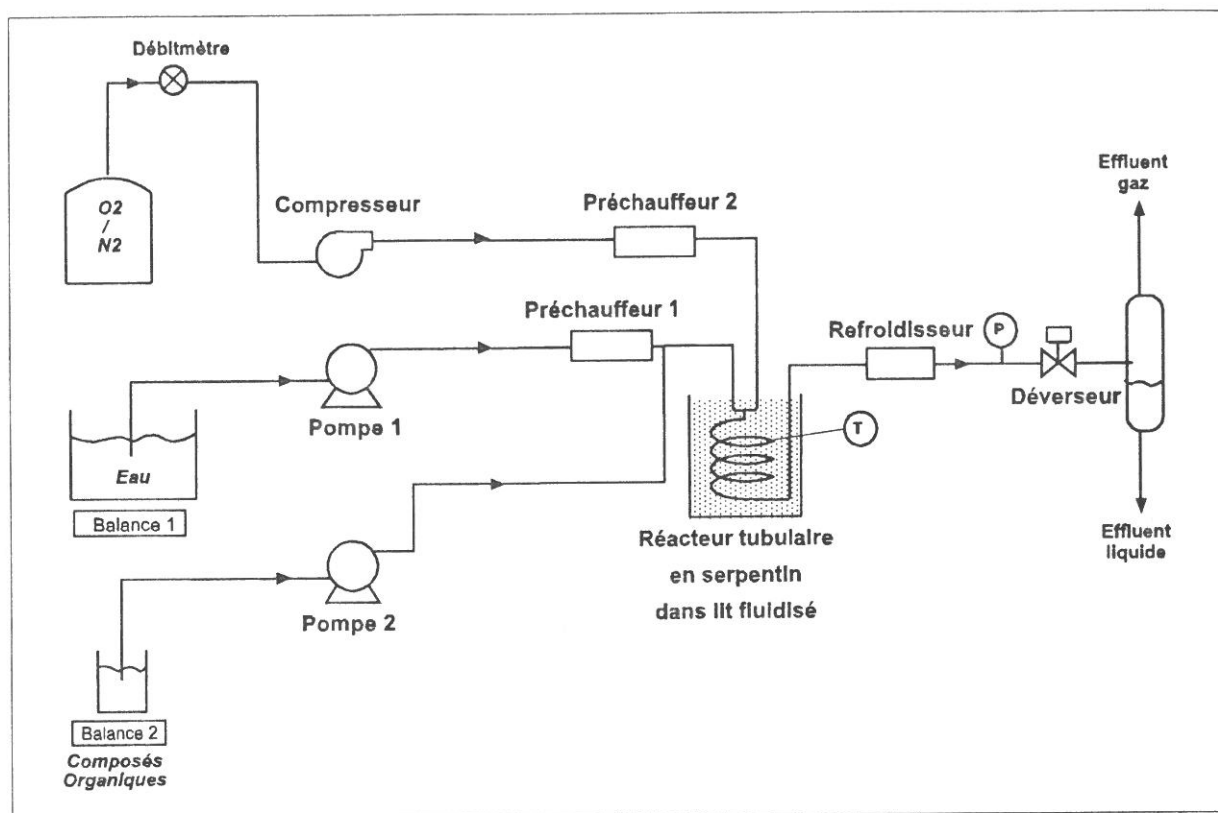


Figure 3-1 : Schéma simplifié du procédé d'oxydation hydrothermale.

### 1.2.1. Description détaillée des équipements

#### a) La ligne « oxydant » :

L'apport d'oxydant peut se faire sous trois formes différentes : l'oxygène liquide, un oxydant liquide soluble en phase aqueuse ou un mélange gazeux  $N_2/O_2$ . La première solution est souvent employée car elle amène de l'oxygène pur dans le réacteur et rend ainsi nulles les quantités de diluant. Son principal inconvénient est le danger lié à l'exploitation d'une installation travaillant avec de l'oxygène pur sous pression. L'utilisation d'un oxydant du type peroxyde d'hydrogène est plus facile à mettre en oeuvre et présente l'avantage d'être un meilleur oxydant que l'oxygène. Cependant cette solution, dans une configuration de solutions de déchets concentrés, coûte très cher en matière première. Enfin le dernier choix, qui concerne l'emploi d'un mélange gazeux  $N_2/O_2$ , est facile à mettre en oeuvre et rentre dans les normes de sécurité si l'on ne dépasse pas un certain pourcentage d'oxygène. A 40 % massique, il est possible de comprimer le gaz à 100 MPa et de le chauffer jusqu'à 300 °C avec des vitesses de fluide supérieures à  $1 \text{ m.s}^{-1}$  sans avoir aucun problème d'inflammation des

matériaux. La limitation de cette solution, que nous avons choisie, réside dans la présence d'azote en grande quantité dans le réacteur. Cet azote, qu'il a fallu comprimer et chauffer, représente un volume inerte qui diminue le temps de passage des réactifs dans le réacteur.

L'oxydant utilisé est un mélange gazeux  $O_2/N_2$  (40/60 massique). Un débitmètre capillaire BROOKS 5861i, placé en amont du compresseur, donne la valeur du débit à 2 % près sur une gamme 0-3 m<sup>3</sup>/h.

La pression de travail est atteinte grâce à un compresseur hydraulique à membrane NOVA SWISS. La pression de refoulement maximale est de 100 MPa et le débit maximum à 60 MPa est de 2,2 Nm<sup>3</sup>/h. La quantité d'oxydant, qui est fixée en fonction de la stoechiométrie de la réaction, est établie avec la pression d'aspiration du compresseur. A 30 MPa, le débit gazeux peut varier entre 0,7 et 3 Nm<sup>3</sup>/h si la pression d'aspiration réglée sur le détendeur passe de 3 à 15 MPa.

Par l'intermédiaire d'un tube 1/4'' en acier inoxydable 316 L (diamètre interne 2,1 mm), le gaz entre ensuite dans le préchauffeur 2 qui est constitué par des colliers chauffants en céramique articulés de 1,5 kW entourant une spirale de tube 1/4'' d'un volume total de 25 cm<sup>3</sup>. La température de sortie, régulée en régime permanent à 260°C, est assurée par un ensemble thermocouple, régulateur, thyristor qui contrôle la chaleur libérée par effet Joule par action sur la puissance électrique délivrée aux résistances chauffantes.

Pour minimiser les déperditions de chaleur en sortie de préchauffeur, la distance préchauffeur-réacteur a été réduite au minimum et un chauffage électrique à 250 °C est installé sur la tuyauterie.

b) La ligne « eau + organique » :

Le composé organique et l'eau sont mis sous pression indépendamment par deux pompes doseuses alternatives à membrane LEWA dont la pression maximale de service est 65 MPa. La pompe de l'eau permet d'avoir des débits compris entre 1 et 7 kg/h alors que la pompe de la substance organique assure des débits compris entre 0,1 et 0,4 kg/h dans toute la gamme de pression. Les têtes de pompes sont protégées des particules par deux filtres en ligne de 200 µm. La présence d'un filtre sur la voie des composés organiques, qui permet aussi

d'éviter l'encrassement des clapets à bille de la pompe, limite ainsi l'utilisation du banc à l'oxydation exclusive de déchets sous forme liquide sans suspension. Les deux débits sont connus grâce à deux balances Mettler placées sous les réservoirs dans lesquels aspirent les pompes. Les masses sont échantillonnées toutes les 30 secondes afin d'établir un débit massique par simple soustraction de deux mesures sur une base de temps de 5 mn et de 10 mn.

La masse d'eau est connue avec une précision de 5 g alors que la masse de composé organique est connue avec une précision de 1 g. Sachant que les conditions stables sont au moins conservées pendant 45 mn, la précision sur la mesure de débits moyens est de 1 % pour l'eau et de 2 % pour le composé organique.

Afin de minimiser la pyrolyse du composé organique, seule l'eau pure est chauffée à 400 °C dans le préchauffeur 1 de 4 kW de même configuration que le préchauffeur 2. Immédiatement après, le composé organique à température ambiante est mélangé avec l'eau supercritique et les deux produits sont amenés vers le réacteur dans un tuyau 1/4" tracé à 250 °C. Ici aussi, les distances entre les éléments chauffant ont été réduites au minimum pour éviter les déperditions de chaleur. Cette configuration permet aussi de minimiser les effets de la pyrolyse qui est décrite comme étant à l'origine de la formation de composés réfractaires à l'oxydation.

#### c) La zone de réaction :

Le mélange des deux lignes s'effectue dans un raccord en té où un réacteur tubulaire enroulé en spirale est situé en sortie . Les caractéristiques des différents réacteurs qui ont été employés sont résumées dans le Tableau 3-1.

| Tube  | Diamètre interne (mm) | Longueur (m) | Volume utile (cm <sup>3</sup> ) | Matériau    |
|-------|-----------------------|--------------|---------------------------------|-------------|
| 1/4"  | 2,1                   | 3            | 10                              | Inox 316    |
| 1/4"  | 2,4                   | 7            | 31                              | Inconel 718 |
| 1/4"  | 2,1                   | 13           | 45                              | Inox 316    |
| 3/8"  | 3,2                   | 5            | 40                              | Inox 316    |
| 9/16" | 4,8                   | 5            | 90                              | Inox 316    |

Tableau 3-1 : Dimensions et matériaux des réacteurs serpentins utilisés.



Dans les réacteurs en 1/4'' les deux arrivées dans le raccord en té sont frontales alors que l'entrée dans le réacteur est à 90°. Dans les autres cas, pour des raisons d'encombrement, les arrivées sont à 90° et l'entrée dans le réacteur est dans le prolongement de la ligne eau + déchet.

Dans cette zone de très hautes températures, le matériau de référence choisi est l'Inconel 718 qui est un alliage à base nickel. C'est donc avec le réacteur et le té réalisé dans ce matériau que l'essentiel des essais ont été effectués car l'Inconel possède une très bonne résistance à la corrosion. Trois autres réacteurs ont été réalisés en inox mais ils n'ont été utilisés que pendant des périodes beaucoup plus brèves. Les épaisseurs des parois leur permettent cependant un fonctionnement à 100 MPa à 500 °C.

La température de réaction est maintenue stable grâce à un lit fluidisé SBL-2D commercialisé par la société RÖSSEL MESSTECHNIK. Le processus de fluidisation permet de mettre en suspension un lit de particules solides (chargées d'alumine) par circulation d'air chauffé à l'aide de quatre résistances électriques d'une puissance unitaire de 1 kW. La température maximale des résistances est de 600 °C, ce qui implique une température de service de l'ordre 550 °C dans tout le bain. Le lit fluidisé permet aussi d'évacuer des calories provenant de l'exothermicité de la réaction lorsque l'on travaille en solution concentrée (2 à 10 % de composés organiques).

La régulation de température du lit est effectuée en mesurant la température de peau en fin de réacteur et la température de peau au niveau du mélange organique + oxygène. Ainsi, avec deux thermocouples de type K, une régulation en bi-boucle permet d'obtenir une température stable moyenne tout le long du réacteur. Cette régulation fonctionne sans avoir à modifier les paramètres P.I.D. du régulateur dans tout le domaine de température (400-500 °C) et quels que soient les débits et les concentrations

En plus des deux thermocouples utilisés pour la régulation, deux autres thermocouples de peau de type K sont disponibles pour suivre l'évolution des températures le long du réacteur.

#### d) La partie post réaction

Après la sortie du réacteur, le mélange oxydé traverse un refroidisseur constitué d'un tube 1/4'' en acier inoxydable 316 d'une longueur de 5 m, formé en spirales et installé dans une

enveloppe étanche où circule à co-courant de l'eau réfrigérée à 11 °C. Son volume intérieur est de 17 cm<sup>3</sup> et un système de by-pass permet de maintenir manuellement avec une précision de 1 °C la température du mélange sous pression entre 10 et 30 °C. Ceci est réalisé en rejetant l'eau de refroidissement à une température inférieure à 16 °C.

Les composés inertes et les produits de combustion sont ainsi refroidis à environ 18 °C, ce qui est une température suffisamment basse pour limiter la teneur en eau dans les effluents gazeux qui seront analysés en ligne par CPG. La température ne doit pas être non plus inférieure à 10 °C pour éviter la formation de givre au cours de la détente qui est l'étape suivante.

La régulation de pression à l'intérieur de l'installation est assurée par un déverseur placé entre le refroidisseur et le séparateur. Le déverseur 0-100 MPa, Tescom série 26-1700, permet de maintenir la pression de travail indépendamment des débits des pompes. Afin de protéger le pointeau mais surtout le siège du déverseur contre d'éventuelles particules, un filtre 65 µm est placé en amont.

Avant d'utiliser un déverseur, une vanne pneumatique de régulation avec un pointeau ( $K_v$  de  $4.10^{-4}$ ) et un siège en carbure de tungstène garanti jusqu'à 70 MPa avait été testée. Dans les conditions nominales de fonctionnement (3 kg/h d'eau plus 1 m<sup>3</sup>/h de gaz à 30 MPa et 20 °C), la course du piston s'était stabilisée à 30 % de son ouverture totale. Mais après seulement quelques heures de marche, la régulation à pression constante a entraîné une fermeture progressive de la vanne. A terme, même en position complètement fermée, le pointeau ne garantissait plus un fonctionnement à plus de 20 MPa. Après plusieurs tentatives de remise en état de la vanne, cette solution a été abandonnée.

Par la suite, une vanne manuelle micrométrique standard haute pression avec un  $K_v$  de  $1.10^{-3}$  a été installée. et a permis de travailler jusqu'à 40 MPa malgré le  $K_v$  peu approprié. Mais il faut en permanence corriger la dérive de la pression. De plus, contrairement au déverseur, la moindre modification des débits entraîne un brusque changement de la pression.

Le dernier élément du banc est un séparateur liquide/gaz cylindrique en acier inoxydable 316 d'un volume de 0,5 l dimensionné pour une pression de service de 10 MPa et une

température maximale de 150 °C. La partie supérieure est constituée d'une ligne de régulation de pression avec une vanne de régulation pneumatique et une ligne d'échantillonnage avec une vanne d'arrêt manuelle. La partie inférieure comprend une ligne de récupération de l'extrait liquide avec une vanne pneumatique tout ou rien commandée par une sonde de niveau opto-électronique et une ligne de purge avec vanne d'arrêt manuelle qui sert aussi de prise d'échantillon liquide.

Afin de minimiser la solubilité des effluents gazeux et notamment du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide, la pression de consigne du séparateur est amenée à 0,3 MPa pour une température moyenne de 20 °C.

### 1.2.2. Contrôle commande et sécurité de l'installation

Tous les indicateurs de pressions, de températures et de débits sont reliés à un automate April 2000 qui est lui même connecté à un ordinateur PC. Depuis l'ordinateur il est possible d'enregistrer tout ou partie des mesures fournies par les capteurs. De plus, la mise en marche ou l'arrêt des appareils (pompes, préchauffeurs,...) se fait directement avec l'ordinateur.

La deuxième fonction importante de l'automate est la gestion des alarmes. Dix-sept seuils d'alarme sont programmés pour avertir l'opérateur en déclenchant des indications visuelles et sonores, puis mettre automatiquement l'installation en sécurité si aucune mesure n'est prise. Les actions de l'automate en fonction de l'alarme sont résumées dans le Tableau 3-2.

| EVENEMENTS                         | ACTIONS               |                 |                   |               |                                                  |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|---------------|--------------------------------------------------|
|                                    | Arrêt pompe organique | Arrêt pompe eau | Arrêt compresseur | Arrêt chauffe | Isolement réserve O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> |
| seuil très haut pression           | X                     | X               | X                 | X             | X                                                |
| seuil très haut température        | X                     |                 |                   | X             |                                                  |
| seuil très bas réservoirs liquides | X                     | X               | X                 | X             | X                                                |

Tableau 3-2 : Actions de l'automate pour mettre en sécurité l'installation.

Par ailleurs, comme toutes les valeurs mesurées parviennent sous forme d'un signal 4-20 mA à l'automate, ce dernier vérifie en permanence si la boucle de mesure est en court-circuit ou en boucle ouverte afin de s'affranchir de toute défaillance électrique.

Un deuxième niveau de sécurité en pression est assuré par la présence de trois disques de rupture placés à divers endroits du procédé. Les disques de rupture des zones hautes pressions sont tarés à 100 MPa. Le séparateur est quant à lui muni d'une soupape de sécurité tarée à 0,1 MPa. Les deux pompes et le compresseur sont aussi protégés grâce à des clapets anti-retour situés juste avant les préchauffeurs.

Enfin, tout autour du châssis du banc, des plaques de polycarbonate transparentes de 1 cm d'épaisseur sont montées sur rail. Ainsi, en fonctionnement régulier, l'opérateur est protégé d'éventuelles fuites ou projections provenant de toutes les parties sous pression ou chaudes.

## **2. Procédures d'analyse des effluents**

Après oxydation, les produits de la réaction sont séparés en deux parties, d'un côté la phase gazeuse et de l'autre la phase liquide. Les éléments constituant ces deux phases sont analysés séparément par plusieurs méthodes dont les descriptions détaillées sont données en annexe 2.

Les analyses de la phase gazeuse sont réalisées en ligne par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Un système de by-pass permet d'envoyer dans une boucle d'échantillonnage l'effluent gazeux pour doser immédiatement CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Il est noter que l'appareillage disponible ne permet pas de doser en continu d'autres espèces gazeuses.

Les analyses de la phase liquide font appel à deux techniques différentes. Pour assurer un échantillonnage homogène et reproductible de toute la phase liquide, un simple soutirage en pied de séparateur ne suffit pas. Si une phase organique existe, suite à une oxydation partielle, cette phase aura tendance à surnager et à s'accumuler dans le séparateur. Il faut donc procéder à la purge du séparateur et ensuite collecter environ 50 ml de liquide pour garantir un échantillon représentatif.

Le dosage des produits de départ, qu'il s'agisse du méthanol, du dodécane ou du TBP, qui restent dans l'effluent liquide est effectué par CPG. Quand l'oxydation a atteint un taux élevé de conversion, les échantillons prélevés sont sous forme d'une phase homogène, il ne reste plus de produits de départ et les composés organiques restants sont alors dosés par la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

### **3. Description des produits**

L'eau utilisée est de l'eau déionisée ultra pure 18,2 MΩ provenant d'un système Milli-Q plus de la société Millipore S.A.

Le dodécane est fourni sous forme de coupe de distillation par Prolabo (masse molaire de 170 g/mole et densité de 0,75). Ces coupes de distillation sont garanties avec une teneur en n-dodécane de 35%, le reste étant obligatoirement des hydrocarbures en C12 à chaînes carbonées ramifiées. Une analyse par CPG de différents bidons a confirmé ces données. Afin de s'assurer que les autres composés organiques inclus dans la coupe n'influent pas sur les essais, quelques expériences ont été réalisées avec du n-dodécane à 99 % de pureté. Comme les différents rendements calculés n'ont jamais été affectés par la nature du produit employé, tous les résultats présentés en OHT sont relatifs à l'oxydation de coupe de distillation du dodécane et non de n-dodécane pur.

Le tributylphosphate (TBP) (masse molaire de 266 g/mol et densité de 0,98) et le méthanol (masse molaire 32 g/mol et densité de 0,79) d'une pureté de 99 % ont aussi été fournis par Prolabo. La trilaurylamine (TLA) (masse molaire de 522 g/mol et densité de 0,82) d'une pureté de 95 % a été acquise auprès de Acros Organics.

### **4. Validation du fonctionnement avec le méthanol**

C'est avec du méthanol que tous les essais de démarrage et de détermination des capacités des différents éléments ont été réalisés. Le méthanol a été choisi car il est facile à mettre en

oeuvre et il existe déjà des données dans la littérature. Les premiers résultats d'oxydation obtenus ainsi avec ce composé pur ont permis de valider le fonctionnement global du banc et de mettre au point le protocole expérimental.

#### **4.1. Protocole expérimental**

Le mode de fonctionnement suivant a été établi.

Une fois que les réservoirs d'eau pure et de composés organiques sont remplis et que la température du bain fluidisé est supérieure à 450 °C, la pompe 1 pour l'eau pure et le préchauffeur 1 sont mis sous tension en même temps que le compresseur et le préchauffeur 2. La pression est alors progressivement augmentée jusqu'à la pression de consigne à l'aide du déverseur.

Quand les débits et les températures sont stabilisés, la pompe 2 est mise en marche et le composé organique est envoyé dans le réacteur. A partir de ce moment, il faut attendre au moins 30 mn afin que la régulation de température du lit fluidisé puisse tenir compte de l'exothermie de la réaction et stabilise la température à la valeur de consigne.

Avant d'effectuer une injection vers la CPG, 30 mn en régime stable doivent s'écouler. Une ou deux autres analyses CPG sont réalisées à la suite. Pendant les 15 mn séparant les injections, un échantillon liquide est prélevé.

D'autres indications plus précises concernant le fonctionnement du banc et notamment sa mise en route sont fournies en annexe 3.

#### **4.2. Critères d'évaluation de l'oxydation**

Afin de pouvoir comparer les essais d'oxydation réalisés avec des conditions opératoires différentes et appliquées aux divers composés organiques, plusieurs paramètres ont été établis. Pour caractériser l'efficacité de l'OHT, nous avons utilisé différents rendements :



- **Le rendement de formation de CO<sub>2</sub> (R<sub>CO<sub>2</sub></sub>).** Il est caractéristique du taux de destruction totale du composé organique. Il est déterminé grâce à l'analyse CPG de la phase gazeuse, ce qui permet de le connaître presque immédiatement. Il est obtenu en calculant la quantité théorique de CO<sub>2</sub> formée si toutes les moles de carbones introduites sont oxydées.

$$R_{CO_2} = \frac{\% CO_2 \text{ mesuré}}{\% CO_2 \text{ théorique}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-1})$$

La quantité théorique de CO<sub>2</sub> est déterminée d'après le débit de la pompe 2 et de la stoechiométrie de la réaction d'oxydation du composé considéré. Puis, pour pouvoir comparer directement cette quantité théorique en mole/h avec le pourcentage molaire donné par l'intégrateur de la CPG, la composition molaire théorique de la phase gazeuse est calculée en prenant pour hypothèse que le débit d'azote est invariant. Ainsi, avec la mesure du débit massique de gaz entrant, il est possible de connaître le rendement de formation de CO<sub>2</sub>.

La précision de ce critère est fortement dépendante de la précision de lecture du débit du composé organique et, à un degré moindre, sur la précision du débit du gaz. Ceci s'explique par le fait que le débit massique en composé organique est obtenu par soustraction de la masse du réservoir ; c'est donc une valeur moyennée : plus l'intervalle de temps est grand, meilleure est la précision sur le débit. Toutefois, le débit de la pompe fluctue légèrement et l'analyse CPG en ligne correspond à une mesure presque instantanée de la composition molaire ( le passage de 1 m<sup>3</sup>/h dans le séparateur de 0,5 l ne permet pas une parfaite homogénéisation des effluents ). Donc pour avoir une bonne concordance entre une mesure moyennée et une analyse instantanée, il est préférable d'avoir une intégration du débit sur une échelle de temps la plus courte possible au risque de perdre en précision absolue.

Ainsi, d'après ces considérations, R<sub>CO<sub>2</sub></sub> n'est significatif qu'à 5 % près. Ce critère est donc peu intéressant pour comparer des essais quand le taux de destruction dépasse les 95 %.

- **le rendement de formation de CO + CO<sub>2</sub> (R<sub>CO+CO<sub>2</sub></sub>).** Son principe est équivalent au rendement précédemment décrit, mais il intègre en plus du pourcentage de CO<sub>2</sub>, celui du CO. Comme lui aussi est connu rapidement, il permet, par déduction, de connaître approximativement la quantité de carbone partiellement oxydée qui se trouve dans la phase liquide.

$$R_{CO + CO_2} = \frac{(\% CO + \% CO_2) \text{ mesuré}}{\% CO_2 \text{ théorique}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-2})$$

Comme le rendement précédent,  $R_{CO + CO_2}$  n'est connu qu'à 6 % près et présente peu d'intérêt au-dessus de 94 %.

- **le rendement de disparition du produit de départ ( $R_d$ )**. Ce rendement tient compte exclusivement de la quantité de produit organique initial dosé dans l'effluent liquide sortant.

$$R_d = \left( 1 - \frac{[\text{organique}]_{\text{fin}}}{[\text{organique}]_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4-3})$$

$[\text{organique}]_{\text{fin}}$  étant la concentration en produit de départ dans l'effluent liquide (g/l) et  $[\text{organique}]_0$  la concentration du composé organique de départ calculée d'après le débit des deux pompes (g/l).

Ce rendement permet d'apprécier les taux de destruction du composé organique initial. En revanche il ne rend pas compte de la formation de composés oxydés partiellement.

### **4.3. Applications à l'oxydation du méthanol**

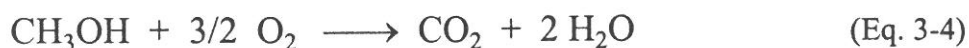
Le méthanol comme molécule test présente en effet de nombreux avantages permettant en particulier d'essayer les différents éléments constitutifs du banc :

- le méthanol est miscible à l'eau aux conditions de pression et de température ordinaires ; cela permet donc de pouvoir préparer des solutions de concentration parfaitement connue et de tester ainsi chacune des pompes séparément ou encore le mélange des deux lignes,
- les seuls composés de dégradation partielle sont le formaldéhyde et le monoxyde de carbone; un bilan de toutes les espèces carbonées peut être alors calculé,
- certaines opérations OHT ayant déjà été effectuées avec du méthanol, la comparaison avec la littérature nous permet de vérifier le bon fonctionnement général de notre banc.

Pour valider le plus facilement possible les protocoles opératoires et analytiques mis en place sur le banc, des essais comparatifs ont été effectués dans les conditions optimales de

fonctionnement. Ainsi deux débits différents (2 kg/h et 3 kg/h) avec, pour toutes les expériences, 6 % massique de méthanol et sous une pression de 25 MPa ont été choisis.

Le débit d'oxydant a été calculé d'après la stoechiométrie de la réaction d'oxydation du méthanol. Pour que l'oxydation se fasse correctement et que la présence d'oxydant ne soit pas un facteur limitant, le débit est affecté par défaut d'un coefficient 1,3.



Dans le cas des rendements de formation de  $\text{CO}_2$ , les résultats de ces expériences sont présentés sur la Figure 3-2 (le détail des essais est rassemblé dans l'annexe 4). Nous pouvons constater que les valeurs ne sont pas significativement différentes quand une ou deux pompes sont utilisées pour injecter le méthanol.

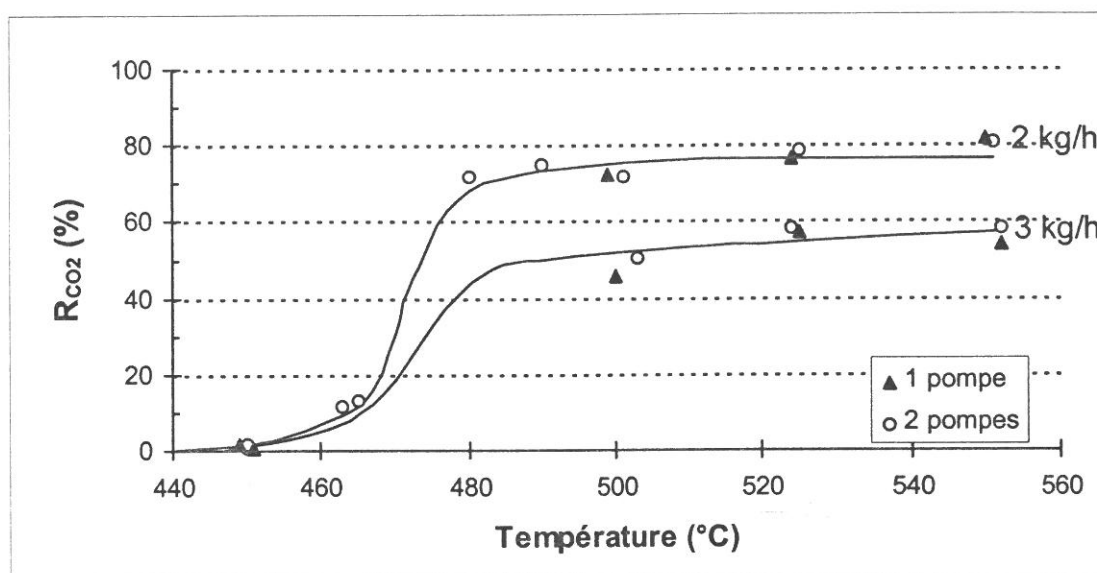


Figure 3-2 : Rendement de formation du  $\text{CO}_2$  pour l'oxydation du méthanol à 25 MPa.

L'écart séparant les courbes du débit 2 kg/h et celles de 3 kg/h montre que pour une concentration en méthanol constante, plus le débit est faible, meilleur est le rendement de destruction. Cette différence s'explique par les temps de séjour plus long lorsque le débit est plus faible.

La forme de chacune des courbes est elle aussi intéressante et permet de définir trois zones de température :

- en deçà de 460 °C, l'oxydation ne se fait pas ou très peu ; le seuil de réaction n'a pas été atteint,

- au-delà de 485 °C, on observe un palier et l'augmentation de température n'influence quasiment plus les rendements,

- une zone intermédiaire où la pente très élevée indique la température d'initiation de l'oxydation que l'on peut considérer être située vers 470 - 475 °C.

Les expériences dans la zone 465 °C - 480 °C sont d'ailleurs impossibles à réaliser car l'initiation de l'oxydation entraîne une subite élévation de température et cette exothermie brutale rend impossible la stabilité en température.

Ce découpage en trois zones de température est conforme avec ce que l'on peut trouver dans la littérature.<sup>43</sup>

Les oxydations du méthanol nous ont aussi permis de vérifier les bilans matières. En dosant le méthanol et le formaldéhyde dans la phase liquide, et le CO et CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse, il est possible d'établir un bilan matière pour confirmer l'exactitude de nos mesures de débits et s'assurer que le taux de fuite est minime.

Le bilan carbone de deux essais à deux débits différents est présenté Figure 3-3. Les diagrammes représentent la somme des composés en sortie sans tenir compte du formaldéhyde dont les concentrations étaient trop faibles pour figurer sur le graphe.

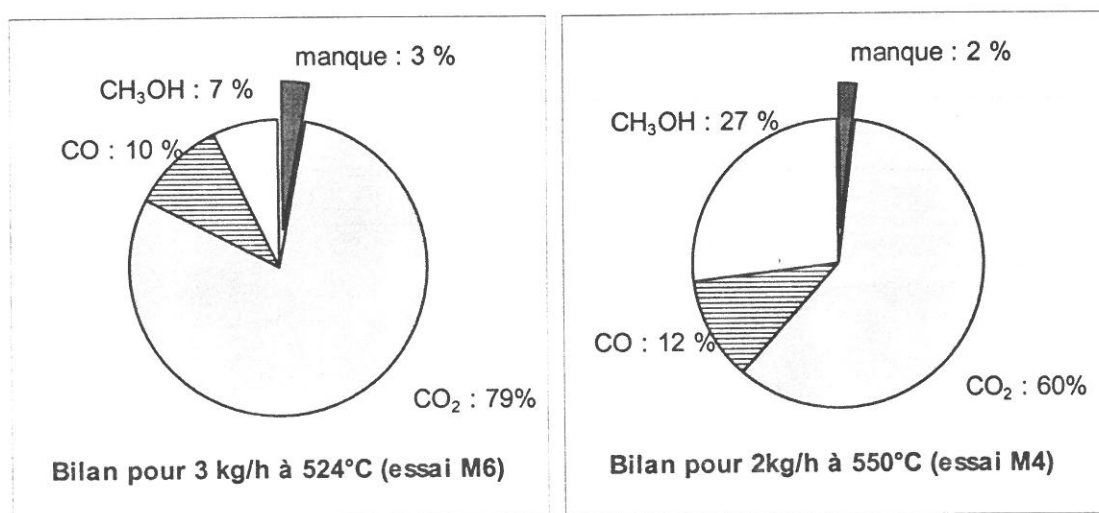


Figure 3-3 : Bilan matière pour l'oxydation du méthanol à 25 MPa.

Un calcul sur la précision des concentrations des composés organiques retrouvés en sortie, a même été réalisé. Les erreurs possibles (explicitées en annexe 4) entraînent une incertitude de 6 % globale sur le bilan de matière retrouvée. Ainsi, nous pouvons constater

que le bilan sur le carbone est correct et nous pouvons donc conclure que les protocoles expérimentaux et les suivis analytiques donnent des résultats fiables.

Toutefois, il est à noter que la moyenne de 13 bilans donne un pourcentage de 98,7 % de carbone entrant retrouvé en sortie. Ce léger déficit tend à prouver qu'en négligeant le formaldéhyde et le CO<sub>2</sub> dissous dans la phase liquide, nous commettons une légère erreur systématique.

La pression dans le séparateur est de 0,4 MPa et la fraction molaire maximale en CO<sub>2</sub> obtenue dans le gaz est de 0,2. Ainsi, en appliquant la loi de Henry, la solubilité du CO<sub>2</sub> peut être obtenue.

Le calcul des quantités de CO<sub>2</sub> et de formaldéhyde permet de retrouver en moyenne 1,5 % du carbone. Cette faible part nous autorise donc à « boucler » parfaitement les bilans en carbone.

## **5. Conclusion**

Plus d'une année et demie auront été nécessaires pour concevoir, construire et mettre au point un procédé d'oxydation hydrothermale. Les caractéristiques principales du banc d'oxydation en continu sont rassemblées dans le Tableau 3-3. Elles sont valables pour la destruction de composés organiques liquides sans suspension.

| Paramètres                                                            | Gamme d'exploitation |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Pression de service ( MPa )                                           | 20 - 70              |
| Température de réaction ( °C )                                        | 400 - 550            |
| Débit en eau ( kg/h )                                                 | 1,5 - 3              |
| Débit en composé organique ( g/h )                                    | 90 - 300             |
| Débit en oxydant O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ( m <sup>3</sup> /h ) | 0,7 - 3              |

Tableau 3-3 : Rappel des principales caractéristiques du banc OHT.

Les premiers essais avec le méthanol nous ont permis non seulement d'établir les limites du domaines d'utilisation précédemment décrites, mais aussi d'améliorer le fonctionnement général du banc pour rendre son emploi facile et en toute sécurité. Nous avons aussi pu valider nos protocoles expérimentaux ainsi que les méthodes analytiques utilisées, en particulier le dosage CO/CO<sub>2</sub> par la CPG en ligne sur l'effluent gazeux.



