



HAL
open science

Approches micro- et millifluidiques pour étudier la production d'hydrogène dans les milieux multiphasiques CO₂/H₂O dans les conditions géologiques

Cyrielle Fauveau

► **To cite this version:**

Cyrielle Fauveau. Approches micro- et millifluidiques pour étudier la production d'hydrogène dans les milieux multiphasiques CO₂/H₂O dans les conditions géologiques. Matériaux. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0099 . tel-04051497

HAL Id: tel-04051497

<https://theses.hal.science/tel-04051497>

Submitted on 30 Mar 2023

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Cyrielle FAUVEAU

**APPROCHES MICRO- ET MILLIFLUIDIQUES POUR ETUDIER LA
PRODUCTION D'HYDROGENE DANS LES MILIEUX
MULTIPHASIQUES CO₂/H₂O DANS DES CONDITIONS
GEOLOGIQUES**

Sous la direction de : Samuel MARRE
(co-directeur : Cyril AYMONIER)

Soutenue le 29 Mars 2021

Membres du jury :

M. Mario MAGLIONE	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS	Président du jury
M. Mohamed AZAROUAL	Directeur Adjoint ISTO Responsable partenariat stratégique, BRGM	Rapporteur
Mme. Séverine CAMY	Professeure, INP-ENSIACET	Rapporteur
M. Sébastien CARGOU	Directeur général, BlackHole Lab	Examineur
M. Olivier JOUBERT	Professeur, IMN-CNRS	Examineur
M. Cyril AYMONIER	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS	Directeur de thèse
M. Samuel MARRE	Directeur de recherche, ICMCB-CNRS	Directeur de thèse

Approches micro- et millifluidiques pour étudier la production d'hydrogène dans les milieux multiphasiques CO₂/H₂O dans des conditions géologiques

Résumé : Le principal challenge lié au réchauffement climatique concerne la gestion des émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO₂). Une des stratégies pour répondre à cette problématique repose sur le stockage géologique de ce déchet au sein des aquifères salins. Une voie envisagée pour combiner stockage et valorisation du CO₂ est sa bioconversion en méthane (CH₄) par des micro-organismes vivant dans ces environnements profonds par méthanogénèse (objectif du projet ERC BIGMAC). Toutefois, cette bioconversion nécessite la présence d'hydrogène. Ainsi, une voie prometteuse pour générer artificiellement de l'hydrogène *in situ* est l'oxydation du fer dans les milieux aqueux saturés en CO₂ ($\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$). Le principal objectif de ce travail de thèse concerne donc la détermination des cinétiques de production d'hydrogène dans un milieu aqueux contrôlé en pression de CO₂ (1-200 bar) et en température (25-80 °C). Pour réaliser les expériences, un réacteur millifluidique en saphir a été développé, optimisé et couplé avec des techniques de caractérisation spécifiques (*i.e.* chromatographie en phase gazeuse, diffraction des rayons X, *etc.*). Cela a permis d'étudier et de quantifier la production d'hydrogène principalement en fonction du temps, de la température et de la pression. L'acquisition de ces données a permis une première estimation de la quantité d'hydrogène pouvant être produite au sein d'un aquifère. Cependant, afin de prendre en compte les caractéristiques géométriques du lieu de stockage (*i.e.* milieu poreux), nous avons développé et utilisé des outils microfluidiques mimant des milieux géologiques profonds (porosité, perméabilité, pression et température). Des microréacteurs en saphir ont été spécialement conçus pour répondre aux objectifs visés. Les propriétés mécaniques et optiques du saphir ont permis de réaliser des analyses *in situ* de la réaction de production d'hydrogène sous pression de CO₂ et en température. La formation des produits (FeCO₃) et/ou la disparition des réactifs (CO₂) de la réaction ont notamment pu être étudiées *via* l'utilisation d'un spectromètre infrarouge.

Mots-clés : production d'hydrogène, corrosion du fer, milieux géologiques, haute pression, réacteurs micro- et millifluidiques en saphir.

Micro- and millifluidic approaches for studying the hydrogen production in multiphasic CO₂/H₂O media under geological conditions

Abstract: The main challenge related to global warming concerns the management of greenhouse gas emissions such as carbon dioxide (CO₂). One of the strategies envisioned to overcome this issue is based on the geological storage of this waste within saline aquifers. A promising way considered combining storage and valorization of CO₂ through its bioconversion to methane (CH₄) by microorganisms living in these deep environments by methanogenesis (objective of the ERC BIGMAC project). However, this bioconversion requires hydrogen. Hence, it is necessary to generate hydrogen *in situ* and this can be achieved by oxidizing iron in aqueous media saturated with CO₂ ($\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$). The main objective of this PhD thesis therefore concerns the determination of the hydrogen production kinetics in an aqueous media under CO₂ pressure (1-200 bar) and temperature (25-80 °C). To carry out these experiments, a millifluidic sapphire reactor was developed, optimized and coupled with specific characterization techniques (*i.e.* gas chromatography, X-ray diffraction, *etc.*). This set up allows studying and quantifying hydrogen production as a function of time, temperature and pressure. A first estimation of the amount of hydrogen produced in an aquifer is then possible. However, in order to take into account the geometrical characteristics of the storage site (*i.e.* porous medium), we have developed and used microfluidic tools mimicking deep geological environments (porosity, permeability, pressure and temperature). Sapphire microreactors have been specially manufactured to reach these objectives. The mechanical and optical properties of sapphire allow performing *in situ* analysis for hydrogen production under CO₂ pressure and temperature. The formation of the product (H₂) and by product (FeCO₃) and / or the disappearance of the reactants (CO₂) of the reaction could in particular be studied using an infrared spectroscopy.

Keywords: Hydrogen production, iron corrosion, geological media, high pressure, sapphire micro- and millifluidics reactors

Remerciements

Réaliser une thèse dans la région du mascaret revient effectivement à prendre une vague qui va nous faire vivre une expérience avec des hauts et des bas ...scientifiques ! C'est aussi une expérience complexe au niveau personnel et professionnel. Pour ma part, l'aventure commence en 2017 avec la rencontre de mes deux directeurs de thèse : Samuel Marre et Cyril Aymonier. Je souhaite les remercier pour leur accompagnement et pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse. Elle se termine en 2021 et je souhaite remercier Mme. Camy et M. Azaroual pour avoir accepté de la rapporter ainsi que M. Joubert, M. Cargou et M. Maglione de s'y être intéressé.

Je souhaite souligner les conditions financières exceptionnelles dans lesquelles j'ai effectué ma thèse. Grâce au financement européen soutenant le projet BIG MAC, nous avons pu nous consacrer pleinement aux aspects techniques et scientifiques du projet. Merci donc à l'Union Européenne d'avoir investi dans un projet d'avenir et de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de l'ICMCB (Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux). Merci à Mario Maglione, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueillie et d'avoir mis à disposition l'espace nécessaire au bon déroulement du projet.

Plus particulièrement, pendant ces 3 années, j'ai travaillé dans le groupe 7 spécialisé dans les fluides supercritiques où j'ai été encadrée d'un point de vue scientifique mais aussi technique. Scientifiquement, en plus de mes deux directeurs de thèse, j'ai eu la chance d'avoir un encadrement plus rapproché et personnalisé. Dans un premier temps, Anaïs, tu as été ma toute première collègue de bureau, tu m'as appris les rudiments des expériences de haute pression et tu m'as aussi accompagnée dans les rires et les désarrois du début. J'ai beaucoup partagé et appris avec toi, merci pour ton expérience, ta patience et ton écoute. Ensuite Sandy, tu es arrivée pour ma dernière année de thèse et pas la moindre. Tu m'as soutenue techniquement et moralement. Merci pour ta pédagogie et ton écoute. De plus, collaborer avec toi sur les expériences de microfluidique était une expérience très enrichissante. Techniquement, je tiens à remercier Olivier pour son accompagnement dans les montages

d'expériences, sa réactivité à chaque demande, sa bonne volonté et sa bienveillance. Merci à Gilles pour son aide en DRX et son travail pour l'affinement de Rietveld et à Arnaud pour son aide et sa pédagogie avec mes cinétiques. Je tiens à remercier énormément Carole et Stéphane pour leur soutien sans faille, leur investissement et leur présence à mes côtés pour partager les bons et les mauvais moments. Enfin, je souhaite mettre l'accent sur les « non-permanents » (doctorant(e)s, stagiaires, ingénieurs, post doc, etc.) car ils font du groupe un endroit de collaboration, d'échanges et de soutien incroyable. Merci plus particulièrement à ceux qui sont devenus des amis, je remercie Farah, Valentina, Emeline et Elen qui m'ont fait rire dans mes larmes, qui m'ont relevée et redonné confiance en moi. Vous n'imaginez pas quel immense rôle vous avez joué ! Merci aussi aux garçons : Thomas, Rabie et Maxence qui m'ont soutenue, écoutée et avec qui j'ai partagé trois années (plus ou moins) de ma vie ! Un grand merci à tous les autres pour votre aide et les moments vécus.

L'ICMCB est un laboratoire comprenant plus de 200 personnes et sans tout le travail des services collectifs (accueil, informatique, administration, DRX, etc.), le travail y serait moins plaisant et plus compliqué. Merci donc à eux et tout particulièrement à Sandrine qui est en première ligne pour son accueil, son sourire, son attention de tous les jours et sa bonne humeur. Pour les analyse DRX, je remercie le service collectif dédié de l'ICMCB. Plus précisément, merci à Eric pour le temps consacré aux analyses et pour sa bonne humeur. J'ai aussi eu l'occasion de collaborer avec le service collectif de l'atelier mécanique. Merci à Bertrand pour avoir partagé son expérience et pour sa réactivité. Merci aussi à Axel pour son travail réalisé au début de ma thèse. Pour les analyses chimiques, je remercie professionnellement Laëtitia pour m'avoir formée, conseillée et accompagnée et personnellement d'avoir été présente et de m'avoir écoutée dans les bons et les mauvais moments. Pour le travail réalisé en collaboration avec le service des couches minces, je tiens à remercier Lionel. Merci pour la formation au profilomètre et pour la collaboration sur les microréacteurs en saphir. Plus personnellement, je te remercie pour ta gentillesse, ton écoute et ta bienveillance. Merci à Etienne pour les analyses ATG mais aussi pour ton écoute et les bons moments partagés. Au niveau de l'administration, je remercie Matthieu pour son implication dans le projet et sa disponibilité. Merci aussi à Carole et Christine pour leur soutien, leur bienveillance et leurs conseils et merci à Frédérique pour avoir toujours répondu

présente. Enfin, il y a un dernier service à remercier et non des moindres car nous en sommes dépendants : le service informatique. Je souhaite les remercier pour leur aide au quotidien (Cyril, William et Fabien). Plus particulièrement, je remercie mon voisin de bureau Cyril pour sa sollicitude, sa réactivité et pour nous avoir bien fait rire avec ses bruitages (on entend tout !).

Dans le cadre de mes expérimentations, j'ai sollicité la plateforme PLACAMAT pour réaliser des caractérisations. J'ai eu le plaisir de travailler avec Marion, Philippe et François pour la microscopie électronique et Christine pour l'XPS. Un immense merci à eux pour leur professionnalisme, leur disponibilité et leur gentillesse. Plus particulièrement, merci Christine pour ton accompagnement et d'avoir pris le temps de m'aider malgré ton emploi du temps que je sais chargé. Merci au duo très attachant et très psychologue de Marion et Philippe pour les bons moments passés ensemble, leur humour et leur franc parlé qui ne font qu'augmenter la qualité des échanges professionnels.

En conclusion, j'ai rencontré énormément de personnes durant ces 3 années passées au sein du laboratoire, des personnes attachantes sans qui je n'aurais pas vécu la même aventure. Cependant, il reste encore des personnes à remercier et la trentaine de « merci/remercie/... » précédemment écrite ne suffiront jamais pour leur faire comprendre leur place et leur importance dans ma vie : ma famille. Même si on dit qu'on ne choisit pas sa famille, moi je les aurais choisis mille fois sans hésitation. Avoir un père, une mère et un frère comme les miens est une chance que je mesure chaque jour et encore plus durant ces années de thèse où ils ont toujours répondu présents. Merci d'avoir toujours été là pour mes aventures du Mans, de Clausthal, en passant par Orlando et en finissant par Bordeaux.

Enfin, je tenais à terminer par mon Alex car c'est l'élément central de ma vie. Ma thèse et un peu (beaucoup) la sienne car mes état d'âme ont été les siens. Il me porte au quotidien et mon admiration pour lui n'en ai que plus forte. Après une thèse et deux confinements, je pense que c'est la personne qui mérite le plus mes remerciements!

Sommaire

INTRODUCTION	23
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE	31
1. CONTEXTE GENERAL DU PROJET DE THESE	33
A. <i>Les émissions de CO₂ : un des facteurs du dérèglement climatique</i>	33
B. <i>Les évolutions du climat mondial et ses conséquences</i>	34
C. <i>Solutions envisageables</i>	36
2. GENERALITES SUR LES METHODES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	39
A. <i>Reformage du méthane</i>	40
a. Principe	40
b. Limitation écologique	41
c. Conclusion	42
B. <i>Génération d'hydrogène à partir des énergies renouvelables</i>	42
a. Electrolyse de l'eau	43
b. Gazéification de la biomasse	46
c. Conclusion et limitations	49
C. <i>Hydrogène naturel à partir des milieux géologiques</i>	51
a. Géolocalisation des puits d'hydrogène	51
b. Origine des puits d'hydrogène	53
c. Conclusion	56
3. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE {Fe-H ₂ O-CO ₂ } POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE	57
A. <i>Réaction entre le fer et le dioxyde de carbone dans l'eau</i>	57
a. Dissolution du CO ₂ dans l'eau	57
b. Réaction du fer dans un milieu CO ₂ /H ₂ O et influence de la température	59
c. Production d'H ₂	64
d. Conclusion	64
B. <i>Formation de FeCO₃ et génération d'H₂ en fonction du couple pression/température</i>	65
a. Etude de la formation de FeCO ₃	65
b. Etude de la production d'H ₂ à partir de l'oxydation du fer dans les milieux CO ₂ -H ₂ O	68
C. <i>Conclusion</i>	72
4. CONCLUSION	74

CHAPITRE 2 : DEVELOPPEMENTS TECHNOLOGIQUES ET METHODES D'ANALYSE POUR L'ETUDE DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE..... 85

1. TECHNOLOGIES DES REACTEURS MULTI-EHELLES	87
A. <i>Les outils microfluidiques HP/HT</i>	88
a. Introduction	88
b. Microréacteurs en silicium/ borosilicate.....	91
c. Microréacteurs tout saphir	98
d. Montage, packaging et test pour la microfluidique HP/HT.....	105
e. Conclusion.....	114
B. <i>Réacteurs millifluidiques</i>	115
a. Caractéristiques technique du réacteur millifluidique en saphir	116
b. Mise en œuvre du réacteur millifluidique en saphir	117
c. Conclusion.....	118
2. METHODES D'ANALYSE	119
A. <i>Phase gazeuse</i>	120
B. <i>Phase solide</i>	124
a. Diffraction des rayons X (DRX)	124
b. Spectrométrie des photoélectrons X	125
c. Microscopie électronique	126
d. Analyse thermogravimétrique	128
C. <i>Phase liquide</i>	128
D. <i>Bilan</i>	130
3. CONCLUSION.....	131

CHAPITRE 3 : PRODUCTION D'HYDROGENE PAR OXYDATION DU FER DANS UN MILIEU CO₂/H₂O 137

1. COMPREHENSION DU MECANISME REACTIONNEL ET INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA GENERATION D'HYDROGENE DANS LES MILIEUX CO ₂ /H ₂ O	140
A. <i>Caractérisation de la poudre de fer utilisée</i>	140
a. Structure et composition	140
b. Propriétés de surface	141
c. Morphologie et taille des particules de fer	145
B. <i>Protocole expérimental</i>	146
a. Préparation du réacteur.....	146
b. Calcul du nombre de moles d'H ₂	148
c. Détermination du pH	151
C. <i>Etude de la formation du carbonate de fer durant la production d'H₂ dans un milieu CO₂/H₂O sous pression</i>	153
a. Détermination du mécanisme à partir de l'évolution de la phase solide	153

b.	Interconnexion des données entre les phases solides, liquides et gazeuses	156
c.	Conclusion.....	157
D.	Effet de la pression du système CO₂/H₂O et du pourcentage d'oxydation de la poudre de fer sur la production d'H₂	158
d.	Influence de la pression	158
e.	Influence du pourcentage d'oxydation de la poudre de fer initiale	159
E.	Conclusion	161
2.	ETUDE CINETIQUE DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR DE L'OXYDATION DU FER DANS LES MILIEUX CO₂/H₂O.....	163
A.	Production d'hydrogène par oxydation du fer	163
B.	Etude expérimentale de la cinétique de la réaction de production d'hydrogène	164
a.	Etude préliminaire	164
b.	Détermination des constantes de vitesse	165
c.	Temps de demi-réaction	169
d.	Energie d'activation et facteur préexponentiel	170
C.	Conclusion	171
3.	APPLICATION DES CINETIQUES A UN ENVIRONNEMENT MODELE	172
A.	Estimation de la quantité d'H₂ produite dans différents milieux.....	172
a.	En présence d'eau pure	172
b.	En présence d'eau saline.....	174
B.	Environnement cible du projet BIGMAC.....	176
C.	Conclusion	178
4.	CONCLUSION.....	179

CHAPITRE 4 : UTILISATION DE LABORATOIRES GEOLOGIQUES SUR PUCE POUR L'ETUDE QUALITATIVE DU SYSTEME {FE, CO₂, H₂O}

1.	ETUDE DE L'INVASION DU CO₂ DANS UN MILIEU POREUX SOUS PRESSION SATURE EN EAU	188
A.	« Design » des microréacteurs.....	189
a.	Système homogène	190
b.	Système hétérogène	191
B.	Montage expérimental	193
a.	Description du montage.....	193
b.	Protocole expérimental	195
C.	Caractérisation des microréacteurs	199
a.	Porosité.....	200
b.	Perméabilité.....	201
D.	Observations liées à l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux rempli en eau.....	203
a.	Description des phénomènes	203

b.	Evolution de la saturation en CO ₂ pendant l'invasion.....	206
E.	<i>Conclusion</i>	218
2.	MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE CARBONATATION DANS UN MILIEU POREUX.....	219
A.	<i>Injection des particules de fer</i>	219
a.	Montage expérimental.....	219
b.	Résultats.....	222
B.	<i>Injection du CO₂ dans un milieu poreux contenant des particules de fer</i>	224
C.	<i>Observations in situ du système {Fe, AGW, CO₂} après réaction</i>	225
D.	<i>Conclusion</i>	227
3.	CONCLUSION.....	228
CONCLUSION GENERALE.....		233
1.	PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS.....	235
2.	PERSPECTIVES.....	237
A.	<i>Axes d'approfondissement centrés sur la production d'hydrogène</i>	237
B.	<i>Axes de développement associés à la microfluidique</i>	238
ANNEXES.....		241
1.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	243
A.	<i>Micro chromatographie en phase gazeuse</i>	243
B.	<i>Diffraction des rayons X</i>	246
C.	<i>Spectroscopie photoélectronique à rayon X</i>	248
D.	<i>Microscopie électronique</i>	250
a.	Principe [6, 7].....	250
b.	Microscope électronique à transmission.....	251
E.	<i>Analyse thermogravimétrique</i>	253
F.	<i>Spectroscopie à plasma à couplage inductif</i>	254
2.	MILIEU DE CULTURE AGW.....	256
3.	ANALYSE XPS DE FeCO ₃	257

Liste des figures

FIGURE 1 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CO ₂ (EN PARTIE PAR MILLION) DANS L'ATMOSPHERE AU COURS DE CES DERNIERES 800 000 ANNEES. DELIMITATION EN POINTILLE DU NIVEAU MAXIMAL ATTEINT AVANT NOTRE ERE INDUSTRIELLE (300PPM) [4].	34
FIGURE 2 : CONCENTRATION EN CO ₂ DANS L'ATMOSPHERE EN FONCTION DU TEMPS (ENTRE 1750 ET 2019) [4].	34
FIGURE 3 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE MONDIALE MOYENNE (°C) OBSERVEE EN FONCTION DES ANNEES EN NOIR. EN BLEU, L'EVOLUTION ESTIMEE JUSQU'EN 2100 DE LA TEMPERATURE SELON LE PREMIER SCENARIO ET EN ROUGE L'EVOLUTION SELON LE DEUXIEME SCENARIO [6].	35
FIGURE 4 : PROJECTION DE LA TEMPERATURE AU COURS DES PROCHAINES DECENNIES [6].	35
FIGURE 5 : SCHEMA DE PRINCIPE DU CGS CONTENANT CINQ GRANDES ETAPES A PARTIR DE LA CAPTURE DU CO ₂ JUSQU'AU LIEU DE STOCKAGE [13].	37
FIGURE 6 : SCHEMA DE PRINCIPE DU PROJET BIGMAC.	39
FIGURE 7 : VAPOREFORMAGE POUR LA PRODUCTION DE L'HYDROGENE [20].	40
FIGURE 8 : CHEMINS PERMETTANT DE PRODUIRE DE L'HYDROGENE A PARTIR DES RES INSPIRES DE KORONEOS ET AL. (2010)[22].	42
FIGURE 9 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ELECTROLYSE DE L'EAU.	43
FIGURE 10 : SCHEMA DU CONCEPT DE TROIS DIFFERENTES TECHNOLOGIES D'ELECTROLYSEURS ALLANT DE LA PLUS UTILISEE VERS LA PLUS RECENTE. A GAUCHE, UNE CELLULE A ELECTROLYSE ALCALINE (AEC). AU CENTRE, UNE CELLULE A ELECTROLYSE COMPORTANT UNE MEMBRANE A ECHANGE DE PROTONS (PEMEC). A DROITE, UNE CELLULE A ELECTROLYSE A OXYDE SOLIDE (SOEC) [26].	45
FIGURE 11 : SCHEMA DES ETAPES DU PROCESSUS DE GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE [34].	46
FIGURE 12 : RENDEMENT ENERGETIQUE DE LA PRODUCTION D'HYDROGENE AVANT ET APRES LIQUEFACTION PROVENANT DE PLUSIEURS SOURCES D'ENERGIES RENOUVELABLES : ENERGIE SOLAIRE (PHOTOVOLTAÏQUE, PHOTOTHERMAL), EOLIENNE, HYDRAULIQUE ET DE LA BIOMASSE [22].	50
FIGURE 13 : EMANATIONS D'HYDROGENE NATUREL RECENSEES SUR TERRE [50].	51
FIGURE 14 : SITE HYDROTHERMAL DE LOGATCHEV SITUE SUR LA DORSALE MEDIO-ATLANTIQUE A UNE PROFONDEUR DE 3000 M (SOURCE IFREMER).	52
FIGURE 15 : ZONE D'EMANATION D'HYDROGENE SE SITUANT A L'EST DU VILLAGE D'OKTYABRSKOE PROCHE DE LA VILLE DE BORISOGLEBSK EN RUSSIE [48].	52
FIGURE 16 : REACTION DE SERPENTINISATION AVEC PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'OLIVINE ET DE PYROXENE [51].	54
FIGURE 17 : DOMAINES DE PREDOMINANCE DU CO ₂ DISSOUT DANS L'EAU A 25 °C ET PRESSION ATMOSPHERIQUE ; POURCENTAGE DES ESPECES DISSOUTES EN FONCTION DU PH.....	58
FIGURE 18 : DIAGRAMMES POTENTIEL-PH DU FER A 25 °C DANS UN MILIEU AQUEUX CONCENTRE EN CARBONATE AVEC A) 0 MOL.KG ⁻¹ , B) 10 ⁻⁴ MOL.KG ⁻¹ , C) 10 ⁻³ MOL.KG ⁻¹ ET D) 10 ⁻² MOL.KG ⁻¹ . EN ROUGE EST MATERIALISE LE DOMAINE DE STABILITE DE FeCO ₃ [74].	60
FIGURE 19 : DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER DANS UN MILIEU AQUEUX CONCENTRE EN CARBONATE A 10 ⁻³ MOL.KG ⁻¹ A 100 °C [74].	61