## Chapitre 4

### Oxydation du dodécane



Le fonctionnement et les protocoles expérimentaux du banc OHT ayant été validés avec l'oxydation du méthanol, nous considérons maintenant le dodécane comme molécule modèle à détruire. En effet, dans le cycle du combustible nucléaire, ce composé intervient fréquemment en étant utilisé comme diluant du tributylphosphate (TBP) et de la trilaurylamine (TLA). Or la littérature ne fournit aucun résultat concernant l'oxydation hydrothermale du dodécane.

L'emploi du dodécane trouve donc sa justification à deux niveaux. D'un côté, il est avantageux de compléter nos études avec un composé qui représente plus de 70 % du volume des déchets à traiter pour une validation significative de la faisabilité de la destruction par oxydation hydrothermale. L'OHT peut alors être développée comme nouvelle technologie de destruction de solutions contaminées. D'un autre côté, ces essais vont nous permettre d'approfondir nos connaissances sur le procédé et de trouver notamment un point de fonctionnement optimal. Il sera alors plus facile de travailler sur des composés organiques dont la composition se rapproche de celle des déchets réels sans avoir à souffrir d'une augmentation importante des paramètres à prendre en compte dans le plan d'expérience.

Par ailleurs, si le dodécane présente un intérêt direct pour le CEA, c'est aussi un composé facile à mettre en oeuvre en laboratoire. Liquide à 25 °C, il peut donc être pompé aisément. Son dosage en phase liquide est bien maîtrisé jusqu'à quelques mg/l par CPG. De plus, sa fiche de toxicologie le présente comme un composé manipulable avec un minimum de protection d'usage en chimie.

## **1. Oxydation dans un réacteur tubulaire 1/4''**

### **1.1. Influence de la température à l'entrée du réacteur**

Les essais réalisés avec le dodécane ont pour but d'identifier les principaux paramètres qui contrôlent la réaction d'oxydation. Ces essais ont été effectués pour étudier l'influence de la température, de la pression, mais aussi du profil de température le long du réacteur.

L'hypothèse formulée est que le réacteur tubulaire n'est pas entièrement isotherme en raison de l'exothermie de la réaction d'oxydation. La vitesse de la réaction d'oxydation étant très grande, la température de la zone de mélange composé organique / oxygène dépend de l'exothermie. La répartition de cette quantité de chaleur est fonction du pouvoir calorifique du composé organique oxydé, mais aussi de la taille du réacteur ou des débits entrants. La Figure 4-1 schématise les répercussions de la vitesse des fluides sur l'amplitude du pic d'exothermie. Pour une grande vitesse (équivalent soit à des forts débits, soit à des petits diamètres de réacteur), la chaleur aura une influence peu prononcée sur un ou deux mètres, alors que pour une vitesse plus faible, cette quantité de chaleur est concentrée sur une zone plus courte (moins de un mètre).

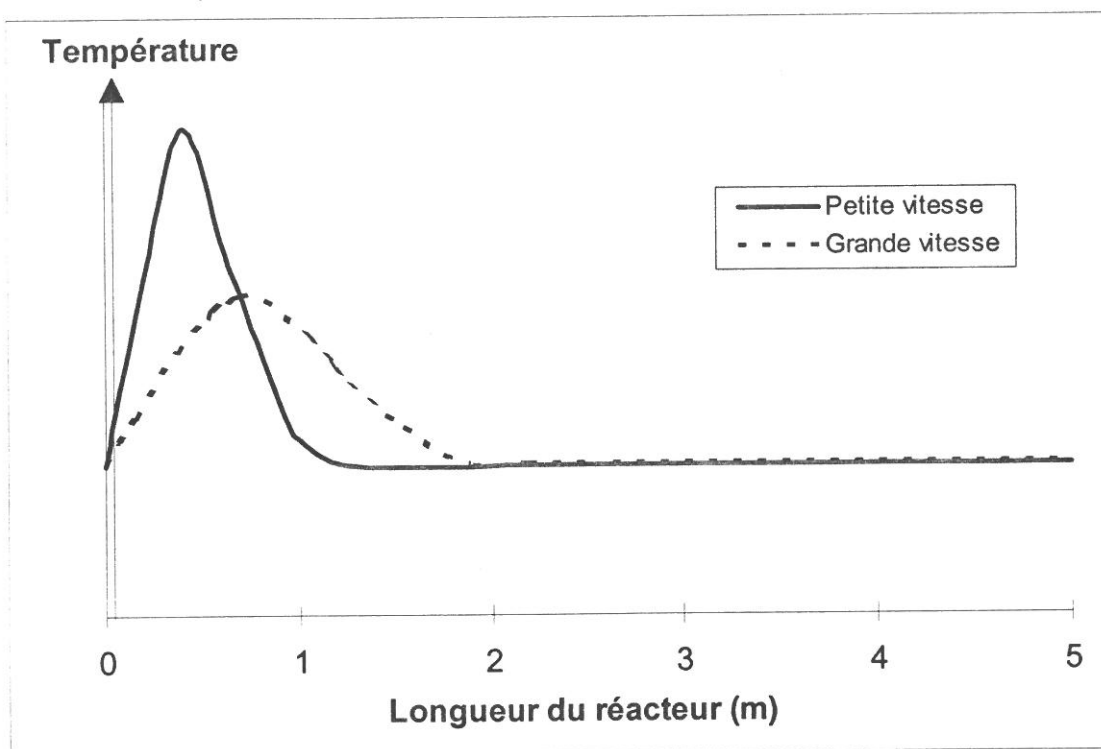


Figure 4-1 : Profil de température le long du réacteur.

Plus la vitesse diminue, plus le pic de la température sera proche de celle du mélange et plus son amplitude sera grande.

La validation de cette hypothèse ainsi que la détermination de son importance par rapport aux autres paramètres, pourra être effectuée grâce aux trois thermocouples placés sur la peau du réacteur. Bien qu'il soit difficile d'avoir une idée précise des températures maximales atteintes à l'intérieur du réacteur au moment du mélange, ces trois mesures de température donneront un ordre de grandeur de l'amplitude du pic et de sa position. L'ensemble des

résultats présentées dans la suite de ce chapitre confortera la validité de ce profil de température.

## **1.2. Essais avec un réacteur de 7 m de long**

Les conditions expérimentales choisies pour les premières expériences d'oxydation du dodécane ont été dictées par les résultats obtenus avec le méthanol, l'objectif étant ici de traiter la plus grande quantité de matière possible. Ainsi, d'après les gammes de travail du banc, nous avons choisi un point de fonctionnement *a priori* optimal pour les débits d'eau et de dodécane. Les débits de 2,35 kg/h d'eau et 150 g/h de dodécane laissent espérer des conditions opératoires stables dans tout le domaine pression - température. Il est alors possible d'observer l'évolution de la cinétique de la réaction d'oxydation en fonction de la température et de la pression pour les domaines respectifs compris entre 420 et 550 °C et entre 25 et 55 MPa.

Ce choix correspond à une charge de 6 % massique en dodécane, en dessous des 10 % massiques souvent cités dans la littérature comme étant la charge critique au-dessus de laquelle la quantité de chaleur dégagée par la réaction devient trop importante et risque d'entraîner des élévations locales de température incontrôlables.

De plus, ces débits sont compatibles avec le bon fonctionnement du compresseur pour l'ajout d'oxydant. En effet, les résultats de la littérature démontrent aussi la nécessité d'introduire un excès d'oxygène (appelé  $E_{st}$ ) par rapport à la stoechiométrie pour que la cinétique de la réaction ne soit pas limitée par le manque d'oxydant. En fixant un excès de 30 %, le débit du mélange oxydant est de l'ordre 1,3 m<sup>3</sup>/h.

Ces trois débits étant fixés, nous avons fait varier la pression et la température dans le but de confirmer l'importance prépondérante de ce dernier paramètre. En effet, la densité qui reflète le couplage thermodynamique de ces deux paramètres opératoires, ne doit avoir qu'une très faible influence sur les rendements de destruction. Ces essais aux hautes pressions ont donc permis de s'assurer du fonctionnement du banc dans les conditions extrêmes.

Le Tableau 4-1 présente les conditions opératoires alors que Tableau 4-2 récapitule les résultats des rendements  $R_{CO_2}$  et  $R_{CO+CO_2}$  pour les oxydations du dodécane.

| N°<br>essai | Débit<br>dodécane<br>(g/h) | Débit<br>eau<br>(kg/h) | Débit<br>oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | Température<br>(°C) | Pression<br>(MPa) |
|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------------|---------------------|-------------------|
| D1          | 145                        | 2,35                   | 1,2                                     | 406                 | 29,7              |
| D2          | 145                        | 2,25                   | 0,115                                   | 421                 | 30,7              |
| D3          | 150                        | 2,4                    | 1,35                                    | 429                 | 22,5              |
| D4          | 140                        | 2,3                    | 1,2                                     | 438                 | 45,2              |
| D5          | 145                        | 2,37                   | 1,16                                    | 463                 | 45                |
| D6          | 150                        | 2,37                   | 1,33                                    | 514                 | 44,8              |
| D7          | 150                        | 2,37                   | 1,31                                    | 406                 | 39,7              |
| D9          | 156                        | 2,35                   | 1,16                                    | 453                 | 59,4              |
| D10         | 160                        | 2,42                   | 1,44                                    | 476                 | 58,5              |
| D12         | 150                        | 2,37                   | 1,33                                    | 544                 | 30,2              |
| D13         | 153                        | 2,44                   | 1,24                                    | 481                 | 29,3              |
| D14         | 145                        | 2,35                   | 1,17                                    | 422                 | 30,5              |
| D15         | 155                        | 2,25                   | 1,25                                    | 418                 | 41                |
| D16         | 150                        | 2,18                   | 1,18                                    | 486                 | 41,8              |
| D17         | 150                        | 2,18                   | 1,14                                    | 550                 | 41,8              |
| D18         | 160                        | 2,3                    | 1,3                                     | 550                 | 54                |
| D19         | 165                        | 2,44                   | 1,32                                    | 486                 | 49,6              |
| D20         | 150                        | 2,3                    | 1,33                                    | 421                 | 29,5              |

Tableau 4-1 : Conditions opératoires pour l'oxydation du dodécane dans un réacteur 1/4'' de 7 m.

Les valeurs de  $R_{CO_2}$  sont comprises entre 44 et 76 % alors que  $R_{CO+CO_2}$  varie entre 61 et 77 %. Ces rendements traduisent donc une réaction d'oxydation incomplète. La présentation de ces résultats dans un diagramme Pression-Température conduit aux Figures 4-2 et 4-3 où nous avons aussi fait apparaître les isochores de l'eau ( l'eau est le composé majoritaire dont la densité est parfaitement décrite<sup>111</sup> alors que la densité des mélanges  $H_2O/O_2/N_2$  n'est pas connue ).

Nous observons que les rendements augmentent avec la température, mais aussi avec la pression. L'allure des trois courbes d'isoréponse, qui s'apparentent aux basses températures à des isobares, indique que la densité semble avoir un rôle plus important que la température. Dans le cas de  $R_{CO_2}$ , les valeurs sont inférieures en moyenne de 10 % à celle de  $R_{CO+CO_2}$  , et, apparemment l'influence des fortes densités est encore plus importante.

| N°<br>essai | R <sub>CO<sub>2</sub></sub><br>(%) | R <sub>CO<sub>2</sub>+CO</sub><br>(%) | Temps de<br>passage<br>(s) | Rapport<br>molaire<br>CO <sub>2</sub> /CO |
|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|
| D1          | 50                                 | 67                                    | 4                          | 2,87                                      |
| D2          | 52                                 | 67                                    | 4                          | 3,42                                      |
| D3          | 44                                 | 61                                    | 3                          | 2,60                                      |
| D4          | 64                                 | 78                                    | 6                          | 4,56                                      |
| D5          | 66                                 | 78                                    | 5                          | 5,67                                      |
| D6          | 70                                 | 76                                    | 4                          | 10,57                                     |
| D7          | 57                                 | 74                                    | 6                          | 3,57                                      |
| D9          | 73                                 | 83                                    | 8                          | 7,87                                      |
| D10         | 76                                 | 84                                    | 6                          | 9,94                                      |
| D12         | 57                                 | 64                                    | 2                          | 10,00                                     |
| D13         | 54                                 | 64                                    | 4                          | 5,05                                      |
| D14         | 50                                 | 66                                    | 4                          | 3,10                                      |
| D15         | 62                                 | 77                                    | 7                          | 4,08                                      |
| D16         | 65                                 | 73                                    | 5                          | 7,58                                      |
| D17         | 66                                 | 71                                    | 4                          | 14,00                                     |
| D18         | 73                                 | 77                                    | 5                          | 16,00                                     |
| D19         | 68                                 | 76                                    | 5                          | 8,10                                      |
| D20         | 47                                 | 64                                    | 4                          | 2,97                                      |

Tableau 4-2 : Résultats des oxydations du dodécane.

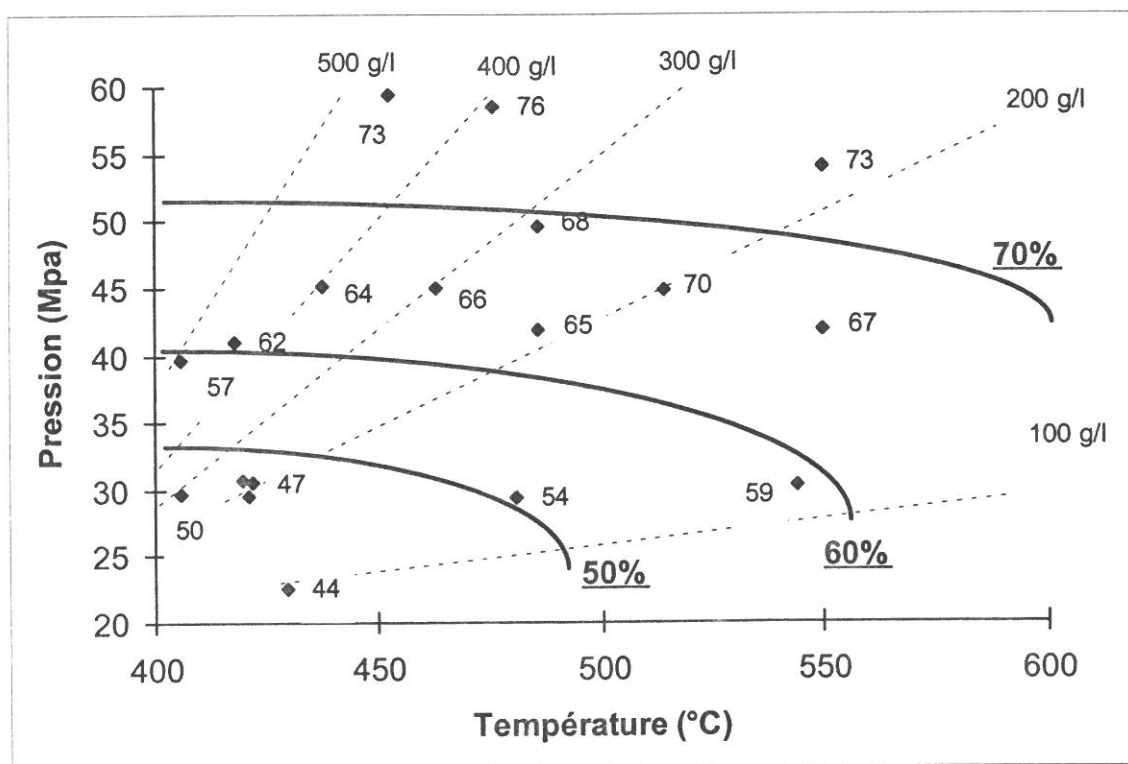


Figure 4-2 : Rendements de formation du CO<sub>2</sub> pour l'oxydation du dodécane dans le réacteur 1/4" x 7 m.

L'observation des résultats à 480 °C, où  $R_{CO_2}$  varie de plus de 20 % entre 30 et 60 MPa, démontre effectivement le rôle de la densité. Dans ce domaine de pression / température, l'augmentation des rendements est à mettre en parallèle avec l'augmentation d'un facteur 4 des densités de l'eau. Deux phénomènes favorisant la cinétique de réaction peuvent être reliés à cette augmentation de densité. Le premier concerne la nature du milieu réactionnel. Aux fortes densités, il est possible que la totalité des composés ajoutés dans l'eau supercritique soient dans une seule phase homogène. La réactivité n'est certainement pas limitée par des diffusions interphasiques.

Le second point est la relation de proportionnalité entre densité et temps de passage. L'augmentation des densités correspond à un temps de passage dans le réacteur plus long. En effet, le volume du réacteur est invariant tout comme le débit massique des pompes. Le débit volumique entrant varie donc en fonction des conditions opératoires, ce qui influence directement le temps de réaction. Ainsi, à température constante, les augmentations de pressions auraient donc un effet bénéfique sur les rendements en modifiant les temps de passage.

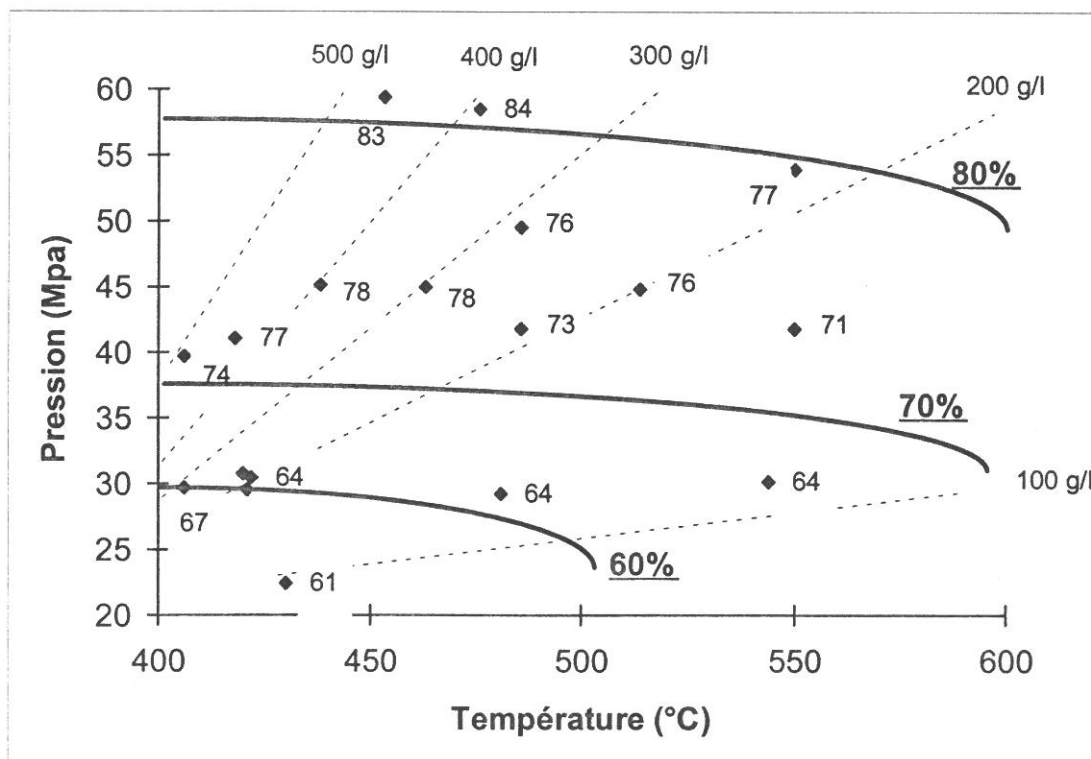


Figure 4-3 : Rendements de formation du CO + CO<sub>2</sub> pour l'oxydation du dodécane dans le réacteur 1/4" x 7 m.



Ces deux hypothèses peuvent aussi être utilisées pour expliquer des rendements sensiblement identiques à pression constante. Pour une même pression, l'augmentation de la température se traduit par une cinétique plus rapide mais aussi par une diminution de plus d'un facteur 3 de la densité. Ainsi, à pression constante, la réactivité est compensée par des temps de passage plus courts et par une moins bonne homogénéité du milieu réactionnel. La résultante de ces phénomènes antagonistes est un  $R_{CO_2}$  en faible augmentation entre 400 et 500°C.

Il est difficile d'étudier l'influence de l'homogénéité du mélange réactionnel en raison de l'absence de diagnostics internes. En revanche, il est possible de calculer l'ordre de grandeur des temps de passage pour voir s'il existe bien une fonction croissante les reliant avec  $R_{CO_2}$ .

En utilisant la somme des volumes molaires des corps purs, les débits massiques sont transformés en débits volumiques. Le rapport entre ce débit et le volume du réacteur donne un temps de passage dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 4-2. La précision sur ces temps est très faible en raison de l'approximation du volume du mélange. Franck, qui a réalisé des mesures de volume molaire pour les mélanges eau /  $N_2$  et eau /  $O_2$ , indique par exemple des volumes d'excès de près de 30 % pour des conditions avoisinant les nôtres à 400 °C et 30 MPa.

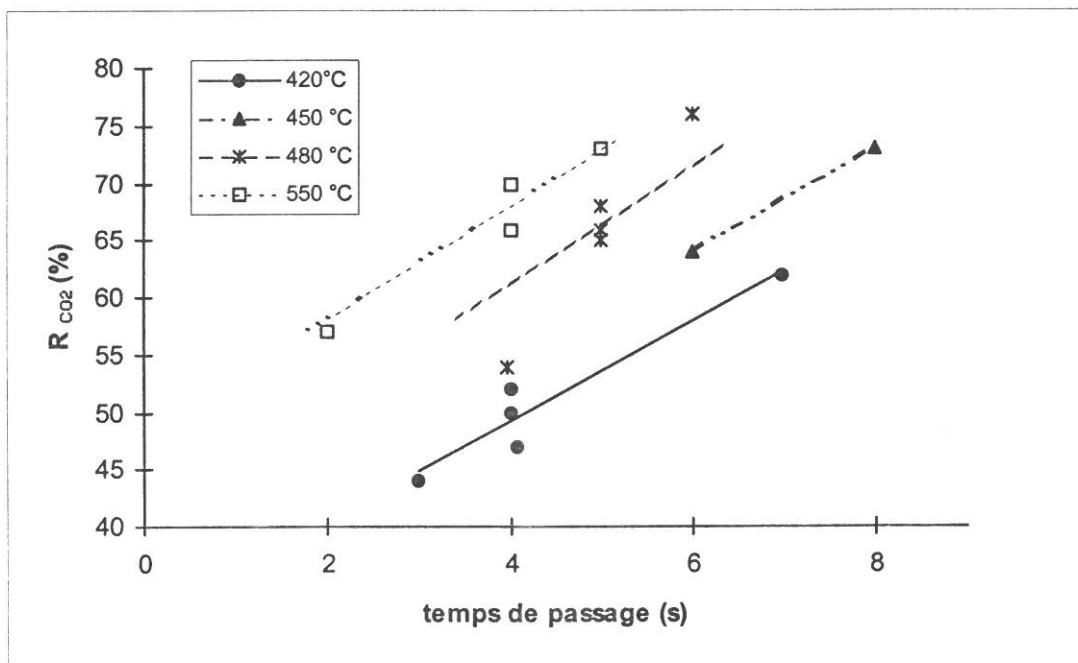


Figure 4-4 :  $R_{CO_2}$  en fonction du temps de passage pour différentes températures.

Sur la Figure 4-4, les rendements de formation de  $\text{CO}_2$  sont représentés en fonction du temps de passage et regroupés sous des symboles différents pour quatre températures moyennes. On observe qu'à temps de passage équivalent,  $R_{\text{CO}_2}$  augmente bien avec la température. De plus, pour une même isotherme, il existe bien une fonction croissante entre les rendements et les temps de passage. Pour représenter l'homogénéité des points pour chaque isotherme, les fonctions croissantes ont été symbolisées par des droites parallèles. Ces dernières sont seulement une aide visuelle puisque l'application de lois cinétiques aussi simples ne peut pas être justifiée à cause des erreurs sur les temps de passage, mais aussi en raison des variations effectives de température le long du réacteur.

Ainsi en balayant toute la gamme de pression / température, nous avons pu mettre en évidence l'importance phénoménologique des temps de passage. Parmi ces conditions opératoires, le changement de densité impliquant des variations du volume molaire du mélange s'avère être le paramètre le plus sensible. La conclusion de ces essais nous amène donc à augmenter les temps de passage en augmentant dans un premier temps le volume du réacteur.

### **1.3. Essais avec un réacteur de 13 m de long**

D'un point de vue technologique, la façon la plus simple d'augmenter le temps de passage dans le type de réacteur utilisé consiste à augmenter sa longueur. Avec le volume disponible dans le lit fluidisé, il est possible de placer un réacteur de 13 m de long en forme de deux spirales étant la première inscrite dans la seconde.

Les essais réalisés avec ce nouveau réacteur sont présentés dans le Tableau 4-3. Les conditions opératoires de pression et température ont été choisies identiques à celles des expériences réalisées précédemment.

Bien qu'aucune amélioration n'ait été obtenue, l'analyse de ces résultats permet de clarifier l'importance relative des différents paramètres influant sur le taux de destruction du dodécane.

| N°<br>essai | Débit<br>dodécane<br>(g/h) | Débit<br>eau<br>(kg/h) | Débit<br>oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | Température<br>e<br>(°C) | Pression<br>(MPa) | R <sub>CO2</sub><br>(%) | R <sub>CO2+CO</sub><br>(%) |
|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| D21         | 155                        | 2,32                   | 1,23                                    | 440                      | 45                | 60                      | 73                         |
| D22         | 145                        | 2,28                   | 1,28                                    | 460                      | 45,2              | 67                      | 79                         |
| D23         | 153                        | 2,25                   | 1,22                                    | 522                      | 45,3              | 67                      | 70                         |
| D24         | 152                        | 2,38                   | 1,31                                    | 547                      | 52                | 73                      | 78                         |
| D25         | 151                        | 2,38                   | 1,38                                    | 552                      | 41,7              | 66                      | 72                         |
| D26         | 152                        | 2,32                   | 1,28                                    | 557                      | 30,3              | 54                      | 62                         |
| D27         | 153                        | 2,38                   | 1,24                                    | 420                      | 40,2              | 57                      | 74                         |
| D28         | 150                        | 2,32                   | 1,29                                    | 420                      | 24                | 47                      | 66                         |
| D29         | 150                        | 2,33                   | 1,15                                    | 420                      | 30,2              | 47                      | 63                         |
| D30         | 147                        | 2,33                   | 1,29                                    | 490                      | 30                | 57                      | 70                         |
| D31         | 142                        | 2,3                    | 1,34                                    | 490                      | 42                | 70                      | 80                         |
| D32         | 150                        | 2,32                   | 1,2                                     | 490                      | 50                | 74                      | 82                         |
| D33         | 162                        | 2,33                   | 1,3                                     | 421                      | 40                | 58                      | 75                         |
| D34         | 147                        | 2,32                   | 1,31                                    | 621                      | 30,5              | 50                      | 68                         |

Tableau 4-3 : Conditions opératoires et résultats pour l'oxydation du dodécane dans un réacteur 1/4'' de 13 m.

En doublant la longueur du réacteur, le temps de passage à température constante est doublé. Le temps de passage dans la zone de mélange à l'entrée du réacteur n'est pas modifié. Donc, en reprenant l'hypothèse d'un pic de température et d'après les essais dans les deux réacteurs en 1/4'', le paramètre le plus sensible est le temps de passage dans une zone limitée à l'entrée du réacteur où la température est supérieure à la température de consigne.

#### **1.4. Influence et optimisation des débits**

L'une des façons la plus directe de vérifier l'importance des temps passage dans cette zone très « réactive » est de modifier les débits en gardant constants tous les autres paramètres. Les essais indiqués dans le Tableau 4-4 ont été réalisés à des débits totaux différents mais avec la température, la pression et la concentration massique constantes.

La différence entre la température mesurée à 20 cm du mélangeur et la température de consigne appliquée en fin de réacteur est indiquée dans la dernière colonne du tableau ( $\Delta T_{ini}$ ). Au plus faible débit, l'exothermie de la réaction induit une élévation de plus de 30 °C à

l'entrée du réacteur. Cette mesure confirme le profil de température précédemment décrit où de faibles vitesses entraînent une forte élévation de la température à l'entrée du réacteur.

| N°<br>essai | Débit<br>dodécane<br>(g/h) | Débit<br>eau<br>(kg/h) | Débit<br>oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | R <sub>CO2</sub><br>(%) | R <sub>CO2+C<br/>o</sub><br>(%) | ΔT <sub>ini</sub><br>(°C) |
|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| D35         | 204                        | 3,3                    | 1,25                                    | 38                      | 52                              | 0                         |
| D2          | 145                        | 2,25                   | 1,15                                    | 52                      | 67                              | 20                        |
| DA13        | 90                         | 1,5                    | 1,05                                    | 56                      | 73                              | 30                        |

Tableau 4-4 : Influence des débits pour les oxydations à 420 °C, 30 MPa et 6 % en dodécane.

L'amélioration très significative de R<sub>CO2</sub> de 38 à 56 % est obtenue grâce à la diminution d'un facteur deux du débit total. Ce dernier influe donc fortement sur la réaction par l'intermédiaire de la température et du temps de passage dans la zone de mélange.

La mise en évidence du rôle de la température de mélange et la grande influence des débits nous ont alors amenés à intégrer de nouveaux paramètres opératoires. La recherche d'un point de fonctionnement donnant de meilleurs rendements de destruction passe non seulement par l'optimisation du débit d'eau et de la concentration en dodécane, mais aussi par la détermination d'une stoechiométrie en gaz oxydant optimale. Jusqu'à présent le rapport oxygène / dodécane était considéré comme devant être largement en faveur de l'oxygène pour que l'absence relative de ce dernier ne vienne pas limiter la réaction d'oxydation. Mais, comme l'oxygène est fourni dilué dans l'azote, l'ajout d'une grande quantité du mélange entraîne une diminution du temps de passage qui peut devenir significative.

Des essais ont donc été effectués à une pression constante de 30 MPa et à trois températures ( 420, 460 et 500 °C ) pour différents débits donnés dans le Tableau 4-5.

D'après l'essai DA0 où R<sub>CO+CO2</sub> = 36 %, l'augmentation du débit en dodécane avec un débit important d'eau ne donne pas de bons résultats et il vaut donc mieux diminuer les débits d'eau ( Cf Tableau 4-4 ). La diminution progressive du débit d'eau à concentration constante de dodécane conduit aux meilleurs taux de destruction pour un débit de 1,5 kg/h d'eau. A noter que lors des expériences réalisées pour explorer des débits en-dessous de cette valeur, la

température de peau juste après le té de mélange s'élève à plus de 600 °C ( $\Delta T_{ini} = 180$  °C) pour 1,1 kg/h et, en moins de deux minutes, une fuite importante se crée au niveau des raccords haute pression. Les très grandes élévations de température entraînent donc une dégradation brutale du matériel. L'étanchéité, qui est assurée par un raccord cône / cône a été ici endommagée par une projection de fluide qui a creusé un sillon dans le métal. Ainsi, en ne descendant pas en dessous de 1,5 kg/h d'eau, il est possible de conserver une marge de sécurité suffisante pour éviter d'endommager le banc.

| N°<br>essai | Débit<br>dodécane<br>(g/h) | Débit<br>eau<br>(kg/h) | Débit<br>oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | Excès à la<br>stoechio-<br>métrique (%) | T <sup>ure</sup><br>(°C) | R <sub>CO2</sub><br>(%) | R <sub>CO2+CO</sub><br>(%) | $\Delta T_{ini}$<br>(°C) |
|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| DA0         | 210                        | 2,35                   | 1,6                                     | 30                                      | 420                      | 36                      | 50                         | 0                        |
| DA1         | 90                         | 2                      | 0,95                                    | 30                                      | 420                      | 53                      | 77                         | 10                       |
| DA2         | 95                         | 1,95                   | 1,53                                    | 100                                     | 420                      | 46                      | 68                         | 10                       |
| DA3         | 95                         | 1,5                    | 1,5                                     | 120                                     | 420                      | 53                      | 74                         | 30                       |
| DA4         | 85                         | 1,45                   | 0,95                                    | 60                                      | 420                      | 60                      | 81                         | 20                       |
| DA7         | 90                         | 1,5                    | 0,75                                    | 10                                      | 420                      | 56                      | 74                         | 15                       |
| DA8         | 158                        | 1,41                   | 1,16                                    | 10                                      | 420                      | 55                      | 67                         | 40                       |
| DA9         | 90                         | 1,45                   | 0,75                                    | 10                                      | 500                      | 70                      | 80                         | 15                       |
| DA10        | 95                         | 1,43                   | 0,98                                    | 30                                      | 500                      | 72                      | 79                         | 20                       |
| DA13        | 90                         | 1,5                    | 1,05                                    | 60                                      | 420                      | 56                      | 73                         | 30                       |
| DA14        | 90                         | 1,48                   | 0,865                                   | 30                                      | 419                      | 55                      | 73                         | 30                       |
| DA15        | 90                         | 1,45                   | 0,725                                   | 10                                      | 420                      | 53                      | 70                         | 20                       |
| DA16        | 110                        | 1,45                   | 1,055                                   | 30                                      | 420                      | 55                      | 70                         | 30                       |
| DA17        | 130                        | 1,48                   | 1,23                                    | 30                                      | 420                      | 58                      | 71                         | 45                       |
| DA18        | 90                         | 1,48                   | 1,05                                    | 60                                      | 460                      | 66                      | 82                         | 15                       |
| DA19        | 88                         | 1,5                    | 0,85                                    | 30                                      | 459                      | 61                      | 73                         | 10                       |
| DA20        | 90                         | 1,5                    | 0,72                                    | 10                                      | 460                      | 57                      | 70                         | 10                       |
| DA21        | 110                        | 1,5                    | 1,03                                    | 30                                      | 460                      | 62                      | 74                         | 20                       |
| DA22        | 130                        | 1,5                    | 1,25                                    | 30                                      | 460                      | 60                      | 70                         | 25                       |
| DA23        | 90                         | 1,52                   | 1,03                                    | 60                                      | 500                      | 74                      | 81                         | 20                       |
| DA24        | 90                         | 1,5                    | 0,845                                   | 30                                      | 499                      | 73                      | 82                         | 20                       |
| DA25        | 90                         | 1,5                    | 0,715                                   | 10                                      | 500                      | 67                      | 74                         | 20                       |
| DA26        | 62                         | 1,5                    | 0,57                                    | 30                                      | 500                      | 68                      | 79                         | 0                        |
| DA27        | 42                         | 1,5                    | 0,36                                    | 30                                      | 500                      | 66                      | 78                         | -10                      |

Tableau 4-5 : Optimisation des débits pour les oxydations à 30 MPa dans le réacteur de 1/4''x 7 m.

L'autre voie possible permettant des débits d'eau de l'ordre de 1 kg/h, consiste à diminuer alors le débit de dodécane. Cependant en dessous de 90 g/h l'imprécision sur la valeur des débits devient trop importante et pénalise le bon fonctionnement du banc en terme de rendement optimal.



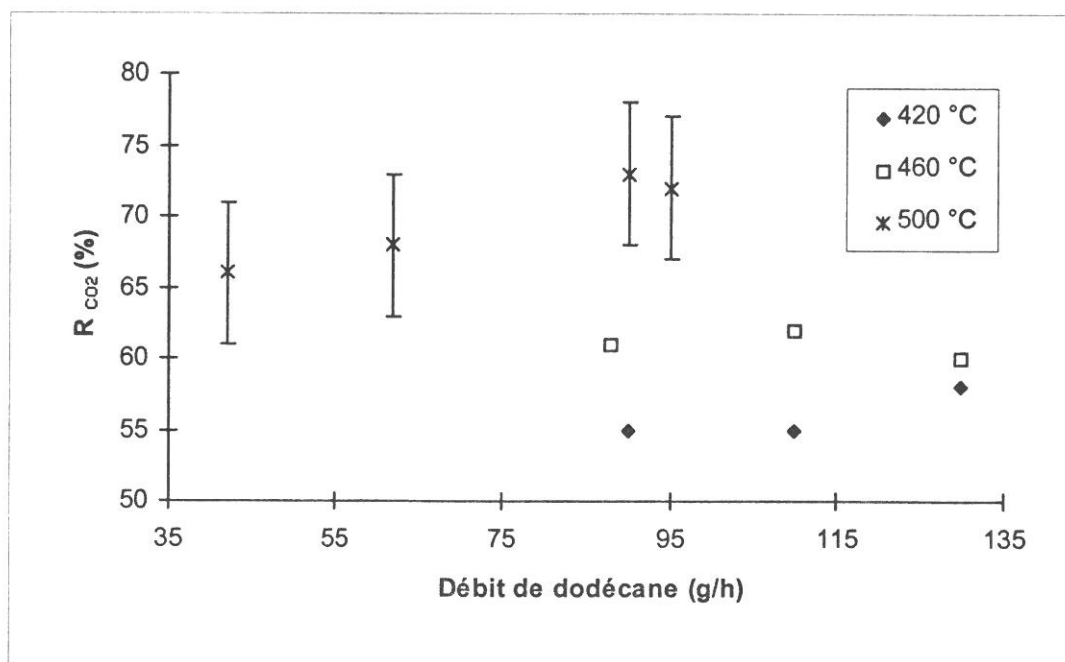


Figure 4-5 : Influence du débit en dodécane sur le  $R_{CO_2}$  à 30 MPa pour différentes isothermes avec 1,5 kg/h.

La valeur du débit d'eau optimale étant fixée à 1,5 kg/h, plusieurs concentrations en dodécane ont été testées. La Figure 4-5 montre l'évolution de  $R_{CO_2}$  en fonction du débit pour trois températures et avec un excès d'oxygène de 30 % par rapport à la stoechiométrie de la réaction (soit  $E_{st} = 30$ ). Pour les températures inférieures à 500 °C, le maximum de destruction est obtenu entre 100 et 110 g/h. A 500 °C, il n'a pas été possible de monter plus au haut que 95 g/h en raison de la température du té de mélange qui atteint déjà plus de 550 °C. Dans cette première analyse, un débit de 90 g/h de dodécane semble compatible avec les conditions opératoires en débit d'eau.

La valeur initiale de  $E_{st}$  a été fixée à 30 % sur la base des résultats publiés dans la littérature. Pour s'assurer qu'elle représente un bon compromis, des excès de 10, 60 et 100 % ont été essayés. La Figure 4-6 représente l'évolution de  $R_{CO_2}$  en fonction de la température à différentes stoechiométries pour l'oxydation de 90 g/h de dodécane à 30 MPa.

A 420 °C, seul  $E_{st} = 100$  montre une réelle influence négative, alors que pour les trois autres excès, les rendements sont équivalents. A ces basses températures, peu de dodécane réagit et la concentration en oxygène n'a donc aucune influence sur la cinétique. A partir de



$E_{st} = 100$ , l'augmentation du débit d'oxydant diminue significativement le temps de passage dans la zone d'exothermie.

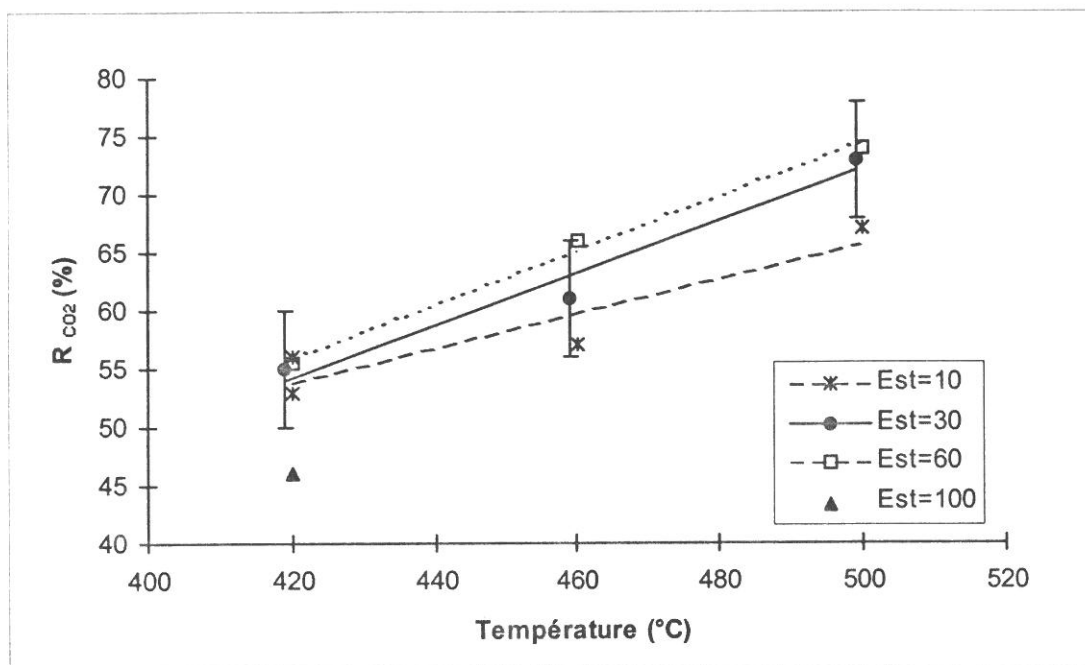


Figure 4-6 : Influence du rapport stoechiométrique  $E_{st}$  sur  $R_{CO_2}$  à 30 MPa en fonction de la température pour l'oxydation de 90 g/h de dodécane dans 1,5 kg/h d'eau.

Aux plus hautes températures, une plus grande quantité d'oxygène est consommée et un excès de seulement 10 % limite la réaction. En revanche, il n'y a pas de différence entre  $E_{st} = 30$  ou 60 ; donc pour minimiser la quantité de gaz à injecter, nous choisissons de conserver avec  $E_{st} = 30$ .

Ainsi, pour l'oxydation du dodécane dans un réacteur de 2,4 mm de diamètre interne, nous avons trouvé que les meilleurs paramètres de fonctionnement étaient un débit d'eau de 1,5 kg/h avec un débit de 90 g/h en matière organique pour un excès d'oxygène de 30 % par rapport à la stoechiométrie de la réaction. Dans les conditions 30 MPa et 500 °C, un rendement de formation de  $CO_2$  de 73 % et un rendement de  $CO+CO_2$  de 80 % ont été obtenus. Cette recherche de conditions opératoires optimisées a permis une progression de près de 20 % sur les taux de destruction par rapport aux premiers essais. Cette étape a aussi été utile pour comprendre comment se déroule la réaction d'oxydation. Cette réaction, qui s'effectue majoritairement et immédiatement après le mélange oxydant / organique,

notamment à l'entrée de ce dernier, peut donc voir ses rendements s'améliorer avec une géométrie du réacteur plus adéquate. Par exemple, tout autre paramètre étant fixe, un réacteur ayant un diamètre plus grand permettra d'avoir des vitesses de fluides plus faibles et donc un temps de passage dans la zone réactive plus long conduisant aux meilleurs rendements.

### 1.5. Analyse de l'effluent liquide et bilan matière

Pour toutes les oxydations réalisées dans les réacteurs 1/4'', les effluents liquides sont diphasiques puisqu'on observe une phase surnageante plus ou moins jaune. Cette couleur doit provenir de la dimérisation du produit du départ. Elle est caractéristique d'une oxydation partielle. De même la forte odeur typique des aldéhydes provenant des effluents confirme l'oxydation non complète du dodécane. Ces deux observations qualitatives corroborent les données de la littérature qui cite la présence de très nombreuses espèces intermédiaires lors de réactions incomplètes.

Par ailleurs, il est à noter que de faibles quantités de suie se retrouvent dans la phase liquide. Notons que ceci implique un nettoyage quotidien du filtre placé en amont du déverseur afin de ne pas endommager la régulation de pression de l'installation.

Si la mesure de la DCO d'un échantillon aussi hétérogène n'est pas accessible, en revanche, il est toujours possible de doser, après extraction, le dodécane restant. Grâce à cette mesure, le rendement de destruction du dodécane ( $R_d$ ) peut être comparé au rendement de formation de  $CO_2 + CO$ .

| N°<br>essai | $[C_{12}H_{26}]_{finale}$<br>( g/l ) | $R_d$<br>( % ) | $R_{CO_2}$<br>( % ) |
|-------------|--------------------------------------|----------------|---------------------|
| D5          | 6                                    | 89             | 78                  |
| D14         | 9                                    | 84             | 67                  |
| D20         | 7,5                                  | 87             | 65                  |
| D22         | 6,9                                  | 88             | 80                  |
| D24         | 4,8                                  | 92             | 80                  |
| D25         | 6,6                                  | 88             | 73                  |
| D33         | 9,3                                  | 85             | 75                  |

Tableau 4-6 : Rendement de destruction du dodécane ;  $R_d$  ; dans les réacteurs 1/4''.

Le Tableau 4-6 présente les résultats de ces analyses pour quelques oxydations réalisées à diverses températures et pressions dans les réacteurs de 7 et 13 m. Ainsi, pour une

concentration entrante moyenne de 60 g/l, on retrouve dans la phase aqueuse moins de 10 g/l. De plus, la différence entre les deux rendements  $R_d$  et  $R_{CO_2}$  est environ de 15 %. Cet écart confirme le nombre important de produits intermédiaires créés lors de la réaction.

Dans le cas de l'oxydation à 550 °C et 30 MPa, un bilan du carbone comptabilisant les concentrations des effluents en CO, CO<sub>2</sub> et dodécane a été réalisé ( Cf Figure 4-7 ). Pour cet essai, le manque de 17 % de moles de carbone, donne une estimation du pourcentage moyen d'espèces intermédiaires formées.

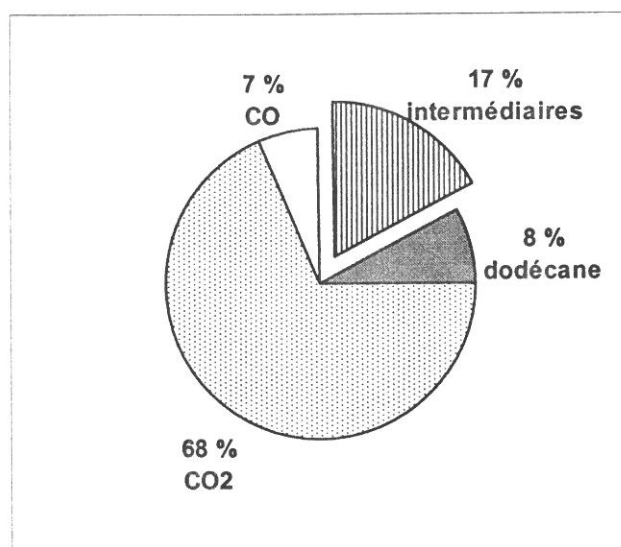


Figure 4-7 : Bilan carbone pour l'oxydation D24 (30 MPa et 500 °C).

Ainsi, les analyses sur le dodécane en phase liquide nous avons permis de compléter les résultats déjà obtenus avec CO et CO<sub>2</sub> en phase gaz. L'oxydation partielle du produit de départ donne lieu à la formation de produits intermédiaires dont l'identification fine n'est pas nécessaire à ce stade de notre étude. En effet, l'objectif d'obtenir de meilleurs rendements avec un réacteur plus performant doit permettre d'éliminer ces composés intermédiaires.

## **2. Modification du diamètre interne du réacteur**

### **2.1. Résultats**

Les essais précédents justifient de nouvelles expériences avec un réacteur de diamètre plus large. Afin de pouvoir rapidement valider l'importance de ce paramètre, nous avons

choisi de travailler avec un réacteur en acier inoxydable. Dans la taille standard immédiatement supérieure au tube 1/4'', nous avons choisi du tube 3/8'' avec un diamètre interne de 3,2 mm. A 400 °C ce tube est garanti pour résister à 350 MPa, mais l'acier inoxydable perd irréversiblement 70 % de ses propriétés mécaniques à 500 °C. Cette température étant souvent dépassée en OHT, le tube devra être utilisé impérativement à des pressions inférieures à 100 MPa. Cette valeur est compatible avec la pression maximale de service ( 60 MPa ), et avec la pression d'épreuve ( 90 MPa ). En revanche, l'utilisation d'un acier inoxydable exclue impérativement la présence de chlorure dans les déchets (corrosion chimique importante). Le choix d'une longueur totale de 5 m de réacteur est le résultat du compromis entre conditions opératoires et réalisations mécaniques.

| N°<br>essai | Débit<br>dodécane<br>(g/h) | Débit<br>eau<br>(kg/h) | Débit<br>oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | Température<br>(°C) | Pression<br>(MPa) | R <sub>CO2</sub><br>(%) | R <sub>CO2+CO</sub><br>(%) |
|-------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| DD1         | 90                         | 1,47                   | 0,85                                    | 402                 | 30                | 71                      | 88                         |
| DD2         | 80                         | 1,5                    | 0,85                                    | 400                 | 40                | 73                      | 90                         |
| DD3         | 90                         | 1,43                   | 0,85                                    | 420                 | 22                | 70                      | 83                         |
| DD4         | 90                         | 1,43                   | 0,865                                   | 420                 | 30                | 68                      | 83                         |
| DD5         | 92                         | 1,48                   | 0,855                                   | 420                 | 30                | 70                      | 84                         |
| DD6         | 85                         | 1,47                   | 0,855                                   | 420                 | 40                | 68                      | 79                         |
| DD7         | 85                         | 1,52                   | 0,87                                    | 440                 | 45                | 75                      | 81                         |
| DD8         | 80                         | 1,52                   | 0,835                                   | 460                 | 45                | 83                      | 88                         |
| DD9         | 87                         | 1,47                   | 0,85                                    | 440                 | 59                | 81                      | 85                         |
| DD10        | 90                         | 1,5                    | 0,86                                    | 470                 | 25                | 82                      | 93                         |
| DD11        | 80                         | 1,47                   | 0,86                                    | 480                 | 40                | 92                      | 96                         |
| DD12        | 86                         | 1,47                   | 0,855                                   | 480                 | 40                | 94                      | 97                         |
| DD13        | 90                         | 1,5                    | 0,855                                   | 480                 | 50                | 94                      | 96                         |
| DD14        | 96                         | 1,5                    | 0,85                                    | 420                 | 30                | 65                      | 81                         |
| DD15        | 90                         | 1,47                   | 0,45                                    | 500                 | 30                | 89                      | 93                         |
| DD16        | 90                         | 1,46                   | 0,86                                    | 520                 | 30                | 89                      | 92                         |
| DD17        | 80                         | 1,57                   | 0,855                                   | 520                 | 45                | 99                      | 100                        |
| DD18        | 85                         | 1,53                   | 0,85                                    | 520                 | 45                | 96                      | 100                        |
| DD19        | 88                         | 1,47                   | 0,845                                   | 520                 | 45                | 93                      | 96                         |
| DD20        | 96                         | 1,47                   | 0,855                                   | 480                 | 40                | 85                      | 88                         |
| DD21        | 80                         | 1,53                   | 0,86                                    | 520                 | 45                | 93                      | 94                         |
| DD22        | 84                         | 1,52                   | 0,855                                   | 540                 | 30                | 90                      | 91,8                       |
| DD28        | 90                         | 1,56                   | 0,845                                   | 550                 | 30                | 90                      | 93                         |

Tableau 4-7 : Oxydation du dodécane dans un réacteur 3/8''x 5 m.

Le but principal étant de comparer les réacteurs de diamètres différents, nous avons gardé les débits constants. En effet, après s'être assuré que l'augmentation du diamètre interne

n'allait pas entraîner des élévations locales de température trop importantes avec les débits optimisés pour du tube 1/4'', nous avons refait tous les points précédents du diagramme Pression-Température. Les conditions opératoires et les résultats de ces essais sont présentés dans le Tableau 4-7.

La Figure 4-8 reprend le format déjà utilisé auparavant pour juger l'évolution de  $R_{CO_2}$  en fonction des couples pression/température. Nous y constatons que les rendements sont nettement meilleurs puisqu'ils s'échelonnent entre 70 et 90 %. Nous pouvons aussi observer que les courbes d'isoréponse deviennent plus parallèles aux isothermes. L'augmentation du diamètre interne et la diminution du débit total impliquant la diminution de la vitesse des fluides dans le réacteur, favorisent ainsi une oxydation plus complète. Cela confirme donc notre analyse sur l'influence prépondérante du temps de passage dans une zone réactive « effective » plus courte que le réacteur total. Dans les trente centimètres de réacteur qui suivent le té de mélange, la température de peau mesurée est de 10 et 20 °C supérieure à la température de réaction.

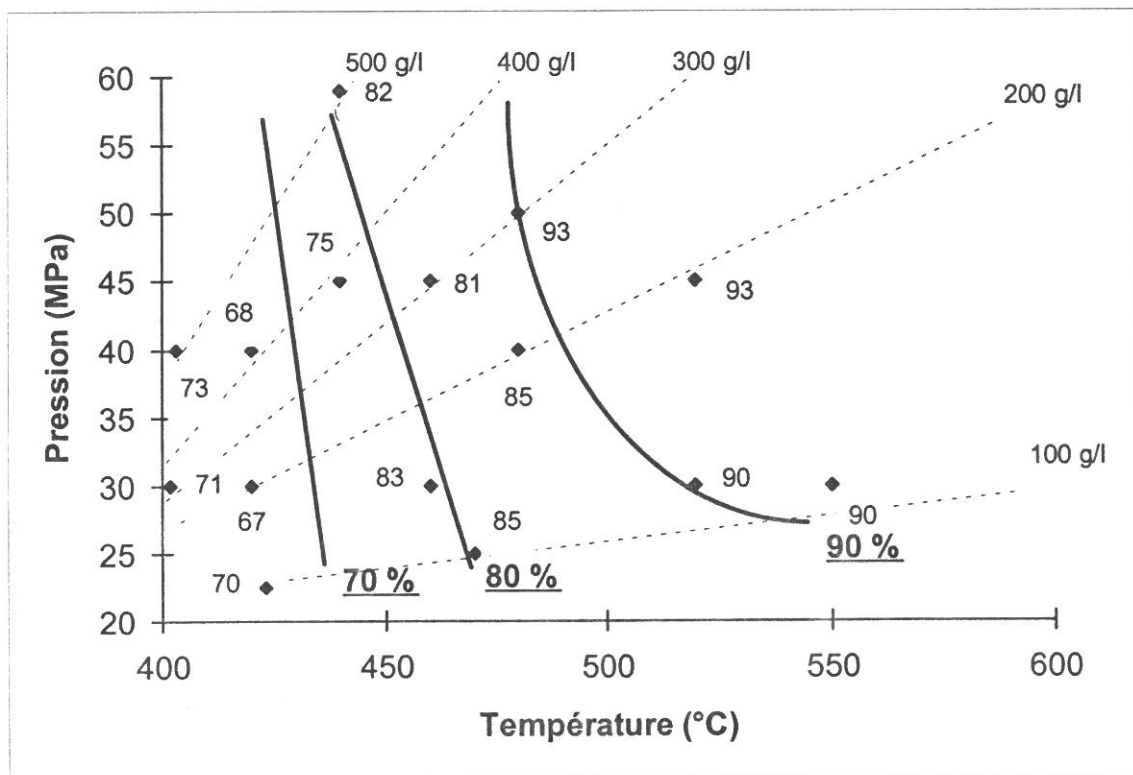


Figure 4-8 :  $R_{CO_2}$  en fonction de la pression et de la température dans un réacteur en 3/8''.

A débit constant ( soit 1,5 kg/h à 6 % de dodécane ), le changement de réacteur a permis d'obtenir des temps de passage une fois et demie supérieurs ( calculés sur la base de la longueur totale ). Ils varient entre 5 secondes ( à 25 MPa et 550 °C ) et 20 secondes ( à 55 MPa et 420 °C ). Cependant, en considérant que les 2 premiers mètres du réacteur sont les plus efficaces, les temps de passage dans la zone réactive sont certainement plus corrects et sont alors réellement multipliés par deux lors du changement de réacteur.

Il faut aussi noter qu'au-delà de 500 °C, la courbe d'isoréponse à 90 % tend à se rapprocher des isobares. A des pressions inférieures à 30 MPa, les faibles densités compenseraient l'augmentation de la température et expliqueraient la forme de cette courbe.

$R_{\text{CO}+\text{CO}_2}$  est toujours supérieur à 80 % et dépasse les 90 % quand la température est supérieure à 450 °C. Par ailleurs, en sachant que la marge d'erreur est de 6 % sur ces rendements, l'analyse de la phase gazeuse n'est plus assez précise à partir de 480 °C pour savoir si tout le carbone a été transformé en  $\text{CO} + \text{CO}_2$ .

Dans le but de vérifier que la concentration en oxygène correspondant à un excès de 30 % n'était pas une limitation pour la réaction d'oxydation, deux essais ( 540 °C, 30 MPa, 1,5 kg/h d'eau, 6 % de dodécane ), ont été effectués avec des excès de 60 et 100 % d'oxydant. Les  $R_{\text{CO}_2}$  sont respectivement de 89 et 92 % alors que les  $R_{\text{CO}+\text{CO}_2}$  sont de 90 et 100 %. Ces résultats ne sont pas significativement différents des rendements précédemment obtenus avec  $E_{\text{st}} = 30 \%$ . Donc à résultats équivalents et afin de minimiser la consommation du mélange oxydant, le même excès de 1,3 par rapport à la stoechiométrie réactionnelle mérite d'être conservé.

## **2.2. Répercussion sur la composition de la phase liquide**

L'aspect de l'effluent liquide change nettement lorsque  $R_{\text{CO}_2}$  passe de 70 à 90 %. Aux faibles rendements, nous retrouvons des échantillons diphasiques dont la partie surnageante est jaune. En revanche, lorsque les rendements sont supérieurs à 90 %, il ne subsiste plus qu'une émulsion blanchâtre qui tend à décanter pour former une pellicule blanche au-dessus de l'eau.



Certains des échantillons liquides ont été analysés pour quantifier les teneurs résiduelles en dodécane ( Cf Tableau 4-8 ). Les rendements de destruction de dodécane ( $R_d$ ) sont dans tous les cas supérieurs à 99 % bien que les  $R_{CO_2}$  varient entre 70 et 90 %.

| N°<br>essai | Concentration<br>finale du<br>dodécane ( mg/l ) | $R_d$<br>( % ) | $R_{CO_2}$<br>( % ) |
|-------------|-------------------------------------------------|----------------|---------------------|
| DD4         | 432                                             | > 99           | 68                  |
| DD6         | < 2                                             | > 99           | 68                  |
| DD8         | < 2                                             | > 99           | 84                  |
| DD9         | < 2                                             | > 99           | 82                  |
| DD17        | 51                                              | > 99           | 99                  |
| DD28        | 182                                             | > 99           | 90                  |

Tableau 4-8 : Rendement de destruction du dodécane dans le réacteur 3/8''.

Ces analyses montrent une disparition totale de la molécule de départ à plus de 99 % quelles que soient les températures et les pressions c'est-à-dire une oxydation supposée totale de tout le dodécane initial injecté dans le réacteur en 3/8''.

Afin d'effectuer un parallèle avec les essais réalisés dans un réacteur 1/4'', il est possible de faire un bilan carbone sur l'une des expériences. La Figure 4-9 présente pour l'essai DD9 le bilan de la matière sortante où l'on constate que le dodécane n'y figure plus. Cependant les composés carbonés intermédiaires représentent toujours environ 10 % du carbone sortant.

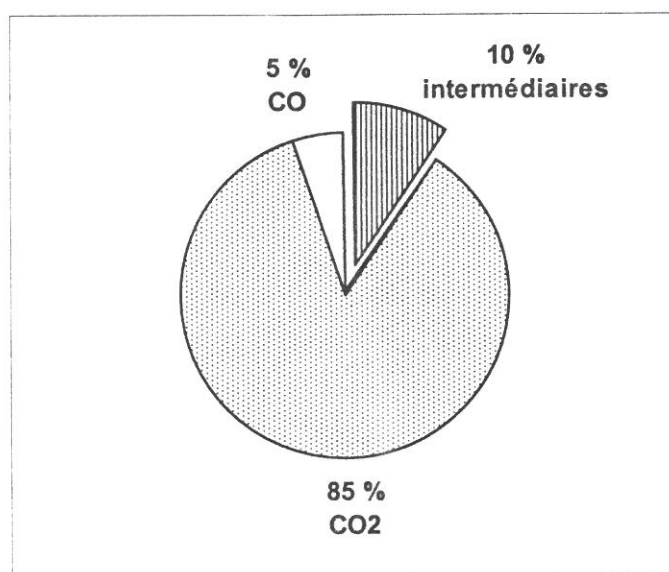


Figure 4-9 : Bilan carbone pour l'oxydation DD9 (59 MPa et 440 °C).

Ainsi, que ce soit pour  $R_{CO_2}$ ,  $R_{CO+CO_2}$  ou  $R_d$ , l'augmentation du diamètre du réacteur a eu un effet bénéfique. Ce passage à un réacteur de 3,2 mm de diamètre interne et de longueur 5 m prouve bien l'existence d'une zone « réactive » située immédiatement après le mélange du dodécane avec l'oxygène. C'est cette zone qu'il faut exploiter au maximum pour obtenir des rendements de destruction proche de 100 %. En considérant la progression déjà réalisée et dans le but de s'approcher encore plus de la destruction totale, il paraît maintenant logique de poursuivre les essais avec un nouveau réacteur de diamètre interne encore supérieur la limite étant désormais d'ordre financière (coût de la matière première) et temporelle (disponibilité compatible avec la durée de la thèse).

### **3. Détermination des meilleurs conditions expérimentales**

#### **3.1. Résultats**

La continuation des travaux pour l'obtention de meilleurs rendements passe par la mise en place d'un réacteur constitué par un tube 9/16'' dont le diamètre interne est de 4,8 mm. En raison de l'encombrement des spires et afin de rester homogène avec les résultats précédents, une longueur de 5 m de réacteur a été utilisée.

Le passage à un réacteur en 9/16'' est aussi beaucoup plus délicat à mettre en oeuvre en raison de la taille des raccords à employer et bien que le banc ait été conçu avec un maximum de place entre les éléments, l'utilisation de ce standard pose des problèmes technologiques nouveaux.

Le principal problème rencontré concerne les raccords réducteurs commercialement disponibles. En effet, les deux arrivées « oxygène » et « eau + composé organique » sont toujours en tube 1/4'', il est donc nécessaire d'utiliser des réducteurs 1/4''-9/16'' à fixer sur le té d'injection. Or ces réducteurs contiennent une bague intermédiaire qui assure le passage des

diamètres internes de 2,1 à 4,8 mm. A l'utilisation en chauffe, la présence de cette bague entraîne la perte de l'étanchéité à 30 MPa pour des températures supérieures à 300 °C. Tous les essais décrits ici ont donc été effectués dans un té en 1/4'', avec, vers le réacteur, une sortie en 1/4'', puis à 6 cm un raccord union droit réducteur qui permet de connecter le tube 9/16'' sans bague intermédiaire.

Tout comme pour les essais avec les réacteurs en 1/4'' et 3/8'', les expériences ont été réalisées aux mêmes conditions de pression/température. Avant d'effectuer les expériences regroupées dans le Tableau 4-9, il a été vérifié que les débits de 1,5 kg/h et 90 g/h de dodécane n'entraînaient pas la détérioration du matériel en diminuant progressivement le débit d'eau à partir de 2,5 kg/h.

| N°<br>essai | Débit<br>eau<br>( kg/h ) | Débit<br>dodécane<br>( g/h ) | Débit<br>oxydant<br>( m <sup>3</sup> /h ) | Pression<br>( MPa ) | Température<br>( °C ) | DCO<br>( mg/l ) |
|-------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|
| DE8         | 1,56                     | 90                           | 0,91                                      | 30,2                | 461                   | 284             |
| DE9         | 1,56                     | 90                           | 0,95                                      | 30                  | 481                   | 72              |
| DE10        | 1,55                     | 90                           | 0,89                                      | 30                  | 500                   | 0               |
| DE29        | 1,5                      | 90                           | 0,9                                       | 30,1                | 501                   | 56              |
| DE41        | 1,5                      | 90                           | 0,87                                      | 30,4                | 501                   | 18              |
| DE42        | 1,5                      | 84                           | 0,86                                      | 40,5                | 501                   | 2               |
| DE47        | 1,5                      | 95                           | 0,855                                     | 30,8                | 401                   | 2072            |
| DE48        | 1,6                      | 90                           | 0,86                                      | 39,7                | 400                   | 1353            |
| DE49        | 1,53                     | 90                           | 0,87                                      | 22,6                | 420                   | 2738            |
| DE50        | 1,53                     | 90                           | 0,88                                      | 29,6                | 421                   | 1080            |
| DE51        | 1,5                      | 92                           | 0,862                                     | 30,5                | 421                   | 932             |
| DE52        | 1,56                     | 90                           | 0,865                                     | 44,5                | 440                   | 295             |
| DE53        | 1,59                     | 90                           | 0,855                                     | 44,3                | 461                   | 73              |
| DE55        | 1,5                      | 90                           | 0,86                                      | 39,5                | 480                   | 54              |
| DE57        | 1,45                     | 90                           | 0,85                                      | 50,5                | 480                   | 68              |
| DE58        | 1,6                      | 100                          | 0,9                                       | 38                  | 442                   | 271             |
| DE59        | 1,55                     | 96                           | 0,905                                     | 24,7                | 452                   | 756             |
| DE60        | 1,52                     | 85                           | 0,88                                      | 36,5                | 460                   | 91              |
| DE61        | 1,56                     | 90                           | 0,887                                     | 25,3                | 470                   | 250             |
| DE62        | 1,56                     | 90                           | 0,87                                      | 25,3                | 500                   | 118             |
| DE63        | 1,5                      | 90                           | 0,85                                      | 25,2                | 472                   | 196             |
| DE64        | 1,52                     | 90                           | 0,86                                      | 25,7                | 501                   | 82              |

Tableau 4-9 : Oxydation du dodécane dans un réacteur 9/16'' x 5 m.

Les résultats des oxydations ne sont plus exprimés en fonction de  $R_{CO_2}$  ou  $R_{CO+CO_2}$  car pour tous les essais, ces deux paramètres sont proches de 100 %. Les valeurs de  $R_{CO_2}$  nous

permettent seulement de prouver que le fonctionnement du nouveau réacteur est proche de l'oxydation « complète », mais les incertitudes sur ces valeurs nous empêchent d'exploiter ces résultats en fonction de la pression et de la température pour une optimisation des conditions opératoires.

Pour connaître l'influence de la pression et de la température, il faut doser les résidus des composés organiques dans la phase liquide. Cette dernière est monophasique et limpide confirmant phénoménologiquement les bons rendements de destruction. La mesure de la Demande Chimique en Oxygène ( DCO ) est réalisée en utilisant au mieux les deux gammes proposées : 0 - 300 mg/l ou 0 - 3000 mg/l. La Figure 4-10 reprend la présentation précédemment développée mais en utilisant les valeurs de la DCO à la place de  $R_{CO_2}$ .

Les essais de réplication réalisés pour trois points de fonctionnement (30 MPa / 420 °C; 25 MPa / 470 °C et 30 MPa / 500 °C) donnent les marges d'incertitudes en fonction des gammes de DCO :  $\pm 80$  pour les résultats entre 300 et 3000 mg/l et  $\pm 10$  pour les résultats inférieurs à 300 mg/l.

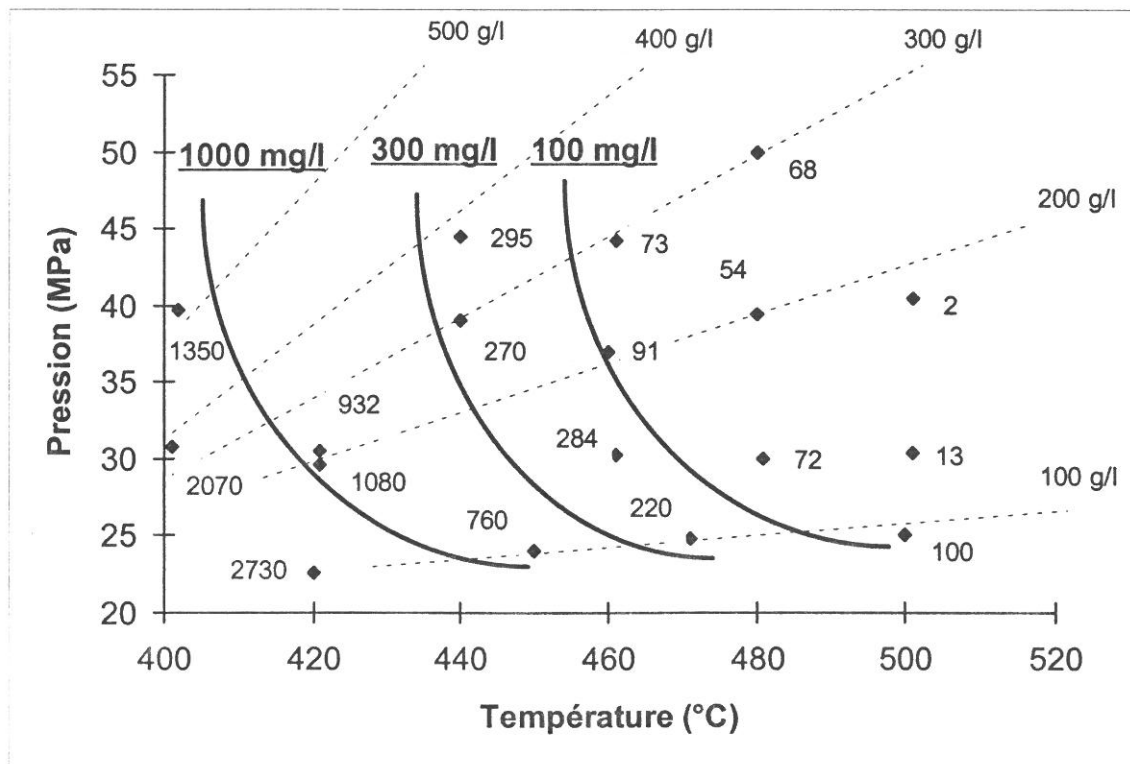


Figure 4-10 : DCO en fonction de la pression et de la température dans un réacteur en 9/16''.