FIGURE 20 : POURCENTAGE MASSIQUE RELATIF OBTENU PAR ANALYSE DRX DE LA PHASE CRISTALLINE D'UN PRODUIT ISSU D'UNE REACTION ENTRE LE CO ₂ , L'EAU ET UNE POUDRE DE FER DE TAILLE 100 μM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (140 °C-260 °C) ET DE LA PRESSION (5 ET 15 BAR) [73].	62
FIGURE 21 : DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU FER A 25 °C DANS UN MILIEU CARBONATE AVEC LE DOMAINE DE PREDOMINANCE DE LA CHUKANOVITE (Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃) REPRESENTE EN LIGNE POINTILLEE [72].	63
FIGURE 22 : CELLULE EN VERRE DE 1L AVEC UNE UTILISATION A PRESSION ATMOSPHERIQUE CHAUFFEE A 80 °C PAR UNE PLAQUE CHAUFFANTE RELIEE A UNE SONDRE DE TEMPERATURE POUR LE MAINTIEN EN TEMPERATURE [68].	66
FIGURE 23 : AUTOCLAVE COMPRENANT UN ECHANTILLON SUSPENDU DANS UN MILIEU DEGAZE [77].	66
FIGURE 24 : IMAGES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE DES CRISTAUX DE FeCO ₃ A LA SURFACE DE L'ECHANTILLON PLACE 5H A 80 °C DANS UNE CELLULE EN VERRE CONTENANT UNE SOLUTION AQUEUSE ET DU CO ₂ A PH DE 6,3 (A) ET A PH DE 6,8 (B) A PRESSION ATMOSPHERIQUE [68].	66
FIGURE 25 : COMPARAISON ENTRE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX (CARRS ET LOSANGES) ET MODELISES (TRAITS) POUR L'EVOLUTION DU TAUX DE CORROSION EN FONCTION DU PH POUR [NaCl]=1 WT.% (ROUGE) ET 10 WT.% (EN BLEU) A 80 °C.	67
FIGURE 26 : EVOLUTION DE LA QUANTITE D'H ₂ PRODUIT (EN MMOL) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (EN °C) POUR UNE PRESSION DE 5 BAR (MOTIF CARRE) ET DE 15 BAR (MOTIF TRIANGULAIRE) PENDANT 16 H [73].	69
FIGURE 27 : ÉVOLUTION DE LA PRESSION DU REACTEUR DANS LE TEMPS EN FONCTION DE LA GRANULOMETRIE (TRAITS PLEINS, AXE GAUCHE). EXPERIENCE REALISEE A 160 °C POUR UNE PRESSION INITIALE EN CO ₂ DE 5 BAR.	70
FIGURE 28 : EVOLUTION DE LA PRESSION PARTIELLE EN H ₂ ET CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS ET A DIFFERENTES TEMPERATURES DANS LES EXPERIENCES UTILISANT DE LA POUDRE DE FER PUR [85].	71
FIGURE 29 : MICROREACTEUR EN PDMS (SOURCE DARWIN-MICROFLUIDICS.COM).	88
FIGURE 30 : MICROREACTEUR EN VERRE (SOURCE AICHE.ORG).	88
FIGURE 31 : MICROREACTEUR EN SILICIUM/ BOROSILICATE (SOURCE INTERNE).	89
FIGURE 32 : MICROREACTEUR EN METAL [1].	89
FIGURE 33 : MICROREACTEUR EN CERAMIQUE [2].	89
FIGURE 34 : PRESSION D'UTILISATION (MPA), GENERALEMENT CONSTATEE, DE DIFFERENTS TYPES DE MICROREACTEURS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (°C) INSPIRE DE MARRE ET AL. (2012) [3]. LE RECTANGLE NOIR CORRESPOND AUX MICROREACTEURS EN PDMS [4], LES LOSANGES BLEUS A CEUX EN SILICIUM/PYREX [5], LES RONDS NOIRS A CEUX EN METAL [6], LES TRIANGLES ET CARRS VERTS A CEUX EN VERRE [7, 8] ET LA CROIX ROUGE A CEUX EN CERAMIQUE (>700 °C) [9].	90
FIGURE 35 : SCHEMA EXPLICATIF DE L'ETAPE 1 CONCERNANT LE DEPOT D'UNE COUCHE DE RESINE SUR UN WAFER OXYDE EN SILICIUM.	92
FIGURE 36 : SCHEMA EXPLICATIF DE L'ETAPE 1 CONCERNANT LA PHOTOLITHOGRAPHIE.	92
FIGURE 37 : SCHEMA EXPLICATIF DE L'ETAPE 2 CONCERNANT L'ELIMINATION DE LA COUCHE D'OXYDE DE RESINE RESIDUELLE.	93
FIGURE 38 : SCHEMA DU MONTAGE UTILISE POUR LA GRAVURE DU WAFER EN Si.	94
FIGURE 39 : SCHEMA EXPLICATIF DE L'ETAPE 3 CONCERNANT LA GRAVURE DU Si.	94
FIGURE 40 : PRINCIPE DU COLLAGE ANODIQUE ENTRE UN WAFER DE SILICIUM ET UN AUTRE EN BOROSILICATE AVEC MIGRATION DES IONS Na ⁺ VERS LA CATHODE ET DES IONS O ²⁻ VERS L'ANODE GRACE A UN COURANT ELECTRIQUE.	96
FIGURE 41 : MONTAGE EXPERIMENTAL REALISE POUR LE COLLAGE ANODIQUE.	97
FIGURE 42 : MICROREACTEUR DE TYPE SILICIUM/BOROSILICATE.	97

FIGURE 43 : SPECTRE DE TRANSMISSION DES MICROREACTEURS EN SAPHIR D'ÉPAISSEUR 1 MM ET D'UN WAFER EN PYREX D'ÉPAISSEUR 2 MM. VISUALISATION DES DOMAINES DE TRANSMISSION AVEC EN ROUGE LE DOMAINE DE L'INFRAROUGE (750 A 10 ⁴ NM), EN JAUNE CELUI DU VISIBLE (400 A 750 NM) ET EN VIOLET CELUI DE L'ULTRAVIOLET (50 A 400 NM).....	99
FIGURE 44 : VITESSE DE GRAVURE (µM/H) D'UN WAFER EN SAPHIR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (°C) PAR UNE SOLUTION ACIDE H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₄	101
FIGURE 45 : IMAGES OBTENUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE SUR DES SUBSTRATS EN SAPHIR GRAVES SELON LE PLAN C AVEC VISUALISATION DES ANGLES ASYMETRIQUES DE GRAVURE ((A), (B) ET (C)) [24] ET DES DIFFERENTS PLANS CRISTALLINS PRESENTS (D) [25].....	102
FIGURE 46 : COMPARAISON DU PERÇAGE DES WAFERS SAPHIR PAR ABLATION LASER (A GAUCHE) OU USINAGE (A DROITE).	103
FIGURE 47 : IMAGE D'UN MICROREACTEUR TRANSPARENT EN SAPHIR AYANT UN « DESIGN » DE TYPE MILIEU POREUX.	104
FIGURE 48 : SCHEMA D'UNE PIECE DE COMPRESSION (A) DANS SA GLOBALITE ET (B) VUE DU DESSUS.	106
FIGURE 49 : VUE 3D D'UNE PIECE DE COMPRESSION EN PEEK.....	106
FIGURE 50 : PHOTOGRAPHIE DE LA PIECE DE COMPRESSION EN PEEK.	106
FIGURE 51 : VUE 3D DU SYSTEME CHAUD/FROID UTILISE POUR LE TEST EN TEMPERATURE/PRESSION.....	109
FIGURE 52 : COURBES REPRESENTANT LA PRESSION ET LA TEMPERATURE SUBIES PAR UN MICROREACTEUR EN SAPHIR EN FONCTION DU TEMPS. LE THERMOCOUPLE TH1 EST PLACE DU COTE DE L'EUROTHERM® A CONTRARIO DU CAPTEUR TH2 QUI EST DU COTE DU CRYOSTAT.....	110
FIGURE 53 : IMAGE PRISE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE, OBJECTIF X40 , D'UN MICROREACTEUR TRANSPARENT REMPLI PAR UN MELANGE H ₂ O/CO ₂ /FE.	112
FIGURE 54 : SPECTROMETRE INFRAROUGE CARY 600 SERIES COUPLE A UN MICROSCOPE DE LA MARQUE AGILENT TECHNOLOGIES.	112
FIGURE 55 : SPECTRE D'ABSORPTION DU MICROREACTEUR EN SAPHIR.....	112
FIGURE 56 : A) IMAGE DE L'INTERIEUR D'UN MICROREACTEUR, OBJECTIF X15, AVEC LES FENTES D'OBSERVATION DU MICROSCOPE REPRESENTÉES PAR LES LIGNES NOIRES, B) SPECTRE D'ABSORPTION DE L'EAU SE TROUVANT DANS LE MICROREACTEUR ET C) SPECTRE D'ABSORPTION DU PENTANE SE TROUVANT DANS LE MICROREACTEUR.	113
FIGURE 57 : EXEMPLE DE CARTOGRAPHIE CHIMIQUE REALISEE PAR LE SPECTROMETRE IR CARY 670 DE AGILENT TECHNOLOGIES.[32].	114
FIGURE 58 : SCHEMA DU REACTEUR EN SAPHIR PRET POUR UNE EXPERIENCE.....	117
FIGURE 59 : IMAGE DU REACTEUR MILLIFLUIDIQUE EN SAPHIR FERME.....	117
FIGURE 60 : MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE POUR DETERMINER LES CINETIQUES DE PRODUCTION D'HYDROGENE.....	118
FIGURE 61 : SCHEMA DE LA METHODOLOGIE DEVELOPPEE POUR PRELEVER LA PHASE GAZ A LA SUITE D'UNE EXPERIENCE POUR ETRE ANALYSEE PAR MICRO GC. LA FLECHE JAUNE MONTRE LE TRAJET DE LA PHASE GAZ.	123
FIGURE 62 :VUE GLOBALE DU MODULE K-ALPHA ⁺ . [41]	126
FIGURE 63 :VUE DU DESSUS DU MODULE K-ALPHA AVEC EMBLEMES SPECIFIQUES (CROIX BLEUES ET VERTES) POUR LES ECHANTILLONS.	126
FIGURE 64 : CALIBRATION DE L'ELEMENT FE POUR UNE ANALYSE PAR ICP DE LA PHASE LIQUIDE : INTENSITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION MASSIQUE EN FE (MG/L).	129
FIGURE 65 : DIFFRACTOGRAMME DES RAYONS X DU FER DE LA POUDRE UTILISEE.....	141
FIGURE 66 : SPECTRE GENERAL OBTENU PAR ANALYSE XPS DE LA POUDRE DE FER INITIALE.	141

FIGURE 67 : SPECTRES HAUTE RESOLUTION OBTENUS A) AU SEUIL DE FE 2P ET B) AU SEUIL DE O 1S.	142
FIGURE 68 : SPECTRE HAUTE RESOLUTION C1S DU CARBONE	143
FIGURE 69 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE LA POUDRE DE FER INITIALE.....	144
FIGURE 70 : IMAGES REALISEES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE SUR LA POUDRES DE FER INITIALE.....	145
FIGURE 71 : IMAGES REALISEES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION SUR LA POUDRE DE FER INITIALE.	145
FIGURE 72 : REPARTITION EN TAILLE DES PARTICULES DE FER (EN NM) UTILISEES DANS CETTE ETUDE.....	146
FIGURE 73 : PROTOCOLE DE PREPARATION D'UN REACTEUR EN BOITE A GANTS AVEC EN (1) LA PESEE DES PARTICULE DE FER PAR UNE BALANCE PRECISE AU MILLIGRAMME PRES, (2) L'INJECTION D'EAU DISTILLEE SANS OXYGENE DANS LE REACTEUR ET (3) LA FERMETURE DU REACTEUR AVEC UNE VANNE FIXEE AU BOUCHON SUPERIEUR.	147
FIGURE 74 : EVOLUTION DE LA DISSOLUTION DU CO ₂ DANS DE L'EAU CONTENANT UN INDICATEUR PH COLORE A 50 °C, 80 BAR..	151
FIGURE 75 : DIAGRAMME PH - PRESSION DU CO ₂ DANS L'EAU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [23].	152
FIGURE 76 : EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE LA PHASE SOLIDE A T = 0 MIN (A), A T = 10 MIN (B), A T = 30 MIN (C) ET A T = 8H (D) POUR DES EXPERIENCES REALISEES A 50 °C SOUS UNE PRESSION DE 80 BAR EN CO ₂ COUPLEE AUX DIFFRACTOGRAMMES DES RAYONS X. IDENTIFICATION DES RAIES SPECIFIQUES DU FER, DU CARBONATE DE FER FeCO ₃ ET DE LA CHUKANOVITE Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	154
FIGURE 77 : REPARTITION EN POURCENTAGE MASSIQUE AU COUR DU TEMPS DE LA POUDRE OBTENUE APRES REACTION.....	155
FIGURE 78 : PRODUCTION D'HYDROGENE ET DE CARBONATE DE FER (FeCO ₃) EN FONCTION DU TEMPS SOUS 80 BAR DE PRESSION DE CO ₂ A 50 °C.	156
FIGURE 79 : QUANTITE DE FER DISSOUT DANS LA PHASE LIQUIDE EN FONCTION DU TEMPS (MIN)	157
FIGURE 80 : EVOLUTION DE LA PRODUCTION D'H ₂ (EN MOLE) EN FONCTION DE LA PRESSION DU SYSTEME CO ₂ /H ₂ O (EN BAR) DANS UN ENVIRONNEMENT MAINTENU A 50 °C PENDANT 1 H.....	158
FIGURE 81 : PRODUCTION D'HYDROGENE EN FONCTION DU TEMPS POUR DEUX POUDRES DE FER OXYDEES A 33,5 WT.% (EN BLEUE) ET 5 WT.% (EN ORANGE) SOUS 80 BAR DE PRESSION DE CO ₂ A 50 °C NORMALISEE PAR RAPPORT A LA VALEUR MAXIMALE THEORIQUE.	160
FIGURE 82 : SCHEMATISATION DU MECANISME REACTIONNEL LORS DE LA PRODUCTION D'H ₂	161
FIGURE 83 : EVOLUTION DU NOMBRE DE MOLES D'H ₂ EN FONCTION DE LA QUANTITE INITIALE FER PLACEE DANS 3,5 ML D'EAU A 50 °C SOUS 80 BAR DE PRESSION DE CO ₂	164
FIGURE 84 : EVOLUTION DU NOMBRE DE MOLES D'H ₂ EN FONCTION DE LA QUANTITE INITIALE DE CO ₂ DISSOUT DANS 3,5 ML D'EAU A 50 °C POUR 40 MG DE FER.....	164
FIGURE 85 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE MATIERE D'H ₂ PRODUIT AU COURS DU TEMPS A 80 BAR POUR 25, 40, 50 ET 80 °C. POUR CHAQUE GRAPHIQUE, LES BARRES D'ERREUR SONT CALCULEES SUR LA BASE D'UN TRIPLICATA ET LA VALEUR THEORIQUE ATTENDUE EST REPRESENTEE EN LIGNE ROUGE POINTILLEE. ELLES REPRESENTENT LE NOMBRE DE MOLES MAXIMAL D'H ₂ POUVANT ETRE PRODUIT ET CORRESPONDANT A 100% DE CONVERSION DU FER (N _{MAX THEORIQUE} = 4, 64 x10 ⁻⁴ MOL).....	167
FIGURE 86 : EVOLUTION DU LOGARITHME NEPERIEN DU NOMBRE DE MOLES DE FER EN FONCTION DU TEMPS POUR CHAQUE TEMPERATURE. LA COURBE BLEUE CORRESPOND A 25 °C, LA COURBE ORANGE A 40 °C, LA COURBE GRISE A 50 °C ET CELLE EN JAUNE A 80 °C.....	168
FIGURE 87 : REPRESENTATION DU LOGARITHME NEPERIEN DE LA CONSTANCE DE VITESSE EN FONCTION DE L'INVERSE DE RT AVEC R EGALE A 8,314 J.MOL ⁻¹ .K ⁻¹ ET T EN KELVIN.	170

FIGURE 88 : ILLUSTRATION D'UNE CO-INJECTION DE CO ₂ ET D'UNE SUSPENSION DE FER DANS LA FORMATION D'UTSIRA A L'AIDE DE LA PLATEFORME D'INJECTION DU PROJET SLEIPNER EN MER DU NORD.	173
FIGURE 89 : SOLUBILITE DU CO ₂ EN FONCTION DE LA PRESSION CALCULEE POUR 50 °C. MODELES SW ET DUAN COMPARES A CELUI DE PORTIER ET AL. [34].	174
FIGURE 90 : SOLUBILITE DU CO ₂ EN FONCTION DE LA PRESSION DANS DES SOLUTIONS DE NaCl DE 1 ET 3 MOL/KG. CALCULS DU MODELE DE PORTIER ET AL. PAR RAPPORT AUX DONNEES EXPERIMENTALES POUR 50 ET 150 °C [34].	175
FIGURE 91 : QUANTITE D'H ₂ PRODUIT SUITE A 14H DE REACTION DU SYSTEME {Fe, CO ₂ , H ₂ O} ET DE {Fe, CO ₂ , AGW} A 65 °C ET SOUS 20 BAR DE PRESSION EN CO ₂	175
FIGURE 92 : REPRESENTATION DE L'INJECTION DE CO ₂ ET DE SON EVOLUTION AU SIEN DE PLUSIEURS TYPES DE RESERVOIRS (MINE DE CHARBON, RESERVOIR DE PETROLE, AQUIFERE SALIN ET CAVERNE SALEE) [40].	177
FIGURE 93 : DIAGRAMME DE LENORMAND AVEC ANNOTATION DES DIFFERENTS REGIMES [5].	189
FIGURE 94 : PHOTOGRAPHIE DU MICROREACTEUR EN SAPHIR DE TYPE POREUX HOMOGENE UTILISE POUR LES EXPERIENCES D'INVASION DU CO ₂	190
FIGURE 95 : MICROREACTEUR EN SAPHIR DE TYPE POREUX HOMOGENE AVEC A) UNE VUE PLAN DU « DESIGN » DU MICROREACTEUR, B) UN CLICHE DE MICROSCOPIE OPTIQUE DE L'INTERIEUR DU MILIEU POREUX ET C) LES CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DES PLOTS.	191
FIGURE 96 : PHOTOGRAPHIE DU MICROREACTEUR EN SAPHIR DE TYPE POREUX HETEROGENE UTILISE POUR LES EXPERIENCES D'INVASION DU CO ₂	191
FIGURE 97 : MICROREACTEUR EN SAPHIR DE TYPE POREUX HETEROGENE AVEC CHEMINS PREFERENTIELS AVEC A), UNE VUE PLAN DU « DESIGN » DU MICROREACTEUR, B), UN CLICHE DE MICROSCOPIE OPTIQUE DE L'INTERIEUR DU MILIEU POREUX.	192
FIGURE 98 : MONTAGE EXPERIMENTAL PERMETTANT DE VISUALISER L'INVASION DU CO ₂ DANS UN MICROREACTEUR EN SAPHIR DE TYPE MILIEU POREUX HOMOGENE.	194
FIGURE 99 : EXEMPLE D'UNE COURBE DE CALIBRATION REALISEE POUR UN CAPTEUR DE PRESSION POSITIONNE AUX EXTREMITES DU MICROREACTEUR DE TYPE MILIEU POREUX HOMOGENE.	195
FIGURE 100 : DIAGRAMME DE LENORMAND EN FONCTION DU TYPE DE MILIEU POREUX (ROND POUR HOMOGENE ET TRIANGLE POUR HETEROGENE), DU DEBIT (CONTOUR EN POINTILLE POUR 10 µL/MIN ET EN TRAIT PLEIN POUR 100 µL/MIN) ET DE LA TEMPERATURE (JAUNE POUR 20 °C, ORANGE POUR 50 °C ET ROUGE POUR 80 °C).	196
FIGURE 101 : IMAGE OBTENUE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE AVEC L'IMAGERIE CORRESPONDANTE EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE OBTENUE A 2400 CM ⁻¹ ET 3000 CM ⁻¹ . ANALYSE IN SITU REALISEE DANS UN MICROREACTEUR HETEROGENE REMPLI AVEC DE L'EAU ET DES PARTICULES DE FER PRESSURISE EN CO ₂ A 80 BAR ET A UNE TEMPERATURE DE 50°C.	198
FIGURE 102 : EXEMPLE DU TRAITEMENT APPLIQUE SUR UNE PHOTOGRAPHIE PRISE LORS DE L'INVASION DU CO ₂ DANS UN MILIEU POREUX HETEROGENE REMPLI EN EAU : EN BLANC LE CO ₂ ET EN NOIR L'EAU ET LES PLOTS EN SAPHIR.	199
FIGURE 103 : PRESSION EN FONCTION DU TEMPS POUR DES DEBITS ALLANT DE 250 µL/MIN A 2500 µL/MIN POUR LE CAPTEUR PLACE AU DEBUT DU MILIEU POREUX HOMOGENE (P1 EN BLEU) ET A LA SORTIE (P2 EN ORANGE).	201
FIGURE 104 : PRESSION EN FONCTION DU TEMPS POUR DES DEBITS ALLANT DE 100 µL/MIN A 1000 µL/MIN POUR LE CAPTEUR PLACE AU DEBUT DU MILIEU POREUX HETEROGENE (P1 EN BLEU) ET A LA SORTIE (P2 EN ORANGE).	202
FIGURE 105 : PERTE DE CHARGE EN FONCTION DU DEBIT POUR EN VIOLET LE MICROREACTEUR DE TYPE POREUX HETEROGENE ET EN VERT POUR LE MICROREACTEUR DE TYPE POREUX HOMOGENE.	202

FIGURE 106 : PRESSION (BAR) EN FONCTION DU TEMPS (S) POUR UN MICROREACTEUR DE TYPE POREUX HOMOGENE.	204
FIGURE 107 : PRESSION (BAR) EN FONCTION DU TEMPS (S) POUR UN MICROREACTEUR DE TYPE POREUX HETEROGENE.	205
FIGURE 108 : EVOLUTION DE LA SATURATION EN CO ₂ AU COURS DU TEMPS AVEC IDENTIFICATION DU TEMPS DE PERCOLATION T _p	206
FIGURE 109 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS POUR UN DEBIT D'INVASION DE 10 μL/MIN (COURBE BLEUE) ET 100 μL/MIN (COURBE ORANGE).....	208
FIGURE 110 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DE N _{EQ} POUR UN DEBIT D'INVASION DE 10 μL/MIN (COURBE BLEUE) ET 100 μL/MIN (COURBE ORANGE).....	209
FIGURE 111 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS ET DE N _{EQ} POUR UN DEBIT D'INVASION DE 10 μL/MIN (COURBE BLEUE) ET 100 μL/MIN (COURBE ORANGE) POUR UN MICROREACTEUR HETEROGENE.	209
FIGURE 112 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DE N _{EQ} POUR UN DEBIT D'INVASION DE 10 μL/MIN (COURBE BLEUE) ET 100 μL/MIN (COURBE ORANGE) POUR UN MICROREACTEUR HETEROGENE.	210
FIGURE 113 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE TEMPERATURE DE 50 °C (JAUNE) ET 80 °C (GRIS) A UNE PRESSION DE 80 BAR ET UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HOMOGENE.	211
FIGURE 114 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DE N _{EQ} POUR UNE TEMPERATURE DE 50 °C (JAUNE) ET 80 °C (GRIS) A UNE PRESSION DE 80 BAR ET UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HOMOGENE.....	212
FIGURE 115 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE TEMPERATURE DE 50 °C (ORANGE) ET 80 °C (GRIS) A UNE PRESSION DE 80 BAR ET UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HETEROGENE.....	213
FIGURE 116 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DE N _{EQ} POUR UNE TEMPERATURE DE 50 °C (ORANGE) ET 80 °C (GRIS) A UNE PRESSION DE 80 BAR ET UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HETEROGENE.	213
FIGURE 117 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE PHASE LIQUIDE (COURBE VERTE) ET SUPERCRITIQUE (COURBE NOIRE) DU CO ₂ A UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HOMOGENE.	214
FIGURE 118 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DE N _{EQ} POUR UNE PHASE LIQUIDE (COURBE VERTE) ET SUPERCRITIQUE (COURBE NOIRE) DU CO ₂ A UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HOMOGENE.	215
FIGURE 119 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DU TEMPS POUR UNE PHASE LIQUIDE (COURBE VERTE) ET SUPERCRITIQUE (COURBE NOIRE) DU CO ₂ A UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HETEROGENE.....	216
FIGURE 120 : SATURATION EN CO ₂ EN FONCTION DE N _{EQ} POUR UNE PHASE LIQUIDE (COURBE VERTE) ET SUPERCRITIQUE (COURBE NOIRE) DU CO ₂ A UN DEBIT DE 100 μL/MIN POUR UN MICROREACTEUR HETEROGENE.....	217
FIGURE 121 : MONTAGE EXPERIMENTAL PERMETTANT D'ETUDIER LA REACTION DU SYSTEME {CO ₂ , H ₂ O, Fe} DANS UN MICROREACTEUR EN SAPHIR DE TYPE MILIEU POREUX HETEROGENE.	220
FIGURE 122 : REACTEUR EN SAPHIR COUPLE A UN AGITATEUR MAGNETIQUE PERMETTANT UNE AGITATION DE LA SOLUTION AQUEUSE CONTENANT LES PARTICULES DE FER.	221
FIGURE 123 : IMAGES OBTENUES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (x4) AVANT ET APRES L'INJECTION DE LA SOLUTION CONTENANT LES PARTICULES DE FER DANS UN MILIEU POREUX HOMOGENE.....	222
FIGURE 124 : SCHEMA DU PHENOMENE DE BOUCHAGE AYANT LIEU LORS DU PASSAGE DES PARTICULES DE FER AU SEIN DE LA PIECE DE COMPRESSION EN FONCTION DU TEMPS : T ₀ PIECE DE COMPRESSION AVANT LE DEBUT DE L'INJECTION AVEC VISUALISATION DU COUDE, T ₁ DEBUT DE L'INJECTION AVEC PASSAGE DE PARTICULES DE FER DANS LE COUDE, T ₂ DEPOT DE PARTICULE ET T ₃ BOUCHAGE DE LA PIECE.....	223