Les courbes d'isoréponse regroupent les valeurs de 1000, 300 et 100 mg/l. La forme déjà pressentie pour les meilleurs résultats obtenus à plus de 500 °C dans le réacteur de 3/8'' est retrouvée. Ces courbes montrent qu'il faut travailler à une pression égale ou supérieure à 30 MPa et qu'au-delà de cette valeur, l'augmentation de la pression n'a que peu d'effet sur la cinétique. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en dessous de 30 MPa, les densités sont faibles et il n'est pas sûr que les deux composés soient dans une seule et même phase homogène. L'addition de l'oxydant n'a pas été optimisée et il est possible que dans la zone de haute réactivité (après le té de mélange), le milieu réactionnel ne soit pas monophasique. Donc à moins de 30 MPa, les instabilités potentielles du système ont un effet néfaste sur la réactivité, tandis qu'au-dessus de cette valeur, telle que l'indique la littérature, la densité n'a que très peu d'influence sur la cinétique d'oxydation.

En revanche, hors de la zone de basse pression, l'augmentation de la température implique une nette diminution de la DCO. A 30 MPa, la DCO perd un facteur 100 entre 400 et 500 °C pour atteindre 13 mg/l.

De plus, c'est à partir de 480 °C et 30 MPa que la concentration molaire en CO passe systématiquement en dessous du seuil de détection de la CPG, soit 0,1 %.

Ces trois courbes permettent de définir les conditions d'utilisation optimales en pression/température en fonction du taux de destruction désiré. **Nous pouvons maintenant dire que le meilleur point de fonctionnement pour obtenir une destruction totale du dodécane dans un réacteur 9/16'' x 5 m est à 500 °C et 30 MPa.** Dans ce cas précis, la DCO finale n'est pas significativement différente de la valeur 0.

### **3.2. Evolution des taux de destruction obtenus avec les différents réacteurs**

En comparant les valeurs de la DCO finale avec le calcul de la DCO avant oxydation, il est possible de déterminer le taux d'abattement de la DCO. Si un terme tenant compte de la quantité de CO présente dans l'effluent gazeux est ajouté, un taux de destruction global est alors déterminé. En supposant que la DCO représente réellement la quantité de matière non

oxydée en phase liquide et que le CO est la seule espèce identifiée en phase gazeuse, le taux de destruction est alors équivalent au rendement de formation de  $\text{CO}_2$  ( $R_{\text{CO}_2}$ ) des essais précédents. L'évolution du rendement de destruction peut alors être suivi pour les différents réacteurs utilisés.

| N° Essai | Température (°C) | DCO Finale (mg/l) | CO en phase gaz (% molaire) | Taux de destruction (%) |
|----------|------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|
| DE47     | 401              | 2100              | 1,2                         | 96,5                    |
| DE50     | 420              | 1080              | 0,8                         | 97,8                    |
| DE61     | 460              | 280               | 0,4                         | 99,1                    |
| DE57     | 480              | 70                | 0,05                        | 99,8                    |
| DE41     | 500              | 18                | -                           | 99,99                   |

Tableau 4-10 : Taux de destruction pour les essais à 30 MPa dans le réacteur 9/16''.

Le Tableau 4-10 rassemble les valeurs des taux de destruction calculés pour les essais à 30 MPa avec 90 g/h de dodécane dans 1,5 kg/h d'eau, soit une DCO initiale d'environ 180.000 mg/l.

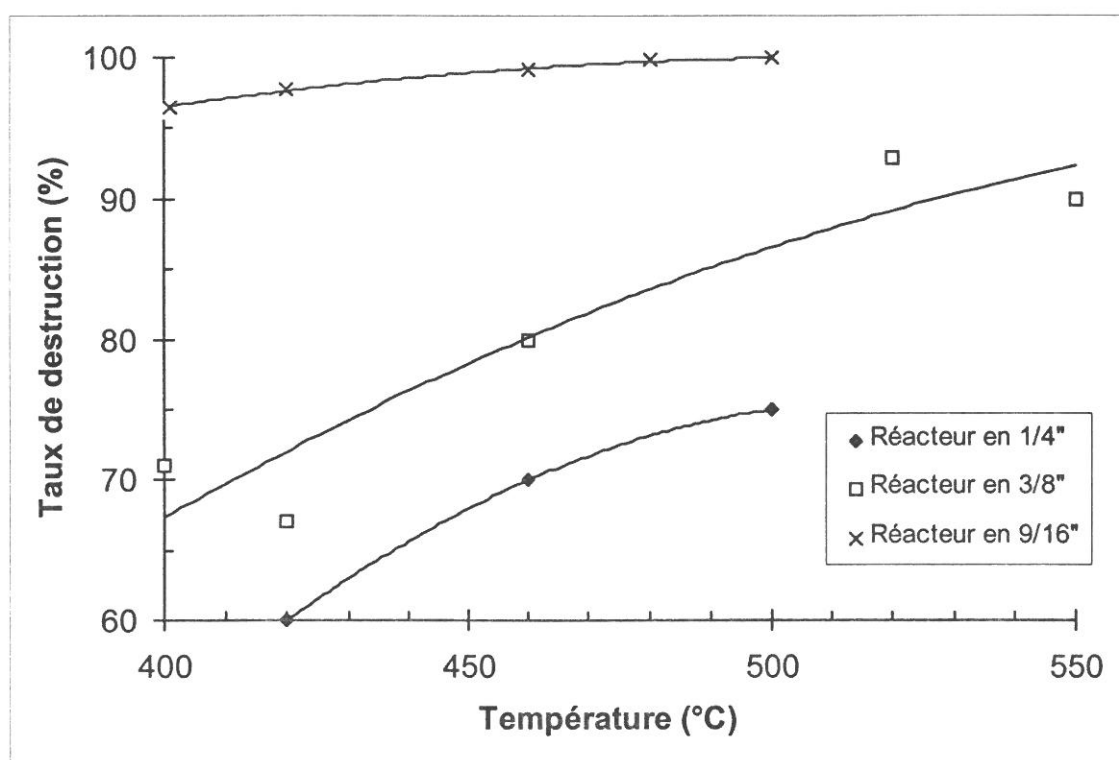


Figure 4-11 : Taux de destruction du dodécane en fonction de la température dans trois réacteurs tubulaires différents.



Les résultats des oxydations effectuées avec les deux autres réacteurs dans les mêmes conditions de débits à 30 MPa peuvent alors être comparés (Cf Figure 4-11). Nous constatons que les taux de destruction augmentent bien avec la taille des réacteurs. Pour les trois diamètres de réacteur, le taux de destruction est une fonction croissante de la température, mais il suffit de 500 °C dans le réacteur tubulaire en 9/16'' pour atteindre 99,99 % de destruction. Ainsi, la justification des modifications effectuées au niveau du diamètre interne du réacteur est clairement apportée au travers de cette figure.

### **3.3. Optimisation des débits dans le réacteur 9/16''**

Lors des essais réalisés pour établir l'influence du diamètre des réacteurs, les débits en eau et dodécane ont été maintenus constants. Ces débits avaient été fixés avec le réacteur 1/4'' pour correspondre au meilleur compromis entre capacité des pompes et contrôle du profil de température. Par la suite, au fur et à mesure que le diamètre du réacteur augmentait et donc que les vitesses de fluide diminuaient, nous nous sommes attachés à démontrer que ces débits ne seraient pas la source d'une augmentation brutale de température pouvant endommager les raccords à l'endroit du mélange.

Avec le réacteur 9/16'', une destruction totale de tous les composés organiques est atteinte pour 1,5 kg/h d'eau et 90 g/h de dodécane. Il est maintenant intéressant d'essayer d'autres débits avec l'objectif de voir s'il est possible, pour des rendements équivalents, de travailler à plus basse température et d'augmenter la capacité de l'installation.

| N°<br>Essai | Débit<br>eau<br>( kg/h ) | Débit<br>dodécane<br>( g/h ) | Débit<br>oxydant<br>( m <sup>3</sup> /h ) | DCO<br>( mg/l ) |
|-------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|
| DE8         | 1,56                     | 90                           | 0,91                                      | 284             |
| DE20        | 1,92                     | 92                           | 0,9                                       | 884             |
| DE21        | 1,92                     | 132                          | 1,32                                      | 860             |
| DE22        | 2,28                     | 90                           | 0,905                                     | 1116            |
| DE23        | 2,31                     | 132                          | 1,285                                     | 1290            |
| DE24        | 2,34                     | 168                          | 1,67                                      | 2044            |
| DE25        | 2,31                     | 222                          | 2,165                                     | > 3000          |

Tableau 4-11 : Variation des débits pour les oxydations à 30 MPa et 460 °C dans le réacteur 9/16''.

Cette optimisation des débits a été effectuée à 30 MPa, à deux températures ( 460 et 500 °C ), avec un excès d'oxydant par rapport à la stoechiométrie de  $E_{st} = 30 \%$ . Les conditions opératoires et les résultats exprimés en DCO finale sont rassemblés dans les Tableaux 4-11 et 4-12.

| N°<br>Essai | Débit<br>eau<br>( kg/h ) | Débit<br>dodécane<br>( g/h ) | Débit<br>oxydant<br>( m <sup>3</sup> /h ) | DCO<br>( mg/l ) |
|-------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|-----------------|
| DE33        | 1,86                     | 90                           | 0,875                                     | 64              |
| DE34        | 1,86                     | 132                          | 1,255                                     | 218             |
| DE35        | 2,34                     | 96                           | 0,875                                     | 290             |
| DE36        | 2,32                     | 132                          | 1,235                                     | 747             |
| DE37        | 2,28                     | 168                          | 1,6                                       | 2300            |
| DE41        | 1,5                      | 90                           | 0,87                                      | 18              |
| DE44        | 1,5                      | 120                          | 1,09                                      | 78              |
| DE45        | 1,86                     | 155                          | 1,395                                     | 532             |

Tableau 4-12 : Variation des débits pour les oxydations à 30 MPa et 500 °C dans le réacteur 9/16''.

Afin que l'application des divers débits n'entraîne pas une élévation locale trop forte de la température, celle-ci, mesurée après le mélange, est constamment maintenue en-dessous d'un excès de 20 °C par rapport à la température de consigne. Pour cette raison, les essais avec le débit de 1,5 kg/h d'eau et 170 g/h de dodécane (soit une concentration supérieure à 10 %) n'ont pas été réalisés.

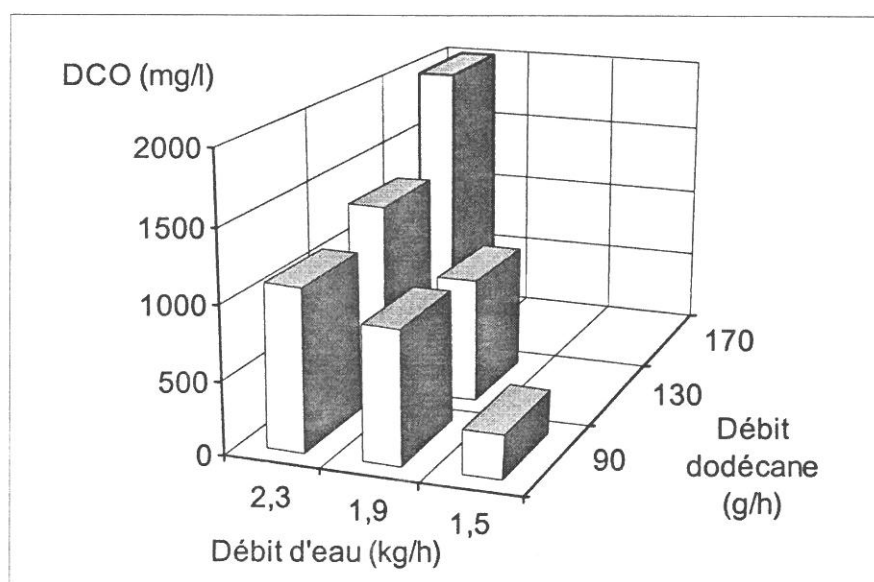


Figure 4-12 : Influence des débits sur la DCO à 30 MPa et 460 °C.

La Figure 4-12 reprend les résultats à 460 °C sous forme d'histogramme. Les meilleures conditions opératoires restent 1,5 kg/h d'eau et 90 g/h de dodécane et, à cette température, les changements de débits n'apportent aucune amélioration.

La Figure 4-13 quant à elle, représente les essais à 500 °C. Il s'avère que tous les essais avec 2,3 kg/h d'eau et tous ceux avec 170 g/h de dodécane ne sont guère plus probants. En revanche, la faible reproductibilité des expériences et l'incertitude des débits pour les gammes 1,5 - 1,9 kg/h d'eau et 90 - 130 g/h de dodécane, incitent à regarder plus en détail ces résultats.

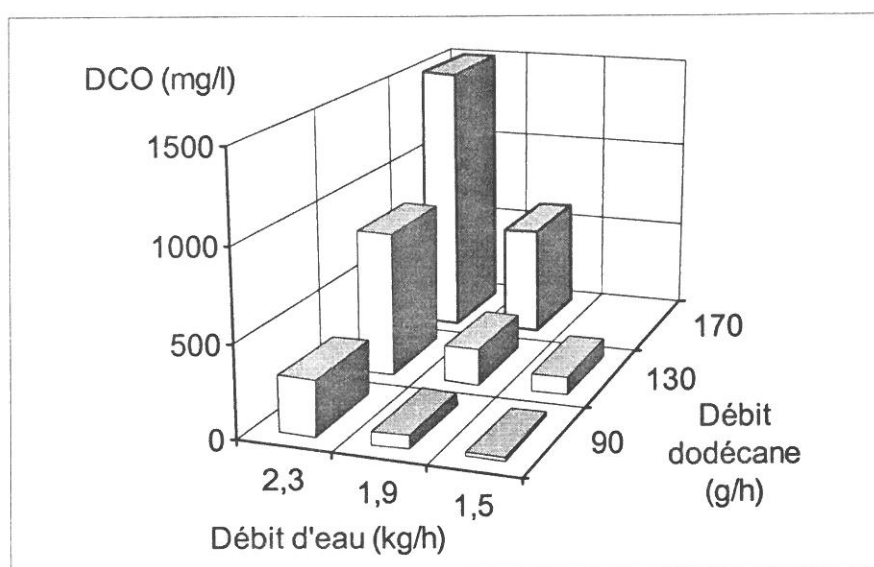


Figure 4-13 : Influence des débits sur la DCO à 30 MPa et 500 °C.

Des valeurs intermédiaires ont été testées et les résultats montrent que le débit optimal pour obtenir une DCO finale de  $50 \pm 10$  mg/l est de  $1,6 \pm 0,1$  kg/h d'eau et  $100 \pm 10$  g/h de dodécane.

Ces conditions expérimentales donnent un profil de température dont le pic d'exothermie n'est pas au niveau du té de mélange mais à l'intérieur du réacteur et donc loin des raccords haute pression situés à l'entrée du réacteur ( Cf Figure 4-14 ). Il faut toutefois noter que l'écart positif de 20 °C mesuré à 10 cm de l'entrée du réacteur ne donne qu'un ordre de grandeur phénoménologique de la température interne en raison de la forte épaisseur des parois du réacteur 9/16".

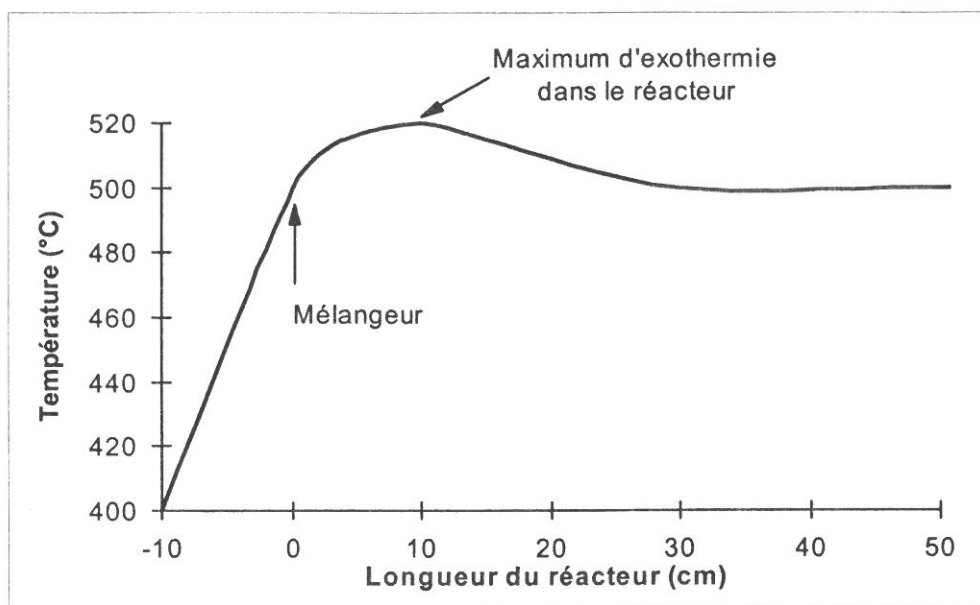


Figure 4-14 : Profil de température au niveau du mélangeur et du réacteur 9/16'' pour 1,6 kg/h d'eau avec 105 g/h de dodécane à 30 MPa.

#### 4. Expériences avec des composés organiques contenant des hétéroatomes

Grâce au dodécane, un grand nombre de paramètres opératoires ont été testés et ont servi à faire évoluer le banc d'essai vers une configuration et un fonctionnement conduisant à une destruction totale des composés organiques. Tous les essais ont été réalisés avec des moyens analytiques adaptés en sachant qu'ils n'entraîneraient pas la dégradation de certains éléments du banc. En travaillant avec le dodécane, il était certain qu'aucun produit intermédiaire toxique ou pouvant s'accumuler dans l'installation serait généré.

Cependant, les déchets à détruire sont plus complexes et suivant les cas, ils contiennent des hétéroatomes qui peuvent être à l'origine de la formation de nouvelles espèces chimiques. Pour prouver la validité de la technologie OHT, la composition des déchets à oxyder a été modifiée pour s'approcher de la composition des déchets réels. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mélanges dodécane / tributylphosphate et dodécane / trilaurylamine.

#### 4.1. Oxydation de la trilaurylamine (TLA)

Dans l'état actuel de l'avancement des travaux nous sommes en mesure de décrire ici que les seuls essais de faisabilité. Ces essais ont surtout pour but de donner les résultats préliminaires certifiant la disparition des composés organiques. Ils ont été réalisés dans les meilleures conditions opératoires déterminées avec le dodécane pour la configuration optimale du banc d'essai. Ces quelques essais servent aussi de base à l'identification des techniques analytiques qu'il sera nécessaire d'utiliser dans le futur pour caractériser parfaitement les effluents liquide et gazeux.

Le mélange à oxyder a la composition suivante en volume : Dodécane / TLA : 85 / 15. Les conditions opératoires sont : 30 MPa; 1,5 kg/h d'eau et 90 g/h de composés organiques. Deux températures de travail ont été choisies : 460 et 500 °C. Le débit d'oxydant a été adapté pour être au moins 30 % au-dessus du rapport stoechiométrique soit : 0,9 m<sup>3</sup>/h. Le Tableau 4-13 présente les résultats des oxydations.

| N°<br>essai | Débit oxydant<br>( m <sup>3</sup> /h ) | Température<br>( °C ) | R <sub>CO2</sub><br>( % ) | DCO<br>( mg/l ) |
|-------------|----------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------|
| DE31        | 1,02                                   | 460                   | 96                        | 280             |
| DE32        | 1,04                                   | 500                   | 99                        | 20              |

Tableau 4-13: Oxydation de la TLA diluée dans le dodécane.

Les conditions opératoires établies avec le dodécane seul permettent d'obtenir un très bon rendement de destruction à 500 °C. R<sub>CO2</sub> n'est pas significativement différent de 100 % et la DCO sur l'effluent liquide est égale à 20 mg/l.

Un simple diagnostique de la phase liquide a permis de reconnaître l'odeur caractéristique de l'ammoniac. Ce résultat est en accord avec la littérature annonçant que l'azote devient soit N<sub>2</sub> soit NH<sub>3</sub> en fonction de la température de réaction.

## 4.2. Oxydation du tributylphosphate (TBP)

De façon identique aux essais réalisés avec la TLA, nous avons voulu montrer que l'OHT est capable d'oxyder complètement le TBP en moins de 30 secondes.

Le mélange employé a la composition suivante en volume : Dodécane / TBP : 70 / 30. Ici aussi, les conditions opératoires sont: 30 MPa ; 1,5 kg/h d'eau et 90 g/h de composés organiques pour deux températures de travail : 460 et 500 °C. Le débit d'oxydant a été adapté pour être au moins 30 % au-dessus du rapport stoechiométrique soit : 0,9 m<sup>3</sup>/h.

| N°<br>essai | Débit oxydant<br>( m <sup>3</sup> /h ) | Température<br>( °C ) | R <sub>CO2</sub><br>( % ) | DCO<br>( mg/l ) |
|-------------|----------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------|
| DE27        | 0,89                                   | 460                   | 89                        | 310             |
| DE28        | 0,92                                   | 500                   | 94                        | 10              |

Tableau 4-14: Oxydation du TBP dilué dans le dodécane.

Les résultats du Tableau 4-14 montrent que ces conditions opératoires sont adéquates pour détruire tout le TBP à 500 °C. R<sub>CO2</sub> n'est pas significativement différent de 100 % et la DCO sur l'effluent liquide est inférieure à 20 mg/l.

La mesure du pH de l'effluent liquide avec du papier pH a donné une valeur voisine de 2. L'hypothèse la plus probable serait alors que le phosphore se retrouve sous forme d'acide orthophosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cette formation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> devra être suivie avec plus de précision. La présence dans les effluents aqueux de cet acide n'est pas réellement un problème, mais il faut veiller à ce qu'il ne s'accumule pas dans le réacteur ni qu'il soit la cause d'une dégradation prématurée des éléments du banc en fin de procédé.

**Ainsi, l'OHT est une technique qui permet d'oxyder complètement le TBP et la TLA. Le banc actuellement utilisé est capable de traiter 100 g/h de matière organique. Il reste à assurer qu'il n'y a formation d'aucun autre composé organique ni en phase gazeuse ni en phase liquide. L'analyse par couplage de la Chromatographie en Phase Gazeuse et de la Spectrométrie de Masse devrait confirmer qu'une DCO inférieure à 20 mg/l équivaut à la formation exclusive de CO<sub>2</sub>.**



## 5. Conclusion

Les expériences d'oxydation du dodécane avec différents réacteurs tubulaires, ont permis d'identifier les paramètres clés qui contrôlent la réaction d'oxydation. Nous avons montré que l'obtention de rendements de destruction totale dans des conditions opératoires sûres passait par une bonne maîtrise de la quantité de chaleur dégagée par la réaction. L'exothermie de la réaction, qui est fonction de la nature et de la quantité des composés organiques, peut être répartie de façon optimale dans le réacteur en agissant sur le débit d'eau et le diamètre interne du réacteur.

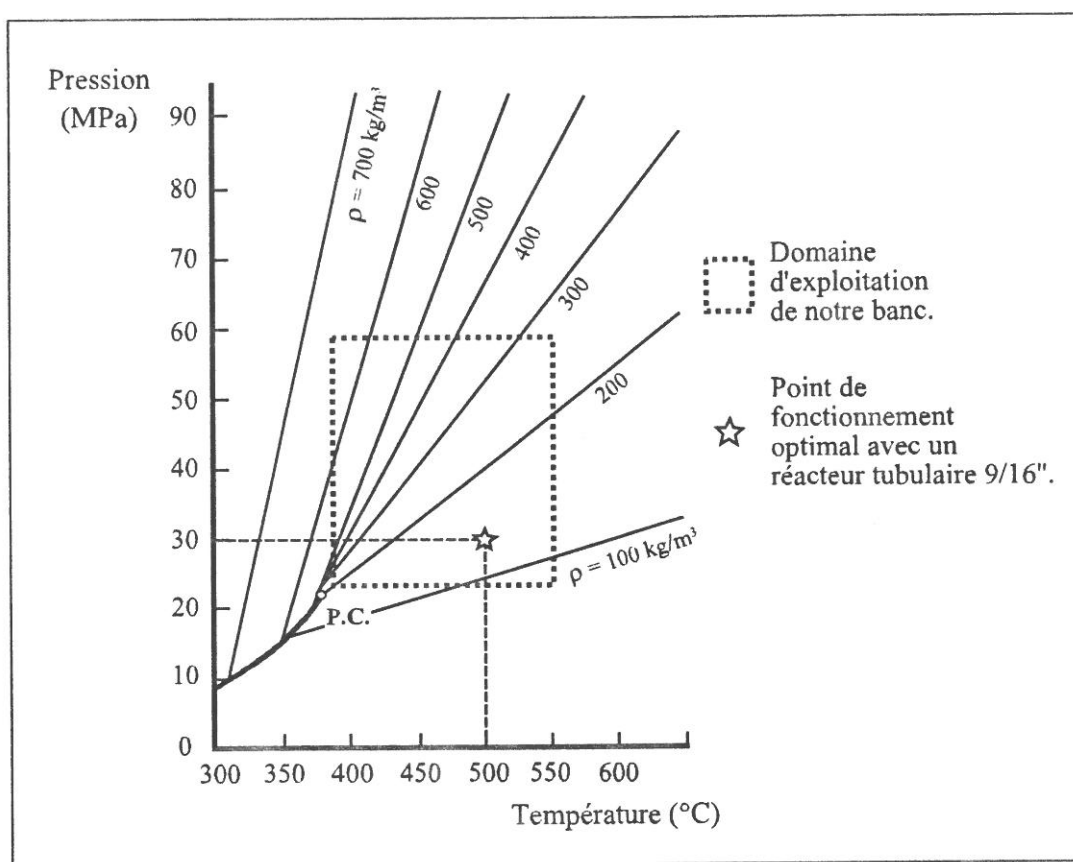


Figure 4-15 : Domaine d'exploitation de notre installation dans le diagramme de phase (P,T).

La mise en évidence de cette caractéristique et les travaux qui s'en sont suivis pour améliorer le fonctionnement du banc ont permis de faire progresser le rendement de formation de CO<sub>2</sub> de 60 % à plus de 95 %. C'est à 500 °C et 30 MPa que les meilleurs résultats de destruction ont été obtenus. La Figure 4-15 situe ce point de fonctionnement optimal alors que

le Tableau 4-15 rappelle les principales propriétés thermodynamiques de l'eau et de l'oxygène sous ces conditions.

Avec un débit de 1,6 kg/h d'eau et 100 g/h de dodécane dans un réacteur de 4,8 mm de diamètre interne, nous avons pu obtenir dans l'effluent gazeux un rendement de formation de CO<sub>2</sub> de 97 ± 7% et une concentration en CO inférieure au seuil de détection, soit 0,1 %. Dans l'effluent liquide, la DCO est inférieure à 20 mg/l et le calcul d'un rendement de destruction donne des résultats supérieurs à 99,99 %. Pour ces conditions opératoires, le temps de passage dans le réacteur est estimé à 15 secondes, la température d'injection étant stabilisée à 500 °C et l'exothermicité de la réaction permettant d'atteindre une température maximale de 520 °C dans le premier mètre du réacteur.

|                |                 | Densité<br>(kg.m <sup>-3</sup> ) | Capacité<br>calorifique<br>(kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) | Viscosité<br>dynamique<br>(Pa.s) | Conductivité<br>thermique<br>(mW.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> ) | Constante<br>diélectrique |
|----------------|-----------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|
|                | 0,1MPa<br>20 °C | 998                              | 4,2                                                                | 1.10 <sup>-3</sup>               | 610                                                                 | 78                        |
| <b>Eau</b>     | 30MPa<br>500 °C | 115                              | 4,3                                                                | 3.10 <sup>-5</sup>               | 115                                                                 | 2                         |
| <b>Oxygène</b> | 30MPa<br>500 °C | 175                              | 1,1                                                                | 4.10 <sup>-5</sup>               | 57                                                                  |                           |
|                | 0,1MPa<br>20 °C | 1,3                              | 0,9                                                                | 2.10 <sup>-5</sup>               | 26                                                                  | 1                         |

Tableau 4-15 : Résumé de quelques propriétés thermodynamiques de l'eau et de l'oxygène.

Ayant ainsi démontré qu'il était possible de détruire totalement le dodécane, nous avons alors réalisé des expériences avec des solutions contenant du tributylphosphate et de la trilaurylamine en gardant les mêmes caractéristiques de fonctionnement. En travaillant à 30 MPa et 500 °C, avec des mélanges TBP/dodécane (30/70 v/v) et TLA/dodécane (15/85 v/v), à 1,5 kg/h d'eau et 90g/h de composés organiques, les deux essais ont donné à chaque fois une DCO inférieure à 50 mg/l dans la phase aqueuse et un R<sub>CO2</sub> supérieur à 95 % dans la phase gazeuse.

L'objectif initial de prouver qu'il est possible de détruire complètement du TBP ou de la TLA dans le dodécane par oxydation hydrothermale a donc été atteint. Il reste maintenant à

identifier sous quelles formes vont se retrouver les hétéroéléments, en particulier l'azote, qui devrait préférentiellement devenir  $N_2$  ou  $NH_3$ , et le phosphore, qui devrait être sous forme d'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$ . L'analyse des effluents liquide et gazeux doit aussi être réalisée avec une technique faisant appel au couplage chromatographie / spectrométrie de masse ( CPG/MS ) pour s'assurer qu'il n'existe aucune formation de composés organiques différents du  $CO_2$ . La spectrométrie de masse est la seule technique analytique permettant d'affirmer avec certitude la présence exclusive de  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CO_2$  dans la phase gazeuse, et d'identifier dans la phase liquide quels peuvent être les composés responsables d'une DCO voisine de 100 mg/l.

Dans le but de voir une installation en OHT fonctionner avec des déchets contaminés, la suite du travail devra s'orienter selon deux axes. Il est d'abord nécessaire d'étudier le comportement de déchets modèles qui vont simuler de mieux en mieux les déchets réels. Dans cette optique, l'addition de radioéléments à des concentrations proche de la réalité sera la prochaine étape. Il faudra alors caractériser la nature des effluents et les possibilités d'accumulation dans le réacteur (par exemple sous forme de précipités). Ces essais devront aussi s'accompagner de diagnostics surveillant l'évolution de la corrosion dans les différents éléments du banc.

L'autre paramètre qu'il paraît souhaitable d'explorer est la capacité actuelle du banc existant. Les pompes utilisées fonctionnent au minimum de leur capacité, et, en prenant en compte la puissance calorifique de l'installation, il est envisageable, d'ores et déjà, de doubler la capacité de la matière entrante. La confirmation de ce facteur deux en sortie de banc ne dépendrait alors que du choix d'une bonne géométrie de la zone de réaction. Cette augmentation significative des quantités de déchets traitable dans ce banc de laboratoire deviendrait certainement un argument supplémentaire en faveur de l'OHT puisqu'il montrerait une bonne maîtrise de l'ensemble des paramètres opératoires et la fiabilité des facteurs d'extrapolation pour le passage à une installation de plus grande échelle.



## **Chapitre 5**

# **Modélisation cinétique de l'oxydation du méthanol**

## **1. Choix de la molécule modèle**

L'intérêt industriel de l'OHT porte sur sa capacité à détruire des déchets dont la composition est complexe et variée. Cependant, pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation, il est préférable d'étudier avec précision l'oxydation de composés simples.

D'après la bibliographie, nous avons vu que des modèles détaillés issus de la combustion avaient été étendus à l'oxydation de  $H_2$ ,  $CO$  et  $CH_4$  dans l'eau supercritique. Pour le méthanol, il existe peu de données expérimentales quant à son oxydation, et les modèles sont donc difficiles à valider. Or, cette molécule est un des composés simples, les plus difficiles à détruire. L'étude de la cinétique de l'oxydation du méthanol peut présenter beaucoup d'intérêt pour identifier les étapes clés. Le méthanol est suffisamment simple pour qu'un modèle détaillé en phase gazeuse extrapolé aux conditions supercritiques soit validé avec un nombre important de résultats expérimentaux. C'est cette voie d'étude de l'oxydation du méthanol que nous avons suivi en nous associant avec un laboratoire spécialisé dans la modélisation cinétique en phase gazeuse.

D'un point de vue technologique, il est possible d'apporter des modifications à l'installation existante sans avoir à procéder à une refonte complète du banc. Ainsi, notre banc d'essai, qui s'apparente plus à un banc de démonstration proche des conditions opératoires d'une unité industrielle, sera adapté au fonctionnement spécifique exigé pour la validation de deux modèles cinétiques : l'un détaillé, l'autre global.

Le modèle détaillé prend en compte tous les composés formés lors de la réaction. Il nécessite donc une détermination précise de tous les composés sortants dans les phases liquides et gazeuses. En revanche, les premières approximations des modèles cinétiques globaux sont simples et ne demandent que la connaissance des concentrations en produits de départ et d'arrivée. De plus, nous serons en mesure de comparer les résultats de ce modèle global à celui publié dans la littérature.