FIGURE 125 : IMAGES OBTENUES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (x4) D'UN MICROREACTEUR DE TYPE MILIEU POREUX HOMOGENE CONTENANT UNE SOLUTION AQUEUSE AVEC DES PARTICULES DE FER (A) PUIS DU CO ₂ INJECTE A 20 µL/MIN DANS UN SYSTEME SOUS 20 BAR DE PRESSION A 65 °C.	225
FIGURE 126 : OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DU MICROREACTEUR DE TYPE POREUX HOMOGENE CONTENANT LE SYSTEME {Fe, AGW, CO ₂ } A 20 BAR, 65 °C POUR UN TEMPS DE REACTION DE 42H.	226
FIGURE 127 : PERTE DE CHARGE DU MILIEU POREUX HOMOGENE AVANT ET APRES LA REACTION DES PARTICULES DE FER.....	226
FIGURE 128 : MICRO GC VARIAN CP-4900 PRO AVEC DESCRIPTION DES DIFFERENTS ELEMENTS, DE L'ECHANTILLON JUSQU'A L'OBTENTION DU CHROMATOGRAMME (A) INJECTEUR MICRO-USINE, (B) COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE A FAIBLE CALIBRE ET (C) DETECTEUR DE CONDUCTIVITE THERMIQUE [1].....	243
FIGURE 129 : CONFIGURATION DE LA MICRO GC SCHEMATIQUE POUR L'ANALYSE D'UN ECHANTILLON].....	244
FIGURE 130 : SCHEMA DE LA CIRCULATION DE L'ANALYTE A L'INTERIEUR DE L'INJECTEUR. (A) L'ANALYTE REMPLIT LA BOUCLE DE 10 µL DE LA VANNE 6 VOIES AVEC EN PARALLELE L'ALIMENTATION DE LA COLONNE PAR LE GAZ VECTEUR. (B) SUITE A LA ROTATION DE LA VANNE, LE GAZ VECTEUR ENTRAINE L'ANALYTE VERS LA COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE.	244
FIGURE 131 : SCHEMA DU PONT DE WHEASTONE AVEC A L'AMPEREMETRE QUI MESURE LE COURANT ELECTRIQUE, Z _{REF} L'IMPEDANCE DU FILAMENT DE REFERENCE ET Z _{ANALYTE} L'IMPEDANCE DU FILAMENT PARCOURU PAR L'ANALYTE..	245
FIGURE 132 : CHROMATOGRAMMES OBTENUS EN SORTIE DE COLONNE 1 ET 2 POUR UN MELANGE H ₂ /CO ₂	246
FIGURE 133 : SCHEMA DE PRINCIPE DE GENERATION DE RAYONS X.	247
FIGURE 134 : DIFFRACTOGRAMME TRAITEE AVEC LE LOGICIEL EVA D'UNE POUDRE PAR DRX ET CORRESPONDANCE AVEC LES RAIES CARACTERISTIQUES DU FER.	248
FIGURE 135 :PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE MACHINE D'ANALYSE PAR XPS [5].	249
FIGURE 136 : EXEMPLE DE SPECTRE OBTENU PAR XPS SUITE A L'ANALYSE D'UNE POUDRE DE FER COMMERCIALE CONTENANT DU FER ENTOURE D'UNE COUCHE D'OXYDE ET AYANT UNE CONTAMINATION CLASSIQUE AU CARBONE.	250
FIGURE 137 : SCHEMA DE PRINCIPE D'INTERACTIONS ENTRE UN FAISCEAU D'ELECTRON ET UN OBJET.	251
FIGURE 138 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION AVEC (A) LE MODE DE MICROSCOPIE POUR OBTENIR UNE IMAGE ET EN (B) DE MODE DIFFRACTION POUR OBSERVER LE CLICHE DE DIFFRACTION POUR UN ECHANTILLON DE FeCO ₃	253
FIGURE 139 : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE D'UNE POUDRE SOUS ATMOSPHERE Ar/H ₂ : REPRESENTATION DU POURCENTAGE EN MASSE ET DE LA TEMPERATURE DU FOUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	254
FIGURE 140 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN APPAREIL POUR UNE ANALYSE PAR ICP.	255
FIGURE 141 : SPECTRE GENERAL XPS SUR LA POUDRE TRAITEE 8H A 50 °C ET 80 BAR DE CO ₂	257
FIGURE 142 : SPECTRE XPS HAUTE RESOLUTION Fe 2P DU FER.	258
FIGURE 143 : SPECTRE XPS HAUTE RESOLUTION C1S DU CARBONE.	258
FIGURE 144 : SPECTRE XPS HAUTE RESOLUTION O1S DE L'OXYGENE.	258

Introduction

Depuis le début des années 2000, les problématiques liées au réchauffement climatique (augmentation des températures moyennes des océans et de l'atmosphère) ont dépassé la sphère scientifique pour devenir un enjeu sociétal et politique majeur. Dans le rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) datant de 2014, des projections montrent, d'ici 2100, une dégradation considérable de notre situation climatique. C'est pour cette raison que l'Union Européenne souhaite explorer des pistes et trouver des solutions pérennes pour établir un développement durable permettant d'enrayer les conséquences liées au réchauffement climatique. Elles se basent sur le développement de technologies favorisant la transition énergétique mais également permettant d'apporter des solutions pour gérer les pollutions anthropiques.

Il est donc nécessaire d'agir et d'identifier les causes qui sont à l'origine du réchauffement climatique, comme par exemple, les gaz à effet de serre. Le cycle global du carbone se trouve à présent déséquilibré à cause de la quantité de gaz rejetés par les activités humaines, comme par exemple, le dioxyde de carbone (CO₂). Aujourd'hui, différentes stratégies sont mises en place afin de capter, de stocker et de valoriser le CO₂. Une des stratégies envisageables est celle privilégiée dans le projet ERC BIC MAC (« Microfluidic Approaches mimicking BioloGical conditions to investigate subsurface CO₂ recycling »). Son objectif est d'étudier à l'échelle du laboratoire le stockage sous-terrain et la bioconversion du dioxyde de carbone en méthane, grâce notamment à l'utilisation d'outils microfluidiques.

Ce projet se décompose en cinq objectifs combinant divers champs de recherche comme la microbiologie, la chimie, la géochimie et le génie des procédés :

- **Objectif 1** : Etude de la méthanogénèse par l'utilisation de BioGLoC (« BioloGical Lab on Chip »),
- **Objectif 2** : Evaluation de la production de H₂ *via* l'oxydation du fer dans un environnement CO₂/ H₂O,
- **Objectif 3** : Analyses complètes du processus dans un BioGLoC réactif en 2D et 3D,
- **Objectif 4** : Démonstration de mise à l'échelle du procédé,
- **Objectif 5** : Etude de faisabilité et évaluation des performances d'un procédé continu.

Dans un premier temps, deux études complémentaires ont été menées en parallèle : l'étude de la réaction de méthanogénèse et de la réaction de production d'hydrogène. La première a pour objectif de déterminer les conditions de survie (en pression partielle, en température, pH, composition du milieu de culture) et de croissance des micro-organismes méthanogènes tout en suivant leur production de méthane. Cette étude se fait à partir d'un mélange commercial de gaz H_2/CO_2 en proportions stœchiométriques. La seconde étude se concentre sur la génération d'hydrogène, molécule clé pour permettre la réaction de méthanogénèse. Il s'agit de l'objet principal de ce projet de thèse. La production d'hydrogène se base sur l'oxydation d'un métal dans des milieux CO_2/H_2O sous pression et en température. Le fer a été choisi comme matériau modèle car c'est un des éléments très présent dans les déchets métalliques anthropiques. En effet, selon l'EPA (United States Environmental Protection Agency), aux Etats-Unis, 9 462 033 tonnes de métaux ferreux (alliages ou fer pur) ont été enfouis en 2017. L'utiliser dans le cadre de la production d'hydrogène permettrait de valoriser deux déchets au lieu d'un mais également de minimiser les coûts de matière première afin d'envisager une transposition de ce procédé à grande échelle.

Ce travail de thèse s'inscrit dans l'objectif 2 du projet BIGMAC et consiste à étudier la production d'hydrogène dans les milieux multiphasiques CO_2/H_2O dans des conditions géologiques par des approches micro- et millifluidiques. Les différents axes de recherche de cette thèse se décomposent en trois objectifs principaux :

1. Le développement et la fabrication de **nouveaux outils haute pression/haute température** (HP/HT) permettant de réaliser des analyses *in situ*,
2. La détermination des mécanismes et des **cinétiques de réaction de production d'hydrogène** à partir de l'oxydation du fer dans un réacteur contenant un milieu CO_2/H_2O ,
3. La **mise en œuvre de la réaction** de production d'hydrogène par oxydation des particules de fer **dans un milieu poreux**.

Les travaux réalisés pour atteindre ces objectifs seront développés au cours de ce manuscrit dans quatre chapitres.

Dans le but de contextualiser cette thèse, le premier chapitre décrit de façon concise les conséquences du réchauffement climatique et permet de comprendre plus précisément le besoin de produire de l'hydrogène. L'hydrogène est un vecteur énergétique disposant de plusieurs techniques de production déjà connues et utilisées à l'échelle industrielle. Ce chapitre énumère par conséquent les techniques les plus connues et utilisées à ce jour dans l'industrie que ce soit à partir d'énergies fossiles ou renouvelables. Il se focalise ensuite sur les phénomènes permettant de produire naturellement de l'hydrogène dans les milieux géologiques et notamment sur l'interaction entre le fer, l'eau et le dioxyde de carbone. Ce chapitre détaille les équations et les mécanismes entrant en jeu lorsque le fer est en contact avec un milieu aqueux saturé en carbonates.

Le deuxième chapitre qui vise à répondre au premier objectif de cette thèse présente les différents développements technologiques réalisés. Ce chapitre se focalise notamment sur la fabrication et la qualification d'outils haute pression/haute température à différentes échelles (micro- et millilitre). Tout d'abord, à l'échelle du microlitre, il présente la fabrication de microréacteurs en silicium/borosilicate ainsi que le développement d'une nouvelle génération de microréacteurs tout saphir. Les technologies microfluidiques sont des solutions qui vont permettre d'étudier les mécanismes qui se déroulent à l'échelle du pore en recréant les conditions de pression, de température et de géométrie spécifiques des réservoirs géologiques. A l'échelle du millilitre, un nouveau réacteur en saphir est présenté. Il permet de déterminer les cinétiques dans un environnement sous pression et en température tout en garantissant une innocuité chimique et une atmosphère de travail anoxique. La présentation de ces outils innovants est couplée avec celle des techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

La détermination des cinétiques de la réaction de production d'hydrogène est l'objectif central de la thèse. Les résultats sont présentés et commentés dans le chapitre 3. La phase solide couplée aux phases liquides et gazeuses est caractérisée dans un premier temps afin d'étudier le mécanisme réactionnel pour des conditions de pression et de température fixées (50 °C; 80 bar). L'influence de plusieurs paramètres tels que la pression ($1 < P \text{ (bar)} < 200$) et le taux d'oxydation de la poudre de fer sont aussi étudiées. En second, le but est de déterminer

les cinétiques de la réaction de production d'hydrogène à partir de l'oxydation du fer dans un réacteur en saphir contenant un milieu $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ sous pression (80 bar) et en température ($25 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 80$). En particulier, nous montrons que les données cinétiques de la réaction ont pu être obtenues grâce à l'analyse de la phase gazeuse par « micro GC » (chromatographie en phase gazeuse). Enfin, une dernière partie est consacrée à la mise en œuvre de la réaction de production d'hydrogène dans des conditions de pression et de température caractéristiques d'un site réel de stockage du CO_2 . Cependant, cette estimation peut varier en fonction de paramètres propres aux aquifères salins (porosité, salinité, composition des roches, temps de dissolution du CO_2 , *etc.*).

Le quatrième chapitre se propose de tester la réaction de production d'hydrogène dans des microréacteurs HP/HT recréant les conditions géologiques (porosité, pression, température) rencontrées dans les aquifères profonds. Dans une première partie, ce chapitre étudie l'invasion du CO_2 dans un milieu poreux de type homogène (plots répartis de manière uniforme) et hétérogène (plots répartis de manière aléatoire avec présence de chemins préférentiels) chargé en eau pure à l'aide de microréacteurs en saphir. Les caractéristiques géométriques et physiques de ces derniers sont déterminées et exploitées afin d'étudier l'influence des différents paramètres (débit, température, phase du CO_2) sur la saturation en CO_2 au sein des milieux. L'étude se poursuit ensuite avec l'introduction de particules de fer afin de mettre en œuvre la réaction de production d'hydrogène au sein du milieu poreux. Ce chapitre sert d'ouverture et permet d'entrevoir les futures stratégies techniques à employer pour la suite du projet.

La conclusion générale de ce manuscrit résumera l'ensemble des résultats obtenus. De plus, elle présentera les perspectives ouvertes par ce projet de thèse.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la production d'hydrogène

L'augmentation des émissions de gaz à effet de serre nécessite de revoir nos modes de vie (par exemple, nos pratiques de mobilité et notre alimentation) et, en particulier, de développer des énergies durables ayant un faible impact sociétal. L'hydrogène semble à ce jour être une des solutions. En effet, ce qui fait de cette molécule un des vecteurs énergétiques de demain est sa facilité de production, sans oublier que l'utilisation d'hydrogène ne génère pas de CO₂. Dans ce contexte, ce premier chapitre s'articule autour de trois parties.

Dans une première partie, les évolutions et les conséquences du réchauffement climatique sont présentées dans le but de positionner le contexte de ce travail de thèse. Dans une seconde partie, les différentes techniques utilisées pour la production d'hydrogène à l'échelle industrielle sont décrites. Il s'agit notamment de montrer les avantages et les limitations de ces méthodes. Ensuite, nous affinerons l'état de l'art en nous focalisant sur la production naturelle d'hydrogène en milieu géologique. La troisième partie s'intéressera à la réaction produisant de l'hydrogène à partir du dioxyde de carbone, du fer et de l'eau. En particulier, nous présenterons les résultats et les outils permettant d'analyser ce type de réaction dans des environnements contraints en pression et en température.

1. Contexte général du projet de thèse

A. Les émissions de CO₂ : un des facteurs du dérèglement climatique

L'influence des émissions anthropiques de CO₂ sur le réchauffement climatique est avérée scientifiquement [1] et fait l'objet d'articles depuis plus d'un siècle [2, 3]. En effet, comme le montre la Figure 1, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, qui se régulait autrefois naturellement, ne cesse d'augmenter depuis plusieurs dizaines d'années [4]. A l'échelle géologique, l'augmentation (ligne pointillée bleue) semble pratiquement instantanée. En 2019, elle atteint un maximum de 409,8 ppm (Figure 2) notamment dû aux 37,1 milliards de tonnes de CO₂ émis dans l'atmosphère [4, 5].

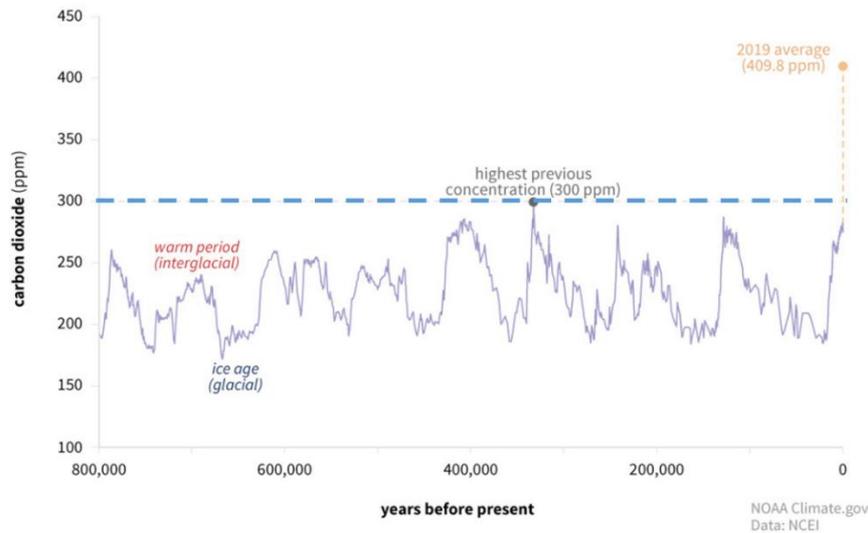


Figure 1 : Evolution de la concentration en CO₂ (en partie par million) dans l'atmosphère au cours de ces dernières 800 000 années. Délimitation en pointillé du niveau maximal atteint avant notre ère industrielle (300ppm) [4].

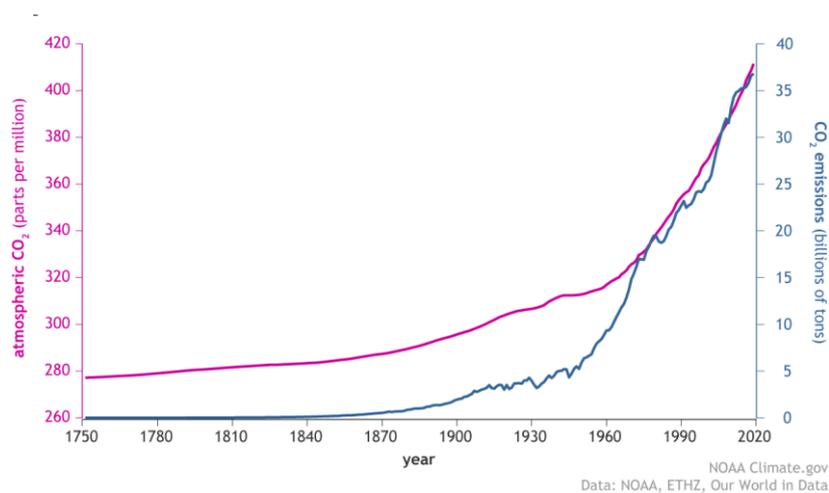


Figure 2 : Concentration en CO₂ dans l'atmosphère en fonction du temps (entre 1750 et 2019) [4].

Cette augmentation des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) n'est pas sans conséquences. C'est ce que nous démontrons au prochain paragraphe.

B. Les évolutions du climat mondial et ses conséquences

Un des impacts majeurs de l'augmentation des émissions anthropiques de CO₂ liées aux activités humaines est l'augmentation de la température à la surface du globe. L'évolution

des températures moyennes mondiales à l'horizon 2100 peut être décrite selon deux scénarios (Figure 3) :

- le premier scénario, le plus optimiste, prévoit une hausse moyenne de la température à la surface du globe n'excédant pas 2 °C (RCP 2,6 – Representative Concentration Pathway en W/m²). Pour arriver à ce scénario, il faudrait réduire de 10% par décennie les émissions de gaz à effet de serre,
- le second scénario, le plus pessimiste, projette une hausse pouvant aller jusqu'à 4,8 °C en 2100 (RCP 8,5) si aucune réduction des émissions de gaz à effet de serre n'est envisagée.

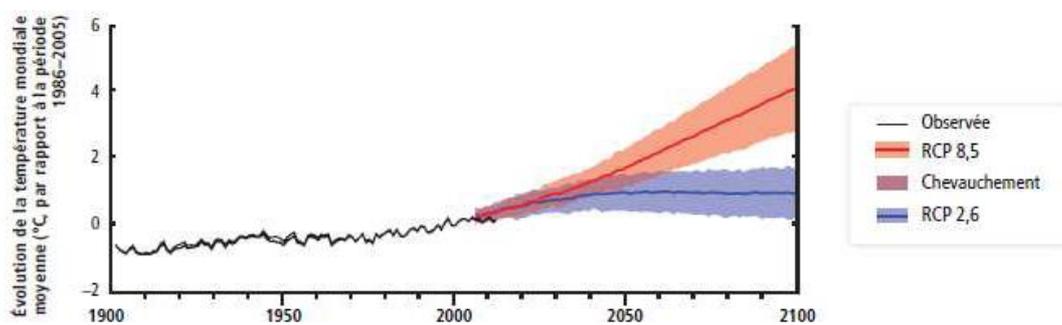


Figure 3 : Evolution de la température mondiale moyenne (°C) observée en fonction des années en noir. En bleu, l'évolution estimée jusqu'en 2100 de la température selon le premier scénario et en rouge l'évolution selon le deuxième scénario [6].

Comme on peut le voir sur la Figure 4, la hausse moyenne des températures ne sera pas uniforme à la surface du globe. L'élévation de température sera plus importante au niveau des pôles.

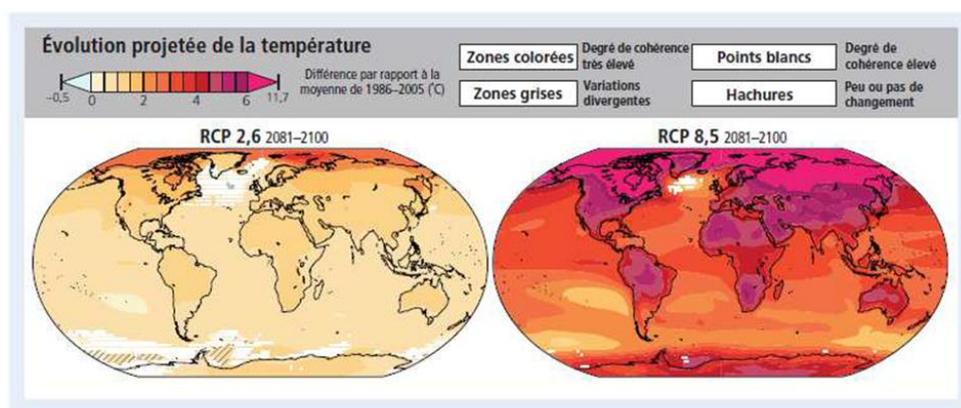


Figure 4 : Projection de la température au cours des prochaines décennies [6].

A l'heure actuelle, le scénario le plus optimiste semble compliqué à atteindre si des mesures drastiques et un effort international conséquent ne sont pas enclenchés rapidement [7]. Cette hausse des températures à l'horizon 2100 ne sera pas sans répercussion. Les changements météorologiques à redouter et qui commencent à se produire sont l'augmentation de l'intensité, de la fréquence et de la durée d'épisodes climatiques extrêmes (canicules, inondations des zones côtières, tornades, *etc.*). Selon l'IHEDN (Institut des Hautes Etudes de Défense Nationale) [8] et l'IRIS (Institut de Relations Internationales et Stratégiques) [9], il est également légitime de penser que cette hausse de la température aura un impact sur nos ressources entraînant :

- une augmentation de la famine dans les zones les plus sinistrées,
- des flux migratoires importants (70 premiers réfugiés climatiques en 2004 et jusqu'à 143 millions en 2050 [10]),
- un clivage plus important entre les différentes classes sociales,
- une refonte du paysage géopolitique.

Tout ceci fait partie des raisons pour lesquelles il est urgent de trouver et de déployer des solutions durables et efficaces permettant de réduire les émissions de gaz à effet de serre qui sont en grande partie responsables de ce dérèglement.

C. Solutions envisageables

Aujourd'hui, de nombreuses recherches portent donc sur la mise en place, le développement et l'optimisation des technologies visant à réduire et capter les émissions de CO₂. Pour essayer de contrôler les émissions de CO₂, nous recensons, par exemple, plusieurs stratégies possibles [11] :

- la reforestation, solution naturelle qui permettrait d'absorber 205 Gt de CO₂ chaque année si la totalité de la surface de zones boisées disponibles sur terre (4,4 Milliard d'hectares) était exploitée [12],
- la mise en place de technologies moins émettrices de CO₂ que l'exploitation des énergies fossiles comme le recours aux énergies renouvelables (éolienne, solaire, hydraulique, biomasse et géothermique),

- la capture du CO₂ qui peut se décliner en deux stratégies différentes :
 - le CCU (« **C**arbon **C**apture and **U**tisation ») qui consiste à exploiter le CO₂ capturé à la sortie des usines dans divers domaines. Plus particulièrement, le CO₂ est utilisé en photochimie, dans les matériaux (carbonates, *etc.*) ou encore dans les transformations biologiques (nourriture, biocarburant, *etc.*),
 - le CGS (« **C**arbon **G**eological **S**torage ») qui consiste à stocker sous terre le CO₂ récupéré directement à la sortie des unités émettrices (industries, entreprises, bâtiments publics). Cette méthode de capture est décrite plus en détails ci-dessous.