Dans ce chapitre nous décrirons les modifications qu'il a fallu apporter à notre installation pour adapter les conditions expérimentales à celles requises par la modélisation. Nous nous intéresserons aussi au développement du modèle global alors que dans le cas du modèle cinétique détaillé, seuls les résultats expérimentaux seront présentés. En effet, le modèle détaillé utilise plus de 120 réactions unimoléculaires et bimoléculaires dont il a fallu adapter les constantes de vitesse aux hautes pressions et basses températures. Etant donné la complexité et le nombre des paramètres, la maîtrise des codes de calcul générant ces modèles a donc été confiée au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs du CNRS à Orléans.

## **2. Etude d'un modèle cinétique global de la réaction d'oxydation**

### **2.1 Description des conditions expérimentales**

Afin de s'adapter aux conditions opératoires spécifiques demandées par un modèle cinétique, des modifications de l'installation ont été réalisées. Les deux principaux changements concernent la gamme de concentration du méthanol et la nature de l'oxydant.

Il est en effet nécessaire que le réacteur soit parfaitement isotherme, cela impose une grande dilution du méthanol pour éviter l'influence de l'exothermie de la réaction. Le méthanol est donc injecté à 0,1 % massique dans le réacteur.

D'un autre côté, afin de connaître exactement les temps de passage, il n'est plus possible d'utiliser un mélange gazeux  $O_2/N_2$  comme oxydant. Avec ce gaz, le volume molaire du mélange ternaire  $O_2/N_2/H_2O$  entrant dans le réacteur piston n'est pas connu à 25 MPa et entre 450-550 °C. Il n'est donc pas possible de calculer avec précision le temps de passage. En revanche, en utilisant du peroxyde d'hydrogène dilué dans l'eau, on peut considérer que le fluide entrant est essentiellement de l'eau dont la densité est connue dans tout le diagramme de phase.



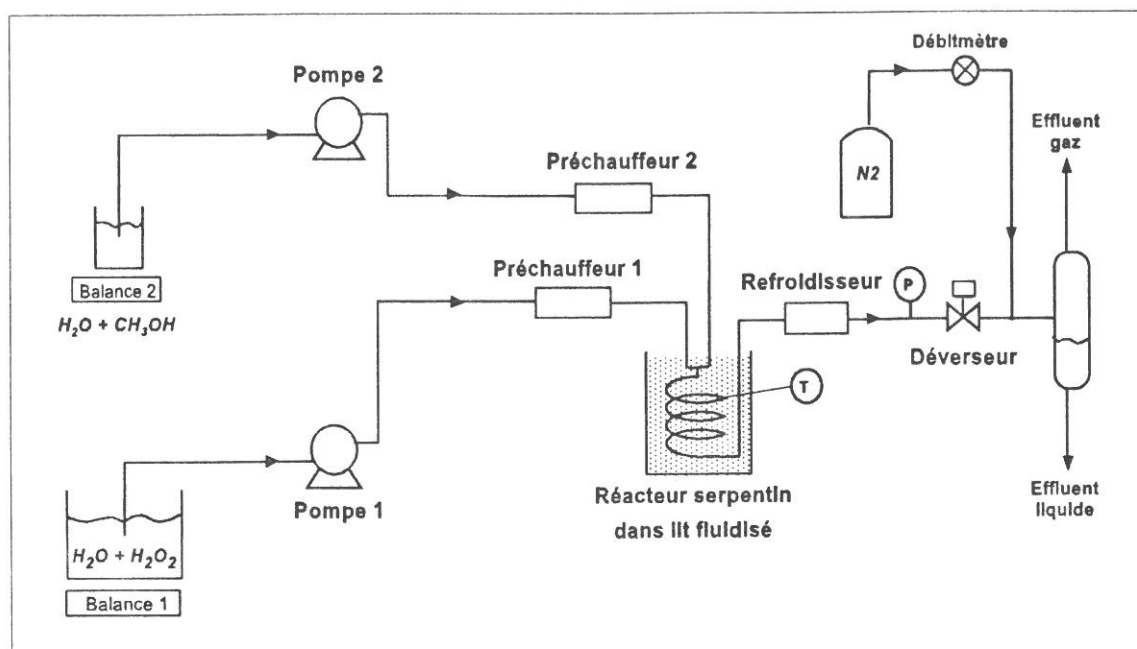
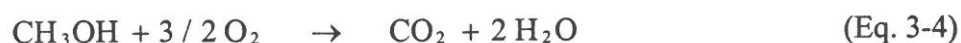


Figure 5-1 : Schéma du banc d'essai pour l'oxydation du méthanol.

Ainsi, en utilisant avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , deux composés solubles dans l'eau aux conditions normales de pression et température, il devient aisé, avec deux pompes, d'introduire dans le réacteur de faibles quantités de méthanol avec la stoechiométrie en oxygène respectée. Les temps de passage peuvent être modifiés en changeant les débits des deux pompes. Le schéma de la Figure 5-1 présente le principe simplifié du banc.

## 2.2 Etablissement du modèle cinétique global

L'oxydation du méthanol peut être représentée par la réaction globale suivante :



Le taux de conversion du méthanol peut alors être défini en se fondant exclusivement sur les concentrations entrante et sortante de méthanol :

$$X = 1 - \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0} \quad (\text{Eq. 5-1})$$

Il est possible de déterminer des paramètres cinétiques pour ce modèle global en supposant que la vitesse de disparition du méthanol,  $v$ , est exprimée par une loi de puissance :

$$v = k [\text{CH}_3\text{OH}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (\text{Eq. 1-1})$$

- k étant la constante de vitesse en  $\text{s}^{-1} \cdot \text{mole}^{1-a-b-c}$

- a, b, et c les ordres cinétiques pour le méthanol, l'oxygène et l'eau respectivement.

Par ailleurs, pour les réactions effectuées dans un réacteur piston isotherme et isobar, les vitesses de réaction sont reliées aux temps de séjour  $t_s$  :

$$t_s = [\text{CH}_3\text{OH}]_0 \int_0^x \frac{dX}{v} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

La combinaison des équations 1-1 et 5-2, conduit à la relation suivante :

$$k t_s = [\text{CH}_3\text{OH}]_0 \int_0^x \frac{dX}{[\text{CH}_3\text{OH}]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c} \quad (\text{Eq. 5-3})$$

En remplaçant la concentration en méthanol par sa concentration initiale en fonction du taux de conversion, l'équation 5-3 devient :

$$k t_s = [\text{CH}_3\text{OH}]_0^{1-a} \int_0^x \frac{dX}{[1-X]^a [\text{O}_2]^b [\text{H}_2\text{O}]^c} \quad (\text{Eq. 5-4})$$

D'après les conditions expérimentales, on considère que la réaction s'est déroulée dans un réacteur isobar et isotherme et donc à densité constante. Par ailleurs, l'environnement réactionnel est pratiquement exclusivement de l'eau, donc sa concentration n'a pas changé au cours de la conversion du méthanol. Il est donc possible de dire que  $c=0$ . De plus, d'après Tester<sup>114,54</sup> pour un modèle global et Brock<sup>63</sup> pour un modèle cinétique détaillé, l'oxydation du méthanol peut être considérée comme indépendante de la concentration en oxygène, donc  $b = 0$ . L'équation 6 peut alors se réécrire sous la forme :

$$k t_s = [\text{CH}_3\text{OH}]_0^{1-a} \int_0^x \frac{dX}{[1-X]^a} \quad (\text{Eq. 5-5})$$

Afin d'atteindre une première approximation des constantes de vitesse, il est possible de faire l'hypothèse que la réaction est du premier ordre en méthanol :  $a=1$ . Ainsi l'équation générale simplifiée du système devient :

$$k t_s = \int_0^x \frac{dX}{(1-X)} \quad (\text{Eq. 5-6})$$

soit

$$k t_s = \ln \left( \frac{dX}{(1-X)} \right) \quad (\text{Eq. 5-7})$$

Pour vérifier cette hypothèse déjà formulée par Webley<sup>114</sup> il est possible, dans le cas des réactions non complètes, de tracer la courbe représentant le taux conversion  $F(X) = \ln[1/(1-X)]$  en fonction du temps de passage  $t_p$  (le temps de passage étant calculé d'après le rapport entre le volume du réacteur et le débit volumique entrant). Une droite passant par l'origine doit être obtenue pour les données mesurées à température constante<sup>41</sup>. La pente de la droite donne alors la constante de vitesse à cette température.

Si cette hypothèse est validée, un graphe d'Arrhenius  $f(1/T) = \ln(k)$  peut alors être tracé d'après l'expression générale de la constante de vitesse :

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (\text{Eq. 5-8})$$

A étant le facteur préexponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction et R la constante molaire des gaz.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue donne A alors que la pente est équivalente à  $E_a$ .

Ainsi, grâce à l'approximation du premier ordre, une constante de vitesse de la réaction d'oxydation du méthanol peut être calculée ainsi que son énergie d'activation. Il devient alors possible de comparer ces valeurs avec celles de la littérature et en particulier avec les résultats obtenus au MIT par Tester *et al.*<sup>54,115</sup>

### **3. Caractérisation de l'installation d'oxydation hydrothermale**

#### **3.1 Description détaillée des équipements**

Cette partie explicite les caractéristiques techniques et les gammes de fonctionnement des différents éléments du banc configuré pour l'oxydation du méthanol dont la représentation détaillée est placée en annexe 5.

a) La ligne « oxydant » :

La solution de peroxyde d'hydrogène dilué dans l'eau est comprimée à 25 MPa par une pompe doseuse alternative à membrane LEWA, qui permet d'avoir des débits compris entre 1,7 et 3,4 kg/h. Le débit, connu grâce à une balance placée sous le réservoir dans lequel aspire la pompe, est donné avec une précision de 3 %.

Par l'intermédiaire d'un tube 1/4'' en inox 316, le mélange oxydant entre ensuite dans le préchauffeur 1 pour être chauffé en régime permanent à 400 °C.

Il est à noter que si la valeur minimale du débit de la ligne oxydant est fixée par les capacités de la pompe (en dessous de 1,7 kg/h, la pompe désamorce très souvent), la valeur maximale dépend surtout du préchauffeur. Il n'est pas possible, avec le préchauffeur 1 de 4 kW d'amener à 400 °C plus de 3,1 kg/h d'eau à 25 °C.

b) La ligne « méthanol »:

La solution de méthanol dans l'eau est mise sous pression indépendamment par une autre pompe doseuse alternative à membrane LEWA, dont le débit peut varier entre 0,1 et 0,8 kg/h. Tout comme pour la mesure du débit d'oxydant, le débit de méthanol est calculé par la différence de masse pesée par une balance dont la précision est de 2 g. L'erreur sur le débit est de 2 %.

Juste après le refoulement de la pompe, la solution de méthanol est amenée à 400 °C dans le préchauffeur 2.

c) La zone de réaction:

Le mélange des deux lignes s'effectue au moyen d'un té d'où part à 90 ° des arrivées, un réacteur tubulaire en Inconel 718 de 7 m de long pour un diamètre interne de 2,4 mm.

Entre la fin du chauffage électrique à 250 °C des deux lignes et le té de mélange, les deux tubes 1/4'' en Inconel 718 plongent dans le lit fluidisé sur une longueur de 20 cm pour leur permettre de s'équilibrer à la température de la réaction.

La température de réaction, maintenue stable grâce au lit fluidisé, est mesurée à un mètre de la sortie du réacteur par un thermocouple de type K placé en peau de réacteur.

#### d) La partie post réaction

Les étapes de refroidissement et de détente sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre 3. En revanche, afin d'amener la phase gazeuse plus rapidement vers la CPG, de l'azote pur est ajouté avant l'entrée dans le séparateur. L'azote, issu d'une bouteille à 20 MPa, est détendu par un manomètre détendeur à 0,3 MPa. Une vanne micrométrique en série avec un débitmètre massique à capillaire Brooks 5861i permet d'assurer un débit d'azote compris en 0 et 60 l/h.

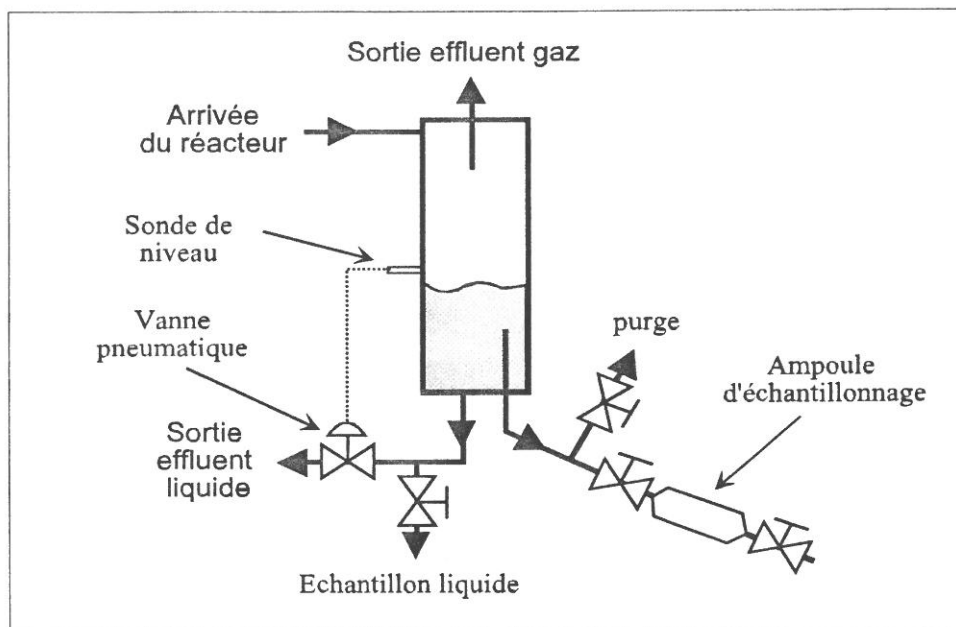


Figure 5-2 : Schéma de principe de l'échantillonnage de l'eau sous pression.

Le fonctionnement du séparateur a toutefois fait l'objet de modifications aux cours des essais. Ainsi dans nos dernières expériences, une deuxième prise d'échantillon a été installée. En effet, afin de pouvoir mesurer la quantité de  $\text{CO}_2$  restant dans l'eau à 0,3 MPa pendant le court passage dans le séparateur, un piquage a été réalisé à travers le bouchon inférieur du séparateur. Il devient alors possible de prélever un échantillon liquide sous pression sans modifier sa composition si une ampoule de 25 cm<sup>3</sup> résistant à une pression de 1 MPa est placée en sortie (Cf Figure 5-2).

### **3.2 Procédures d'analyses**

En ce qui concerne l'analyse de la phase gazeuse le même dispositif CPG que pour l'oxydation du dodécane est utilisé. Afin d'améliorer la sensibilité de la technique en fonction des concentrations des différentes espèces, les modifications apportées sur la méthode chromatographique de la CPG sont résumées en annexe 2.

Dans la phase liquide, le méthanol et le formaldéhyde sont dosés par CPG. Les limites inférieures de détection pour le méthanol et le formaldéhyde sont de 0,0005 mol/l et 0,001 mol/l respectivement ( Cf annexe 2 ).

La concentration du  $\text{CO}_2$  dans l'eau sous pression dans le séparateur est connue par titration des carbonates par l'acide chlorhydrique.<sup>116</sup> Afin de piéger le  $\text{CO}_2$  qui est dans l'eau, une ampoule résistant à la pression et contenant de la soude 0,1 N est placée en pied de séparateur. Le  $\text{CO}_2$  réagit immédiatement avec l'excès de NaOH pour former du bicarbonate de sodium. La quantité de bicarbonate est titrée par HCl 0,1 N grâce aux deux points d'équivalence à pH 8,3 et 4. La concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'eau est déduite en connaissant la masse d'échantillon prélevé.

### **3.3 Protocole expérimental**

Afin de pouvoir valider avec précision les modèles cinétiques, il est avantageux de réaliser des expériences pour lesquelles les taux de conversion varient entre 0 et 100 %. Il existe différents moyens d'y parvenir : soit faire varier la température de réaction, soit changer le temps de réaction. D'après les travaux de Webley,<sup>54</sup> l'ordre de grandeur des valeurs de ces paramètres pour l'oxydation du méthanol est connu. Les températures intéressantes sont comprises entre 450 et 520 °C pour des temps de séjour compris entre 6 et 9 secondes.

Dans notre cas, nous pouvons facilement changer la température de réaction car l'installation nous permet de travailler entre 450 et 550 °C. Nous avons aussi un certain degré de liberté sur le temps de passage grâce aux débits des pompes. Avec un réacteur de 7 m en 1/4'', nous pouvons choisir des débits pour chacune des pompes qui permettent de se situer



dans la gamme mentionnée. En considérant que nous travaillons avec de l'eau pure, il est possible de calculer des temps de passage à partir de débits massiques en utilisant les tables de compressibilités. Le Tableau 5-1 indique les temps de passage aux températures extrêmes en fonction du débit des pompes.

| Débit total<br>(kg/h) | Temps de passage<br>à 450 °C (s) | Temps de passage<br>à 550 °C (s) |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 2,1                   | 4,7                              | 3,4                              |
| 3,6                   | 3,5                              | 2,5                              |

Tableau 5-1 : Temps de passage (secondes) pour les débits et les températures extrêmes.

Ces valeurs de débit ont été choisies non seulement pour satisfaire les conditions décrites par Webley, mais aussi pour maintenir des conditions opératoires garantissant la meilleure stabilité possible sur au moins une heure et pouvoir réaliser des solutions diluées de méthanol et de peroxyde d'hydrogène précises et fiables. Ainsi, d'après les essais préliminaires, le débit de la pompe qui comprime le méthanol est toujours fixé aux alentours de 0,5 kg/h, alors que le débit de la pompe pour le peroxyde d'hydrogène est choisi entre 1,6 et 3,1 kg/h. Par ailleurs, le débit d'azote ajouté après le déverseur a été fixé à 30 l/h pour obtenir un bon fonctionnement du séparateur sans réaliser une trop grande dilution des gaz de combustion qui pénaliserait alors la précision de l'analyse CPG.

Les expériences sont menées en deux temps :

- Première étape : Stabilisation de l'installation avec de l'eau pure. Le but est de stabiliser les paramètres pressions, températures et débits afin de les connaître précisément pour pouvoir calculer les dilutions à réaliser.

A partir de ce système stable à 25 MPa, il est possible de déterminer deux solutions diluées pour ajuster la composition du mélange dans le réacteur à 0,1 % massique en  $\text{CH}_3\text{OH}$  et la stœchiométrie entre  $\text{O}_2$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

- Seconde étape : Une des alimentations en eau est utilisée pour injecter une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Après avoir accordé 20 mn à l'installation pour atteindre un régime stable, on effectue alors une analyse CPG de la phase gazeuse pour vérifier la concentration en oxygène ( $[\text{O}_2]$ ). Puis l'autre alimentation en eau est alors utilisée à son tour pour injecter une solution de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

De nouveau 20 mn de stabilité respecté et on effectue alors un prélèvement de la phase liquide au bout de 30 mn et une analyse CPG de la phase gazeuse.

La reproductibilité des mesures est testée en doublant les prélèvements d'échantillons avec un intervalle de 30 mn de fonctionnement de l'installation en régime stable.

Dans certains cas, entre les mesures de reproductibilité, des prélèvements d'eau sous pression ont été réalisés. Pour cela, on attend que le séparateur soit en régime stable pendant 5 mn, puis le tube conduisant l'eau à l'ampoule est purgé. L'ampoule, dans laquelle 2 cm<sup>3</sup> de NaOH à 0,1 N ont été ajouté au préalable, est lentement ouverte. La différence de pression entre le séparateur à 0,3 MPa et l'ampoule de 80 cm<sup>3</sup> à la pression ambiante permet l'introduction d'environ 20 cm<sup>3</sup> d'échantillon. L'ampoule est refermée après quelques secondes puis fortement agitée pour permettre au CO<sub>2</sub> de réagir avec NaOH avant d'être dosé.

D'autres indications plus précises concernant le fonctionnement du banc sont fournies en annexe 6.

## **4. Résultats et Discussion**

### **4.1 Résultats expérimentaux**

Toutes les oxydations ont été réalisées à 25 MPa avec initialement 0,1 % massique de méthanol et la quantité stoechiométrique de peroxyde d'hydrogène nécessaire à son oxydation complète. Le Tableau 5-2 regroupe les conditions initiales des expériences réalisées à quatre températures : 450, 500, 535 et 550 °C.

Les concentrations initiales en méthanol et en oxygène ( $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$  et  $[\text{O}_2]_0$  respectivement) sont calculées d'après les dilutions et les débits des deux pompes. La précision sur  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$  est de 8 %, alors que celle sur  $[\text{O}_2]_0$  est de à 10 %.

L'incertitude sur les temps de passage provient essentiellement de la précision de la mesure des débits des deux pompes. Ainsi, l'erreur expérimentale sur ces mesures donne une précision pour  $t_p$  de  $\pm 0,2$  seconde.

| Essai<br>N° | Température<br>( °C ) | temps de<br>passage $t_p$ (s) | $[O_2]_0$<br>( $10^{-3}$ mol/l) | $[CH_3OH]_0$<br>( $10^{-3}$ mol/l) |
|-------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| LIQ 2       | 448                   | 3                             | 43                              | 30,9                               |
| LIQ 5       | 450                   | 4,4                           | 43                              | 30,0                               |
| LIQ 4       | 452                   | 4,7                           | 44                              | 29,7                               |
| LIQ 14      | 504                   | 2,9                           | 43                              | 31,7                               |
| LIQ 13      | 504                   | 3,3                           | 43                              | 30,5                               |
| LIQ 11      | 506                   | 3,5                           | 43                              | 31,3                               |
| LIQ 12      | 507                   | 3,9                           | 43                              | 31,6                               |
| LIQ 33      | 500                   | 4                             | 43                              | 32,6                               |
| LIQ 34      | 502                   | 4,3                           | 43                              | 31,2                               |
| LIQ 10      | 497                   | 4,3                           | 44                              | 31,9                               |
| LIQ 26      | 500                   | 4,3                           | 44                              | 33,7                               |
| LIQ 29      | 536                   | 2,5                           | 43                              | 30,6                               |
| LIQ 44      | 535                   | 2,6                           | 43                              | 30,1                               |
| LIQ 22      | 535                   | 2,7                           | 43                              | 29,5                               |
| LIQ 20      | 534                   | 2,8                           | 44                              | 29,5                               |
| LIQ 30      | 535                   | 3                             | 43                              | 31,2                               |
| LIQ 19      | 537                   | 3,3                           | 43                              | 32,2                               |
| LIQ 28      | 535                   | 3,4                           | 42                              | 31,7                               |
| LIQ 46      | 536                   | 3,5                           | 43                              | 32,7                               |
| LIQ 27      | 535                   | 3,8                           | 42                              | 31,8                               |
| LIQ 21      | 535                   | 4,1                           | 40                              | 28,3                               |
| LIQ 25      | 548                   | 2,8                           | 44                              | 30,8                               |
| LIQ 31      | 552                   | 3                             | 43                              | 31,3                               |
| LIQ 23      | 551                   | 3,2                           | 43                              | 30,7                               |
| LIQ 18      | 553                   | 3,4                           | 43                              | 32,3                               |
| LIQ 17      | 554                   | 3,6                           | 43                              | 32,3                               |
| LIQ 32      | 551                   | 3,8                           | 43                              | 29,3                               |
| LIQ 48      | 550                   | 3,9                           | 42                              | 33,2                               |
| LIQ 24      | 552                   | 4                             | 46                              | 27,6                               |

Tableau 5-2 : Conditions initiales des oxydations du méthanol dilué.

Les résultats des expériences, regroupés par température, sont présentés dans le Tableau 5-3. Les concentrations en méthanol et en formaldéhyde ont été mesurées dans la phase liquide alors que les concentrations en  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $CO$  proviennent exclusivement de l'analyse

de la phase gazeuse. Ces concentrations ont été calculées d'après les pourcentages molaires de la CPG et en prenant l'hypothèse que le débit d'azote est constant.

| N°essai | [CH <sub>3</sub> OH]<br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) | [H <sub>2</sub> CO]<br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) | [O <sub>2</sub> ]<br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) | [CO <sub>2</sub> ]<br>(10 <sup>-3</sup> ) | [CO]<br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) |
|---------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|
| LIQ 2   | 31,7                                             | 0                                               | 30,3                                          | 0                                         | 0                                |
| LIQ 5   | 33,6                                             | 0                                               | 36,4                                          | 0                                         | 0                                |
| LIQ 4   | 32,1                                             | 0                                               | 34,2                                          | 0                                         | 0                                |
| LIQ 14  | 17,0                                             | 2,3                                             | 22,1                                          | 0,8                                       | 8,1                              |
| LIQ 13  | 14,7                                             | 2,1                                             | 22,5                                          | 1,3                                       | 9,3                              |
| LIQ 11  | 14,4                                             | 2,4                                             | 20,5                                          | 1,4                                       | 10,9                             |
| LIQ 12  | 9,0                                              | 1,4                                             | 16,5                                          | 1,5                                       | 13,4                             |
| LIQ 33  | 14,3                                             | 4,9                                             | 17,1                                          | 1,6                                       | 11,8                             |
| LIQ 34  | 7,7                                              | 4,1                                             | 18,3                                          | 1,7                                       | 12,0                             |
| LIQ 10  | 13,9                                             | 2,4                                             | 20,0                                          | 1,7                                       | 10,6                             |
| LIQ 26  | 10,8                                             | 2,5                                             | 15,3                                          | 2,4                                       | 14,2                             |
| LIQ 29  | 8,3                                              | 4,5                                             | 17,2                                          | 2,3                                       | 13,4                             |
| LIQ 44  | 8,0                                              | 2,6                                             | 15,3                                          | 1,8                                       | 12,8                             |
| LIQ 22  | 7,4                                              | 1,2                                             | 17,9                                          | 3,3                                       | 14,3                             |
| LIQ 20  | 7,0                                              | 1,3                                             | 14,8                                          | 3,0                                       | 14,3                             |
| LIQ 30  | 5,3                                              | 2,3                                             | 14,0                                          | 3,0                                       | 15,0                             |
| LIQ 19  | 6,5                                              | 1,2                                             | 12,0                                          | 4,3                                       | 14,9                             |
| LIQ 28  | 5,1                                              | 2,6                                             | 13,7                                          | 3,8                                       | 14,7                             |
| LIQ 46  | 7,9                                              | 1,6                                             | 11,9                                          | 2,8                                       | 13,1                             |
| LIQ 27  | 4,2                                              | 0,9                                             | 8,7                                           | 4,9                                       | 14,7                             |
| LIQ 21  | 3,6                                              | 0,9                                             | 6,8                                           | 8,0                                       | 14,8                             |
| LIQ 25  | 6,2                                              | 1,4                                             | 13                                            | 4,4                                       | 13,5                             |
| LIQ 31  | 4,6                                              | 2                                               | 11,9                                          | 4,1                                       | 13,8                             |
| LIQ 23  | 4,9                                              | 1,3                                             | 12,3                                          | 5,9                                       | 13,8                             |
| LIQ 18  | 3,3                                              | 0,9                                             | 10,5                                          | 6,0                                       | 13,0                             |
| LIQ 17  | 3,0                                              | 1,2                                             | 9,5                                           | 6,8                                       | 13,1                             |
| LIQ 32  | 2,2                                              | 1,1                                             | 9,0                                           | 7,3                                       | 13,0                             |
| LIQ 48  | 3,6                                              | 0,9                                             | 4,6                                           | 5,7                                       | 14,7                             |
| LIQ 24  | 1,2                                              | 0,9                                             | 12,3                                          | 9,2                                       | 11,1                             |

Tableau 5-3 : Concentrations des différents composés en sortie de réacteur.

Afin de voir si les conditions opératoires permettent d'obtenir des résultats exploitables pour valider le modèle cinétique, il est intéressant de tracer la courbe d'évolution du taux de conversion du méthanol en fonction du temps de passage  $t_p$ . Sur la Figure 5-3, les taux de conversion (dont les valeurs sont données dans le Tableau 5-4), sont rassemblés par température.

Pour les essais à 450 °C, l'oxydation du méthanol est si lente que  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  n'est pas significativement différent de  $[\text{CH}_3\text{OH}]_0$ . Pour observer des taux de conversion différents de zéro, il aurait fallu avoir des temps de passage plus long (de l'ordre de 10 secondes) et avoir une installation permettant de connaître avec beaucoup de précision les concentrations initiales. Dans la suite de la discussion, nous ne tiendrons pas compte des résultats obtenus à cette température.

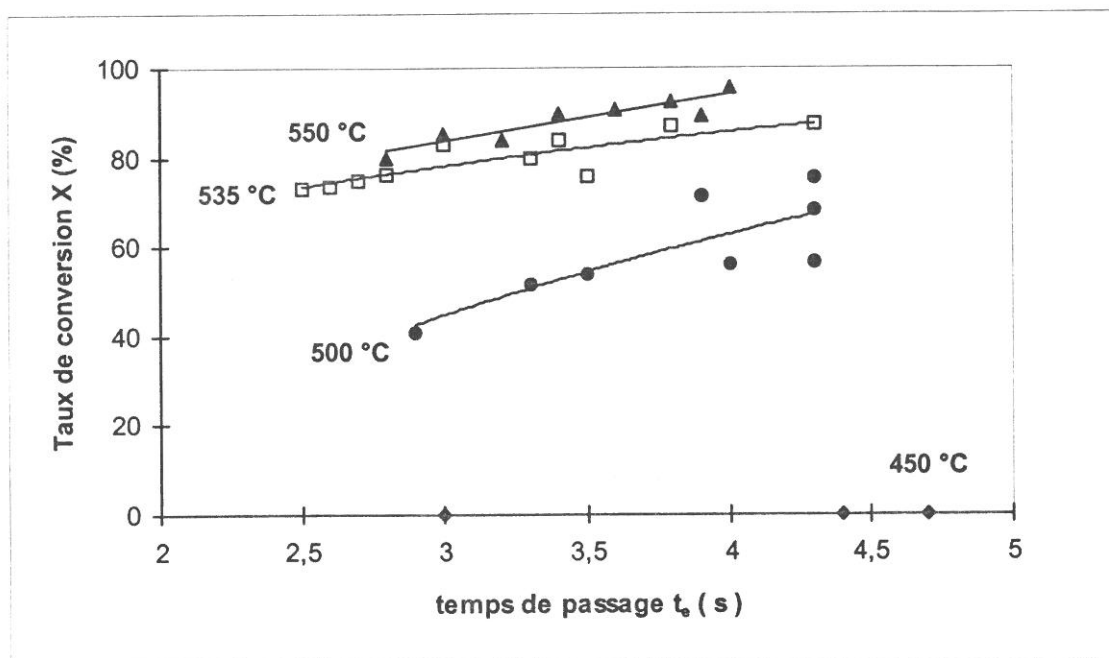


Figure 5-3 : Profiles d'oxydation du méthanol.

Pour les trois autres isothermes, on constate que plus la température monte, plus la disparition du méthanol est grande. A 500 °C, on observe que les points sont assez dispersés pour les temps de passage supérieurs à 3,5 s. Cette dispersion est moins prononcée pour l'isotherme 535 °C et presque négligeable à 550 °C. Une explication peut être avancée en sachant que la température d'initiation de la réaction d'oxydation à 25 MPa est proche de 480 °C et que les températures des essais ne sont reproductibles qu'à  $\pm 5$  °C. Lors des mesures, cet écart présente plus d'inconvénients à 500 °C qu'à 550 °C.

## 4.2 Validation d'une cinétique du premier ordre

Avant d'utiliser ces résultats pour valider un modèle cinétique global, il est nécessaire de s'assurer de leur homogénéité en vérifiant l'hypothèse d'une cinétique globale d'ordre 1 en méthanol et d'ordre nul pour l'oxygène et l'eau ( $a = 1$ ;  $b = c = 0$ ).

| N°essai | X ( % ) | $\ln [1/(1-X)]$ | $\ln(k) ( s^{-1} )$ |
|---------|---------|-----------------|---------------------|
| LIQ 2   | 0       | -               | -                   |
| LIQ 5   | 0       | -               | -                   |
| LIQ 4   | 0       | -               | -                   |
| LIQ 14  | 41      | 0,53            | -1,54               |
| LIQ 13  | 52      | 0,73            | -1,51               |
| LIQ 11  | 54      | 0,78            | -1,51               |
| LIQ 12  | 72      | 1,26            | -1,13               |
| LIQ 33  | 56      | 0,82            | -1,58               |
| LIQ 34  | 75      | 1,40            | -1,12               |
| LIQ 10  | 56      | 0,83            | -1,65               |
| LIQ 26  | 68      | 1,14            | -1,33               |
| LIQ 29  | 73      | 1,30            | -0,65               |
| LIQ 44  | 73      | 1,33            | -0,66               |
| LIQ 22  | 75      | 1,38            | -0,67               |
| LIQ 20  | 76      | 1,44            | -0,67               |
| LIQ 30  | 83      | 1,77            | -0,53               |
| LIQ 19  | 80      | 1,60            | -0,72               |
| LIQ 28  | 84      | 1,83            | -0,62               |
| LIQ 46  | 76      | 1,42            | -1,24               |
| LIQ 27  | 87      | 2,02            | -0,63               |
| LIQ 21  | 87      | 2,06            | -0,73               |
| LIQ 25  | 80      | 1,60            | -0,56               |
| LIQ 31  | 85      | 1,92            | -0,45               |
| LIQ 23  | 84      | 1,84            | -0,56               |
| LIQ 18  | 90      | 2,28            | -0,40               |
| LIQ 17  | 91      | 2,38            | -0,42               |
| LIQ 32  | 92      | 2,59            | -0,38               |
| LIQ 48  | 89      | 2,25            | -0,68               |
| LIQ 24  | 96      | 3,14            | -0,24               |

Tableau 5-4 : Résultats des oxydations du méthanol dilué à 0,1 %.

Pour cela une droite passant p onnées réalisées à la même température. Le Tableau 5-4 donne les valeurs calculées pour ar l'origine doit être obtenue lorsque l'on trace  $\ln[1 / (1-X)]$  en fonction du temps de passage pour des séries de d  $\ln[1 / (1-X)]$  alors que la Figure 5-4 en présente les résultats par isotherme.

En raison de la dispersion des points à 500 °C, il est difficile de tirer une conclusion pour cette isotherme. En revanche à 535 et 550 °C, le meilleur alignement des points nous confirme qu'il est possible de faire une approximation au premier ordre pour le modèle cinétique global.



Ainsi, il est possible de tracer une droite passante par l'origine même pour les températures les plus élevées où des relevés de température le long du réacteur ont mis en évidence un profil non isotherme.

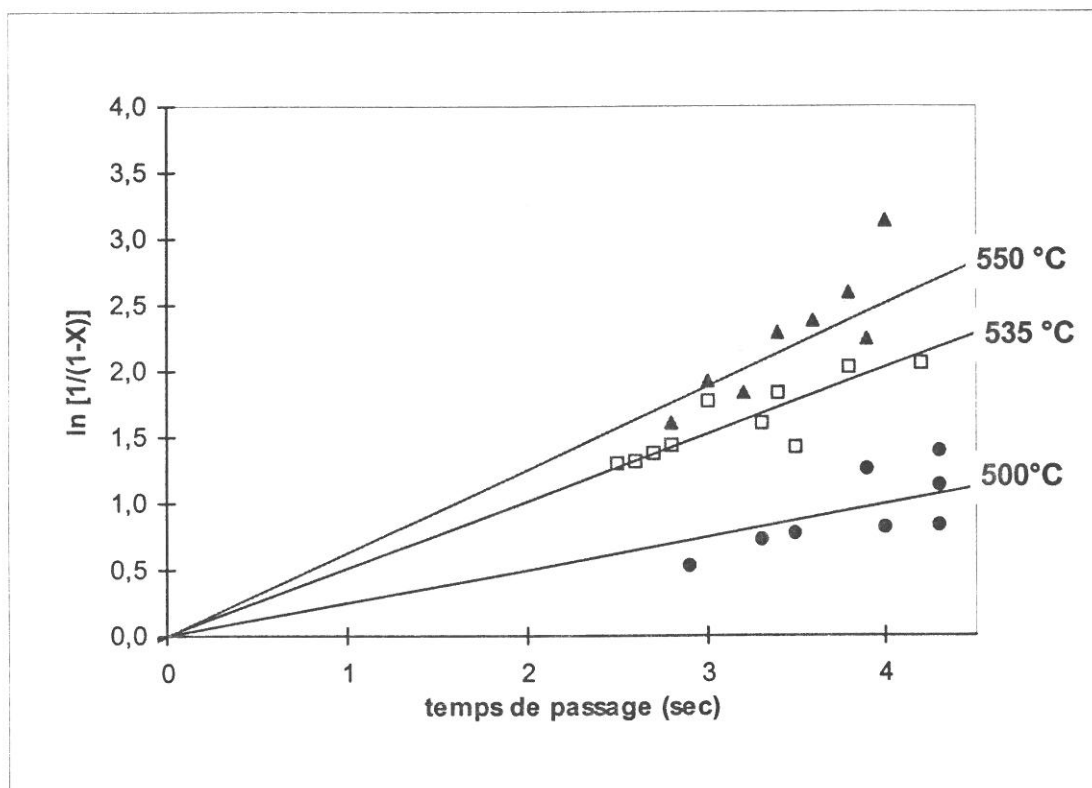


Figure 5-4 : Méthode graphique pour la détermination de l'ordre de la réaction.

En effet, pour une réaction à 535 °C, les mesures montrent que sur au moins les trente premiers centimètres, le réacteur n'est pas à cette température. En fait, à 550 °C, 1,5 m sur les 7 que compte le réacteur, servent à équilibrer la température de l'eau provenant des préchauffeurs à 400 °C.

Le calcul de la pente de ces droites de régression donne une constante de vitesse moyennée pour les trois températures (Cf Tableau 5-5).

| Température<br>(°C) | k<br>(s <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-------------------------|
| 500                 | 0,4149                  |
| 535                 | 0,4147                  |
| 550                 | 0,9688                  |

Tableau 5-5 : Constantes de vitesse moyennes.

### 4.3 Calcul de la droite d'Arrhenius

Comme les résultats donnés par l'approximation du premier ordre en méthanol sont satisfaisants, il devient intéressant de tracer la droite d'Arrhenius. Les constantes de vitesse, calculées d'après l'équation 5-3 pour chaque essai, sont rassemblées dans les Tableau 5-4 et 5-7.

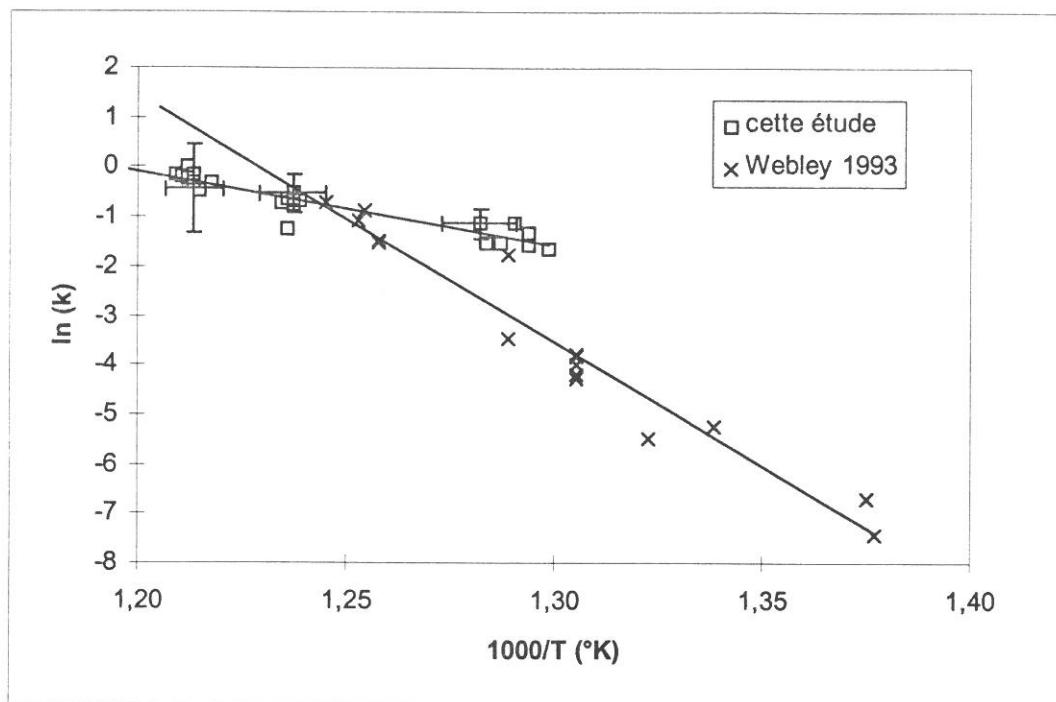


Figure 5-5 : Graphe d'Arrhenius.

La Figure 5-5 représente les droites d'Arrhenius d'après nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par Tester.<sup>54</sup> Les barres d'incertitudes données pour chaque température ont été calculées avec les précisions expérimentales annoncées.

| Réaction d'oxydation                        | $E_a$<br>( kJ/mole ) | A<br>( s <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| cette étude                                 | 125                  | 10 <sup>6</sup>          |
| CH <sub>3</sub> OH par Tester <sup>54</sup> | 409 ± 85             | 10 <sup>26</sup>         |
| CO par Holgate et Tester <sup>52</sup>      | 134 ± 32             | 10 <sup>8</sup>          |

Tableau 5-6 : Comparaison de différents coefficients d'Arrhenius.

Nous constatons que les points correspondant à trois températures différentes sont bien alignés et qu'il est donc possible de calculer une droite de régression. L'énergie d'activation et le facteur préexponentiel ainsi trouvés sont indiqués dans le Tableau 5-6 et comparés avec les paramètres donnés dans la littérature.

Bien que pour les deux études les points qui ont été mesurés dans la même zone de température (530 °C) soient très proches sur la représentation d'Arrhenius, il existe un facteur 3 entre notre calcul et l'énergie d'activation de Tester. Cette différence peut provenir du fait que les gammes de température utilisées pour calculer les énergies d'activation ne sont pas identiques. Nos essais ont été réalisés entre 500 et 550 °C alors que les leurs ont été effectués entre 450 et 520 °C.

En effet, il est connu que la réaction d'oxydation du méthanol en CO<sub>2</sub> est très complexe et procède par diverses étapes intermédiaires dont la formation de CO. Ainsi, en supposant qu'il existe plusieurs mécanismes d'oxydation, il est alors possible d'observer des énergies d'activation globales différentes suivant le domaine de température étudié.

La comparaison devient alors délicate à interpréter d'autant plus que dans la zone de recouvrement des températures, les résultats de Tester *et al.* sont dispersés. Si nous pouvons considérer que nos points à 535 °C ( $1,24 \times 1000/T$  °K) et leurs points à 525 °C ( $1,25 \times 1000/T$  °K) sont bien homogènes, en revanche leurs deux points à 503 °C ( $1,29 \times 1000/T$  °K) présentent une forte différence qui ne permet pas de conclure sur les constantes de vitesses calculées à cette température.

La faible gamme de température commune s'explique par la différence de temps de séjour. Tester,<sup>54</sup> dont l'installation permet de travailler avec un temps de séjour d'au moins 6 secondes, mentionne que les points obtenus à des températures au-delà de 530 °C n'ont pas été indiqués car les taux de conversion du méthanol étaient supérieurs à 99 % et donc sujets à de trop grandes incertitudes. Dans notre cas, les temps de passage étant inférieurs à 4 secondes, nous avons eu la possibilité d'observer des taux de conversion de l'ordre de 90 %. En revanche, pour les températures inférieures à 500 °C, ces faibles temps de passage et les incertitudes sur les concentrations initiales en méthanol ne nous permettent pas de calculer avec suffisamment de précision les taux de conversion inférieurs à 10 %.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que nos valeurs de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel sont semblables à celles obtenues par Holgate et Tester<sup>41</sup> pour l'oxydation du CO dans le domaine de température 420-580 °C (Cf Tableau 5-6). Cette similarité des constantes de vitesse pourrait nous amener à conclure qu'au-dessus de 520 °C, c'est l'oxydation du CO qui devient l'étape limitante de la cinétique d'oxydation du méthanol.

#### **4.4 Valeurs expérimentales pour le modèle cinétique détaillé**

En observant exclusivement la disparition du méthanol en fonction de la température, nous avons pu établir un modèle cinétique global. Ce travail nous a permis de connaître les limites de nos résultats expérimentaux, mais aussi de nous confirmer leur homogénéité. La seconde partie de notre programme peut alors être abordée en gardant à l'esprit les enseignements de cette étude et en particulier la nécessité d'introduire des termes correctifs sur les temps de passage à 550 °C.

Dans le cas du modèle cinétique détaillé, c'est l'évolution des concentrations de toutes les espèces chimiques qu'il est nécessaire de connaître (Cf Tableau 5-3). Or il existe divers critères tenant compte de ces concentrations pour mieux cerner leur domaine de validité. Dans le Tableau 5-7 nous avons fait figurer les valeurs pour trois de ces critères explicités ci-après :

- le bilan carbone qui compare le méthanol entrant avec la somme des espèces carbonées sortantes :

$$\frac{[\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}] + [\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 5-9})$$

- le rendement de CO, qui évalue le CO formé par rapport au méthanol disparu :

$$\frac{[\text{CO}]}{([\text{CH}_3\text{OH}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}])} \times 100 \quad (\text{Eq. 5-10})$$

- le rendement de CO<sub>2</sub> :

$$\frac{[\text{CO}_2]}{([\text{CH}_3\text{OH}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}])} \times 100 \quad (\text{Eq. 5-11})$$

| N°essai | Bilan<br>carbone (%) | Rendement<br>de CO (%) | Rendement<br>de CO <sub>2</sub> (%) |
|---------|----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| LIQ 2   | 103                  | 0                      | 0                                   |
| LIQ 5   | 112                  | 0                      | 0                                   |
| LIQ 4   | 108                  | 0                      | 0                                   |
| LIQ 14  | 94                   | 63                     | 6                                   |
| LIQ 13  | 90                   | 59                     | 8                                   |
| LIQ 11  | 93                   | 65                     | 8                                   |
| LIQ 12  | 80                   | 59                     | 7                                   |
| LIQ 33  | 100                  | 64                     | 9                                   |
| LIQ 34  | 82                   | 51                     | 7                                   |
| LIQ 10  | 90                   | 59                     | 9                                   |
| LIQ 26  | 89                   | 62                     | 10                                  |
| LIQ 29  | 93                   | 60                     | 10                                  |
| LIQ 44  | 87                   | 58                     | 8                                   |
| LIQ 22  | 89                   | 64                     | 15                                  |
| LIQ 20  | 87                   | 64                     | 13                                  |
| LIQ 30  | 82                   | 58                     | 12                                  |
| LIQ 19  | 84                   | 58                     | 17                                  |
| LIQ 28  | 83                   | 55                     | 14                                  |
| LIQ 46  | 78                   | 53                     | 11                                  |
| LIQ 27  | 78                   | 53                     | 18                                  |
| LIQ 21  | 96                   | 60                     | 32                                  |
| LIQ 25  | 83                   | 55                     | 18                                  |
| LIQ 31  | 78                   | 52                     | 15                                  |
| LIQ 23  | 84                   | 53                     | 23                                  |
| LIQ 18  | 72                   | 45                     | 21                                  |
| LIQ 17  | 75                   | 45                     | 23                                  |
| LIQ 32  | 81                   | 48                     | 27                                  |
| LIQ 48  | 75                   | 50                     | 19                                  |
| LIQ 24  | 81                   | 42                     | 35                                  |

Tableau 5-7 : Critères de comparaison des oxydations du méthanol.

D'après les résultats des bilans en carbone, nous constatons que dans la grande majorité des cas nous n'arrivons jamais à 100 %. Excepté à 450 °C où l'on retrouve tout le méthanol introduit, aux températures supérieures à 450°C, il existe un déficit des espèces carbonées. La représentation graphique de la moyenne des bilans par température met en évidence les manques de carbone en utilisant des histogrammes pour les composés sortants et une courbe pour le méthanol initial (Cf Figure 5-6 ).

Plus la température augmente plus l'écart est important. Or, les hautes températures favorisent la formation du CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> est le seul composé présent, d'ailleurs

connu pour sa forte solubilité dans l'eau. Par rapport au CO ou à O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>, la solubilité du CO<sub>2</sub> est dix fois plus grande. Il est alors possible d'imaginer qu'une partie du CO<sub>2</sub> reste dans la phase liquide et n'est donc pas analysée par CPG dans la phase gazeuse. Cette hypothèse est d'autant plus probable si l'on regarde de près le fonctionnement de la partie basse pression de l'installation. Le mélange eau / CO<sub>2</sub> homogène à 25 MPa est détendu à 0,3 MPa où l'addition de N<sub>2</sub> est effectuée juste avant l'entrée dans le séparateur. En considérant un débit moyen de 2,5 kg/h d'eau et 30 l/h de N<sub>2</sub> passant dans un volume de 0,5 l sous une pression de 0,3 MPa, on peut déduire un temps de contact entre N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et la phase liquide de moins de 1 minute.

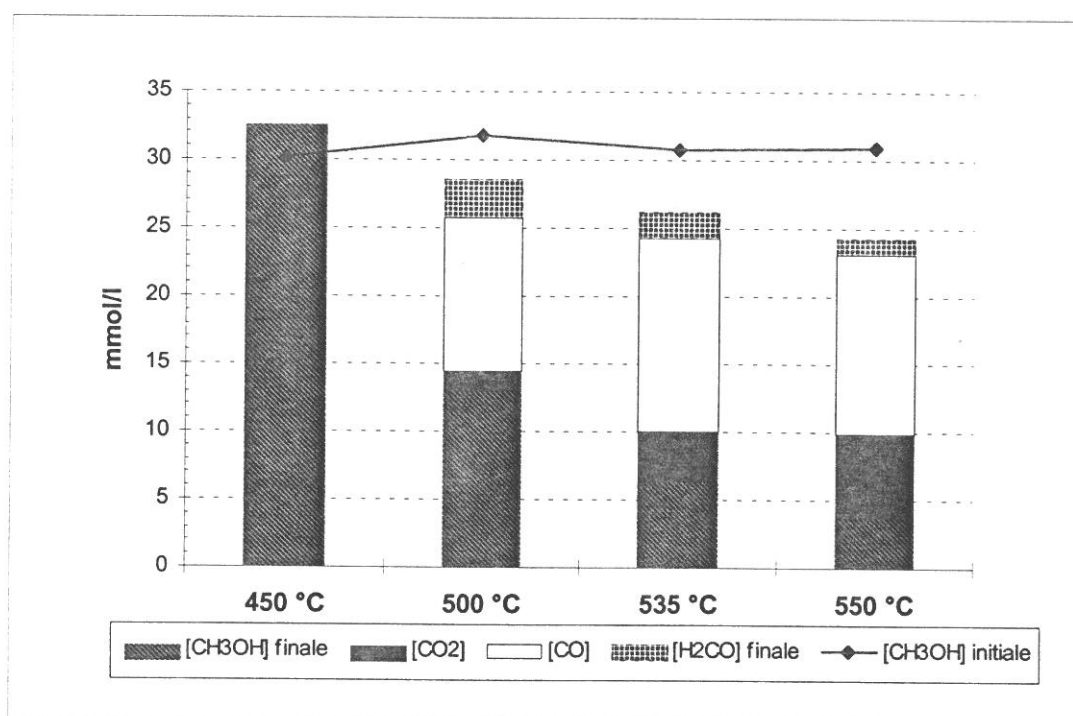


Figure 5-6 : Bilan Carbone pour l'oxydation du méthanol à 0,1 %.

Il est donc difficile de savoir si l'équilibre entre les deux phases a pu se réaliser. Une première approche bien qu'imparfaite consiste à faire deux calculs simples de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en utilisant la loi de Henry :

$$x_i = \frac{P_i}{H} \quad (\text{Eq. 5-12})$$

$x_i$  étant la fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans le liquide,  $P_i$  la pression partielle du CO<sub>2</sub>;  $H$ , la constante de Henry.<sup>117</sup>



Dans le premier cas, on considère que l'équilibre entre l'eau et une phase gazeuse contenant majoritairement de l'azote (avec donc une pression partielle en CO<sub>2</sub> très faible) a été atteint. Dans le second cas, on estime que le mélange entre l'azote et les produits de la réaction n'a pas eu le temps de se faire. Dans cette hypothèse, la phase gazeuse est essentiellement constituée de O<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. et la pression partielle du CO<sub>2</sub> devient alors très importante. Le Tableau 5-8 résume les valeurs trouvées avec ces deux hypothèses ainsi que les quantités manquantes de carbone.

| N° essai | Carbone manquant<br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) | Solubilité <sup>a</sup> du CO <sub>2</sub> avec N <sub>2</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) | Solubilité <sup>a</sup> du CO <sub>2</sub> sans N <sub>2</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) | Mesure <sup>b</sup> du CO <sub>2</sub> dans l'eau sous 3 MPa<br>(10 <sup>-3</sup> mol/l) |
|----------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10       | 3                                            | 0,3                                                                                        | 5                                                                                          | -                                                                                        |
| 45       | 5                                            | 0,9                                                                                        | 12                                                                                         | 1,8                                                                                      |
| 42       | 7                                            | 1,1                                                                                        | 21                                                                                         | 2,5                                                                                      |

<sup>a</sup> Les solubilités indiquées sont des moyennes par isotherme des valeurs calculées pour tous les essais.

<sup>b</sup> Ces valeurs sont des moyennes de 3 expériences répliquées 2 fois.

Tableau 5-8 : Solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau suivant différents équilibres.

La lecture des solubilités calculées du CO<sub>2</sub> dans l'eau n'est pas satisfaisante. Dans les deux cas, ces solubilités sont loin des valeurs attendues du carbone manquant. Nous pouvons donc en déduire que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint dans le séparateur et que le calcul ne nous permet pas de confirmer notre hypothèse de bilan carbone incomplet dû au CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau.

C'est pour cette raison que nous avons voulu mesurer le CO<sub>2</sub> dans l'eau avant la détente à la pression ambiante. Le dispositif d'échantillonnage de la phase liquide sous pression mis en place et décrit précédemment a donc été testé sur seulement quelques essais à 535 et 550 °C. Le but de ces essais est d'avoir un ordre de grandeur de cette solubilité et prouver que nous sommes bien hors équilibre. Les résultats ( Cf Tableau 5-8 ) indiquent bien des valeurs comprises entre les deux solubilités calculées et du même ordre de grandeur que les quantités de carbone manquant. La comparaison de ces quantités manquantes avec le résultat de nos titrations semble indiquer, à chaque fois, une sous-estimation des quantités à doser d'un facteur deux ou trois. Vu les très faibles quantités qu'il fallait rechercher et le peu de garantie

du processus d'échantillonnage pour préserver un état hors équilibre, nous pouvons estimer que ces mesures confirment la présence de  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide. Ainsi, pour « boucler » les bilans carbone, il est possible de les compléter avec du  $\text{CO}_2$ .

Avec ces nouvelles valeurs des concentrations en  $\text{CO}_2$  plus celles du  $\text{CO}$ , il est possible de tracer leurs évolutions en fonction du temps de passage pour les trois isothermes ( Cf Figure 5-7 et Figure 5-8 ).

Dans le cas du  $\text{CO}$ , tout comme pour les profils de conversion du méthanol, les points à  $500^\circ\text{C}$  présentent la plus forte dispersité. Nous constatons qu'à  $500$  et  $535^\circ\text{C}$ , chaque courbe passe par un maximum qui n'est pas significativement différent des autres. Pour  $550^\circ\text{C}$ , l'allure décroissante des points indique que le maximum doit se situer à  $t_p$  plus faible. De plus, les rendements de formation de  $\text{CO}$  à  $550^\circ\text{C}$  sont nettement inférieurs à ceux des basses températures.

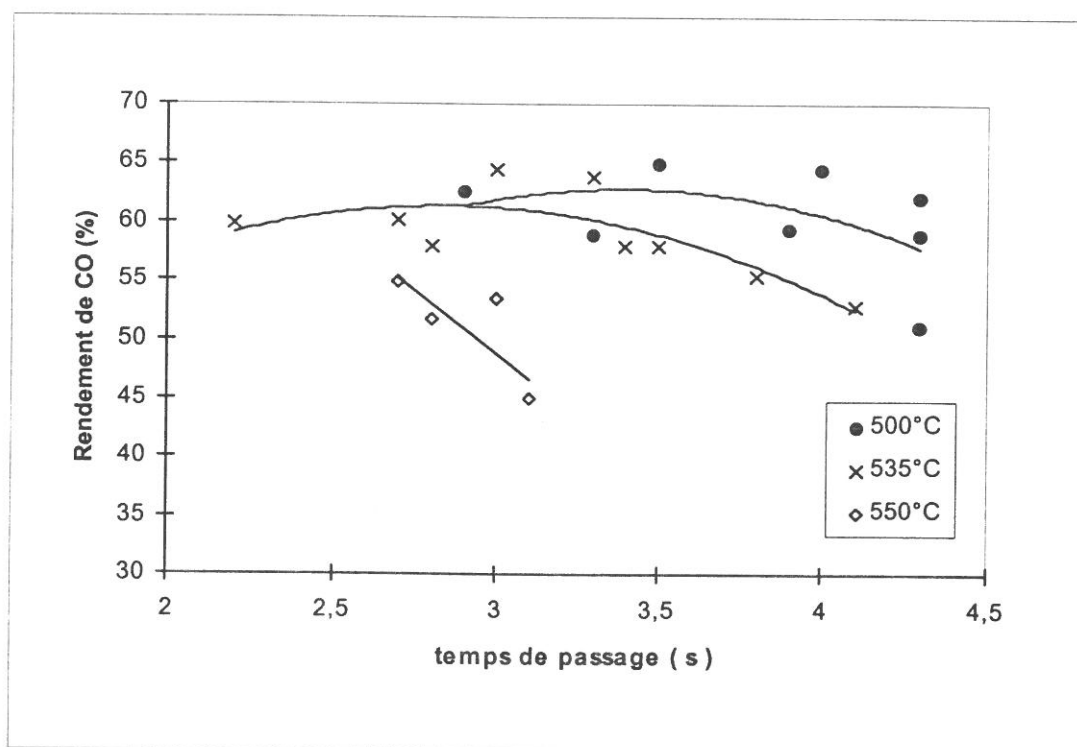


Figure 5-7: Rendement de formation de  $\text{CO}$  en fonction du temps de passage.

Ces observations indiquent, en accord avec la littérature, que plus la température augmente plus le maximum de formation du  $\text{CO}$  est atteint rapidement et moins le rendement de  $\text{CO}$  est favorisé. Le  $\text{CO}$  est donc un intermédiaire de dégradation du méthanol dont la cinétique d'oxydation est une étape limitante.

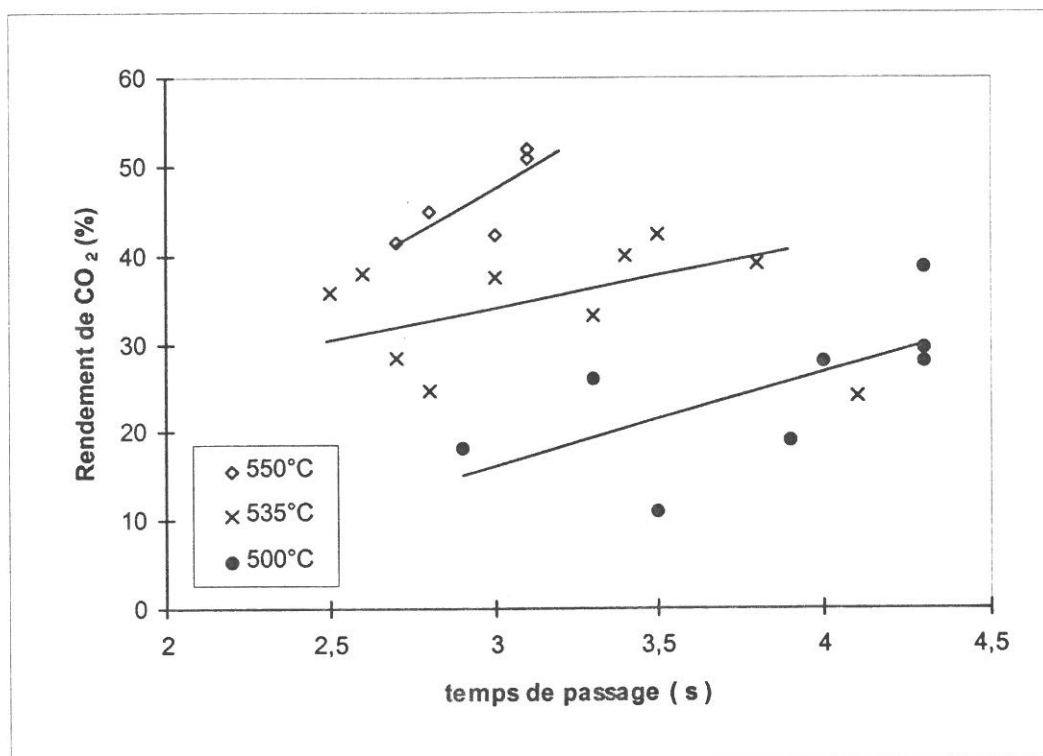


Figure 5-8 : Rendement de formation du CO<sub>2</sub> en fonction du temps de passage.

D'après les profils des rendements de formation du CO<sub>2</sub>, nous sommes à même de voir que, les points à 500 °C sont très dispersés, mais qu'aux deux autres températures, les points sont eux aussi difficilement corrélés par une droite. Aux trois températures, la formation de CO<sub>2</sub> croît continûment avec  $t_p$ , et plus la température augmente plus le rendement de formation du CO<sub>2</sub> est élevé. Toutefois, il reste délicat de vouloir interpréter d'avantage les pentes de ces droites peu représentatives.

C'est avec ce graphe que l'on voit le mieux les limites de validité de nos points expérimentaux. Le manque de précision sur les concentrations des espèces sortantes pénalise l'obtention de résultats ayant la qualité souhaitée par les modèles cinétiques détaillés. Ce manque de précision traduit la difficulté d'adapter notre installation, qui s'apparente plus à un banc de démonstration, au cas de l'oxydation de composés organiques très dilués. Cependant malgré leurs approximations, ces résultats sont en cours d'exploitation par le laboratoire du CNRS d'Orléans pour aider au calage du modèle cinétique détaillé issu de la combustion en phase gazeuse.

## **5. Conclusion**

Afin de mieux connaître le fonctionnement du banc que nous avons construit, nous avons cherché à l'utiliser pour établir un modèle cinétique global pour l'oxydation du méthanol et fournir des données expérimentales pour valider un modèle cinétique détaillé

Les modèles demandent des conditions opératoires bien contrôlées ; par exemple des quantités très diluées de méthanol dans l'eau et un oxydant sous forme de peroxyde d'oxygène dilué dans l'eau. Ainsi, la réaction d'oxydation est supposée se dérouler comme dans un réacteur piston isotherme et isobar et permet de corréler les résultats expérimentaux conduits dans des conditions différentes.

Les hypothèses simplificatrices d'une réaction du premier ordre en méthanol ont bien été validées grâce aux résultats obtenus à trois températures différentes. Toutefois, nous avons montré qu'aux hautes températures, le réacteur n'est pas parfaitement isotherme sur toute sa longueur. Les constantes de vitesse ont été calculées à 500, 535 et 550 °C et au moyen d'un graphe d'Arrhenius, l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation a pu être estimée à 125 kJ/mole.

L'écart d'un facteur quatre entre cette énergie d'activation et celle publiée dans littérature peut se justifier par la complexité de la réaction d'oxydation. En effet, des mécanismes différents peuvent prédominer dans des gammes différentes de température. En revanche, dans le domaine de température commun autour de 530 °C, les constantes de vitesses obtenues sont homogènes avec celles déjà publiées.

Nos calculs ont aussi confirmé que l'oxydation dans l'eau supercritique se satisfait partiellement d'un modèle cinétique simple du premier ordre.

Par ailleurs, lors de l'analyse quantitative des produits de la réaction, le bilan carbone a mis en évidence un manque de matière. Ce déficit a pu être comblé en effectuant des dosages du CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau sous 0,3 MPa. Il a été alors possible de suivre les profils des concentrations en CO et CO<sub>2</sub> en fonction du temps de passage et de la température. Malgré une forte dispersion des points, les comportements sont conformes à ceux attendus.

## **Conclusion Générale**

L'objectif de ce travail était de démontrer que l'oxydation hydrothermale pouvait se révéler comme une nouvelle technique prometteuse pour la destruction de composés organiques issus du cycle du combustible. Cette démonstration devait passer par une mise en évidence de l'importance des enjeux internationaux autour de l'OHT, mais surtout par la construction et le développement d'un banc d'essai.

Une installation permettant d'oxyder en continu des composés organiques dans l'eau supercritique a été mise au point. L'essentiel des expériences a été réalisé avec le dodécane comme molécule modèle. Le banc d'essai peut être utilisé dans un large domaine de température et de pression supercritique compris entre 400 et 600 °C et 20-60 MPa. La capacité de l'installation, qui est fonction de la nature du déchet, est comprise entre 1 et 3 kg/h d'eau pour 90-200 g/h de composés organiques.

Au cours des essais, différents réacteurs tubulaires ont été employés afin d'identifier les paramètres clés de la réaction d'oxydation. Il s'est avéré que la chaleur dégagée par la réaction exothermique joue un rôle important en augmentant la température à l'entrée du réacteur lors du mélange entre les composés organiques et l'oxygène.

Des rendements de destruction importants sont observés pour des temps de passage inférieurs à 30 secondes si l'élévation de température à l'entrée du réacteur est bien maîtrisée. La destruction totale du dodécane a été obtenue en stabilisant la température d'exothermie à l'entrée du réacteur à 520 °C pour une température de consigne de 500 °C à 30 MPa. Dans ces conditions optimales d'oxydation, l'analyse CPG de l'effluent gazeux confirme la présence exclusive de  $N_2$ ,  $O_2$  et  $CO_2$ . La concentration en CO est inférieure au seuil de détection de 0,1 %. Dans la phase liquide, la DCO n'est pas significativement différente de zéro. Des essais dans des conditions similaires ont alors été effectués pour oxyder des mélanges représentatifs trilaurylamine/dodécane et tributylphosphate/dodécane. Dans les deux cas, les mêmes techniques analytiques mises en oeuvre indiquent une destruction totale.

Par ailleurs, en apportant quelques modifications à la configuration du banc, les conditions d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène du méthanol fortement dilué dans un réacteur isotherme ont été mises au point. Ces expériences permettent de corréler les résultats expérimentaux avec un modèle cinétique du premier ordre quand toutes les espèces chimiques dans les effluents liquides et gaz sont quantifiés. L'évolution de la concentration en méthanol



entre 500 et 550 °C à différents temps de passage a permis de calculer une loi cinétique globale d'ordre un. Ce modèle montre que l'énergie d'activation diffère en fonction de la gamme de température. Cette variation est conforme à l'idée qu'il existe plusieurs chemins réactionnels. De fait, un modèle global d'ordre un est une vue très générale d'un mécanisme qui possède de nombreuses étapes intermédiaires.

Les analyses des effluents dans les phases liquides et gazeuses ont permis de réaliser le suivi de la concentration de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>CO. Ces profils de concentration servent de base pour établir un modèle cinétique détaillé extrapolé des conditions d'oxydation en phase gaz. Malgré la dispersion des points expérimentaux due à un bilan matière difficile à compléter, les résultats obtenus sont exploitables pour valider le modèle.