Le CGS, comme le décrit la Figure 5, est un procédé de capture du CO₂ à la sortie des sources d'émission puis d'enfouissement dans des sites géologiques profonds. Une fois que le CO₂ est récupéré et purifié, il est pressurisé pour le transport qui se fait *via* des canalisations en condition supercritique ($T > 31,1\text{ °C}$ et $p > 73,8\text{ bar}$) ou par voie maritime en phase liquide ($T = -30\text{ °C}$ et $p = 15\text{ bar}$) pour être acheminé jusqu'au lieu de stockage (réservoirs géologiques).

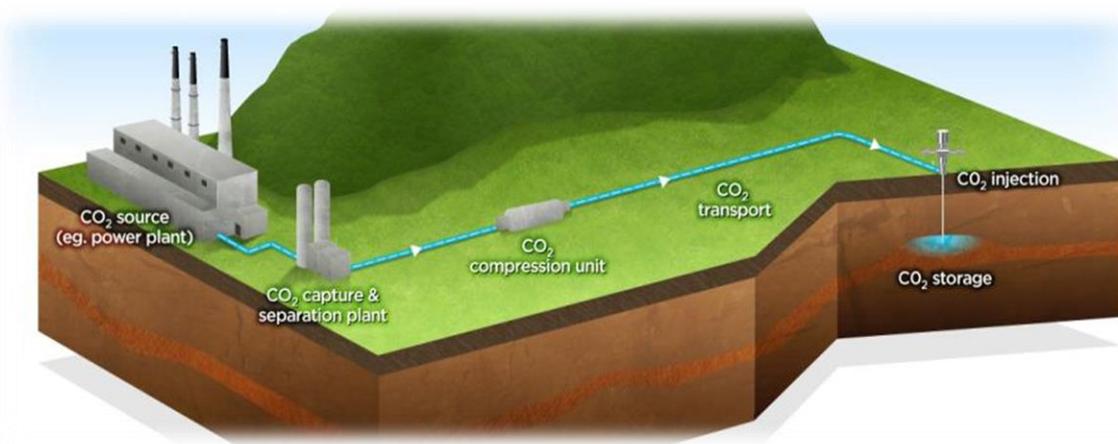


Figure 5 : Schéma de principe du CGS contenant cinq grandes étapes à partir de la capture du CO₂ jusqu'au lieu de stockage [13].

Différents types de réservoir peuvent être considérés pour le stockage géologique du CO₂ [14] comme par exemple :

- les veines de charbon non exploitées qui ont une capacité de stockage estimée entre 3 et 200 Gt et qui peuvent permettre la production de méthane,

- les gisements de pétrole ou de gaz en fin d'exploitation qui peuvent stocker entre 675 et 900 Gt de CO₂ (soit l'équivalent de 21 à 24 années d'émission). Le CO₂ injecté permet par ailleurs la récupération assistée du pétrole (EOR),
- les aquifères salins profonds qui sont les plus prometteurs en terme de capacité de stockage (estimée entre 1000 et 10 000 Gt ce qui équivaut au CO₂ émis pendant plusieurs centaines d'années), mais sans permettre une valorisation du CO₂.

De par leurs importantes capacités de stockage, les aquifères salins profonds sont très intéressants à étudier pour le stockage du CO₂. Ce sont des formations géologiques constituées de roches perméables (formation poreuse ou fissurée) et sédimentaires saturées en saumure (eau salée non potable avec une salinité supérieure à 35 g/l [15]). Ils peuvent aller de 800 m jusqu'à 4000 m [16] de profondeur avec une température de 24 à 120 °C (le gradient thermique étant de 30 °C/km) et une pression variant de 80 à 400 bar (gradient hydrostatique de 0,01 MPa/m en moyenne). Néanmoins, le CO₂ stocké n'est pas valorisé.

Une des solutions envisagées pour valoriser ce « déchet » consiste à le transformer par un procédé biogéologique exploitant la réaction de méthanogénèse [17] qui est l'objet du projet ERC BIG MAC (Figure 6). Cette dernière est réalisée par des micro-organismes appelés « archées méthanogènes » qui peuplent ces environnements de stockage profond et qui, par leur métabolisme, peuvent produire du méthane en présence d'hydrogène et de dioxyde de carbone (Equation 1). Cependant, même si l'hydrogène naturel du sous-sol peut atteindre des concentrations non négligeables, elles ne sont pas suffisantes pour alimenter la réaction de méthanogènes (Equation 1) :



$$\Delta G^0 = -135 \text{ kJ/mol } CH_4$$

Il est donc intéressant de considérer une production synthétique d'hydrogène (*ex* ou *in situ*) qui permettrait d'augmenter les rendements de cette réaction de méthanogénèse et espérer convertir la totalité du CO₂ injecté dans l'aquifère. Le méthane, produit au cours de la réaction de méthanogénèse, peut ensuite être converti en énergie et présente donc un intérêt même si ce gaz fait partie des gaz à effet de serre.

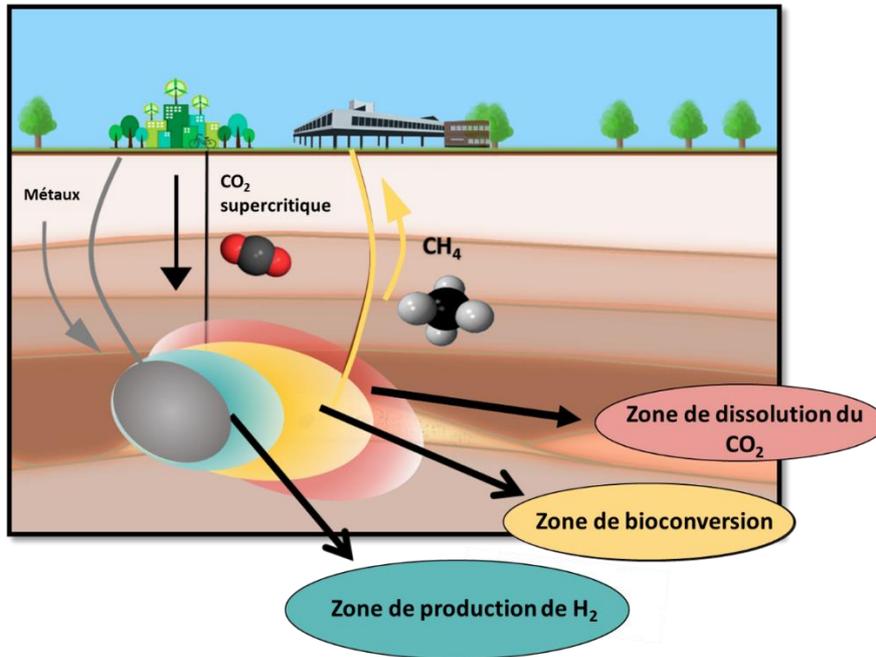


Figure 6 : Schéma de principe du projet BIGMAC.

L'idée de valoriser le CO₂ issu des rejets des industriels est apparue avec la prise de conscience de l'influence des émissions de gaz à effets de serre sur le réchauffement climatique. Cette valorisation par la production de méthane semble donc être une des réponses permettant de réduire nos émissions de gaz à effet de serre. Néanmoins, la production d'hydrogène seule est également une voie très intéressante pour permettre la transition énergétique. Ainsi, plusieurs voies de production d'hydrogène sont actuellement à l'étude ou utilisées. Au prochain paragraphe, les technologies de production d'hydrogène sont présentées allant de la plus utilisée dans le domaine industriel jusqu'à la production de cette molécule au sein des milieux géologiques.

2. Généralités sur les méthodes de production d'hydrogène

A ce jour, l'hydrogène est principalement employé dans l'industrie chimique pour la production d'ammoniaque et de méthanol. Etant le vecteur énergétique d'avenir, l'hydrogène a vocation à être utilisé dans d'autres champs d'application comme, par exemple, les transports. La production de cette molécule est aujourd'hui en grande majorité réalisée à partir des énergies fossiles (issue à 95% du gaz naturel [18]).

A. Reformage du méthane

Une des méthodes la plus utilisée pour la production d'hydrogène est le reformage du méthane. Le principe de fonctionnement est détaillé dans cette partie.

a. Principe

Le reformage du méthane permet de produire de l'hydrogène principalement à partir du méthane présent dans le gaz naturel [19]. Un des procédés les plus utilisés dans l'industrie est le reformage à vapeur appelé « Vaporeformage ». Ci-dessous, est présenté, en Figure 7, ce procédé permettant la production d'hydrogène.

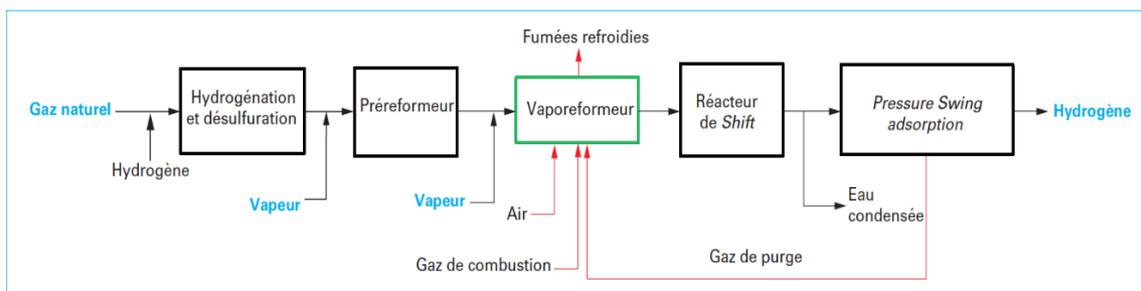


Figure 7 : Vaporeformage pour la production de l'hydrogène [20].

Lors du processus de vaporeformage, la charge de référence est généralement le gaz naturel (constitué principalement de méthane) mais cela peut être aussi des hydrocarbures comme, par exemple, du propane ou du butane. Le gaz naturel est privilégié étant donné que cette ressource est abondante et plus économique en comparaison avec d'autres sources d'énergie [21].

Avant d'être amenée à la première étape de vaporeformage, la charge subit une étape de purification visant à éliminer les traces de soufre (procédé de désulfuration) pouvant être néfastes pour les catalyseurs à base de nickel. Ces derniers sont employés pour abaisser la température de fonctionnement du processus de vaporeformage, étant donné que les réactions mises en jeu sont très endothermiques (nécessitant des températures élevées).

Une fois que les impuretés ont été enlevées, le gaz naturel est envoyé dans un four (800 - 950 °C) pour subir une première étape de vaporeformage. Le méthane contenu dans le gaz naturel réagit avec de l'eau ce qui conduit aux produits de l'Equation 2 [20] :



Ensuite la deuxième étape est appelée « Water Gas Shift ». Elle permet d'obtenir une production d'hydrogène plus importante. Le monoxyde de carbone formé dans l'Equation 2 réagit avec l'eau pour former de l'hydrogène et du dioxyde de carbone comme décrit dans l'Equation 3 :



En combinant l'Equation 2 et l'Equation 3, on obtient l'équation bilan suivante [20] :



L'hydrogène est ensuite purifié pour éliminer les constituants non désirés (CO, CO₂ et CH₄).

b. Limitation écologique

La réaction de vaporeformage est très endothermique et nécessite des conditions de pression (1,5 – 3,0 MPa) et de température importantes (800 – 950 °C) [21]. La limitation de cette technique est la génération du dioxyde de carbone comme sous-produit de la réaction. Toutefois, le CO₂ produit peut être utilisé pour la production d'hydrogène par reformage du dioxyde de carbone. Au cours de ce procédé, la vapeur d'eau est remplacée par le dioxyde de carbone pour former du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (Equation 5).



Cependant, ce procédé nécessite des températures plus élevées que pour le reformage du méthane par la vapeur d'eau [21]. De plus, il faut avoir en tête que le monoxyde de carbone contribue indirectement à l'effet de serre [18] et qu'il est toxique.

c. Conclusion

Le procédé de génération d'H₂ par vaporeformage du méthane est industriellement viable étant donné le rendement obtenu (95%). Cependant, l'inconvénient de ce procédé est principalement la production de CO₂. Dans le but de réduire l'empreinte carbone et avec l'accroissement de la production d'électricité, de nombreuses recherches portent sur la production d'hydrogène à partir d'énergies décarbonées notamment des sources à énergies renouvelables appelées RES (« Renewable Energy Sources »). Ci-après sont décrit quelques méthodes utilisées pour la production d'hydrogène à partir des RES.

B. Génération d'hydrogène à partir des énergies renouvelables

Nous comparons, dans ce paragraphe, les processus permettant de produire de l'hydrogène à partir des différentes sources d'énergies renouvelables (éolien, énergie solaire, barrage hydraulique, biomasse, etc.). Les différents chemins permettant de produire de l'hydrogène à partir des RES sont décrits ci-dessous dans la Figure 8. Comme nous pouvons l'observer, les énergies éoliennes, solaires et hydrauliques permettent de produire de l'électricité afin de réaliser le processus d'électrolyse de l'eau et de produire de l'hydrogène.

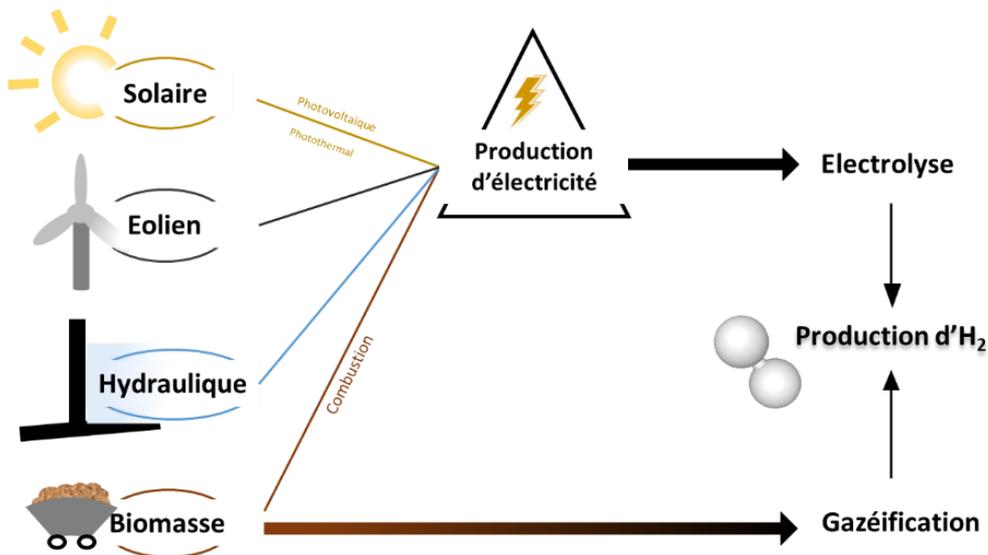


Figure 8 : Chemins permettant de produire de l'hydrogène à partir des RES inspirés de Koroneos et al. (2010)[22].

En ce qui concerne l'énergie obtenue à partir de la biomasse, on constate qu'elle est divisée en deux catégories : la première par l'intermédiaire de la gazéification où l'hydrogène

est produit directement et la seconde en utilisant la combustion de la biomasse permettant de générer de l'électricité qui est ensuite injectée dans le processus d'électrolyse de l'eau.

L'hydrogène, par l'intermédiaire des RES, peut donc être produit principalement selon deux procédés : l'électrolyse de l'eau et la gazéification de la biomasse. Nous présentons au paragraphe suivant le principe de l'électrolyse de l'eau et, dans un second temps, le processus de gazéification de la biomasse.

a. Electrolyse de l'eau

i. Principe général

L'électrolyse permet de décomposer l'eau selon l'équation bilan globale suivante [23] :



Grâce à un apport en énergie électrique, cette décomposition dite « forcée » a lieu. Comme le montre la Figure 9, un courant est injecté entre deux électrodes baignant dans l'eau. Le potentiel théorique thermodynamique permettant d'amorcer cette décomposition est de 1,23 V sous une température de 298 K.

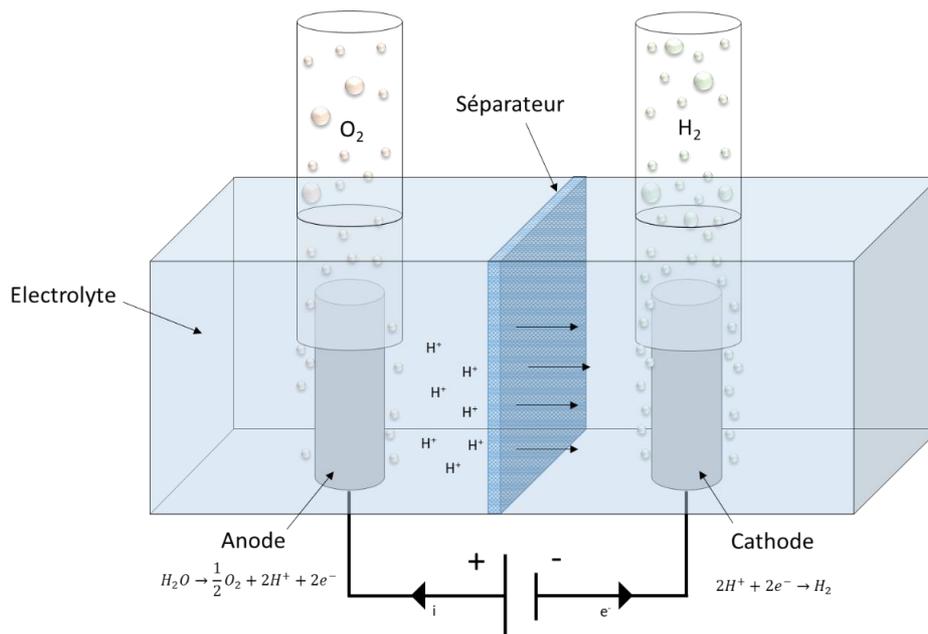
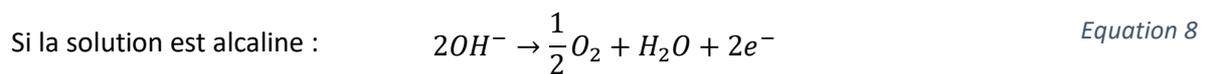
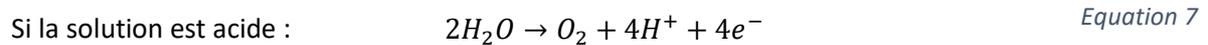


Figure 9 : Schéma de principe de l'électrolyse de l'eau.

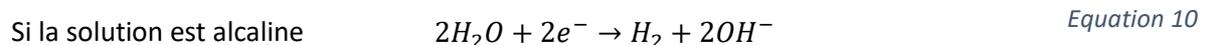
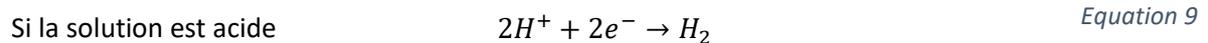
En pratique, étant donné que l'eau pure n'est pas conductrice, un sel est généralement additionné à l'eau pour former l'électrolyte (par exemple $H_2SO_4, KOH, etc.$). De plus, un séparateur perméable est également placé dans la cellule d'électrolyse pour éviter la recombinaison instantanée de l'oxygène et de l'hydrogène [25].

Lorsque la différence de potentiel électrique dépasse la valeur de tension permettant d'amorcer la décomposition de la molécule d'eau, il est observé la formation de bulles au voisinage des électrodes.

Sur la première interface (anode – électrolyte), on retrouve les équations suivantes en fonction de la nature de l'électrolyte choisi [23] :



Sur l'interface cathode – électrolyte on obtient [23] :



La réaction d'électrolyse est obtenue en combinant l'Equation 7 et l'Equation 9 ou l'Equation 8 et l'Equation 10. Il est à noter que seule l'eau est consommée et non le sel additionné pour former l'électrolyte qui sert uniquement à augmenter la conductivité ionique de l'eau.

ii. Technologies d'électrolyse de l'eau

Actuellement, on recense plusieurs technologies d'électrolyseur disponibles industriellement :

- l'électrolyse alcaline (AEC),
- l'électrolyse à membrane à échange de protons (PEMEC),
- l'électrolyse à oxyde solide (SOEC).

La Figure 10 illustre les différentes architectures des trois types de technologies évoquées.

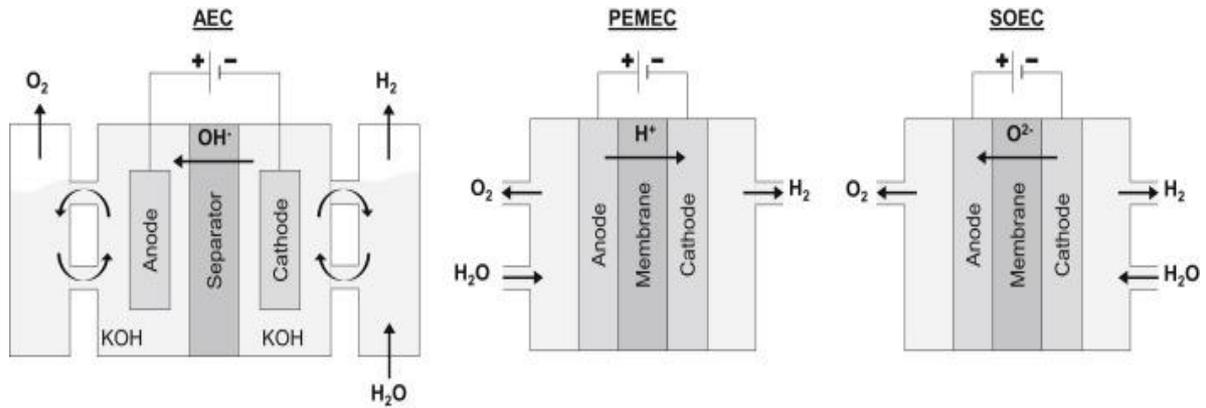


Figure 10 : Schéma du concept de trois différentes technologies d'électrolyseurs allant de la plus utilisée vers la plus récente. A gauche, une cellule à électrolyse alcaline (AEC). Au centre, une cellule à électrolyse comportant une membrane à échange de protons (PEMEC). A droite, une cellule à électrolyse à oxyde solide (SOEC) [26].

Les systèmes AEC reposent sur le principe décrit précédemment avec comme électrolyte de l'hydroxyde de potassium (« potasse »). Ils sont utilisés à une échelle industrielle [27], présentent un coût relativement faible en raison de l'absence d'utilisation de métaux nobles et un bon rendement (60 à 70%) à des températures basses (80 à 160 °C) [28]. Cependant, les faibles densités de courant et de pression de fonctionnement (< 30 bar) ont un impact négatif sur la taille du système et sur son fonctionnement dynamique ce qui peut nuire à son efficacité et à la pureté du gaz [29].

Les systèmes PEMEC sont basés sur le concept d'électrolytes à membranes polymères solides conductrices de protons H⁺, qui a été introduit pour surmonter les inconvénients des AEC [27]. Elle permet d'obtenir un meilleur rendement (65 à 75%) [28] mais principalement pour des applications à petite échelle [29]. Les principaux avantages sont une densité de puissance et une efficacité de cellule élevées, une température basse (60 à 80 °C), la fourniture d'hydrogène hautement comprimé et pur ainsi qu'un fonctionnement flexible [29, 30]. Cependant, les inconvénients incluent un coût élevé (catalyseur de platine coûteux et des matériaux à membrane fluorée) et une durée de vie inférieure à celle des AEC en raison d'un système complexe dû au fonctionnement à haute pression (< 200 bar).

Les systèmes SOEC utilisent des céramiques conductrices d'ions solides comme électrolytes, permettant un fonctionnement sous une pression inférieure à 25 bar mais à des températures nettement plus élevées (650 à 1000 °C). Les avantages sont une forte efficacité électrique, un faible coût des matériaux et les options de fonctionnement en mode inverse

comme pile à combustible ou en mode de co-électrolyse produisant du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) à partir de vapeur d'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2) [29, 31]. Un des inconvénients majeurs de ce système est la dégradation sévère du matériau en raison des hautes températures de fonctionnement. Ainsi, la recherche actuelle se concentre sur la stabilisation des matériaux des composants existants, le développement de nouveaux matériaux et l'abaissement de la température de fonctionnement à 500-700 °C pour permettre la commercialisation de cette technologie [29, 32].

b. Gazéification de la biomasse

i. Principe

Le procédé de gazéification de la biomasse est un procédé thermochimique qui consiste à convertir par la chaleur un composé organique sous forme solide/liquide (charbon, biomasse) en un mélange composé d'une phase gaz/vapeur et d'une phase solide [33]. Cette conversion est généralement réalisée en présence d'un transporteur gazéifiant (tel que l'air, l'oxygène ou le dioxyde de carbone).

Ce processus est divisé en 4 étapes qui sont illustrées (Figure 11) et développées ci-dessous.

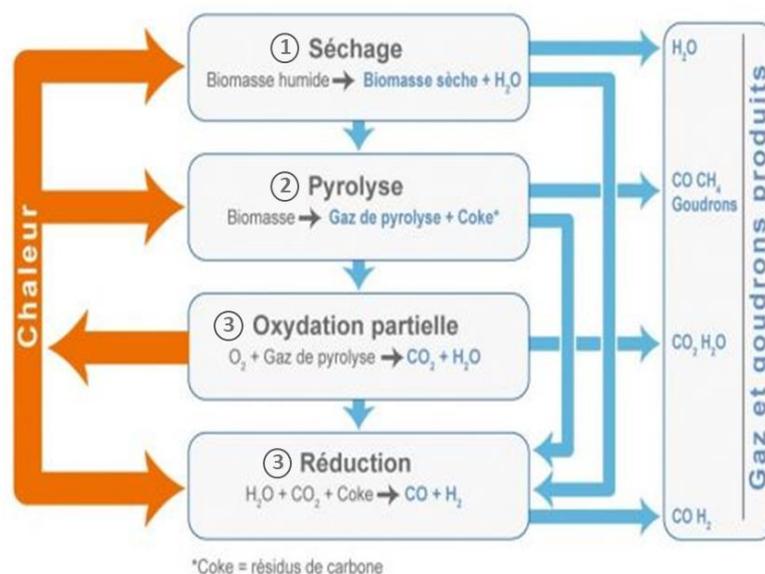


Figure 11 : Schéma des étapes du processus de gazéification de la biomasse [34].

Etape 1 de séchage (100-160 °C) : le composé organique est porté en température pour extraire l'eau qu'il contient. La quantité de chaleur requise à cette étape est proportionnelle à la teneur en humidité de la matière première. Le séchage est considéré comme terminé lorsque la biomasse atteint une température de 150 °C [35].

Etape 2 de pyrolyse (120-600 °C) : avec la montée progressive de la température, la biomasse va subir une décomposition thermochimique entraînant la rupture des liaisons chimiques et la formation de molécules de plus faibles masses moléculaires. Avec ce procédé, il peut se former [36-40] :

- une partie solide : résidus de carbone,
- une partie liquide/condensée : goudrons et matières volatiles condensables issues de vapeurs de composés organiques (acides acétiques, aldéhydes),
- une partie gazeuse appelé « gaz de pyrolyse » : H₂, CO, CO₂, CH₄, etc.

Etape 3 d'oxydation partielle (1200-1500 °C) : les matières volatiles issues de la pyrolyse vont s'oxyder. Le principal enjeu de cette étape est de produire la réaction de combustion nécessaire à l'ensemble du processus, tandis que le produit de combustion est principalement un mélange gazeux de CO, CO₂ et H₂O. Les réactions sont [33] :



Etape 3 de réduction (800-1200 °C) : tous les produits des étapes précédentes réagissent l'un avec l'autre, ce qui entraîne la formation du gaz de synthèse final. Les principales réactions survenant lors de l'étape de réduction sont [33] :



La phase gazeuse produite est un mélange gazeux constitué de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène (H₂), de méthane (CH₄), de dioxyde de carbone (CO₂) ainsi que d'hydrocarbures. Parmi ces derniers, on en distingue deux types :

- les hydrocarbures légers, tels que l'éthane et le propane,
- les hydrocarbures lourds, tels que des goudrons, qui se condensent à des températures comprises entre 250 et 300 °C.

Le gaz de synthèse produit a un pouvoir calorifique élevé et peut être utilisé comme combustible pour la production d'électricité.

La gazéification est un processus principalement constitué de quatre étapes permettant de produire de l'hydrogène. A ce jour, on recense plusieurs technologies basées sur ce processus qui sont notamment présentées au paragraphe suivant.

ii. Technologies disponibles

Une multitude de technologies pour la gazéification de la biomasse existent [39]. On recense notamment celles à :

- lit fluidisé circulant : la biomasse est pulvérisée à l'intérieur du système pour ensuite être traitée à température et pression élevée,
- eau supercritique : gazéification de la biomasse contenant jusqu'à 95% d'humidité à l'aide d'eau en conditions supercritiques (conditions supérieures à T=374 °C et p=221 bar),
- plasma : utilisation d'une torche pour créer un arc permettant de chauffer le transporteur gazéifiant à des températures élevées (14000 °C). En raison de ces dernières, les déchets sont complètement détruits et décomposés en leurs composants élémentaires de base.

La gazéification de la biomasse peut être une bonne solution pour la production d'hydrogène à partir des sources à énergie renouvelable. Cependant, cette technique reste encore peu développée à l'échelle industrielle.

c. Conclusion et limitations

Nous venons de voir qu'à partir des RES (« Renewable Energy Sources »), il est possible de produire de l'hydrogène soit par électrolyse de l'eau ou directement par gazéification de la biomasse. Ces deux types de processus ont des rendements élevés (environ 40% pour la gazéification [40] et 67% dans le cas de l'électrolyse de l'eau [22]). Cependant, la production d'hydrogène n'est que la première étape d'un processus totalisant quatre grandes étapes avant son utilisation : la production, le conditionnement, le transport et le stockage.

L'hydrogène produit doit ensuite être conditionné pour le transport. Cette étape consiste à le pressuriser (700 bar, 0 °C) ou à le liquéfier (-253 °C, pression atmosphérique). Cependant, cette étape a un coût énergétique qui fait perdre respectivement environ 15% et 35% de l'énergie stockée en fonction du procédé utilisé [41]. Le rendement peut varier en fonction de l'énergie renouvelable choisie. Par exemple, sur la Figure 12, nous pouvons observer les différents rendements avant et après liquéfaction de l'hydrogène en fonction de l'énergie renouvelable utilisée [22]. On peut voir que, quelle que soit la source d'énergie, le processus de conditionnement permettant le transport a un coût énergétique loin d'être négligeable.

De par les conditions de pression /températures appliquées pour le conditionnement, le transport jusqu'au lieu de stockage peut se faire par camion ou par l'intermédiaire de pipelines. Selon l'AFHYPAC (Association Française pour l'Hydrogène et les Piles à Combustibles), le transport par camion n'est pas optimal puisque, sur 600 km de distance, 80% du contenu énergétique sont dépensés pour de l'H₂ pressurisé et 11% pour de l'H₂ liquide. De plus, le transport *via* pipeline est techniquement difficile et présente des pertes par fuites.

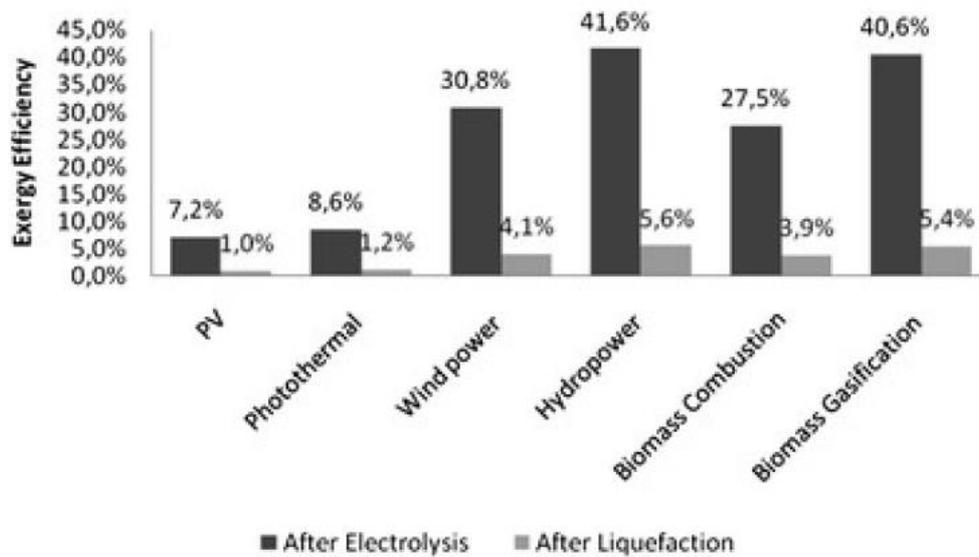


Figure 12 : Rendement énergétique de la production d'hydrogène avant et après liquéfaction provenant de plusieurs sources d'énergies renouvelables : énergie solaire (photovoltaïque, photothérmal), éolienne, hydraulique et de la biomasse [22].

Les besoins énergétiques liés aux processus de production, de conditionnement et de transport d' H_2 sont trop importants vis à vis de notre besoin (rendements suffisamment élevés pour réaliser la réaction de méthanogénèse (Equation 1)). Les solutions présentées précédemment ne sont donc pas complètement adaptées. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de s'intéresser à des solutions permettant de produire l'hydrogène directement sur son lieu d'utilisation. Cela permettrait de s'affranchir des problématiques liées au transport et au conditionnement.

Dans la partie suivante, nous nous intéressons à une solution naturelle : les puits d'hydrogène présents en milieux géologiques.

C. Hydrogène naturel à partir des milieux géologiques

La production d'hydrogène naturel par des réactions géochimiques est connue depuis les années 70. Depuis, plusieurs sites de génération d'H₂ naturel ont été géolocalisés.

a. Géolocalisation des puits d'hydrogène

Sur la Figure 13 sont représentées en points rouges les émanations d'hydrogène naturel recensées sur Terre.

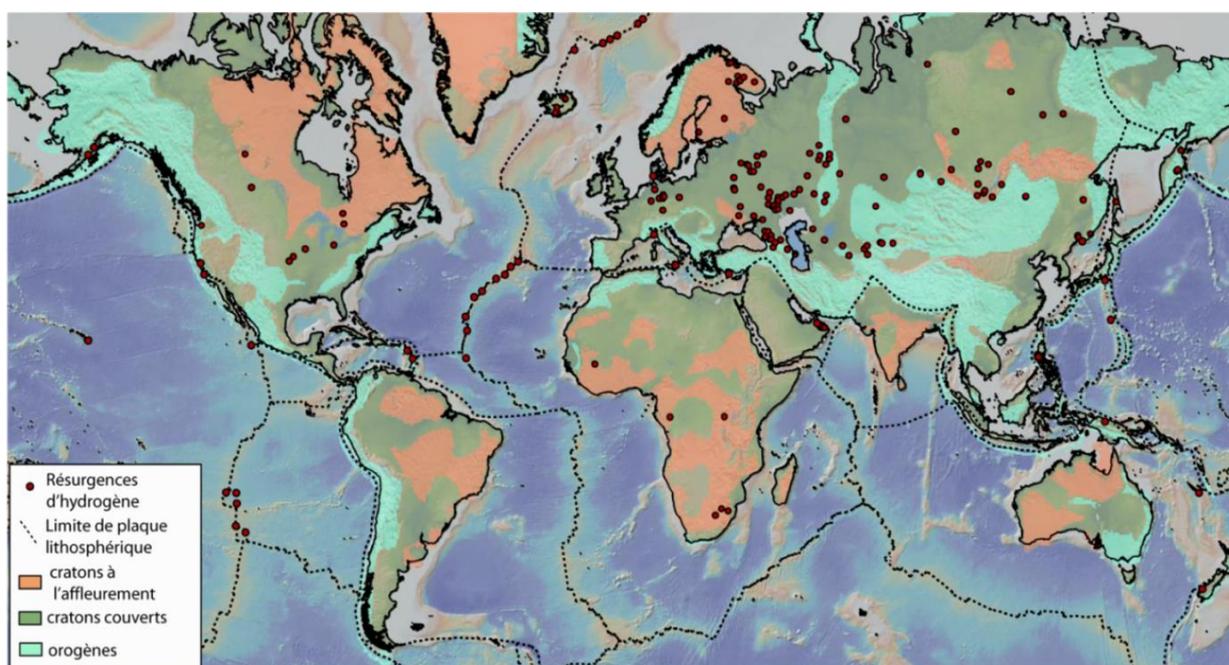


Figure 13 : Emanations d'hydrogène naturel recensées sur Terre [50].

Nous observons en milieu océanique de nombreuses émanations d'hydrogène aux limites des plaques de la croûte terrestre. Il est évident que l'accès aux sources d'hydrogène, en milieu océanique, est extrêmement difficile et donc peu rentable contrairement aux sources se situant sur les continents. Cependant plusieurs études ont été réalisées et, à ce jour, plusieurs sites actifs de production d'hydrogène notamment le long de la dorsale médio-atlantique ont été recensés mais sont non exploités [42] : Ashadze 1 et 2, Logatchev 1 et 2 [43], Lost City [44], Rainbow [45, 46], site 8 oS.

Par exemple, le site de Rainbow (situé sur la dorsale médio-atlantique) est extrêmement enrichi en hydrogène avec plus de 40% (soit 16 mmol/l) de la concentration totale de gaz extraits des fluides et autant de dioxyde de carbone (originaire de l'activité volcanique de la dorsale). De plus, des quantités non négligeables d'azote (2,5 mM) et de méthane (1,8 mM) [46] sont aussi détectées. Sur le site de Logatchev (Figure 14), on va retrouver des concentrations variables au cours du temps en hydrogène (12-19 mM) et en méthane (2,1-3,5 mM) [47].



Figure 14 : Site hydrothermal de Logatchev situé sur la dorsale médio-atlantique à une profondeur de 3000 m (Source IFREMER).



Figure 15 : Zone d'émanation d'hydrogène se situant à l'est du village d'Oktyabrskoe proche de la ville de Borisoglebsk en Russie [48].

Sur les continents, des « puits » d'hydrogène sont également observés, plus particulièrement, en Russie [49] mais aussi aux Etats-Unis (Kansas [50]) et en Afrique (Mali [48]). Selon l'AFHYAC (Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible) [48], les émanations d'hydrogène sur les continents créent des dépressions de surface circulaires (entre 100 mètres et plusieurs kilomètres de diamètre) comme représentées sur la Figure 15.

Un des intérêts avec ces structures géologiques est qu'elles sont peu profondes et techniquement plus faciles d'accès. A l'intérieur, la concentration d'hydrogène est élevée étant donné que le débit est estimé à $27\,000\text{ Nm}^3$ (i.e. à 1 bar et 25 °C) par jour pour certaines de ces structures [48]. Ces sources sont d'ailleurs exploitées comme, par exemple, au Mali où un forage (réalisé à 200 m de profondeur) permet de produire de l'électricité à l'aide d'une turbine alimentée en H_2 (pur à 98%).

b. Origine des puits d'hydrogène

A l'origine de ces puits d'hydrogène, il peut y avoir plusieurs explications qui se basent sur les analyses de la composition des mélanges de gaz détectés (le plus souvent H₂, N₂, CH₄ et He), des eaux prélevées et sur l'étude des carottes de forage contenant les roches présentes à proximité (quand cela est possible).

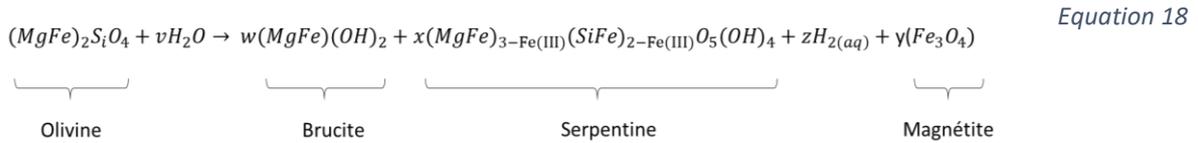
L'obtention de ces puits d'hydrogène au niveau des zones sismiques océaniques est liée à la tectonique des plaques faisant apparaître des failles. Ces dernières mettent en contact des roches ultramafiques issues de la croûte océanique avec l'eau de mer. Ces roches sont très pauvres en silice (moins de 45% de leur masse) et très riches en magnésium et en fer. Ce type de roche est catégorisée selon son abondance et ses proportions en olivine ((M_g, F_e)₂S_iO₄) et pyroxène ((M_g, F_e)S_iO₃). On répertorie deux sous-catégories de roches ultramafiques :

- les roches péridotites : elles contiennent plus de 40% massique d'olivine,
- les roches pyroxénites : elles sont constituées à moins de 40% massique d'olivine et donc, par conséquent, ces roches sont composées majoritairement de pyroxène.

Ces roches sont très réactives avec l'eau. Lorsque l'eau de mer se propage au sein de la roche, il peut se produire un processus de serpentinisation.

La réaction de serpentinisation est un processus géochimique mettant en jeu une grande variété d'espèces solides, liquides et gazeuses [51]. Ce processus est très complexe à définir étant donné les différents facteurs environnementaux rentrant en jeu. Par exemple, on peut citer les effets de la pression, de la température, du pH du milieu, du type de minéraux présents, *etc.*

L'équation ci-dessous représente la réaction générale de serpentinisation de l'olivine [52]. Les quantités de produits obtenues dépendent de la température et de l'abondance du Fe contenu dans l'olivine.



Equation 18

Lors de la synthèse abiotique (aucune réaction biologique impliquée), la molécule d'hydrogène constitue le produit majoritaire de la phase. D'autres composés sont également produits à la suite de cette réaction comme la brucite, la serpentine et la magnétite.

Ci-dessous, la Figure 16 décrit le processus d'altération permettant de produire l'hydrogène par serpentinisation [51] :

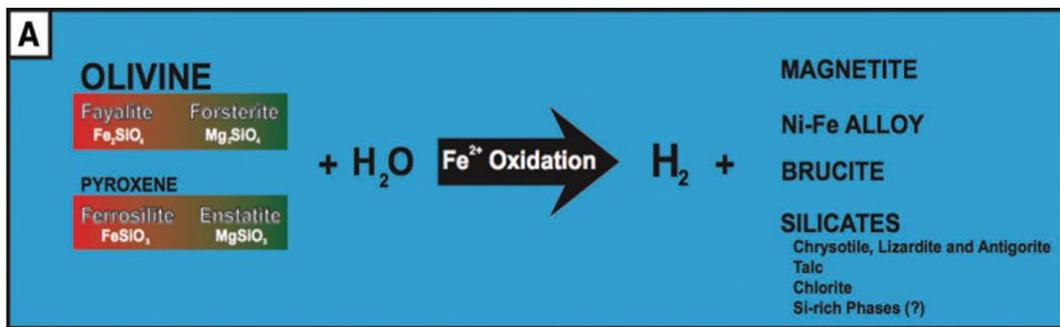


Figure 16 : Réaction de serpentinisation avec production d'hydrogène à partir d'olivine et de pyroxène [51].

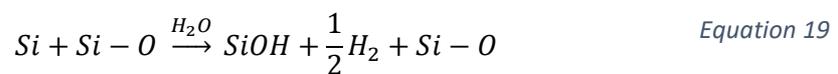
En présence d'eau, l'olivine $((Mg, Fe)_2SiO_4)$ et le pyroxène $((Mg, Fe)SiO_3)$ sont oxydés. L'oxydation du Fe(II) contenu dans les roches conduit à la formation d'hydrogène. L'eau est réduite en hydrogène. Le Fe(II) et le Fe(III) forment de la magnétite (Fe_3O_4) .

Lors de ce processus, on note également la production de minéraux (chrysotile, lizardite, antigonite, etc.) issus de la famille de la serpentine $((Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4)$ faisant partie du groupe des silicates. L'apparition de ces minéraux dépend des paramètres du couple pression et température [51].

De façon générale, durant le processus de serpentinisation, il y a formation de serpentine, de magnétite, de brucite et d'hydrogène. Il est à noter que la réaction de

serpentinisation du pyroxène produit moins de magnétite et plus de serpentine riche en Fe(II) diminuant, par conséquent, la quantité d'hydrogène produite [52].

D'autres types de roches faisant partie de la famille des silicates se trouvent exposés à l'eau suite à la fracturation des roches et sont susceptibles de produire de l'hydrogène (par réaction mécano-chimique) [53, 56]. Par exemple, lors de la fracturation du granite, une rupture des liaisons Si-O entraîne la génération de radicaux. Ces derniers vont à leur tour réagir avec la molécule d'eau pour former de l'hydrogène ($T < 200$ °C) comme le décrit l'Equation 19 [54] :



Il est à noter que la réaction de serpentinisation n'est pas le seul procédé référencé à ce jour dans le cadre de la production d'hydrogène en milieu géologique. Cependant, le fer semble être un des éléments communs à tous les processus pour la production d'hydrogène.

En effet, selon Drobner *et al.* (1990) [55], l'hydrogène peut également être produit suite à la formation de pyrite (FeS_2) dans la réaction mettant en jeu le sulfure de fer (présent dans la roche appelée pyrrhotite) et le sulfure d'hydrogène comme le décrit l'Equation 20 :



On peut observer dans l'Equation 21 qu'il y a un intermédiaire de réaction ($Fe(SH)_2$) puis formation d'hydrogène. Ces réactions se produisent en conditions anaérobies à une température de 100 °C.

Une autre voie naturelle répertoriée par Parks *et al.* (2018) [56] pour la production d'hydrogène est la radiolyse de l'eau. Ce procédé repose sur la dissociation de la molécule d'eau en présence de potassium ou d'autres éléments radioactifs comme l'uranium et le thorium qui permettent d'apporter une source d'énergie rayonnante suffisante [57].

c. Conclusion

Plusieurs puits d'hydrogène naturel sont présents sur terre mais sont peu faciles d'accès pour des raisons géopolitiques ou techniques. Cependant plusieurs études ont pu être menées pour les analyser. Plusieurs mécanismes pouvant expliquer la présence d'hydrogène naturel sont liés au fer. Par exemple, la serpentinisation peut conduire à la formation abondante d'hydrogène et à des minéraux secondaires par oxydation de ce métal. Les proportions de fer et de magnésium dans l'olivine et le pyroxène jouent un rôle primordial dans la formation de l'hydrogène.

Au total, la quantité d'hydrogène produit par radiolyse de l'eau et serpentinisation serait estimée entre 0,36 et $2,27 \times 10^{11}$ mol/an [58]. En ce qui concerne les procédés mécano-chimiques comme la fracturation des roches, la production d'hydrogène peut aller de 2 à $3,4 \times 10^{16}$ mol/an [56, 59, 60]. Ces sources naturelles représentent donc une quantité non négligeable d' H_2 qui pourrait s'ajouter aux 75 millions de tonnes d' H_2 produites industriellement par an dans le monde.

Un des éléments clé permettant de produire l'hydrogène étant le fer [61, 62], nous allons donc au prochain paragraphe nous intéresser aux différents mécanismes réactionnels impliquant le système ternaire {Fe, H_2O , CO_2 } pour produire de l'hydrogène.

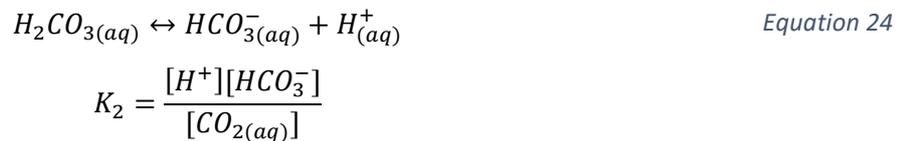
3. Etude du système ternaire {Fe-H₂O-CO₂} pour la production d'hydrogène

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux études traitant de la production d'hydrogène à partir de la réaction entre le fer, le CO₂ et l'eau.

A. Réaction entre le fer et le dioxyde de carbone dans l'eau

a. Dissolution du CO₂ dans l'eau

Quand le CO₂ se dissout dans l'eau (Equation 22), il y a une acidification du milieu. Il y a formation d'acide carbonique (Equation 23) puis de bicarbonate (Equation 24) et enfin d'ions carbonates et de protons H⁺ (Equation 25) [68].



Les constantes d'équilibre du système CO_{2(aq)}/HCO₃⁻/CO₃²⁻ évoluent en fonction de la température comme le montre le Tableau 1.}

Tableau 1 : Evolution des constantes d'équilibre en fonction de la température pour un système $\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ à pression atmosphérique[74].

Température °C	log (K ₁)	log (K ₂)	log (K ₃)
25	-1,47	-6,35	-10,33
50	-1,69	-6,31	-10,17
75	-1,77	-6,41	-10,10
100	-1,74	-6,63	-10,09

La Figure 17 représente les domaines de prédominance du CO_2 dissout dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique en fonction du pH.