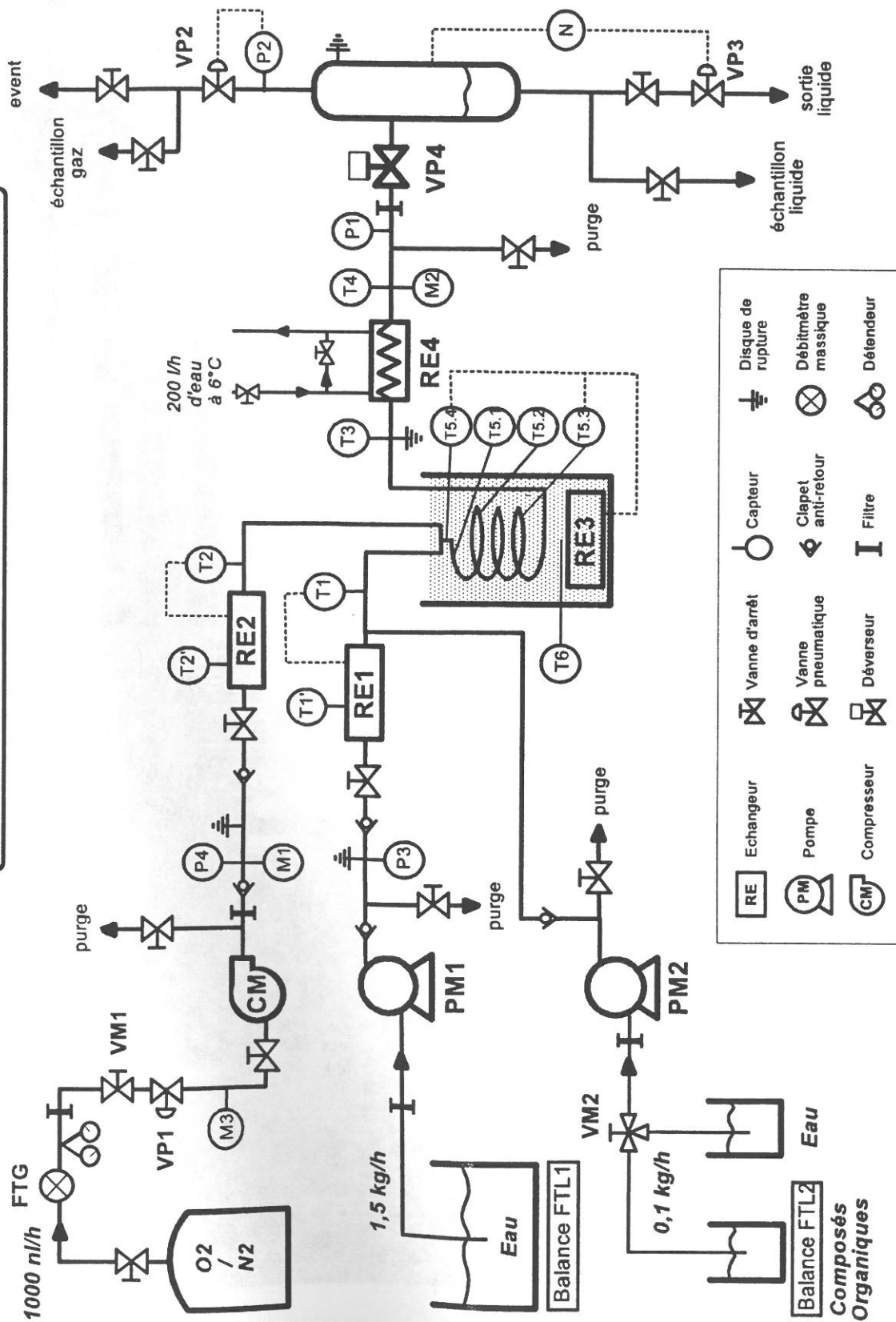
Tous ces résultats sont prometteurs et confirment les fortes potentialités de l'oxydation hydrothermale. Toutefois, avant d'atteindre le stade d'industrialisation, plusieurs domaines sont encore à explorer. Il est d'abord nécessaire d'étudier des déchets dont la composition va de plus se rapprocher de celle des déchets réels. Dans le cas des composés organiques contaminés, une étape passant par l'oxydation de solutions contenant des radioéléments devra être réalisée. Plus le déchet contiendra d'hétéroéléments, plus les effluents devront être finement analysés pour identifier les formes finales des espèces créées. Enfin, il faudra s'assurer que la présence d'acide ou de sels minéraux n'entraîne pas la dégradation prématurée de certains éléments de l'installation.

Par ailleurs, une étude plus détaillée de l'hydrodynamique de la zone de réaction permettrait de mieux comprendre les phénomènes qui prennent place à l'entrée du réacteur. L'augmentation significative des quantités de déchets détruits dans ce banc de laboratoire et la fiabilité qui en découleraient, seraient certainement des arguments supplémentaires favorables à l'application en milieu industriel.

Grâce à nos travaux précurseurs menés pour des cas précis de déchets organiques contaminés, l'OHT sera alors en mesure de s'appliquer à d'autres types de déchets. La bonne maîtrise des éléments clés du procédé pourra permettre l'identification de créneaux spécifiques dans le marché global des traitements des déchets. L'évolution toujours plus contraignante des normes concernant la pollution, facilitera une plus large diffusion de cette technologie.

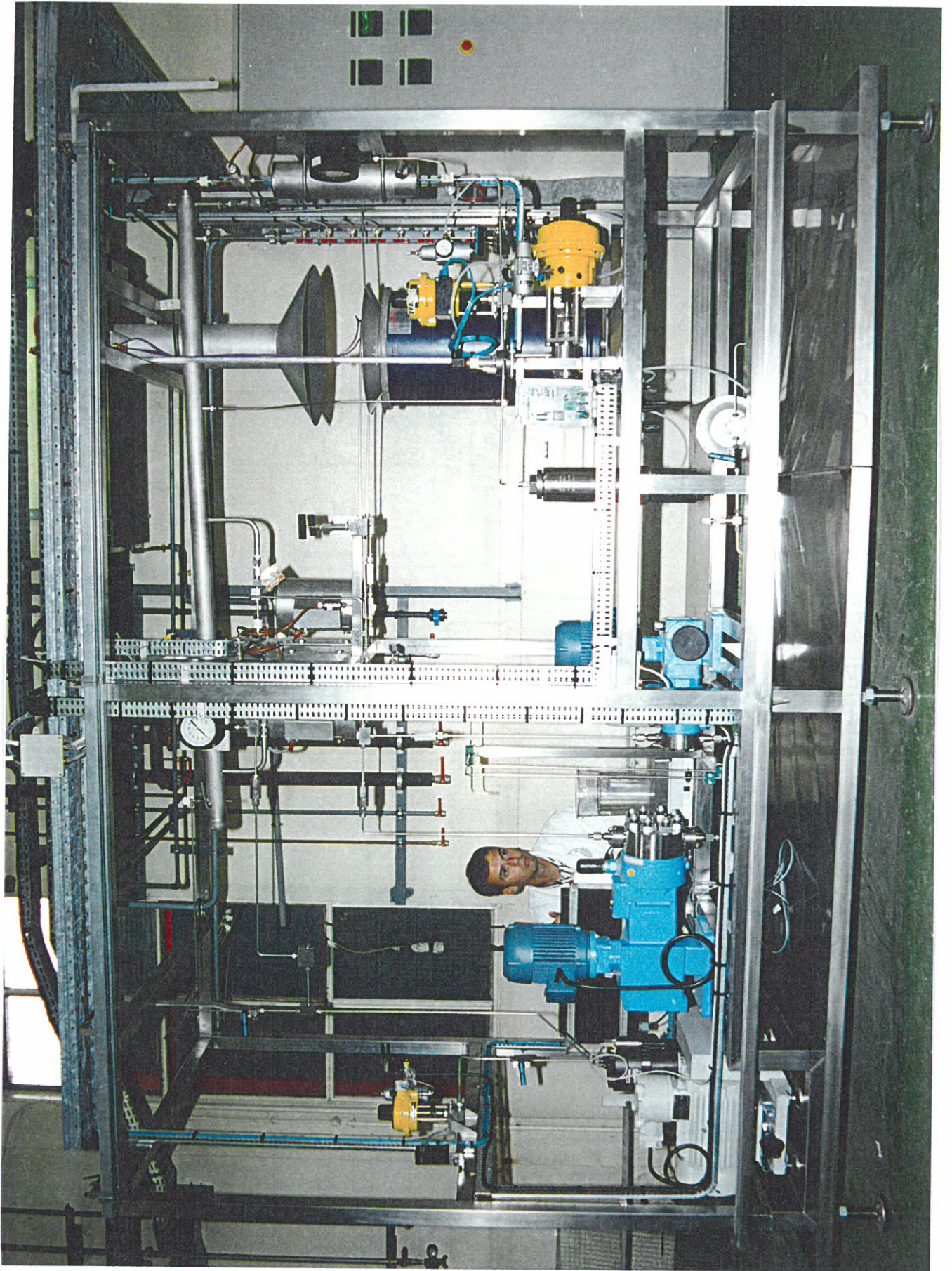
## **Annexes**

# Schéma de procédé du banc POSCEA



ANNEXE 1







## ANNEXE 2

Après oxydation, les produits de la réaction sont séparés en deux parties, d'un côté la phase gazeuse et de l'autre la phase liquide. Les éléments constituant ces deux phases sont analysés séparément par différentes méthodes que nous allons décrire.

### Analyse de la phase gazeuse

Dans la partie supérieure du séparateur, la phase gazeuse est dirigée vers l'atmosphère extérieure. Une prise d'échantillon a été insérée afin d'amener une fraction de ce flux vers un chromatographe en phase gazeuse (CPG). Ainsi avec la mise au point d'une méthode chromatographique, il est possible d'analyser en ligne la teneur des effluents gazeux sortant de l'installation en CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. L'ensemble de l'appareillage CPG que nous avons utilisé est de marque VARIAN, type 3600 et le gaz vecteur est l'hélium.

L'injecteur utilisé est une vanne d'injection 10 voies permettant l'introduction d'un volume reproductible de 250 µl de substance à analyser à la pression ambiante. Le système de séparation à proprement parler est constitué de deux colonnes remplies placées dans une enceinte thermostatée :

- une colonne PORAPAQ N inox 1/8", 80/100 mesh d'une longueur de 2 mètres pour séparer le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux (CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>).
- un tamis moléculaire 5 Å inox 1/8", 80/100 mesh d'une longueur de 2 mètres pour séparer CO, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

La Figure A-1 présente le principe de fonctionnement du système de séparation basé sur une vanne 6 voies basculant automatiquement qui permet de protéger le tamis moléculaire contre la présence de CO<sub>2</sub>.

Le détecteur est un catharomètre ou détecteur à conductibilité thermique (TCD). L'intégrateur et l'enregistreur sont regroupés tous les deux sous forme d'un logiciel fonctionnant sur un ordinateur PC.

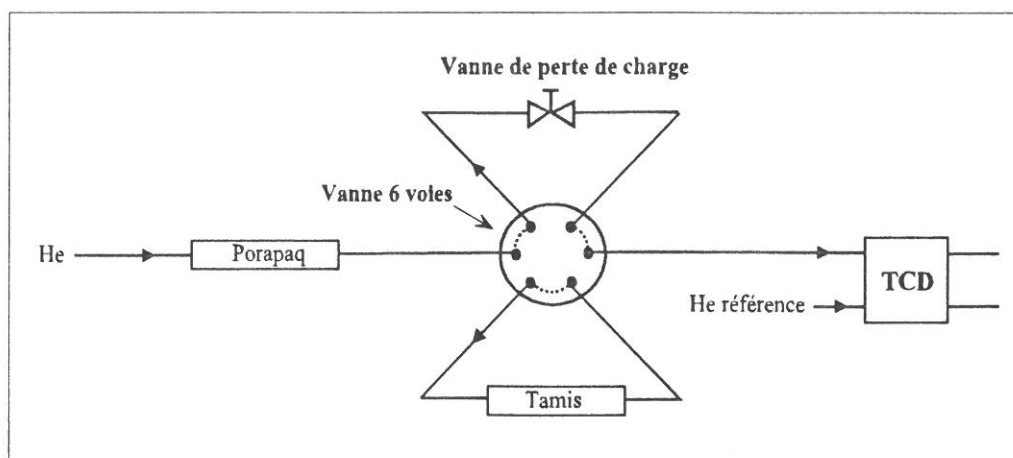


Figure A-1 : Système de séparation de la CPG pour l'effluent gazeux

Les pourcentages molaires des divers constituants sont calculés par l'intermédiaire de courbes d'étalonnage établies avec trois mélanges étalons et d'azote pur. Lorsque la quantité de composé organique injectée dans le réacteur est supérieure à 100 g/h, les pourcentages molaires des gaz issus de la combustion tels que le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CO}$  avoisinent 10 % et 2 % respectivement. Avec ou sans combustible, la quantité d'oxygène varie entre 36 et 5 %.

D'après ces gammes, pour un débit d'hélium de 25 ml/mn, la programmation du chromatographe est la suivante pour une analyse durant 9 mn : les colonnes sont maintenues à 80 °C pendant 4 mn avant d'être chauffée jusqu'à 115 °C à 15 °C/mn. Le bloc du catharomètre est maintenu à 120 °C alors que la température du filament est de 200 °C afin d'obtenir une sensibilité maximale pour la détection du  $\text{CO}_2$ . Dans ces conditions la précision relative est de 2 %.

En ce qui concerne l'analyse de la phase gazeuse pour l'oxydation du méthanol dilué, les concentrations des différentes espèces changent puisque avec un débit d'azote de 30 l/h et un débit de méthanol inférieur à 10 g/h, les quantités molaires de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{O}_2$  sont comprises entre 0,5 et 5 %. Ceci impose quelques changements sur la méthode chromatographique précédemment décrite. Le débit d'hélium est abaissé à 10 ml/mn afin de minimiser la dilution, ce qui donne un temps d'analyse de 15 mn. La température de filament du TCD est de 250 °C pour obtenir la sensibilité maximale de l'appareil. La quantité minimale détectable devient alors de 0,1 % avec une précision relative de 1 %.

Il est à noter que le suivi du profil de concentration de composé intermédiaires comme l'hydrogène, aurait été intéressant à connaître. Cependant, il n'est pas possible de détecter



l'hydrogène dans la phase gazeuse par la CPG quand le gaz vecteur est l'hélium. Pour qu'il y ait un pic analysable par le détecteur TCD, le gaz vecteur doit être de l'argon (dont la conductivité, contrairement à l'hélium, est différente de celle de l'hydrogène). Toutefois l'emploi de l'argon ne permet plus de doser le CO (pour les mêmes raisons que He avec H<sub>2</sub>), ainsi il aurait été nécessaire de doubler toutes les expériences pour déterminer H<sub>2</sub> et CO. En raison des délais qui nous étaient impartis, nous avons préféré réaliser uniquement des analyses CPG avec l'hélium en s'attachant à bien définir la précision et la reproductibilité des essais.

La principale limitation de l'appareillage précédemment décrit est qu'il n'est pas possible de doser des quantités inférieures à 0,1 % en CO. Quelque soit le composé organique initial à détruire, le CO est un bon indicateur de la quantité de carbone partiellement oxydée. Dans les cas où les taux de conversion sont supérieurs à 99 %, il serait utile de connaître avec précision les teneurs en CO jusqu'à quelques dizaines de ppm pour garantir un taux de destruction total. L'une des solutions pour approcher ces seuils consisterait à utiliser un détecteur tel qu'un FID avec un four de méthanisation. La détermination en continu d'une concentration en CO dans la phase gazeuse inférieure à 10 ppm serait un argument supplémentaire pour l'application de l'OHT dans l'industrie nucléaire.

### **Analyse de la phase liquide**

Pour assurer un échantillonnage homogène et reproductible de toute la phase liquide, un simple soutirage en pied de séparateur ne suffit pas. Car si une phase organique existe, suite à une oxydation partielle, cette phase aura tendance à surnager et à s'accumuler dans le séparateur. Il faut donc procéder à la purge du séparateur et ensuite collecter environ 50 ml de liquide pour garantir un échantillon représentatif.

Différents types d'analyse sont alors réalisées. Si les échantillons prélevés sont sous forme d'une phase homogène, la DCO (Demande Chimique en Oxygène) peut être mesurée.

La DCO représente la quantité d'oxygène consommée par les composés oxydables. Elle est déterminée par la méthode Hach basée sur la digestion de micro-échantillon et un dosage UV à 470 et 610 nm suivant les concentrations. Les deux gammes employées sont 0-150 mg/l

et 0-1500 mg/l. Au-delà de cette dernière valeur, nous avons constaté que souvent les échantillons n'étaient pas monophasiques.

En revanche, si les échantillons sont biphasiques ces deux techniques ne sont pas utilisables. Il est alors nécessaire de doser directement les éléments recherchés par CPG.

Dans le cas du dodécane et du TBP, 10 ml de  $\text{CCL}_4$  sont mélangés à un volume connu d'échantillon pour réaliser une extraction sur sa totalité. Avant la décantation et la séparation, 5  $\mu\text{l}$  d'étalon interne (l'hexadécane) sont ajoutés. L'analyse est réalisée sur un chromatographe Perkin Elmer Sigma 2000 équipé d'une colonne capillaire apolaire de 25 m (phase BP1,  $\varnothing = 0,53$  mm) avec l'hélium comme gaz vecteur et d'un détecteur à ionisation de flamme. L'injection de 1  $\mu\text{l}$  d'échantillon est effectuée au moyen d'un split de rapport 14,2 à 260 °C. La programmation en température isotherme de la colonne est 210 °C alors que le débit d'hélium est de 8 ml/mn.

Le méthanol et le formaldéhyde sont dosés par CPG en utilisant un chromatographe Perkin Elmer Sigma 2000 équipé d'une colonne remplie Porapak de 2 m avec l'hélium comme gaz vecteur et un détecteur à ionisation de flamme. L'injection de 1  $\mu\text{l}$  d'échantillon est directe pour une température de four de 170 °C et un débit d'hélium de 26 ml/mn. L'étalonnage est réalisé en calibration externe en un point pour les deux composés. Les limites inférieures de détection pour le méthanol et le formaldéhyde sont de 0,0005 mol/l et 0,001 mol/l respectivement. La précision des analyses est de 5 %.

## ANNEXE 3

Le protocole opératoire détaillé ci-après a été établi afin de respecter les conditions de fonctionnement données par les fournisseurs des différents éléments constituant le banc d'essai. Le suivi strict de la chronologie des actions permet de garantir une utilisation en toute sécurité sans déclencher les alarmes du contrôle commande. Les légendes des éléments cités sont présentées dans le schéma de l'annexe 1.

### Procédure de démarrage

- 1) Allumer l'ordinateur du contrôle commande.
- 2) Allumer les balances et mettre en place les bidons remplis.
- 3) Ouvrir la vanne d'introduction de l'air pour le lit fluidisé jusqu'à l'apparition de bulles  
⇒ Mettre sous tension RE3
- 4) Ouvrir les deux vannes murales du circuit d'eau réfrigérée ⇒ afficher 200 l/h.
- 5) Vérifier que le déverseur est entièrement dévissé.
- 6) Ouvrir à l'extérieur le cadre contenant le mélange oxydant.
- 7) Régler le piston de PM1 et mettre en marche PM1 et RE1.
- 8) Ouvrir VP1, VM1 et le détendeur ⇒ Afficher une pression d'aspiration d'environ 4 MPa
- 9) Fermer le déverseur pour afficher la même pression dans l'installation qu'au détendeur
- 10) Démarrer CM.
- 11) Fermer progressivement le déverseur jusqu'à la pression désirée.
- 12) Monter la table élévatrice sous le lit fluidisé.
- 13) Régler le piston de PM2 et mettre en marche PM2 et RE2.  
⇒ vérifier que VM2 est basculé sur le bon réservoir.
- 14) Fermer la vanne d'échantillon liquide en sortie du séparateur.
- 15) Augmenter la pression au détendeur pour obtenir le débit d'oxydant désiré.

## **Procédure de fonctionnement**

- 1) Démarrer l'enregistrement des valeurs de pression, température et débit à partir du superviseur et en même temps lancer le chronomètre.
- 2) Activer l'alarme sonore de l'automate à l'aide du superviseur.
- 3) Réguler le débit d'air dans RE3.
- 4) Vérifier que le débit d'eau réfrigérée dans RE4 est suffisant pour T4.
- 5) S'assurer que la pression d'aspiration de CM est toujours au moins égale à 3 MPa.
- 6) Rectifier la dérive de FTG grâce au détendeur.
- 7) Remplir les bidons d'alimentation et vider le bidon de sortie régulièrement.

## **Procédure d'arrêt**

- 1) Arrêter l'enregistrement à partir du superviseur.
- 2) Arrêter la chauffe de RE1, RE2, RE3.
- 3) Purger PM2 en faisant la fonctionner avec de l'eau pure.
- 4) Diminuer la pression d'aspiration dans CM avec le détendeur jusqu'à environ 4 MPa.
- 5) Abaisser la table élévatrice sous le lit fluidisé quand  $T6 < 300^{\circ}\text{C}$ .
- 6) Ouvrir la vanne de purge manuelle du séparateur.
- 7) Arrêter PM1 et CM lorsque  $T1$  et  $T2 < 150^{\circ}\text{C}$ .
- 8) Dévisser le déverseur VP4 pour dépressuriser le système.
- 9) Après 1 mn, fermer le détendeur, VM1 puis VP1 pour éliminer l'eau dans la tuyauterie.
- 10) Fermer les bidons d'alimentation et placer l'extrémité des trois tubes souples dans l'eau.
- 11) Fermer les vannes murales d'arrivée et retour d'eau réfrigérée.
- 12) Vider les bidons collecteurs.

## ANNEXE 4

### Validation des protocoles expérimentaux avec l'oxydation du méthanol à 25 MPa

Toutes les expériences concernant le méthanol ont été effectuées avec le réacteur en Inconel 718 de 7 m sous une pression de 25 MPa. Le Tableau A-1 recense les essais faits avec deux pompes alors que ceux réalisés avec une seule pompe et le méthanol initialement mélangé à l'eau sont répertoriés dans le Tableau A-2.

| Essai<br>N° | débit<br>organique<br>(g/h) | Débit<br>en eau<br>(kg/h) | Débit<br>d'oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | Température<br>(°C) | Rendement<br>CO <sub>2</sub><br>(%) | Rendement<br>CO <sub>2</sub> +CO<br>(%) |
|-------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| M2          | 120                         | 2,75                      | 0,73                                      | 504                 | 63                                  | 78                                      |
| M4          | 180                         | 2,8                       | 0,74                                      | 524                 | 58                                  | 68                                      |
| M6          | 180                         | 2,75                      | 0,73                                      | 552                 | 58                                  | 66                                      |
| M14         | 110                         | 1,8                       | 0,745                                     | 501                 | 74                                  | 85                                      |
| M16         | 130                         | 1,8                       | 0,71                                      | 525                 | 78                                  | 88                                      |
| M18         | 185                         | 1,85                      | 0,7                                       | 551                 | 81                                  | 87                                      |
| M26         | 170                         | 2,85                      | 0,711                                     | 450                 | 0,5                                 | 10                                      |
| M28         | 180                         | 2,85                      | 0,66                                      | 503                 | 51                                  | 64                                      |
| M30         | 120                         | 1,85                      | 0,68                                      | 450                 | 0,7                                 | 15                                      |
| M38         | 125                         | 1,85                      | 0,66                                      | 465                 | 11                                  | 53                                      |
| M40         | 115                         | 1,85                      | 0,65                                      | 480                 | 71                                  | 86                                      |
| M42         | 125                         | 1,87                      | 0,695                                     | 491                 | 76                                  | 90                                      |
| M44         | 115                         | 1,87                      | 0,72                                      | 480                 | 77                                  | 91                                      |

Tableau A-1 : Expériences réalisées avec deux pompes

| Essai<br>N° | Débit total<br>(kg/h) | Teneur en<br>méthanol<br>(% mass.) | Débit<br>d'oxydant<br>(m <sup>3</sup> /h) | Température<br>(°C) | Rendement<br>CO <sub>2</sub><br>(%) | Rendement<br>CO <sub>2</sub> +CO<br>(%) |
|-------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| M8          | 2,95                  | 6                                  | 0,74                                      | 525                 | 57                                  | 66                                      |
| M10         | 3                     | 6                                  | 0,715                                     | 552                 | 57                                  | 67                                      |
| M12         | 3,1                   | 6                                  | 0,69                                      | 500                 | 45                                  | 56                                      |
| M20         | 1,9                   | 6,2                                | 0,71                                      | 501                 | 78                                  | 90                                      |
| M22         | 1,95                  | 6,2                                | 0,69                                      | 524                 | 77                                  | 88                                      |
| M24         | 1,95                  | 6,2                                | 0,68                                      | 550                 | 81                                  | 89                                      |
| M32         | 2,95                  | 6                                  | 0,66                                      | 451                 | 0,5                                 | 6                                       |
| M34         | 2                     | 6                                  | 0,68                                      | 450                 | 1,4                                 | 13                                      |

Tableau A-2 : Expériences réalisées avec une seule pompe

Si la température, le débit total et la concentration sont maintenus constants, nous observons que les rendements obtenus sont équivalents quand le méthanol est injecté indépendamment ou déjà en solution dans l'eau.

Sur une partie des expériences précédemment décrites, une analyse des composés organiques des effluents a été réalisée. Ainsi en dosant le formaldéhyde et le méthanol dans la phase liquide en plus du CO / CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse, un bilan matière a pu être établi pour vérifier les mesures de débits. Le Tableau A-3 rassemble les valeurs brutes expérimentales.

| Essais | Débit               | Débit    | Débit  | N <sub>2</sub> en | CO <sub>2</sub> en | CO en    | [CH <sub>3</sub> OH]     | [CH <sub>2</sub> O]      |
|--------|---------------------|----------|--------|-------------------|--------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| N°     | oxydant             | méthanol | total  | sortie            | sortie             | sortie   | en sortie                | en sortie                |
|        | (m <sup>3</sup> /h) | (g/h)    | (kg/h) | (% mol.)          | (% mol.)           | (% mol.) | (10 <sup>-3</sup> mol/l) | (10 <sup>-3</sup> mol/l) |
| M2     | 0,73                | 120      | 2,87   | 66,9              | 8,3                | 2        | 364                      | 21                       |
| M4     | 0,74                | 180      | 2,98   | 66,6              | 11,7               | 2        | 509                      | 24                       |
| M6     | 0,73                | 180      | 2,93   | 66,8              | 11,8               | 1,8      | 613                      | 29                       |
| M8     | 0,74                | 177      | 2,95   | 66,5              | 11,3               | 2,2      | 510                      | 23                       |
| M10    | 0,715               | 180      | 3      | 66,4              | 11,2               | 2,8      | 536                      | 2522                     |
| M12    | 0,69                | 186      | 3,1    | 66,3              | 10,3               | 2,7      | 615                      | 25                       |
| M14    | 0,745               | 110      | 1,91   | 65,9              | 8,4                | 1,2      | 55                       | 65                       |
| M16    | 0,71                | 130      | 1,93   | 66,9              | 11,6               | 1,4      | 144                      | 11                       |
| M17    | 0,7                 | 130      | 1,98   | 68,2              | 12,1               | 1        | 151                      | 10                       |
| M20    | 0,71                | 114      | 1,9    | 66,3              | 10,4               | 1,8      | 97                       | 11                       |
| M21    | 0,69                | 120      | 1,95   | 66,7              | 10,8               | 1,4      | 139                      | 11                       |
| M24    | 0,68                | 120      | 1,95   | 66,9              | 11,5               | 1,1      | 150                      | 11                       |
| M28    | 0,655               | 180      | 3,03   | 67,1              | 11,6               | 3,1      | 509                      | 25                       |

Tableau A-3 : Récapitulatif des flux entrants et sortants pour l'oxydation du méthanol à 25 MPa

Les erreurs possibles qui ont été répertoriées sont :

- la lecture du débit gazeux d'oxydant. Il y a une approximation de 0,01 m<sup>3</sup>/h sur une valeur d'environ 0,7 m<sup>3</sup>/h d'où 1,5 % d'erreur.
- la valeur du débit de méthanol sortant de la pompe 2. L'incertitude de la balance ajoutée aux erreurs possibles de transmission balance-superviseur mènent à une erreur maximale possible de 5 g/h pour des débits de 150 g/h d'où 3,5 % d'incertitude.
- le débit en eau, les mêmes sources d'erreur conduisent à une incertitude de 3 %.
- les concentrations des effluents liquides sont certifiées à 5 % près.



- la lecture des aires des pics en CPG nous donnent après étalonnage des pourcentages molaires comportant une incertitude de 0,5 % pour chaque composé gazeux.

Ainsi, pour tous les essais dont les bilans carbone sont présentés sur la Figure A-2, ces marges d'erreur donnent une incertitude de 6 %, valeur tolérable et qui nous permet de valider notre méthodologie.

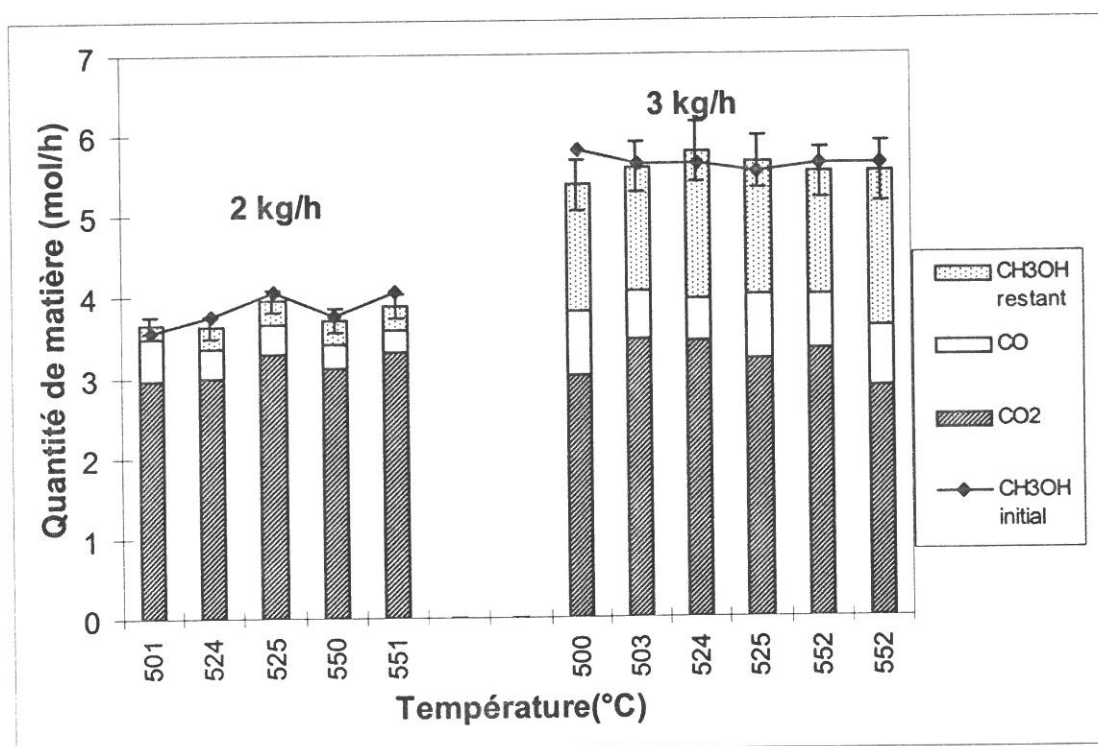
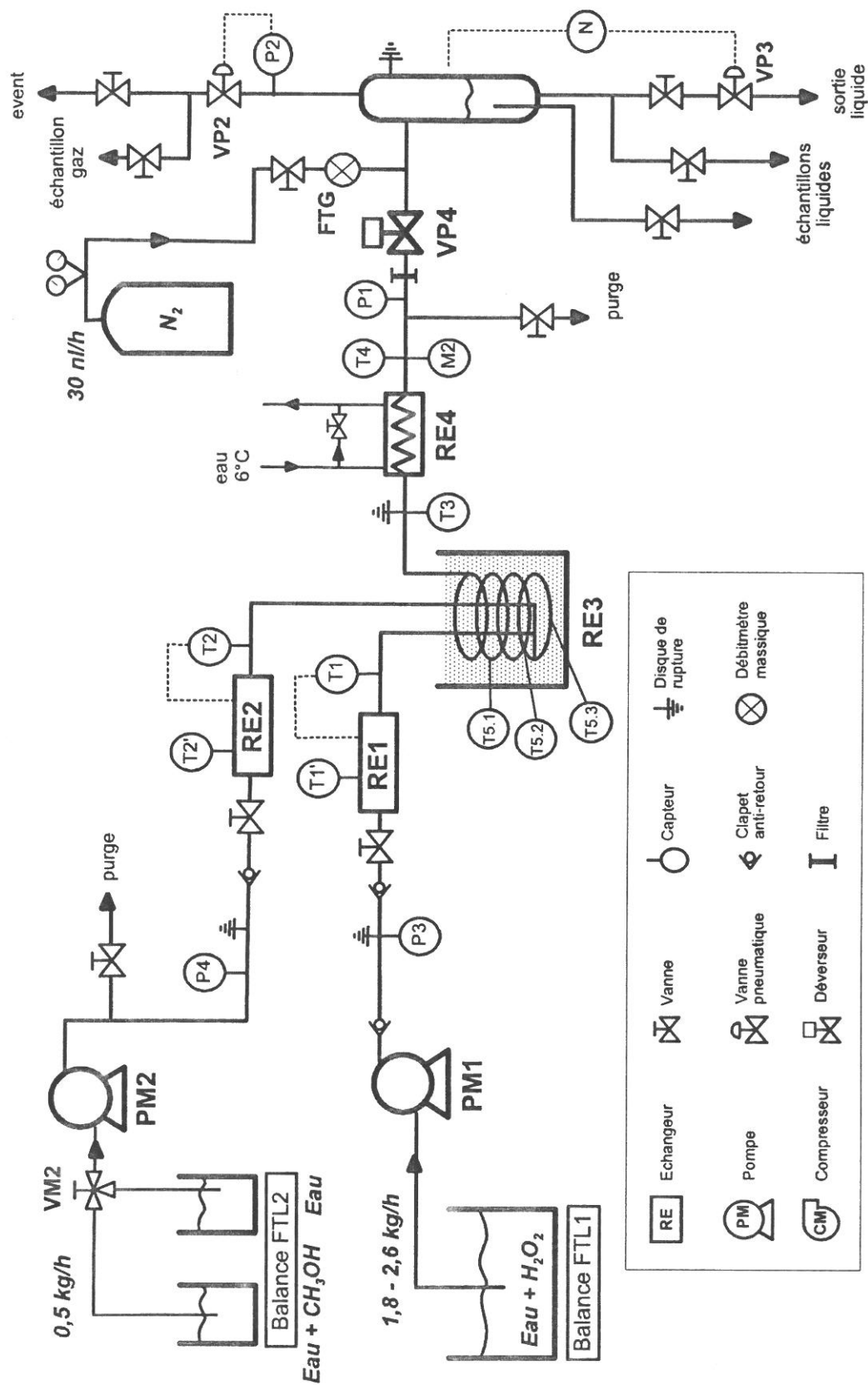


Figure A-2 : Bilan carbone pour l'oxydation du méthanol à 25 MPa

# Schéma de procédé du banc POSCEA pour l'oxydation du méthanol



## ANNEXE 5

## ANNEXE 6

### Procédure de démarrage

- 1) Allumer les balances et mettre en place les bidons remplis d'eau pure.
- 2) Ouvrir l'air pour le lit fluidisé jusqu'à l'apparition de bulles  $\Rightarrow$  Mettre sous tension RE3.
- 3) Ouvrir les 2 vannes murales du circuit d'eau réfrigérée  $\Rightarrow$  afficher 200 l/h.
- 4) Vérifier que le déverseur est entièrement dévissé.
- 5) Régler les pistons de PM1 et PM2 et mettre en marche PM1, PM2, RE1 et RE2.
- 6) Fermer progressivement le déverseur pour afficher 250 bar.
- 7) Monter la table élévatrice sous le lit fluidisé.
- 8) Fermer la vanne d'échantillon liquide en sortie du séparateur.
- 9) Injecter 30 NI/h de  $N_2$  pure à 3 bar dans le séparateur.