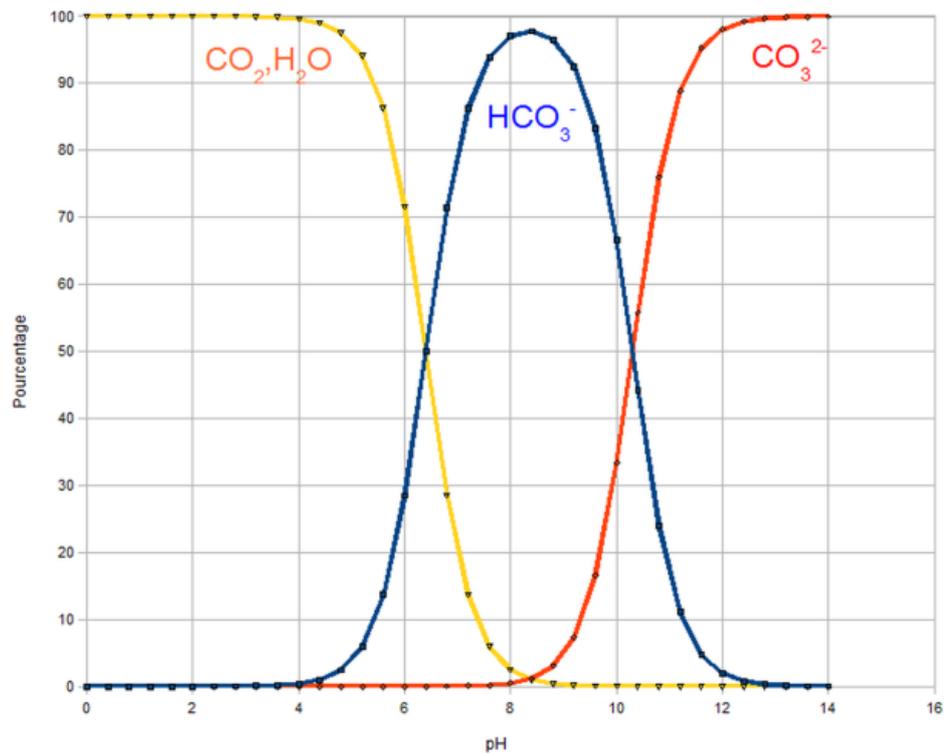


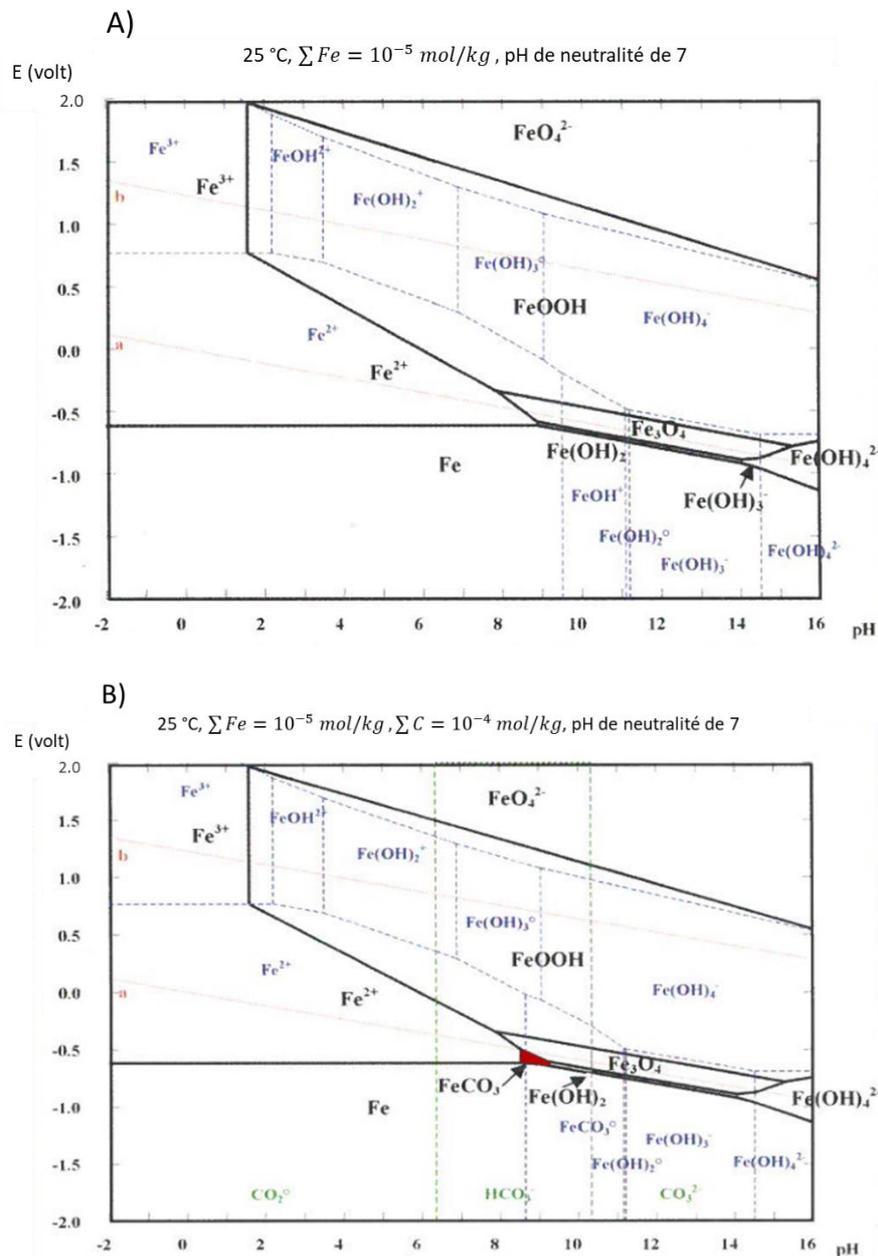
Figure 17 : Domaines de prédominance du CO_2 dissout dans l'eau à 25 °C et pression atmosphérique ; pourcentage des espèces dissoutes en fonction du pH.

b. Réaction du fer dans un milieu CO₂/H₂O et influence de la température

Dans les phénomènes d'oxydation du fer dans le système CO₂/H₂O, la transformation électrochimique comprend des intermédiaires de réaction [69]. L'Equation 26 est considérée comme la réaction anodique globale :



Les diagrammes potentiels-pH du système {Fe, CO₂, H₂O} à 25 °C sont représentés par la Figure 18 pour des concentrations en carbonates allant de 0 à 10⁻² mol.kg⁻¹.



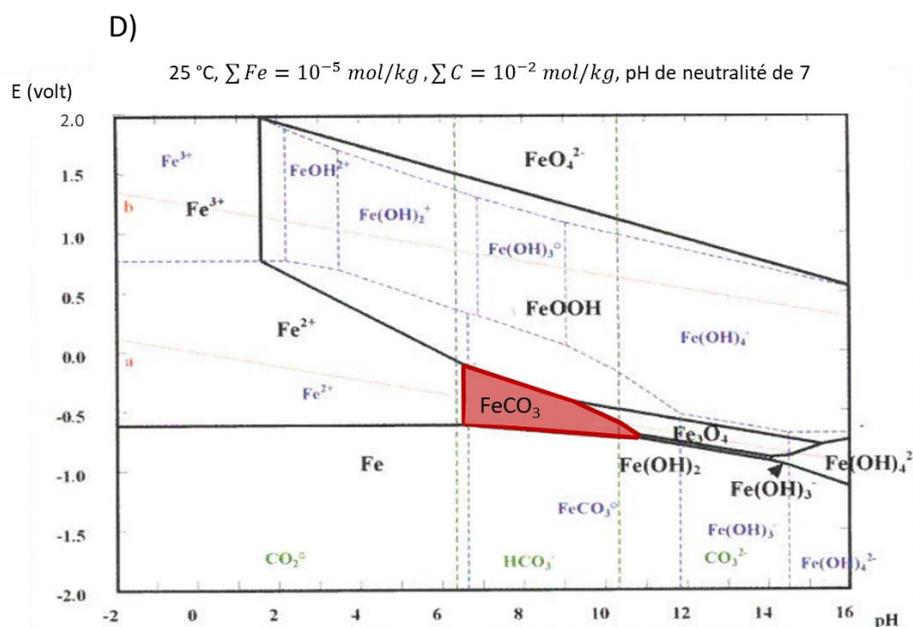
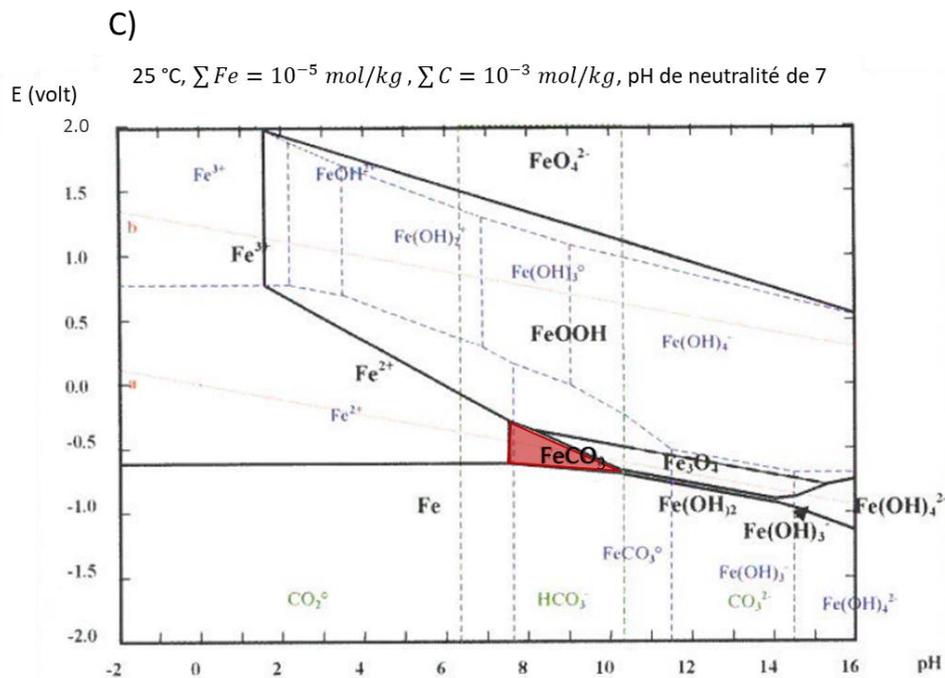
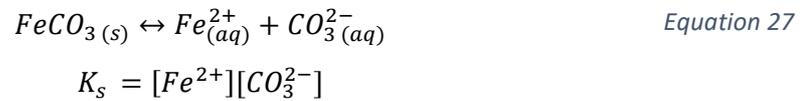


Figure 18 : Diagrammes potentiel-pH du fer à 25 °C dans un milieu aqueux concentré en carbonate avec A) 0 mol.kg^{-1} , B) $10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$, C) $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ et D) $10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$. En rouge est matérialisé le domaine de stabilité de FeCO_3 [74].

Avec la présence de carbonates en solution, à 25 °C, il y a apparition d'une phase solide appelée sidérite (FeCO_3). Son domaine de stabilité est entouré de celui du fer (Fe), de la magnétite (Fe_3O_4) et de la goéthite (FeOOH). La sidérite se forme lorsque le produit des concentrations en ions Fe^{2+} et CO_3^{2-} est égal au produit de solubilité du carbonate de fer

(FeCO_3) dans l'eau. La précipitation des ions carbonates avec Fe^{2+} devient alors thermodynamiquement favorable (Equation 27).



Greenberg and Tomson (1992) [70] ont proposé une expression empirique pour l'évaluation du produit de solubilité de FeCO_3 dans l'eau qui a été reprise par W. Sun *et al.* [71] en fonction de la température (T_k en Kelvin) :

$$\log(K_s) = -59,3498 - 0,041377T_K - \frac{2,1963}{T_K} + 24,5724\log_{10}(T_K) \quad \text{Equation 28}$$

La stabilité de la sidérite est favorisée par un environnement riche en gaz carbonique car son domaine de prédominance s'étend avec l'augmentation de la concentration en carbonates. Cependant, quand la température augmente, le domaine de prédominance de la sidérite se réduit [74] comme le montre la Figure 19.

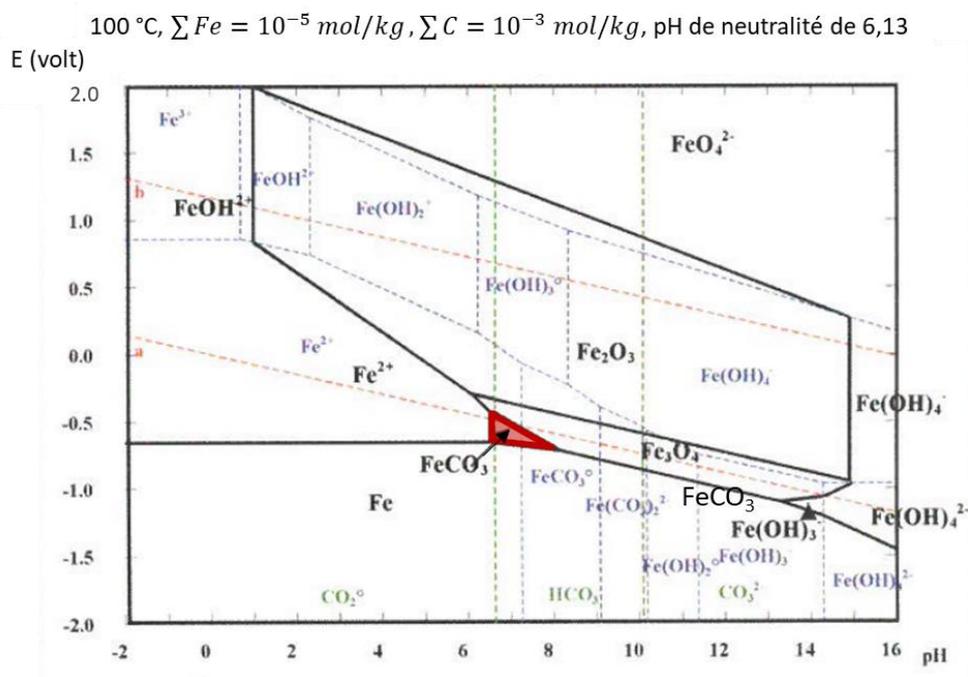
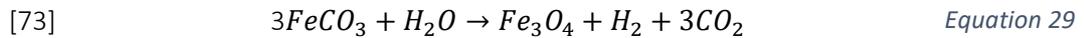


Figure 19 : Diagramme potentiel-pH du fer dans un milieu aqueux concentré en carbonate à $10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ à 100 °C [74].

La réduction du domaine de stabilité de FeCO_3 est accompagnée d'une augmentation de celui de la magnétite. La magnétite formée provient d'une réaction entre la sidérite et l'eau comme le montre l'Equation 29.



De plus, on peut observer que la goéthite est plus stable que l'hématite pour une température inférieure à 100 °C alors que, pour une température supérieure à 100 °C, l'hématite est plus stable thermodynamiquement.

Plusieurs facteurs influent donc sur le domaine de stabilité des espèces solides du système $\{\text{Fe}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ dont la température et la concentration en carbonates. Ces calculs théoriques ont été validés par des observations expérimentales. La Figure 20 représente la répartition en masse (%) du fer (Fe), de la sidérite (FeCO_3) et de la magnétite (Fe_3O_4) en fonction de la pression et de la température. Sur la plage de température étudiée (140-260 °C), on retrouve majoritairement la magnétite qui côtoie le fer à faible pression (5 bar). Cependant, si on augmente la pression (15 bar) et donc la quantité de carbonates, on peut voir la présence majoritaire de la sidérite entre 140 °C et 200 °C puis une cohabitation à partir de 200 °C avec la magnétite.

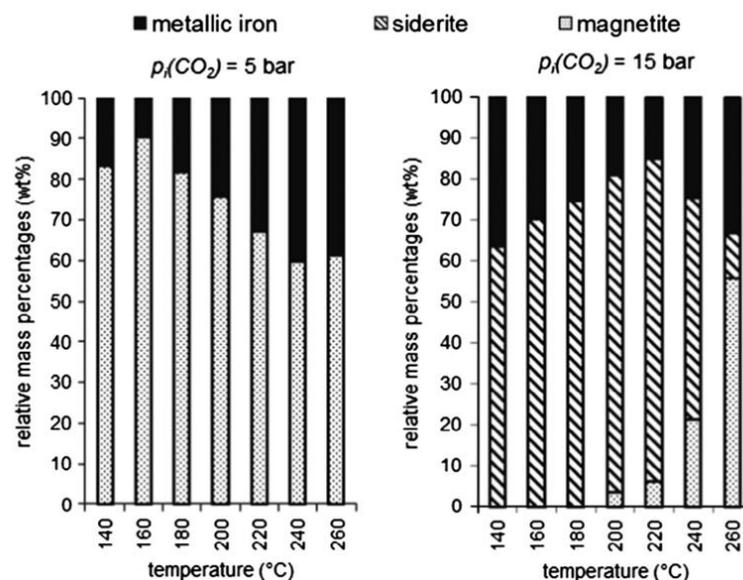
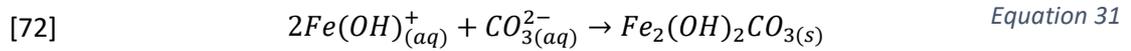
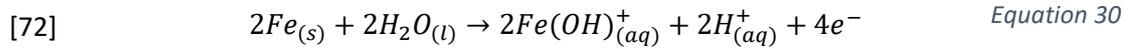


Figure 20 : Pourcentage massique relatif obtenu par analyse DRX de la phase cristalline d'un produit issu d'une réaction entre le CO_2 , l'eau et une poudre de fer de taille 100 μm en fonction de la température (140 °C-260 °C) et de la pression (5 et 15 bar) [73].

Cependant, dans des conditions de pression/température proches du domaine de stabilité de FeCO_3 , d'autres solides peuvent se former comme des hydroxycarbonates de fer, par exemple la chukanovite de formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Equation 31).



La Figure 21 représente le diagramme potentiel-pH à 25 °C du fer dans une solution aqueuse carbonatée. On peut notamment constater que le domaine de stabilité de l'hydroxycarbonate de Fe (II) ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) est intégralement inclus dans le domaine de stabilité de la sidérite (FeCO_3). Cela indique que la chukanovite est métastable par rapport à la sidérite. Par conséquent, la chukanovite devrait avoir tendance à se transformer en sidérite avec le temps.

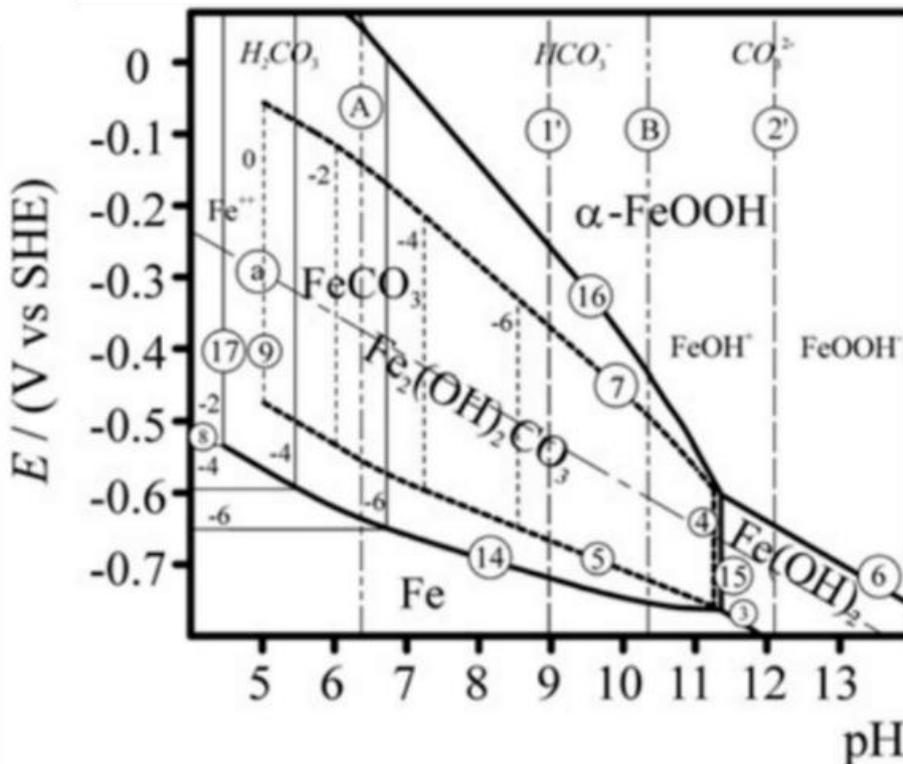


Figure 21 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C dans un milieu carbonaté avec le domaine de prédominance de la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) représenté en ligne pointillée [72].

c. Production d'H₂

En parallèle des réactions entre le fer et le CO₂, nous avons, dans des conditions normales de pression/température, des réactions permettant la production d'H₂ à partir des électrons libérés par l'oxydation du fer.

- Pour un pH inférieur à 4, il y a une réduction des protons H⁺ générés par de la dissolution du CO₂ dans l'eau comme le montre l'Equation 32 :



- Pour un pH supérieur à 4, nous avons la réduction de l'acide carbonique (Equation 33) :



d. Conclusion

Dans le cadre du projet BIG MAC, les hautes pressions de CO₂ injectées sous terre vont impliquer une haute concentration en ions carbonates dans le milieu aqueux. De plus, les conditions des aquifères salins imposent une température inférieure à 100 °C. Au vue des diagrammes d'équilibre étudiés, on obtient l'Equation 34 pour produire de l'hydrogène :



Les réactions et les produits formés dépendent fortement des concentrations en carbonates et de la température. La température est un facteur important à prendre en compte puisqu'elle influe sur le domaine de prédominance des carbonates de fer. Une température trop importante favorise la présence de magnétite. Une forte concentration en carbonates privilégie la présence de sidérite. Cependant, une augmentation de la concentration en carbonates peut venir d'une augmentation de la pression. Nous allons donc naturellement approfondir, au prochain paragraphe, à l'impact de la variation de la pression sur le système réactionnel ternaire {Fe, CO₂, H₂O}.

B. Formation de FeCO_3 et génération d' H_2 en fonction du couple pression/température

a. Etude de la formation de FeCO_3

Les problématiques scientifiques liées aux études de la carbonatation du fer ont trouvé leurs origines dans les aspects technologiques du transport du CO_2 . En effet, dans le cadre du stockage géologique du CO_2 , une étape importante est le transport sous pression (phase liquide ou supercritique) du CO_2 . Les pipelines en acier sont considérés comme la solution la plus rentable en raison de leurs propriétés mécaniques et de leur faible coût [75]. Cependant, les aciers au carbone sont sensibles à la corrosion lorsque de l'eau est présente dans le flux de CO_2 . Dans la littérature, le comportement de l'acier composant un pipeline suite à la corrosion par le CO_2 a été étudié à différentes températures [77, 78], pour différents temps d'immersion [68, 77, 79, 80], sous plusieurs pressions de CO_2 [76, 77] et en fonction du pH [68, 81].

Pour étudier le phénomène de carbonatation du fer dans les milieux $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, plusieurs dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisations sont utilisés et publiés dans la littérature.

i. Réacteurs utilisés

Plusieurs types de réacteurs sont utilisés dans la littérature pour étudier la réaction de carbonatation du fer. Par exemple, De Motte *et al.* [68] propose une cellule en verre pour travailler sous pression atmosphérique et à 80 °C (Figure 22). L'intégration d'électrodes permet de suivre le pH au cours de la réaction et la transparence donne l'avantage de pouvoir observer la réaction en temps réel. Cependant, le travail sous pression est impossible. Dans le cas de travail à plus hautes pressions (> 40 bar), les autoclaves sont privilégiés [75-78] comme le schématise la Figure 23.

Quel que soit le réacteur utilisé, le travail se fait sous atmosphère anaérobie grâce à la présence de vannes pour permettre de réaliser des purges (remplacement de l'air par le CO_2).

De plus, toutes les expériences réalisées pour étudier cette réaction de carbonatation utilisent un dégazage préalable des solutions aqueuses avec un bullage au CO₂, N₂ ou Ar durant plusieurs heures.

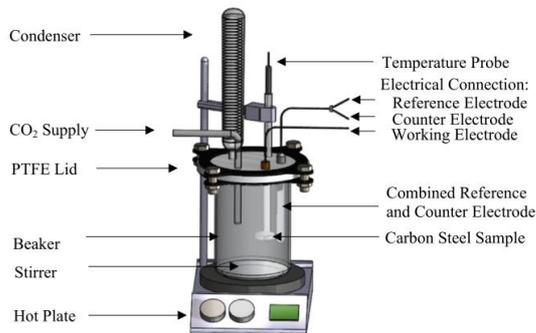


Figure 22 : Cellule en verre de 1l avec une utilisation à pression atmosphérique chauffée à 80 °C par une plaque chauffante reliée à une sonde de température pour le maintien en température [68].

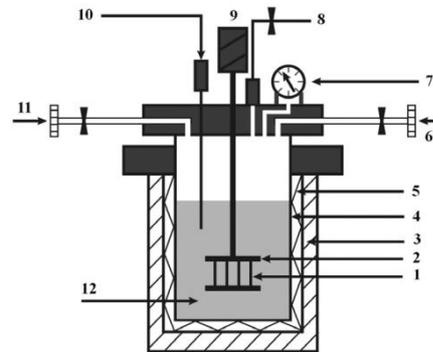


Figure 23 : Autoclave comprenant un échantillon suspendu dans un milieu dégazé [77].

Les résultats obtenus à l'aide de ces outils sont présentés dans la partie suivante.

ii. Influence de la pression sur le mécanisme de formation de FeCO₃

De Motte *et al.* ont montré que la nucléation et la croissance des carbonates de fer sont simultanées et dépendent du pH. A un pH de 6,8, les carbonates formés sont plus compacts et denses qu'à un pH de 6,3 comme le montre la Figure 24. Des analyses par diffraction de rayons ont permis de confirmer la nature des cristaux observés.

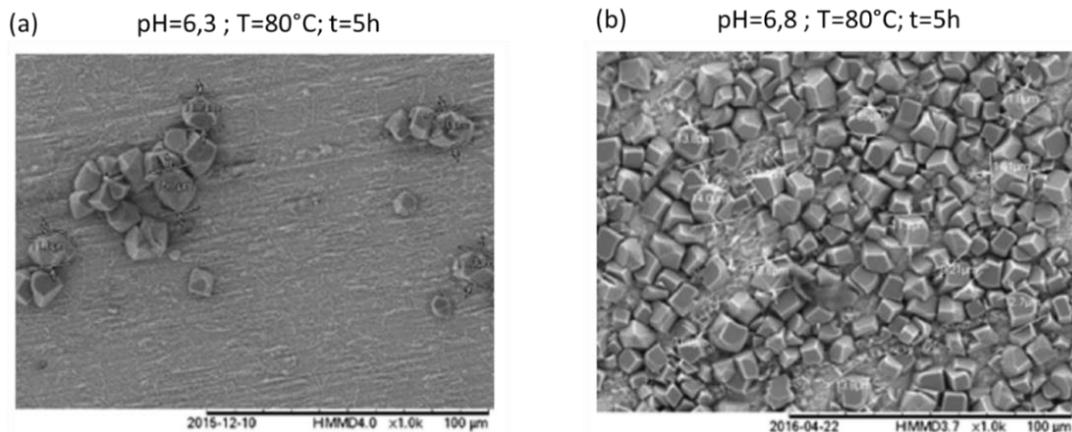


Figure 24 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage des cristaux de FeCO₃ à la surface de l'échantillon placé 5h à 80 °C dans une cellule en verre contenant une solution aqueuse et du CO₂ à pH de 6,3 (a) et à pH de 6,8 (b) à pression atmosphérique [68].

Au bout de plusieurs dizaines d'heures de réaction, une différence de taille est observée en fonction du pH : les cristaux formés à pH élevé sont deux fois plus gros que ceux formés à pH moins élevé [68, 82]. Les ions bicarbonates (HCO_3^-) qui prédominent à un pH de 6.8 influent donc sur la quantité et la taille des carbonates de fer formés.

La vitesse de formation des carbonates de fer et donc la vitesse de corrosion varie en fonction du pH. Les résultats expérimentaux de Han *et al.* 2011 montrent que lorsque le pH augmente de 4 à 8, la vitesse de corrosion diminue puis augmente à cause de la présence des ions bicarbonates (Figure 25). En effet, la quantité d'ions bicarbonates sera plus élevée car on se place dans son domaine de prédominance.

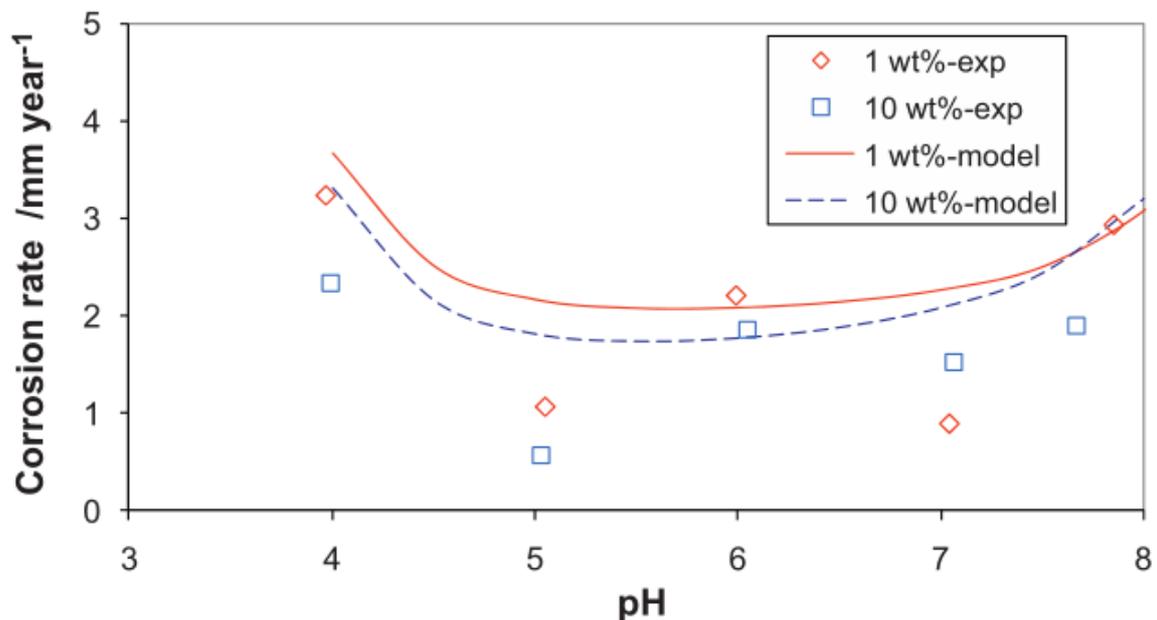


Figure 25 : Comparaison entre des résultats expérimentaux (carrés et losanges) et modélisés (traits) pour l'évolution du taux de corrosion en fonction du pH pour $[\text{NaCl}] = 1 \text{ wt.}\%$ (rouge) et $10 \text{ wt.}\%$ (en bleu) à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quelles que soient les conditions de pression en CO_2 , les comportements à la corrosion sont similaires, tout comme le mécanisme de corrosion [77]. Cependant, en raison de la concentration nettement plus élevée d'acide carbonique corrosif dans des conditions de haute pression, les taux de corrosion sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus à faible pression partielle de CO_2 [76, 77, 83].

La nature des produits de corrosion formés est le plus souvent validée par diffraction des rayons X. Pour Zang *et al.* (2012), cette analyse a montré une formation des carbonates de fer plus rapide dans des conditions de haute pression (détectés au bout de 2h à 95 bar) qu'à faible pression de CO₂ (détectés à partir de 23h de réaction à 10 bar).

En conclusion, la pression en CO₂ va avoir un impact sur la taille, la quantité de FeCO₃ formée et sur sa vitesse de formation mais pas sur le mécanisme de corrosion. En effet, ce dernier reste le même quelle que soit la pression imposée au système.

L'influence des paramètres pression/température sur la vitesse de formation et sur la quantité de carbonates de fer est indissociable de celles concernant la production d'hydrogène selon l'Equation 34.

b. Etude de la production d'H₂ à partir de l'oxydation du fer dans les milieux CO₂-H₂O

La production d'hydrogène a été étudiée théoriquement par Rau *et al.* en 2004 [84] dans le cadre de la création d'une pile électrochimique pouvant valoriser deux déchets émanant d'activités anthropiques : les résidus ferreux et le CO₂. Elle a ensuite été étudiée expérimentalement par Michiels *et al.* en 2015 [73] et Eba *et al.* en 2020 [85]. Ces études se placent à des températures inférieures à 300 °C et à basse pression en CO₂ (inférieure à 15 bar).

Michiels *et al.* ont réalisé une étude portant sur la production d'hydrogène en fonction de la pression (5 et 15 bar), de la température (de 140 à 260 °C) et de la taille des particules de fer considérées (5 et 100 μm). Les expériences ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable de 100 ml couplé à un contrôleur de température et à un capteur de pression. Dans cet article, les particules de fer sont insérées dans le réacteur avec une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de potassium pour un pH initial de 14. Le réacteur est ensuite purgé de l'air qu'il contient pour être en condition anaérobie.

L'influence de la pression sur la production d'hydrogène en fonction de la température est visible sur la Figure 26. Dans le cas d'une pression initiale en CO₂ de 5 bar, on trouve un

maximum d'environ 20 mmol d'hydrogène gazeux pour une température de réaction de 160 °C. En revanche, pour une pression de 15 bar, on constate une augmentation de la production d'hydrogène pour une augmentation de la température de 180 à 200 °C.

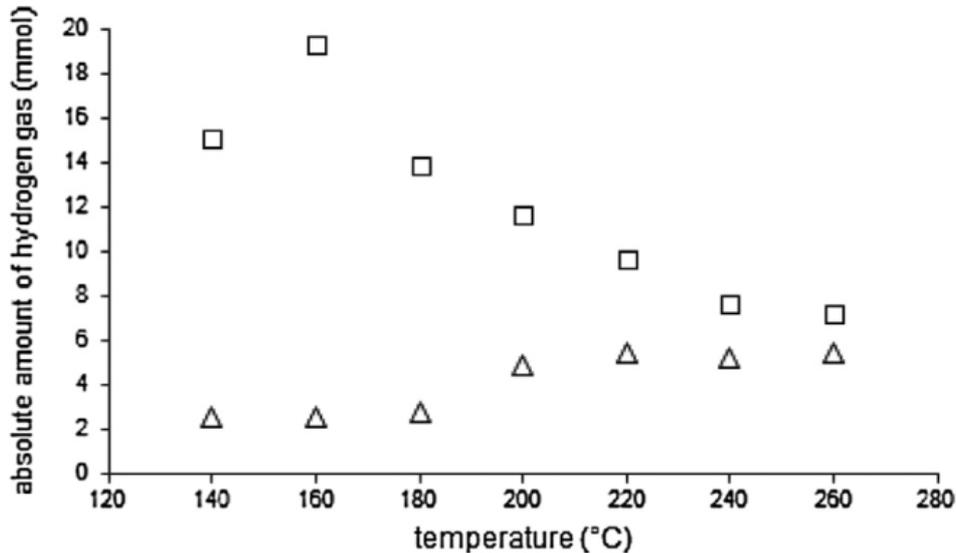


Figure 26 : Evolution de la quantité d' H_2 produit (en mmol) en fonction de la température (en °C) pour une pression de 5 bar (motif carré) et de 15 bar (motif triangulaire) pendant 16 h [73].

La différence de production d'hydrogène entre les deux pressions peut être liée à la solubilité du CO_2 dans l'eau qui évolue en fonction de la température et de la pression. La solubilité du CO_2 dans l'eau va augmenter avec la pression et diminuer avec la température. Selon les auteurs :

- Pour une pression de 5 bar en CO_2 , la totalité du CO_2 injecté est dissoute dans l'eau à plus basse température ce qui explique la hausse rapide de la production d'hydrogène. Cependant, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la solubilité du CO_2 et donc de la production d'hydrogène,
- Pour une pression de 15 bar en CO_2 , même si la solubilité augmente, la quantité de CO_2 est trop importante pour être totalement dissoute. Une partie du CO_2 reste donc en phase gaz apportant moins d'ions carbonates en solution. Néanmoins, sur des temps longs, le CO_2 de la phase gaz continue à se solubiliser à mesure que les ions carbonates sont consommés. Cet apport explique donc l'augmentation de la production d'hydrogène malgré la diminution de la solubilité avec l'augmentation de la température.

De plus, la différence de pression entraîne une différence de CO_2 dissout et donc de pH. Les domaines de prédominance des ions HCO_3^- et CO_3^{2-} étant liés au pH, cela explique aussi la différence de production d' H_2 .

En variant la taille des particules de fer de 5 à 100 μm (Figure 27), il a été montré que des particules de 5 μm entraînent une production de plus de 50% d' H_2 comparée à des particules de 100 μm . Ce résultat s'explique, selon les auteurs, par la différence de surface spécifique disponible. En effet, la surface spécifique des particules de 5 μm est 20 fois plus importante que celle des particules de 100 μm . L'augmentation de pression observée est justifiée par la génération de vapeur d'eau et d'hydrogène, le CO_2 étant totalement dissout en solution.

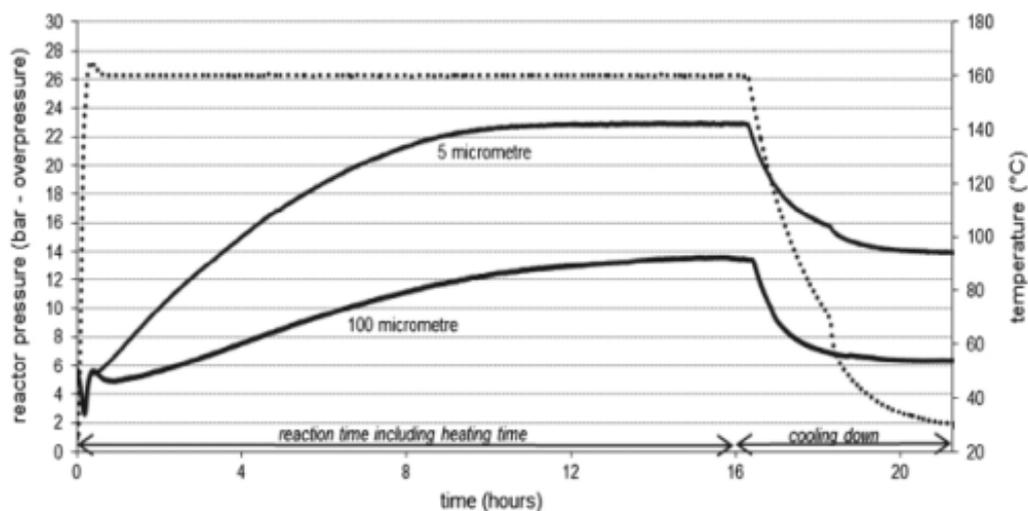


Figure 27 : Évolution de la pression du réacteur dans le temps en fonction de la granulométrie (traits pleins, axe gauche). Expérience réalisée à 160 °C pour une pression initiale en CO_2 de 5 bar.

Eba *et al.* (2020) ont étudié la production d'hydrogène à pression atmosphérique sur une plage de température allant de 10 à 60 °C (Figure 28). Pour cela, une bouteille en polypropylène est remplie avec de l'eau dégazée au CO_2 et de la poudre de fer (taille des particules entre 3 et 5 μm). La bouteille est scellée dans des conditions anaérobies suite à l'injection d'1 bar de pression en CO_2 .

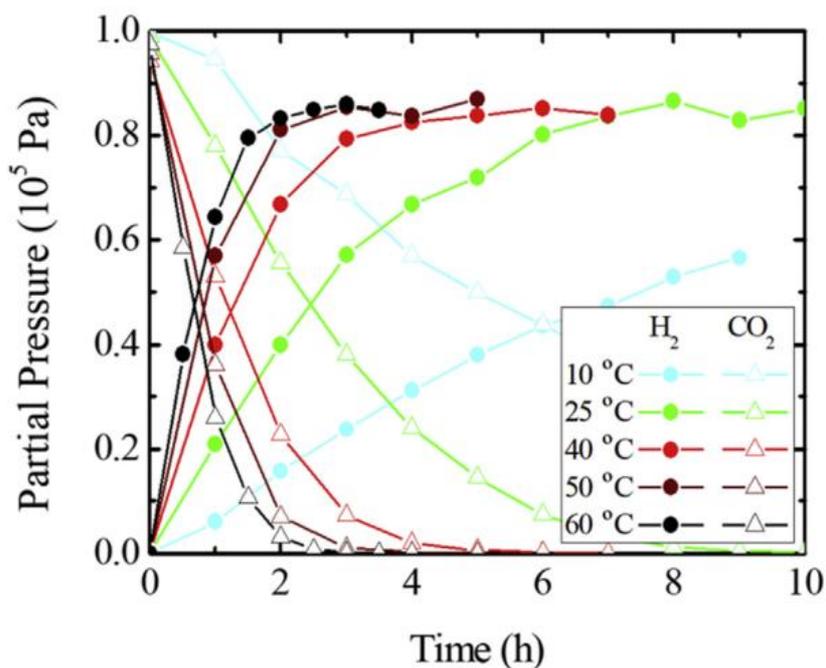


Figure 28 : Evolution de la pression partielle en H₂ et CO₂ en fonction du temps et à différentes températures dans les expériences utilisant de la poudre de fer pur [85].

Comme le montre la Figure 28, la réaction se déroule à des températures comprises entre 10 et 60 °C. La stœchiométrie de l'Equation 34 semble atteinte puisque la perte de pression de CO₂ est compensée par un gain presque égal en H₂. De plus, on peut voir qu'avec la montée en température, la cinétique de production d'H₂ est plus rapide. La majorité du CO₂ a été convertie en carbonate de fer (analysé par DRX et MEB). Cependant, on remarque que la concentration en H₂ n'atteint pas 100% en fin de réaction. Plusieurs hypothèses sont évoquées pour expliquer cette différence entre H₂ produit et H₂ théorique comme :

- la combinaison d'une partie du CO₂ et de l'H₂ pour produire de la matière organique,
- l'occlusion d'hydrogène dans les particules de fer n'ayant pas réagi,
- l'évaporation de l'eau contenue dans la phase aqueuse participant à hauteur de 10% de la composition des gaz analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC),
- la présence d'agrégats de fer.

Au cours des études cinétiques sur la production d'hydrogène, l'énergie d'activation a été déterminée et les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Energie d'activation en fonction de la température en °C et de la pression en bar pour une réaction entre le fer, l'eau et le CO₂.

Plage de température (°C)	Pression (bar)	Equation étudiée	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Temps de réaction (heure)	Référence
10-60	1	Equation 34	30,8	0-10	[85]
140-200	5	Equation 29	50,6	0-16	[73]

La valeur trouvée, par Michiels *et al.* pour la formation d'H₂ et de Fe₃O₄, se rapproche des valeurs obtenues lors du processus de corrosion du fer et de l'acier dans les acides tels que l'acide chloridrique (58,68 kJ/mol⁻¹ [86]) et d'autres acides minéraux (60,7 kJ/mol⁻¹ [87]). Dans l'étude menée par Eba *et al.*, la valeur trouvée correspond à la réaction de formation d'H₂ et de FeCO₃.

Une des voies permettant l'amélioration de la production d'hydrogène est l'ajout d'éléments permettant de tamponner le milieu afin de se placer à un pH favorable où l'ion carbonate est l'espèce dominante [73, 76, 83].

C. Conclusion

Dans cette partie, nous avons répertorié les réactions possibles entre le CO₂, le fer et l'eau et présenté l'impact des différentes paramètres (pression, température et pH). La bibliographie existante dans le domaine de la corrosion des pipelines nous apporte des informations sur le domaine de stabilité du carbonate de fer dans les conditions de pression /température considérées (conditions supercritiques du CO₂) mais pas sur la production d'hydrogène. Il en ressort que le mécanisme réactionnel reste inchangé quelle que soit la pression. Seules les quantités et la morphologie des produits formés se trouvent impactées.

On a pu voir que plusieurs réactions sont possibles en fonction des paramètres opératoires pour former de l'hydrogène. Les auteurs mettent notamment en avant le rôle indispensable des ions carbonates pour la réaction de formation d'hydrogène (Equation 29)

puisque'ils servent à former les carbonates de fer FeCO_3 . Cela démontre l'importance du pH de la solution puisqu'il influence le domaine de prédominance des ions carbonates. De plus, la pression est un paramètre à prendre en compte puisqu'elle joue directement sur la quantité d'ions présents en phase aqueuse. Cependant, il faut aussi étudier la solubilité du CO_2 en fonction du couple pression/température. Enfin, la taille des particules de fer est un paramètre pouvant faire évoluer la production d'hydrogène *via* la surface spécifique disponible. En effet, à masse égale de particules de fer, c'est la surface spécifique disponible la plus importante qui va améliorer la production d'hydrogène grâce à un phénomène surfacique de corrosion.

En fin de réaction, la réaction n'est pas complète. Plusieurs explications sont avancées comme l'agglomération des particules empêchant l'accès au fer ou encore la présence de vapeur d'eau lors de l'analyse et la formation de matière organique suite à l'interaction entre les différents gaz.

Les études cinétiques ont montré que l'énergie d'activation pour la conversion du fer présente une valeur entre 30 et 60 kJ/mol en fonction des réactions considérées (respectivement formation de la sidérite ou de la magnétite).

4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre bibliographique était de faire un état de l'art des différentes techniques permettant de produire de l'hydrogène et notamment des approches pouvant être mises en œuvre en milieux géologiques. Plusieurs méthodes ont été décrites montrant leurs avantages et limitations comme le résume le tableau ci-dessous.

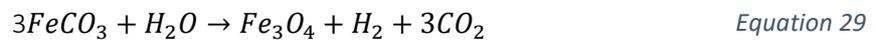
Tableau 3 : Avantages et limitations de quelques méthodes industrielles de production d'hydrogène.

Méthodes de production	Avantages	Limitations
Reformage du méthane	Rendement élevé (>95%)	Rejet de CO ₂
Electrolyse	A partir des énergies renouvelables	Transport et conditionnement de l'hydrogène
Conversion de la biomasse	Rendement acceptable	
Hydrogène naturel milieux géologiques	Ressource naturelle	Accessibilité des puits

En particulier, nous avons vu l'importance de pouvoir produire l'hydrogène directement au plus près ou dans le site d'utilisation. En effet, le transport de l'hydrogène (processus de liquéfaction et pressurisation) est très énergivore et coûteux. Il est donc nécessaire de produire l'hydrogène directement en milieux géologiques par rapport à la problématique et à la finalité de ce sujet de thèse. Ces milieux, de par leur complexité, offre une multitude de possibilités vis à vis de notre besoin.

Il est essentiel de s'intéresser aux différentes réactions permettant la production d'hydrogène en milieux géologiques. En effet, plusieurs mécanismes, comme la serpentinisation ou les réactions intervenant lors de la fracturation des roches, mettent en avant l'importance du rôle des métaux de transition. Le fer se trouve être un élément commun à plusieurs de ces mécanismes. Les études de la réaction du fer ou de l'acier dans un milieu aqueux en contact avec du CO₂ sont nombreuses dans le domaine de la corrosion et montrent que le mécanisme est le même quelle que soit la pression appliquée. Néanmoins, la quantité d'hydrogène produite n'est pas référencée. Deux articles s'intéressent plus particulièrement

à la cinétique de production d'hydrogène suite à la réaction entre le fer, le CO₂ et l'eau tamponnée ou non. Ces études donnent une estimation de l'énergie d'activation (entre 30 et 60 kJ/mol) respectivement pour :



De plus, on a pu voir l'impact de la température sur la vitesse de réaction (plus la température augmente, plus la réaction est rapide) et celui de la pression sur les quantité d'hydrogène produites (une augmentation de la pression apporte une augmentation des ions bicarbonate et carbonate).

La littérature scientifique consacrée à la production d'hydrogène à partir de la réaction du fer dans les milieux CO₂/H₂O ne prend pas en compte la gamme des pressions qui nous intéresse dans le projet BIGMAC (1-200 bar). Il est donc nécessaire de réaliser une étude cinétique sur la gamme de pressions et de températures correspondant à notre besoin afin de pouvoir quantifier la production d'hydrogène dans nos conditions particulières. Pour remplir cet objectif, les études précédemment citées ont considéré des réacteurs millifluidiques en acier inoxydable (autoclave). Or, dans une réaction mettant en jeu du fer, nous pouvons naturellement douter de l'innocuité du matériau constituant le réacteur avec la réaction. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de développer et d'utiliser un matériau inerte vis-à-vis de notre réaction et capable de supporter une pression allant de 1 à 200 bar et une température maximale de 100 °C.

Pour rappel, un des objectifs de ce projet est la production d'hydrogène dans des aquifères salins pouvant être modélisés par des milieux poreux. Un des outils permettant de reproduire ces conditions et géométries est l'utilisation de microréacteurs. A une échelle microfluidique, la production d'hydrogène a été étudiée pour différentes réactions : décomposition de l'ammoniaque catalysé par du Ruthénium [63]; reformage du propane [64] ou du méthanol [65] sous des hautes températures (300 – 1000 °C) nécessitant des microréacteurs en céramique [64; 66] ou en métal [65, 67]. Cependant, l'étude de la production d'hydrogène par réaction avec le fer à l'échelle microfluidique n'a pas encore fait l'objet d'article scientifique. Il est donc nécessaire de réaliser une étude microfluidique

permettant d'évaluer l'impact d'un milieu poreux sur la production d'hydrogène et la mise en œuvre de la réaction de carbonatation du fer en milieu $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Pour accomplir l'ensemble de ces études (microfluidiques et millifluidiques) et respecter les conditions inhérentes au projet BIG MAC (pressions de 1 à 200 bar, températures jusqu'à 100 °C, atmosphère anaérobie, *etc.*) des outils (réacteurs, microréacteurs, supports, *etc.*) et des protocoles expérimentaux doivent être développés et mis en place au sein du laboratoire. C'est l'objet du prochain chapitre.