### Procédure de fonctionnement

- 1) Après 20 mn de stabilité, calculer les dilutions de  $CH_3OH$  et  $H_2O_2$  d'après les 2 débits.
- 2) Remplacer le bidon de PM1 par la solution de  $H_2O_2$ .
- 3) Après 20 mn de stabilité faire une mesure par CPG pour vérifier la teneur en  $O_2$  dans le gaz.
- 4) Basculer la vanne VM2 vers le bidon de la solution de  $CH_3OH$ .
- 5) Attendre de nouveau 20 mn pour s'assurer que tous les tubes sont remplis.
- 6) Après 30 mn de stabilité, faire une analyse CPG et un prélèvement de l'eau

### Procédure d'arrêt

- 1) Arrêter la chauffe de RE1, RE2, RE3.
- 2) Purger PM1 et PM2 en les faisant fonctionner avec de l'eau pure.
- 3) Abaisser la table élévatrice sous le lit fluidisé quand  $T_6 < 300^\circ C$
- 5) Ouvrir la vanne de purge manuelle du séparateur et arrêter le débit d'azote
- 6) Arrêter PM1 et PM2 lorsque  $T_1$  et  $T_2 < 150^\circ C$ .
- 7) Dévisser le déverseur VP4 pour dépressuriser le système.
- 8) Fermer les bidons d'alimentation et placer l'extrémité des trois tubes souples dans l'eau.
- 9) Fermer les vannes murales d'arrivée et retour d'eau réfrigérée.
- 10) Vider les bidons collecteurs.



# **Références Bibliographiques**

- (1) **GARRABOS Y., LE NEINDRE B., SUBRA P., CANSELL F. POMMIER C.**  
*Fluides critiques et gravité, fluides supercritiques et matériaux*  
 Ann. Chim. Fr. 1992, 17, 55-90.
  
- (2) **SUBRAMANIAM B. and McHUGH M.A.**  
*Reactions in Supercritical Fluids - A review*  
 Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25, 1-12.
  
- (3) **SAVAGE P.E., GOPALAN S.G., MIZAN T.I., MARTINO C.J. and BROCK E.E.**  
*Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals*  
 AIChE 1995, 41, 1723-1778.
  
- (4) **PAULAITIS M.E. and ALEXANDER G.C.**  
*Reactions in supercritical fluids. A case study of the thermodynamic solvent effects on a Diels Alder reaction in supercritical CO<sub>2</sub>*  
 Pure and Appl. Chem. 1987, 59, 61-68.
  
- (5) **POLIAKOFF M.S. HOWDLE S.M., JOBLING M. and GEORGE M.W.**  
*Organometallic chemistry in supercritical fluids*  
 Proc. 2nd Symp. Supercritical Fluids 1991, , 189.
  
- (6) **KAMAT S.V., IWASKEWYCZ B., BECKMAN E.J and RUSSEL A.J.**  
*Biocatalytic synthesis of acrylates in supercritical fluids: Tuning enzyme activity by changing pressure*  
 Proc. Nat. Acad. Sci. USA 1993, 90, 2940.
  
- (7) **ROSS D.S., HUM G.P and MIIN T.**  
*Isotop effects in supercritical water - Kinetic studies of coal liquifaction*  
 ACS Div. Fuel Chem. Prep. 1985, 30, 94.
  
- (8) **DESHPANDE G.V, HOLDER G.D. , BISHOP A.A., GOPAL J. and WENDER I.**  
*Extraction of coal using supercritical water*  
 Fuel 1984, 63, 956.
  
- (9) **BALDWIN R.M. and MANLEY J.A**  
*Pyrolysis and hydrolyrolysis of Kentucky oil shale in supercritical toluene under rapid heating conditions*  
 Fuel Proc. Technol. 1988, 17, 201.
  
- (10) **CROOCKS R.M. BARD A.J.**  
*Electrochemistry in near critical and supercritical fluides: 5 The dimerization of quinoline and acridine radical anions and dianions in ammonia from -70°C to 150°C*  
 J. Electroanal Chem. 1988, 240, 253.
  
- (11) **BUBACK M. and TUPS H.**  
*High pressure copolymerization of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO*  
 Physica B&C 1986, 139, 626.

- (12) **KUMAR S.F. and SUTER U.W.**  
*Precipitation polymerization of styrene in supercritical ethane*  
Poly. Prep. 1987, 282, 286.
- (13) **ZAGROBELNY J. and BRIGHT F.V.**  
*Influence solute fluid cluster ing on the photophysics of pyrene emission in supercritical C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*  
J. ACS 1992, 114, 7821.
- (14) **TROE J.**  
*Elementary reactions in compressed gases and liquids: From Collision Energy Transfer to Diffusion Control*  
J. Phys. Chem. 1986, 90, 357.
- (15) **PECK D.G., MEHTA A.J and JOHNSON K.P.**  
*Pressure tuning of chemical reaction equilibria in supercritical fluids*  
J. Phys. Chem. 1989, 93, 4297.
- (16) **KOLL P; BRONSTRUP B., METZER J.O.**  
*Chemical Engineering at supercritical conditions*  
Paulaitis M.E., Penninger J.M. Eds Ann Arbor Science: Ann Arbor, MI. 1993, 499.
- (17) **FRANCK E.U.**  
*Water and Aqueous solutions at high pressures and temperatures*  
Pure and Appl. Chem. 1970, 24, 13-30.
- (18) **FRANTZ J.D., DUBESSY J. and MYSEN B.**  
*An optical cell for raman spectroscopic studies of supercritical fluids and its application to the study of water to 500°C and 2000 bar*  
Chemical Geology 1993, 106, 9-26.
- (19) **POSTORINO P., TROMP R.H., RICCI M-A, SOPER A.K. and NEILSON G.W.**  
*The interatomic structure of water at supercritical temperatures*  
Nature 1993, 366, 668-670.
- (20) **UEMATSU M. and E.U. FRANCK**  
*Static Dielectric Constant of Water and Steam*  
J. Phys. Chem. Ref. Data 1980, 9, 1291-1306.
- (21) **TODHEIDE K. and FRANCK E.U.**  
*Das zweiphasengebiet und die kritische kurve im system kohlendioxid - wasser bis zu drucken von 3500 bar*  
Z. Phys. Chem. Neue Folge 1963, 37, 387-401.
- (22) **JAPAS M. and FRANCK E.U.**  
*High pressure phase equilibria and PVT Data of the water nitrogen system to 673 K and 250 MPa*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985, 89, 793-800.



- (23) **JAPAS M.L. and FRANCK E.U.**  
*High pressure phase equilibria and PVT data of the water oxygen system including Water air to 673 K and 250 MPa*  
 Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985, 89, 1268-1275.
- (24) **LENTZ H. and FRANCK E.U.**  
 Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969, 73, 28.
- (25) **BRUNNER E.**  
*Fluid mixtures at high pressures - IX Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane+water mixtures)*  
 J. Chem. Thermodynamics 1990, 22, 335-353.
- (26) **MARTYNOVA O.I.**  
*High temperature, high pressure electrochemistry in aqueous solutions*  
 D. de G. Jones and R.W. Staehle, eds Houston: National association of corrosion engineers
- (27) **MARSHALL W.L. and FRANCK E.U.**  
*Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bar New international formulation and its background*  
 J. Phys. Chem. Ref. Data 1981, 10, 295-304.
- (28) **ABRAHAM M.A. and KLEIN M.T.**  
*Pyrolysis of benzylphenylamine neat and with tetralin, methanol, and water solvents*  
 Ind. Eng. Chem. Res. 1985, 24, 300-306.
- (29) **HUPPERT G.L., WU B.S., TOWNSEND H., KLEIN M.T. and PASPEK S.C.**  
*Hydrolysis in supercritical water: identification and implication of a polar transition state*  
 Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 161-165.
- (30) **LEE D-S and GLOYNA E.F.**  
*Hydrolysis and oxidation of acetamide in supercritical water*  
 Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 1587-1593.
- (31) **TSAO C.C., ZHOU Y., LIU X. and HOUSER T.J.**  
*Reactions of Supercritical Water with Benzaldehyde, Benzylidenetribenzylamine, Benzyl Alcohol and Benzoic Acid*  
 J. Supercrit. Fluids 1992, 5, 107-113.
- (32) **PENNINGER J.M.L. and KOLMSCHATE J.M.M.**  
*Chemistry of methoxynaphthalene in Supercritical Water*  
 Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium 1988, 406, 242-257.
- (33) **KLEIN M.T., TORRY L.A., WU B.C. and TOWNSEND S.H.**  
*Hydrolysis in Supercritical Water: Solvent Effects as a Probe of the Reaction Mechanism*  
 J. Supercrit. Fluids 1990, 3, 222-227.

- (34) **TILTSCHER H., WOLF H., SCHELCHSHORN J.**  
*Utilization of supercritical fluid solvent-effects in heterogeneous catalysis*  
J. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1984, 88, 897.
- (35) **LI Z. and HOUSER T.J.**  
*Kinetics of the catalyzed supercritical water quinoline reaction*  
Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 2456-2459.
- (36) **XU X., De ALMEIDA C. and ANTAL M.J. Jr.**  
*Mechanism and Kinetics of the Acid-Catalyzed Dehydration of Ethanol in Supercritical Water*  
J. Supercrit. Fluids 1990, 3, 228-232.
- (37) **XU X., De ALMEDIA C. and ANTAL M.J.**  
*Mechanism and kinetics of the acid catalyzed formation of ethene and diethyl ether from the ethanol in supercritical water*  
Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 1478-1485.
- (38) **NARAYAN R. and ANTAL M.J.**  
*Kinetic Elucidation of the Acid Catalyzed Mechanism of 1-Propanol Dehydration in Supercritical Water*  
Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium 1988, 406, 226-241.
- (39) **NARAYAN R. and ANTAL M.J.**  
*Influence of pressure on the acid-catalyzed rate constant for 1-propanol dehydration in supercritical water*  
J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1927-1931.
- (40) **HOLGATE H.R. and TESTER J.W.**  
*Fundamental kinetics and mechanism of hydrogen oxidation in supercritical water*  
Comb. Sci. and Tech. 1993, 88, 369-397.
- (41) **THORNTON T.D. and SAVAGE P.E.**  
*Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water*  
AIChE J. 1992, 38, 321-327.
- (42) **CRAIN N., TEBBAL S., LI L. and GLOYNA E.F.**  
*Kinetics and reaction pathways of pyridine oxidation in supercritical water*  
Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 2259-2268.
- (43) **RICE S.F. STEEPER R.R. and LaJEUNESSE C.A.**  
*Destruction of representative navy wastes using supercritical water oxidation*  
Sandia Report 1993, SAND-94-8203.
- (44) **ROFER C.K. and STREIT G.E.**  
*Phase II Final report: Oxidation of Hydrocarbons and Oxygenates in Supercritical Water*  
Los Alamos Report LA-11700-MS 1989, DOE/HWP-90.

- (45) **BRUNNER G. H.**  
*Extraction and destruction of waste with supercritical water*  
NATO conference 1993, 697-705.
- (46) **YANG H.H. and ECKERT C.A.**  
*Homogenous Catalysis in the Oxidation of p-Chlorophenol in Supercritical Water*  
Ind. Eng. Res. 1988, 27, 2009-2014.
- (47) **BOOCK L.T. LaMARCA C. and KLEIN M.T.**  
*Hydrolysis and oxidation in supercritical water*  
Endeavour 1993, 17, 180-185.
- (48) **DIXON C.N. and ABRAHAM M.A.**  
*Conversion of methane to methanol by catalytic supercritical water oxidation*  
J. Supercrit. Fluids 1992, 5, 269-273.
- (49) **HOWARD J.B. , WILLIAMS G.C. and FINE D.H.**  
  
Symp. (Int.) Combust. [Proc.] 1973, 14, 979.
- (50) **HELLING R.K. and TESTER J.W.**  
*Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water*  
Energy & Fuels 1987, 1, 417-426.
- (51) **HOLGATE H.R. and TESTER J.W.**  
*Oxidation of hydrogen and carbon monoxide in Sub- and supercritical water: reaction kinetics, pathways, and density effects: 1. Experimental results*  
J. Phys. Chem. 1994, 98, 800-809.
- (52) **HOLGATE H.R., WEBLEY P.A., TESTER J.W. and HELLING R.K.**  
*Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and the Water-Gas shift reaction on observed kinetics*  
Energy & Fuels 1992, 6, 586-597.
- (53) **WEBLEY P.A. and TESTER J.W.**  
*Fundamental kinetics of methane oxidation in supercritical water*  
Energy & Fuels 1991, 5, 411-419.
- (54) **TESTER J.W., WEBLEY P.A. and HOLGATE H.R.**  
*Revised global kinetics measurements of methanol oxidation in supercritical water*  
Ind. Eng. Res. 1993, 32, 236-239.
- (55) **HELLING R.K. and TESTER J.W.**  
*Oxidation of Simple Compounds and Mixtures in Supercritical Water: Carbon monoxide, Ammonia, and Ethanol*  
Environ. Sci. Technol. 1988, 22, 1319-1324.

- (56) **LI R., THORNTON T.D. and SAVAGE P.E.**  
*Kinetics of CO<sub>2</sub> formation from the oxidation of phenols in supercritical water*  
Environ. Sci. Technol. 1992, 26, 2388-2395.
- (57) **LI R., SAVAGE P.E. and SZMUKLER D.**  
*2-chlorophenol oxidation in supercritical water; global kinetics and reaction products*  
AIChE J. 1993, 39, 178-187.
- (58) **THORNTON T.D. and SAVAGE P.E.**  
*Phenol oxidation in Supercritical Water*  
J. Supercrit. Fluids 1990, 3, 240-248.
- (59) **THORNTON T. D., LADUE D.E., and SAVAGE P.E.**  
*Phenol oxidation in supercritical water: formation of dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, and related compounds*  
Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 1507-1510.
- (60) **THORNTON T.D. and SAVAGE P.E.**  
*Phenol oxidation pathways in supercritical water*  
Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 2451-2456.
- (61) **ANTAL M.J. BRITTAN A., DeALMEIDA C., RAMAYYA S. and ROY J.C.**  
*Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water*  
Supercritical Fluids, ACS Symposium 1985, 329, 77-86.
- (62) **HOLGATE H.R. and J.W. TESTER**  
*Oxidation of hydrogen and carbon monoxide in Sub- and supercritical water: reaction kinetics, pathways, and density effects: 2. Elementary reaction modeling*  
J. Phys. Chem. 1994, 98, 810-822.
- (63) **BROCK E.E. and SAVAGE P.E.**  
*Detail chemical kinetics model for supercritical water oxidation of C1 compounds and H<sub>2</sub>*  
AIChE 1995, 41, 1874-1888.
- (64) **DAGAUT P., DANEY de MARCILLAC, TAN Y., CATHONNET M., BOETTNER J.C.**  
*Chemical kinetic modeling of the supercritical water oxidation of simple fuels: H<sub>2</sub>, CO and CH<sub>4</sub>*  
J. Chim. Phys. 1995, 92, 1124-1141.
- (65) **ROFER C.K. and STREIT G.E.**  
*Kinetics and Mechanism of Methane Oxidation in Supercritical Water*  
Los Alamos Report LA-11439-MS 1988, DOE/HWP-64.
- (66) **WEBLEY P.A. and TESTER J.W.**  
*Fundamental Kinetics of methanol oxidation in supercritical water*  
Supercritical Fluid Science and Technology ACS Symposium 1988, 406, 259-275.

- (67) **JIN Lei, SHAH Y.T. and ABRAHAM M.A.**  
*The effect of supercritical water on the catalytic oxidation of 1,4 Dichlorobenzene*  
 J. Supercrit. Fluids 1990, 3, 233-239.
- (68) **JIN L., DING Z. and ABRAHAM M.A.**  
*Catalytic supercritical water oxidation of 1,4 Dichlorobenzene*  
 Chem. Eng. Sci. 1992, 47, 2659-2664.
- (69) **SUPPES G.J., OCCHIOGROSSO R.N. and McHUGH M.A.**  
*Oxidation of cumene in supercritical water*  
 Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1152-1156.
- (70) **DOOLEY K.M. and KNOPF F.C.**  
*Oxidation catalysis in a supercritical fluid medium*  
 Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, 1910-1916.
- (71) **PANG T., YE M., KNOPF F.C. and DOOLEY K.M.**  
*Catalytic oxidation of model waste aromatic hydrocarbons in a dense fluid*  
 Chem. Eng. Comm. 1991, 110, 85-97.
- (72) **SUPPES G.J. and McHUGH M.A.**  
*Solvent and Catalytic metal effects on the decomposition of cumene hydroperoxide*  
 Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1146-1152.
- (73) **THOMASON T.B., HONG G.T., SWALLOW K.C. and KILLILEA W.R.**  
*The Modar supercritical water oxidation process*  
 Innovative waste treatment technology series, vol I 1990, 31-42.
- (74) **TESTER J.W., HOLGTE H.R., ARMELLINI F.J., WEBLEY P.A., KILLILEA W.R., HONG G.T.**  
*Supercritical water oxidation technology: A review of process development and fundamental research*  
 ACS Symposium 518 1991, 35-75.
- (75) **MODELL M.**  
*Supercritical water oxidation*  
 Standard Handbook of hazardous waste treatment and disposal 1987, 8.153-8.168.
- (76) **VEDPRAKASH S.M. VIJAYKUMAR V.M. and JYESHTHARAJ B.J.**  
*Wet air oxidation*  
 Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 2-48.
- (77) **A. PAIRE**  
*Etude de la destruction de composés organiques par le médiateur argent (II)*  
 Note Technique CEA

- (78) **C. DELTEIL et J.C. BROUDIC**  
*ATALANTE : Destruction des Liquides Organiques : étude comparative des procédés envisageables pour la minéralisation des produits organiques*  
Note Technique CEA
- (79) **MOHIUDDIN J.**  
*First International Workshop on supercritical water oxidation, Briefing Book.*  
Jacksonville, FL, February 6-9 1995,
- (80) **SVOBODA J.M. and VALENTICH D.J.**  
*Design requirements for the supercritical water oxidation test bed*  
EGG-WTD-11199 1994,
- (81) **RICE S.F. LaJEUNESSE C.A., HANUSH R.G., AIKEN J.D and JOHNSTON S.C.**  
*Supercritical water oxidation of colored smoke, dye and pyrotechnic compositions*  
Sandia Report 1994, SAND-94-8209.
- (82) **GLOYNA E.F., LI L. and McBRAYER R.N.**  
*Engineering aspects of supercritical water oxidation*  
Wat. Sci. Tech. 1994, 30, 1-10.
- (83) **DUBOIS M.A.**  
*Dégradation de résines échangeuses d'ions par oxydation par voie humide en conditions sous-critiques et supercritiques*  
Thèse de l'Université de Provence - Aix Marseille I 1994,
- (84) **LUCK F. BONNIN C., NIEL G. and NAUD G.**  
*Caractérisation des sous produits d'oxydation des boues en conditions sous critiques et supercritiques*  
Rev. Sci. Eau 1995, 8, 481-492.
- (85) **MODELL M.**  
*Treatment of pulp mill sludges by supercritical water oxidation. Final report*  
DOE/CE/40914 1990, DE 91 002626.
- (86) **STASZAK C.N., MALINOWSKI K.C. and KILLILEA W.R.**  
*The pilot scale demonstration of the Modar oxidation process for the destruction of hazardous organic waste materials*  
Envir. Prog. 1987, 6, 39-43.
- (87) **SCHMIEDER H., GOLDBACKER H. and PETRICH G.**  
*Cleaner chemical process*  
Interdisciplinary Science Review 1993, 18, 207-215.
- (88) **BARNES C.M.**  
*Evaluation of tubular reactor designs for supercritical water oxidation of US department of energy mixed wastes*  
Idaho National Laboratory Report 1994, INEL 94/0223.



- (89) **MODELL M.**  
*Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water.*  
 US PATENT n°4 543 190 1985,
- (90) **Modell M.**  
*Detoxification and disposal of hazardous organic chemicals by processing in supercritical water*  
 Final report, US Army contract n° DAMD 17-80-C-0078 1987,
- (91) **THOMASON T.B. and MODELL M.**  
*Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes*  
 Hazardous Waste 1984, 1, 453-467.
- (92) **BOUKIS N. LANDVATTER R., HABICHT W., FRANZ G., LEISTIKOW S., KRAFT R. , JACO**  
*First experimental SCWO corrosion results of Ni base alloys fabricated as pressure tubes exposed to oxygen containing diluted hydrochloric acid at T<450 °C, P=25 MPa*  
 1th International workshop on SCWO 1995, Jacksonville, FL.
- (93) **LATANISION R.M. and SHAW R.W.**  
*Corrosion in supercritical water oxidation systems*  
 Workshop summary 1993, MIT-EL 93-006.
- (94) **GLOYNA E.F. and LI L.**  
*Supercritical water oxidation research and development update*  
 Environ. Progress 1995, 14, 182-192.
- (95) **HUANG S., DAEHLING K., CARLESON T.E., ABDEL-LATIF M., TAYLOR P., WAI C. and P**  
*Electrochemical measurements of corrosion of irons alloys in supercritical water*  
 Supercritical Fluid science and technology, ACS Symposium 1988, 406, 287-300.
- (96) **XU YONGLI**  
*the material corrosion under supercritical and high temperature steam conditions*  
 Kerforschungszentrum Karlsruhe 1994, Rapport interne n°5318.
- (97) **HONG G.T. and ORDWAY D.W.**  
*Materials testing in supercritical water oxidation systems*  
 1th International workshop on SCWO 1995, Jacksonville, FL.
- (98) **THOMAS A.J. and E.F. GLOYNA**  
*Corrosion behavior of high grade alloys in the supercritical water oxidation of sludges*  
 Technical report CRWR 229 1991,
- (99) **HAZLEBECK D.A., DWNEY K.W., ELLIOTT J.P. and SPRITZER M.H.**  
*Design of corrosion resistant HTO systems for DoD hazardous wastes*  
 1th International workshop on SCWO 1995, Jacksonville, FL.

- (100) **BRAMLETTE T.T., MILLS B.E., HENCKEN K.R., BRYNILDSON M.E., and MODELL M.**  
*Destruction of DOE/DP Surrogate Wastes with Supercritical Water Oxidation Technology*  
Sandia Report 1990, SAND-90-8229.
- (101) **HONG G.T., KILLILEA W.R. and ORDWAY D.W.**  
*Zirconium oxide ceramics for surfaces exposed to high temperature water oxidation environments*  
US PATENT n° 5 358 645 1994,
- (102) **GARCIA K.M. and MIZIA R.**  
*Corrosion investigation of multilayered ceramics and experimental nickel alloys in scwo process environments*  
1th International workshop on SCWO 1995, Jacksonville, FL.
- (103) **MODELL M. KUCHARICH E.F., ROONEY M.R.**  
*Supercritical water oxidation process of organics with inorganics*  
US PATENT n° 5 252 224 1993,
- (104) **MUEGGENBURG H.H., ROUSAR D.C. and YOUNG M.F.**  
*Supercritical water oxidation reactor with wall conduits for boundary flow control*  
US PATENT n° 5 387 398 1995,
- (105) **McGUINNESS T.G.**  
*Supercritical oxidation reactor apparatus and method*  
PATENT WO 94/18128 1994,
- (106) **GOEMANS M.G.E, LI L. and GLOYNA E.F.**  
*Separation of inorganic salts from supercritical water by cross flow microfiltration*  
Sep. Sci. Technol. 1995, 30, 1491-1509.
- (107) **MODELL M.**  
*Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water*  
US PATENT n° 4 338 199 1982,
- (108) **HONG G.T., KILLILEA W.R. and THOMASON T.B.**  
*Method for solids separation in a wet oxidation type process*  
US PATENT n° 4,822,497 1989,
- (109) **SWALLOW K.C., KILLILEA W.R., HONG G.T. and BOURHIS A.L.**  
*Process for the oxidation of materials in water at supercritical temperatures utilizing reaction rate enhancers*  
US PATENT n°5 232 604 1993,
- (110) **HUANG C-Y**  
*Apparatus and method for supercritical water oxidation*  
US PATENT n° 5 100 560 1992,

- (111) **HUANG C-Y BARNER H. E., ALBANO J.V., KILLILEA W.R. HONG G.T.**  
*Method for supercritical water oxidation*  
WO PATENT n° 92/21621 1992, .
- (112) **BARNER H.E. HUANG C-Y, KILLILEA W.R. and HONG G.T.**  
*Supercritical water oxidation with overhead effluent quenching*  
US PATENT n° 5 200 093 1993, .
- (113) **E. SCHMIDT**  
*Properties of water and steam in SI units 0-800°C 0-1000 bar*  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1989, R. Oldenbourg Munchen.
- (114) **WEBLEY P.A., TESTER J.W. and HOLGATE H.R.**  
*Oxidation kinetics of ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530-700 C at 246 bar*  
Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 1745-1754.
- (115) **WEBLEY P.A.**  
*Fundamental oxidation kinetics of simple compounds in supercritical water*  
Ph-D Thesis M.I.T. 1989,
- (116) **TAKENOUCHI S. and KENNEDY G.C.**  
*The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures*  
American Journal of Science 1964, 262, 1055-1074.
- (117) **CARROLL J. J., SLUPSKY J.D. and MATHER A.E.**  
*The solubility of carbon dioxide in water at low pressure*  
J. Phys. Chem. Ref. data 1991, 20, 1201-1209.



183

## Liste des Tableaux

|                                                                                                                | Pages   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Tableau 1-1 : Coordonnées critiques de quelques fluides utilisés lors des études de réactions chimiques.       | 22      |
| Tableau 1-2 : Comparaison des propriétés des FSC, des liquides et des gaz.                                     | 23      |
| Tableau 1-3: Exemples de réactions dans les FSC.                                                               | 24      |
| Tableau 1-4 : Liste des bancs d'essai existants pour les études fondamentales.                                 | 33      |
| Tableau 1-5 : Valeurs des ordres cinétiques de différents composés organiques.                                 | 36      |
| Tableau 1-6 : Molécules modélisées par une cinétique détaillée.                                                | 40      |
| <br>Tableau 2-1 : Principales installations dans le monde dédiées au traitement des déchets OHT.               | <br>53  |
| Tableau 2-2 : Temps de passage (en secondes) pour la destruction totale à 25 MPa.                              | 55      |
| Tableau 2-3 : Produits traités par OHT.                                                                        | 56      |
| Tableau 2-4 : Caractéristiques des principaux déchets définis par le DoE.                                      | 57      |
| <br>Tableau 3-1 : Dimensions et matériaux des réacteurs serpentins utilisés.                                   | <br>75  |
| Tableau 3-2 : Actions de l'automate pour mettre en sécurité l'installation.                                    | 78      |
| Tableau 3-3 : Rappel des principales caractéristiques du banc OHT.                                             | 87      |
| <br>Tableau 4-1 : Conditions opératoires pour l'oxydation du dodécane dans un réacteur 1/4'' de 7 m.           | <br>94  |
| Tableau 4-2 : Résultats des oxydations du dodécane.                                                            | 95      |
| Tableau 4-3 : Conditions opératoires et résultats pour l'oxydation du dodécane dans un réacteur 1/4'' de 13 m. | 97      |
| Tableau 4-4 : Influence des débits pour les oxydations à 420 °C, 30 MPa et 6 % en dodécane.                    | 98      |
| Tableau 4-5 : Optimisation des débits pour les oxydations à 30 MPa dans le réacteur de 1/4''x 7 m.             | 199     |
| Tableau 4-6 : Rendement de destruction du dodécane dans les réacteurs 1/4''.                                   | 103     |
| Tableau 4-7 : Oxydation du dodécane dans un réacteur 3/8''x 5 m.                                               | 104     |
| Tableau 4-8 : Rendement de destruction du dodécane dans le réacteur 3/8''.                                     | 107     |
| Tableau 4-9 : Oxydation du dodécane dans un réacteur 9/16'' x 5 m.                                             | 109     |
| Tableau 4-10 : Taux de destruction pour les essais à 30 MPa dans le réacteur 9/16''                            | 112     |
| Tableau 4-11 : Variation des débits pour les oxydations à 30 MPa et 460 °C dans le réacteur 9/16''.            | 113     |
| Tableau 4-12 : Variation des débits pour les oxydations à 30 MPa et 500 °C dans le réacteur 9/16''.            | 114     |
| Tableau 4-13 : Oxydation de la TLA diluée dans le dodécane.                                                    | 117     |
| Tableau 4-14 : Oxydation du TBP diluée dans le dodécane.                                                       | 118     |
| Tableau 4-15 : Résumé de quelques propriétés thermodynamiques de l'eau et de l'oxygène                         | 120     |
| <br>Tableau 5-1 : Temps de passage (secondes) pour les débits et les températures extrêmes.                    | <br>133 |
| Tableau 5-2 : Conditions initiales des oxydations du méthanol dilué.                                           | 135     |
| Tableau 5-3 : Concentrations des différents composés en sortie de réacteur.                                    | 136     |



|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 5-4 : Résultats des oxydations du méthanol dilué à 0,1 %.                    | 138 |
| Tableau 5-5 : Constantes de vitesse moyennes.                                        | 139 |
| Tableau 5-6 : Comparaison de différents coefficients d'Arrhénius.                    | 140 |
| Tableau 5-7 : Critères de comparaison des oxydations du méthanol.                    | 143 |
| Tableau 5-8 : Solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau suivant différents équilibres | 145 |

## Liste des Figures

|                                                                                                                                                                            | Pages |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Figure 1-1 : Diagramme de phase (P,T) d'un corps pur.                                                                                                                      | 22    |
| Figure 1-2 : Constante diélectrique statique en fonction de la température.                                                                                                | 25    |
| Figure 1-3 : Propriétés de l'eau supercritique en fonction de la température.                                                                                              | 26    |
| Figure 1-4 : Courbes critiques de plusieurs systèmes binaires aqueux.                                                                                                      | 27    |
| Figure 1-5 : Courbes critiques de huit systèmes binaires n-alcane / eau avec des nombres de carbone $i = 1, 3, 6, 12, 18, 24, 30, 36$ .                                    | 28    |
| Figure 1-6 : Solubilité de sels minéraux dans l'eau supercritique à 25 MPa en fonction de la température.                                                                  | 29    |
| Figure 1-7 : Graphe d'Arrhénius pour l'oxydation de composés organiques.                                                                                                   | 35    |
| Figure 2-1 : Réacteur tubulaire d'après le procédé Modéc.                                                                                                                  | 60    |
| Figure 2-2 : Réacteur coaxial d'après Gloyna.                                                                                                                              | 61    |
| Figure 2-3 : Réacteur réservoir d'après le procédé MODAR.                                                                                                                  | 63    |
| Figure 3-1 : Schéma simplifié du procédé d'oxydation hydrothermale.                                                                                                        | 73    |
| Figure 3-2 : Rendement de formation du CO <sub>2</sub> pour l'oxydation du méthanol à 25 MPa                                                                               | 84    |
| Figure 3-3 : Bilan matière pour l'oxydation du méthanol à 25 MPa.                                                                                                          | 86    |
| Figure 4-1 : Profil de température le long du réacteur.                                                                                                                    | 90    |
| Figure 4-2 : Rendements de formation du CO <sub>2</sub> pour l'oxydation du dodécane dans le réacteur 1/4'' x 7 m.                                                         | 93    |
| Figure 4-3 : Rendements de formation du CO + CO <sub>2</sub> pour l'oxydation du dodécane dans le réacteur 1/4'' x 7 m.                                                    | 94    |
| Figure 4-4 : R <sub>CO2</sub> en fonction du temps de passage pour différentes températures.                                                                               | 95    |
| Figure 4-5 : Influence du débit en dodécane sur le R <sub>CO2</sub> à 30 MPa pour différentes isothermes avec 1,5 kg/h.                                                    | 102   |
| Figure 4-6 : Influence du rapport stoechiométrique sur R <sub>CO2</sub> à 30 MPa en fonction de la température pour l'oxydation de 90 g/h de dodécane dans 1,5 kg/h d'eau. | 101   |
| Figure 4-7 : Bilan carbone pour l'oxydation D24 (30 MPa et 500 °C).                                                                                                        | 103   |
| Figure 4-8 : R <sub>CO2</sub> en fonction de la pression et de la température dans un réacteur en 3/8''.                                                                   | 105   |
| Figure 4-9 : Bilan carbone pour l'oxydation DD9 (59 MPa et 440 °C).                                                                                                        | 107   |



|                                                                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 4-10 : DCO en fonction de la pression et de la température dans un réacteur en 9/16''.                                           | 110 |
| Figure 4-11 : Taux de destruction du dodécane en fonction de la température dans trois réacteurs tubulaires différents.                 | 112 |
| Figure 4-12 : Influence des débits sur la DCO à 30 MPa et 460 °C.                                                                       | 114 |
| Figure 4-13 : Influence des débits sur la DCO à 30 MPa et 500 °C.                                                                       | 115 |
| Figure 4-14 : Profil de température au niveau du mélangeur et du réacteur 9/16'' pour 1,6 kg/h d'eau avec 105 g/h de dodécane à 30 MPa. | 116 |
| Figure 4-15 : Domaine d'exploitation de notre installation dans le diagramme de phase (P,T)                                             | 119 |
| Figure 5-1 : Schéma du banc d'essai pour l'oxydation du méthanol.                                                                       | 127 |
| Figure 5-2 : Schéma de principe de l'échantillonnage de l'eau sous pression.                                                            | 131 |
| Figure 5-3 : Profils d'oxydation du méthanol.                                                                                           | 137 |
| Figure 5-4 : Méthode graphique pour la détermination de l'ordre de la réaction.                                                         | 139 |
| Figure 5-5 : Graphe d'Arrhénius.                                                                                                        | 140 |
| Figure 5-6 : Bilan Carbone pour l'oxydation du méthanol à 0,1 %.                                                                        | 144 |
| Figure 5-7 : Rendement de formation de CO en fonction du temps de passage.                                                              | 142 |
| Figure 5-8 : Rendement de formation du CO <sub>2</sub> en fonction du temps de passage.                                                 | 143 |