Références :

- [1] IPCC 2007: Climate change 2007 : Synthesis Report. Contribution of working groups I, II and III to the fourth Assessment Report of the intergovernmental Panel on climate change, IPCC, Geneve, Suisse, 116p.
- [2] Coal consumption affecting climate, 1912, Rodney and Otamatea Times, Waitemata and Kaipera Gazette, Nouvelle Zelande.
- [3] S. Arrhenius, 1896, On the Influence of Carbonic Acid in the Air Upon the Temperature of the Ground, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 5, no 41, 237-276.
- [4] NOAA Climate.gov, based on EPICA Dome C data (Dieter Lüthi *et al*, 2008, High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present. *Nature*, Vol. 453, 379-382), provided by NOAA NCEI Paleoclimatology Program.
- [5] Le Quéré *et al*, 2018, Global carbon budget 2018, *Earth System Science Data*, Vol. 10, 2141-2194.
- [6] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 2014, Changement climatiques 2014 : Incidences, adaptation et vulnérabilité, résumé à l'intention des décideurs, Genève, Suisse, 40p.
- [7] M. Jun, S. Zadek, 2019, Decarbonizing the belt and road, a green finance roadmap, 8p.
- [8] Euromed-IHEDN, Dimensions stratégique du changement climatique en Méditerranée occidentale d'ici 2050. Recommandations. Marseille, 7p, 2016.
- [9] Observatoire Défense et climat, Données scientifiques et scénarios climatiques – Rapport d'étude n°2. Paris: IRIS, Mai 2017.
- [10] K. K. Rigaud, A. de Sherbinin, B. Jones, J. Bergmann, V. Clement, K. Ober, J. Schewe, S. Adamo, B. McCusker, S. Heuser, A. Midgley, 2018, Groundswell: Preparing for Internal Climate Migration. *World Bank*, Washington, DC.
- [11] S. Pacala, and R. Socolow, 2004, Stabilization wedges: Solving the climate problem for the next 50 years with current technologies, *Science*, 305, 968–972.
- [12] J-F. Bastin, Y. Finegold, C. Garcia, D. Mollicone, M. Rezende, D. Routh, C. M. Zohner, T. W. Crowther, 2019, The global tree restoration potential, *Science*, 365, 76-79.
- [13] ABC, site consulté en janvier 2020, www.abc.net.ac
- [14] IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- [15] W. Kloppmann, A. Bourhane, S. Schomburgk, F. Asfirane, 2011, Salinisation des masses d'eaux en France : du constat au diagnostic, Rapport final, BRGM.
- [16] Y. Li, Z. Pang, 2016, Hydrogeochemical characteristics of deep saline aquifers in sedimentary basins in China and implications for CO₂ geological storage with emphasis on total dissolved solids (TDS) and water type, *Greenhouse Gas Sci Technol*. 00: 1–12.
- [17] Z. Lyu, N. Shao, T. Akinyemi, and W. B. Whitman, 2018, Methanogenesis. *Current Biology*, 28(13), R727–R732.

- [18] Centre de l'énergie atomique, 2013, site consulté en avril 2020, <http://www.cea.fr/comprendre/Pages/energies/renouvelables/hydrogene.aspx?Type=Chapitre&numero=3>
- [19] AFHYPAC-IFPEN, Production d'hydrogène à partir des procédés de reformage et d'oxydation partielle, France, Octobre 2011.
- [20] K. Surla, 2019, (J6368 V2), Hydrogène, Procédés chimie - bio - agro | Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique, Techniques de l'Ingénieur, Paris, France.
- [21] A. Rakib. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012, Français.
- [22] C. Koreonos and D. Rovas, 2012, A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources, *Energy Environ. Sci.*, 5, 6640.
- [23] A. Damien, 1992, (J6366-1), Matière première, Hydrogène par électrolyse de l'eau, Paris, France : Editions, Techniques de l'Ingénieur.
- [24] AFHYPAC, Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, France, Janvier 2017.
- [25] P. Millet, 2007, (J4810 v1), Procédés d'électrolyse de l'eau, Électrolyseurs de l'eau à membrane acide, Paris, France : Editions, Techniques de l'Ingénieur.
- [26] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson , S. Few, 2017, Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study, *International journal of hydrogen energy*, 42, 30470-30492.
- [27] X. Zhang, S. H. Chan, H.K. Ho, S-C. Tan , M. Li, G. Li, J. Li, Z. Feng, 2015, Towards a smart energy network: the roles of fuel/electrolysis cells and technological perspectives. *International journal of hydrogen energy*, 40, 6866-6919.
- [28] Connaissance des énergies, site consulté en janvier 2020, www.connaissancedesenergies.org.
- [29] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, M. Kopper, 2014, Power-to-Gas: technology and business models, Springer Briefs in Energy.
- [30] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, 2013, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International journal of hydrogen energy*, 38, 4901-4934.
- [31] J.A. Kilner, S. J. Skinner, S.J. C. Irvine, P.P. Edwards, 2012, Functional materials for sustainable energy applications. Woodhead Publishing Series in Energy, Number 35.
- [32] MA. Laguna-Bercero, 2012, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review, *J Power Sources*, 203, 4-16.
- [33] A. Molino et al., 2016, Biomass gasification technology: the state of the art overview, *Journal of Energy Chemistry*, 25, 10-25.
- [34] Connaissance des énergies, site consulté en janvier 2020, www.connaissancedesenergies.org
- [35] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter, 2004, Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential, *Energy*, 29, 1743–1771.
- [36] X.T. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, J.R. Kim, 2004, Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 26, 171–193.

- [37] P.M. Lv, Z.H. Xiong, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Chen, J.X. Zhu, 2004, An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed, *Bioresource Technology*, 95, 95–101.
- [38] A. Gomez-Barea, R. Arjona, and P. Ollero, 2005, Pilot-Plant Gasification of Olive Stone: a Technical Assessment, *Energy & Fuels*, 19, 598-605.
- [39] C.J. Roos, 2010, Clean Heat and Power Using Biomass Gasification for Industrial and Agricultural Projects, U.S. Department of Energy.
- [40] M. Carrier, A. Loppinet-Serani, D. Denux, J.-M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, C. Aymonier, 2011, Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *biomass and bioenergy*, 35, 298-307.
- [40] Iaea, 1999, Hydrogen as an Energy Carrier and its production by Nuclear Power IAEA-TECDOC-1085, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1999.
- [41] Contrepoints, site consulté en janvier 2020, www.contrepoints.org.
- [42] D. Lacroix et Y. Fouquets, 2012, Les ressources minérales marines profondes, Etude prospective à l’horizon 2030, Edition Quae, Versailles, France.
- [43] S. G. Krasnov, G. A. Cherkashev, T. V. Stepanova, B. N. Batuyev, A. G. Krotov, B. V. Malin, M. N. Maslov, V. F. Markov, I. M. Poroshina, M. S. Samovarov, A. M. Ashadze, L. I. Lazareva and I. K. Ermolayev, 1995, Detailed geological studies of hydrothermal fields in the North Atlantic, Geological Society, London, Special Publications, 87, 1, 43–64.
- [44] D. S. Kelley, J. a. Karson, D. K. Blackman, G. L. Früh-Green, D. a. Butterfield, M. D. Lilley, E. J. Olson, et al., 2001, An off-Axis Hydrothermal Vent Field near the Mid-Atlantic Ridge at 30 Degrees N. *Nature*, Vol. 412, 145–49.
- [45] J. L Charlou, H. Bougault, Y. Fouquet, J. P. Donval, E. Douville, J. Radford-knoery, M. Aballea, et al. 1996. Methane Degassing, Hydrothermal Activity and Serpentinization between the Fifteen Twenty Fracture Zone Area and the Azores Triple Junction Area (Mid-Atlantic Ridge). *Journal of Conference Abstracts* 1 (2): 771–72.
- [46] J. L Charlou, J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste, and N. Holm, 2002, Geochemistry of High H₂ and CH₄ Vent Fluids Issuing from Ultramafic Rocks at the Rainbow Hydrothermal Field (36°14’N,MAR). *Chemical Geology*, 191 (4): 345–59.
- [47] K. Schmidt, A. Koschinsky, D. Garbe-Schönberg, L. M. de Carvalho, R. Seifert, 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology*, 242, 1–21.
- [48] AFHYPAC et V. Zgonnik, Hydrogène naturel, France, Mars 2016.
- [49] N. Larin, V. Zgonnik, S. Rodina, E. Deville, A. Prinzhofer, V. N. Larin, 2014, Natural Molecular Hydrogen Seepage Associated with Surficial, Rounded Depressions on the European Craton in Russia, *Natural Resources Research*.
- [50] J. Guelard, 2016, Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique: exemple d’une interaction gaz/eau/roche au Kansas. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie -Paris VI, Français.

- [51] N.G. Holm, C. Oze, O. Mousis, J.H Waite and A. Guilbert-Lepoutre, 2015, Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial Bodies (Planets, Moons, Comets), *Astrobiology*, 15, 7, 587-600.
- [52] F. Klein, W. Bach, T. M. McCollom, 2013, Compositional controls on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks, *Lithos*, 178, 55–69.
- [53] F. Freund, J.T Dickinson., M. Cash, 2002, Hydrogen in rocks: an energy source for deep microbial communities. *Astrobiology*, 2, 83–92.
- [54] I. Kita, S. Matsuo, H. Wakita, 1982, H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock - an experimental- study on H₂ degassing from the active fault zone, *Journal of Geophysical Research*, 87, 10789–10795.
- [55] E. Drobner, H. Huber, G. Wachtershauser, D. Rose, K.O. Stetter, 1990, Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature*, 346, 742–744.
- [56] R. J. Parkes, S. Berlendis, E. G. Roussel, H. Bahruji, G. Webster, A. Oldroyd, A. J. Weightman, M. Bowker, P. R. Davies and H. Sass, 2018, Rock-crushing derived hydrogen directly supports a methanogenic community: significance for the deep biosphere, *Environmental Microbiology Reports*.
- [57] L.H. Lin, J. Hall, J. Lippmann-Pipke, J.A. Ward, M.D. Lollar, R. Rothmel, et al., 2005, Radiolytic H₂ in continental crust: nuclear power for deep subsurface microbial communities. *Geochem Geophys Geosyst*, 6, Q07003.
- [58] B.S. Lollar, T.C. Onstott, G. Lacrampe-Couloume, and C.J. Ballentine, 2014, The contribution of the Precambrian continental lithosphere to global H₂ production. *Nature*, 516, 379–382.
- [59] T. Hirose, S. Kawagucci, and K. Suzuki, 2011, Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: implications for an earthquake-driven subsurface biosphere, *Geophys Res Lett*, 38, 3.
- [60] T. Hirose, S. Kawagucci, K. Suzuki, 2012, Correction to “Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting: implications for an earthquake-driven subsurface biosphere”. *Geophys Res Lett*, 39, L23304.
- [61] J. Guelard. Caractérisation des émanations de dihydrogène naturel en contexte intracratonique : exemple d’une interaction gaz/eau/roche au Kansas. *Géochimie. Université Pierre et Marie Curie -Paris VI*, 2016.
- [62] N. H. Sleep, A. Meibom, Th. Fridriksson, R. G. Coleman, D. K. Bird, 2004, H₂-rich fluids from serpentinisation: Geochemical and biotic implications, *PNAS*, 101, 35, 12818-12823.
- [63] S. R. Deshmukh, A. B. Mhadeshwar, and D. G. Vlachos, 2004, Microreactor modeling for hydrogen production from ammonia decomposition on ruthenium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2986-2999.
- [64] C. M. Mitchell and P. J. A. Kenis, 2006, Ceramic microreactors for on-site hydrogen production from high temperature steam reforming of propane, *Lab Chip*, 6, 1328–1337.
- [65] J. Liu, Y. Gao, Y. Fan, W. Zhou, 2020, Fabrication of porous metal by selective laser melting as catalyst support for hydrogen production microreactor, *International journal of hydrogen energy*, 45, 10-22.
- [66] R. Knitter and M. A. Liauw, 2004, Ceramic microreactors for heterogeneously catalysed gas-phase reactions, *Lab Chip*, 4, 378-383.
- [67] T. Kim and S. Kwon, 2006, Design, fabrication and testing of a catalytic microreactor for hydrogen production, *J. Micromech. Microeng.*, 16, 1760–1768.
- [68] R. A. De Motte, R. Barker, D. Burkle, S.M. Vargas, A. Neville, 2018, The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 216,102-111.

- [69] J. Bockris, D. Drazic, A. Despic, 1961, The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochim., Acta* 4, 2-4, 325-361.
- [70] J. Greenberg and M. Tomson, 1992, Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature, *Applied Geochemistry*, 7, 185-190.
- [71] W. Sun, Srdjan Nešić, R. C. Woollam, 2009, The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit, *Corrosion Science*, 51, 1273-1276.
- [72] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait, 2012, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media, *Corrosion Science*, 58, 229-236.
- [73] K. Michiels, J. Spooren, V. Meynen, 2015, Production of hydrogen gas from water by the oxidation of metallic iron under mild hydrothermal conditions, assisted by *in situ* formed carbonate ions, *Fuel*, 160, 205-216.
- [74] J. Chivot, 2017, Thermodynamique des produits de corrosion, Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température, Collection Sciences & Techniques, ANDRA.
- [75] Y.-S. Choi, S. Nestic, D. Young, 2010, Effect of impurities on the corrosion behavior of CO₂ transmission pipeline steel in supercritical CO₂-water environments, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9233-9238.
- [76] Y.-S. Choi, S. Nestic, 2011, Determining the corrosive potential of CO₂ transport pipeline in high pCO₂-water environments, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 788-797.
- [77] Y. Zhang, X. Pang, S. Qu, X. Li, K. Gao, 2012, Discussion of the CO₂ corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition, *Corrosion Science*, 59, 186-197.
- [78] Y. Hua, R. Barker, A. Neville, 2014, Effect of temperature on the critical water content for general and localised corrosion of X65 carbon steel in the transport of supercritical CO₂, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31, 48-60.
- [79] Y. Hua, R. Barker, T. Charpentier, M. Ward, A. Neville, 2015, Relating iron carbonate morphology to corrosion characteristics for water-saturated supercritical CO₂ systems, *J. of Supercritical Fluids*, 98, 183-193.
- [80] B. P. McGrail, H. T. Schaefer, V.-A. Glezakou, L. X. Dang, A. T. Owen, 2009, Water Reactivity in the Liquid and Supercritical CO₂ Phase: Has Half the Story Been Neglected?, *Energy Procedia*, 1, 3415-341.
- [81] J. Han, J. Zhang, J. W. Carey, 2011, Effect of bicarbonate on corrosion of carbon steel in CO₂ saturated brines, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 1680-1683.
- [82] T. Tanupabrunsun, B. Brown, S. Nestic, 2013, Effect of pH on CO₂ corrosion of mild steel at elevated temperatures, NACE International, *Corrosion conference & expo*, paper no 2348
- [83] A. Dugstad, B. Morland and S. Clausen, 2001, Corrosion of transport pipelines for CO₂ – effect of water ingress, *Energy Procedia*, 4, 3063-3070.
- [84] G. H. Rau, 2004, Possible use of Fe/CO₂ fuel cells for CO₂ mitigation plus H₂ and electricity production, *Energy Conversion and Management*, 45, 2143-2152.
- [85] H. Eba, M. Takahashi, K. Sakurai, 2020, Progress of hydrogen gas generation by reaction between iron and steel powder and carbonate water in the temperature range near room temperature, *International journal of hydrogen energy*, 45, 13832-13840.

- [86] M.A. Amin, M.A. Ahmed, H.A. Arida, T. Arslan, M. Saracoglu, F. Kandemirli, 2011, Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part II. Temperature effect, activation energies and thermodynamics of adsorption, *Corrosion Science*, 53, 540-548.
- [87] O. L. Riggs, R. M. Hurd, 1967, Temperature coefficient of corrosion inhibition, *Corrosion*, 8, 23, 252-260.
- [88] C. Peng, J. P. Crawshaw, G. C. Maitland, J.P. M. Trusler, D. Vega-Maza, 2013, The pH of CO₂-saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressures up to 15 MPa, *Journal of supercritical fluids*, 82, 129-137.

Chapitre 2 : Développements

technologiques et méthodes d'analyse pour
l'étude de la production d'hydrogène

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux développements d'outils qui ont été nécessaires à la bonne réalisation de ce travail de thèse ainsi qu'à certaines techniques d'analyse utilisées. Ces dernières permettent d'étudier les différentes phases réactives (solide, liquide et gaz) impliquées dans les mécanismes réactionnels permettant de produire de l'hydrogène en conditions HP (haute pression) et HT (haute température).

La première partie de ce chapitre est consacré à la présentation de ces outils, leur protocole de fabrication et leur mise en œuvre. Tout d'abord, les outils microfluidiques HP/HT sont présentés en commençant par la technologie silicium/borosilicate puis les développements réalisés pour la fabrication de microréacteurs HP/HT totalement transparents « tout saphir ». Dans un second temps, sont présentés les réacteurs millifluidiques qui ont été développés afin de déterminer les cinétiques réactionnelles de production d'hydrogène sous pression et en température.

La seconde partie de ce chapitre concerne les techniques d'analyse et les stratégies utilisées pour la caractérisation des différentes phases. Parmi les techniques présentées, plusieurs ont nécessité un travail de préparation en amont en boîte à gants afin de conserver une atmosphère inerte pendant le transport jusqu'au lieu d'analyse.

1. Technologies des réacteurs multi-échelles

Pour reproduire et analyser, à l'échelle du laboratoire, la réaction de production d'hydrogène ayant lieu dans des conditions (pression/température) propres aux aquifères salins profonds, plusieurs échelles de réacteurs sont nécessaires. En effet, stratégiquement, nous nous sommes orientés vers un réacteur microfluidique dans le but de se rapprocher de la géométrie du milieu ciblé et d'analyser *in-situ* la réaction. Cependant, l'analyse reste qualitative étant donné les faibles volumes mis en jeu. Pour pallier cette limitation, il est nécessaire d'utiliser, en amont, un réacteur millifluidique pour quantifier la production d'hydrogène.

A. Les outils microfluidiques HP/HT

a. Introduction

La microfabrication est une technologie qui permet de réaliser des cavités ou des canaux (de dimensions micrométriques, voire submicrométriques) qui constituent le microréacteur. La microfluidique est un domaine impliquant des micro-volumes dans lesquels vont se produire des réactions (bio)chimiques et des phénomènes physiques de transport. La grande flexibilité au niveau de la géométrie des canaux microfluidiques permet de réaliser des microréacteurs optimisés pour des études dans des domaines variés. Actuellement, il existe différents types de matériaux pour fabriquer les microréacteurs que l'on souhaite mettre en œuvre :

- **Transparents** : fabriqués avec des polymères (PDMS – PolyDiMethylSiloxane, PMMA – PolyMethylMethAcrylate, etc.) (Figure 29) ou par des assemblages en verre (Figure 30),

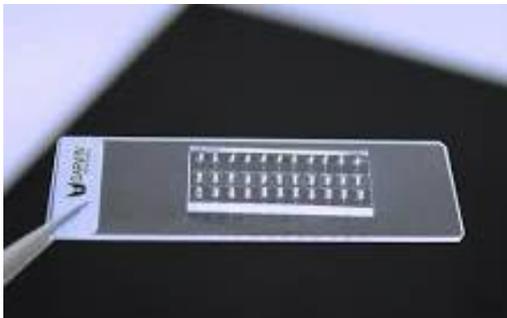


Figure 29 : Microréacteur en PDMS (source darwin-microfluidics.com).

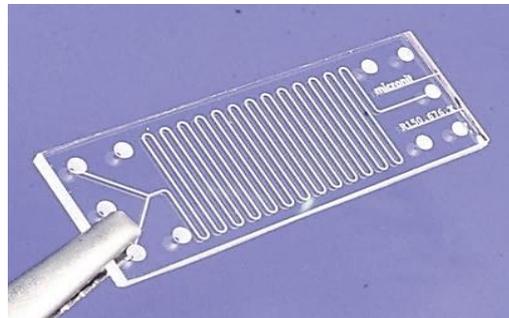


Figure 30 : Microréacteur en verre (source aiche.org).

- **Semi-transparents** : constitués d'une partie en silicium et d'une autre en borosilicate (Figure 31),

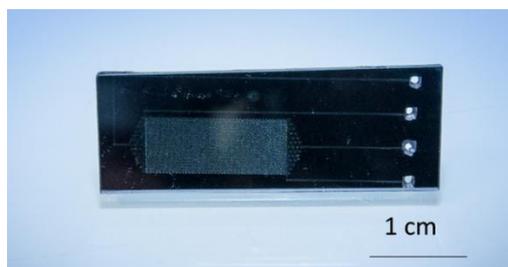


Figure 31 : Microréacteur en Silicium/ borosilicate (source interne).

- **Non-transparents** : réalisés en métal (Figure 32) ou en céramique (Figure 33).

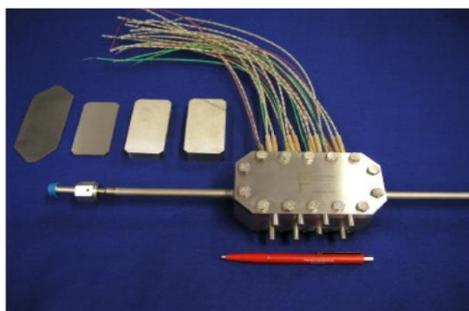


Figure 32 : Microréacteur en métal [1].

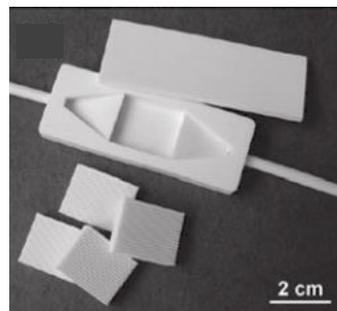


Figure 33 : Microréacteur en céramique [2].

Au-delà de leur transparence, les matériaux utilisés présentent des propriétés thermomécaniques différentes qui déterminent les capacités de travail en pression et en température des microréacteurs utilisés. La Figure 34 et le Tableau 4 récapitulent les limites d'utilisation publiées dans la littérature en termes de pression et de température pour les différents types de microréacteurs. Ces limites dépendent bien évidemment du « design » considéré.

Tableau 4 : Récapitulatif des limites d'utilisation en pression et température des microréacteurs.

	Microréacteur				
Paramètres	polymères	verre/verre	silicium/borosilicate	métal	céramique
Pression	< 20 bar	< 400 bar	< 400 bar	< 400 bar	< 20 bar
Température	< 100 °C	< 150 °C	< 400 °C	< 700 °C	< 1300 °C

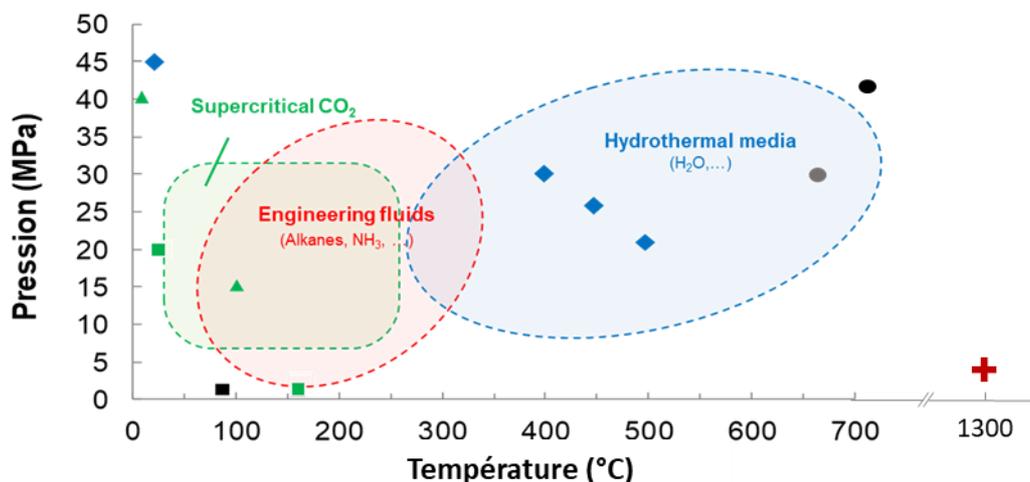


Figure 34 : Pression d'utilisation (MPa), généralement constatée, de différents types de microréacteurs en fonction de la température (°C) inspiré de Marre et al. (2012) [3]. Le rectangle noir correspond aux microréacteurs en PDMS [4], les losanges bleus à ceux en silicium/pyrex [5], les ronds noirs à ceux en métal [6], les triangles et carrés verts à ceux en verre [7, 8] et la croix rouge à ceux en céramique (>700 °C) [9].

Comme on peut le voir sur la Figure 34, dans la gamme de température supérieure à 500 °C, on retrouve les microréacteurs en métal (résistant aussi à une forte pression d'environ 400 bar) et les microréacteurs en céramique (capacité de tenue en température supérieure à 1000 °C). Respectivement, ces types de microréacteurs sont utilisés dans des applications de synthèse chimique et synthèse de nanomatériaux. L'inconvénient de ces types de microréacteurs est qu'ils ne sont pas transparents dans le visible. On ne peut donc pas suivre visuellement les réactions et les analyser de manière *in situ* dans les domaines UV-VIS-FTIR.

Si on s'intéresse plus spécifiquement aux microréacteurs semi-transparents ou transparents, on peut voir que les microréacteurs en silicium/ borosilicate ont une meilleure tenue en pression et en température comparée aux microréacteurs en verre ou en PDMS. La technologie des microréacteurs en silicium/borosilicate correspond donc à notre besoin opérationnel (plage de température (25-100 °C) et de pression (1-200 bar)) pour des facilités de fabrication, de stabilité chimique et d'analyse dans le domaine du visible. Je vais donc tout d'abord me focaliser sur ce type de microréacteurs dans le prochain paragraphe.

b. Microréacteurs en silicium/ borosilicate

Le protocole de fabrication des microréacteurs en silicium/ borosilicate est bien décrit dans la littérature [5, 10, 11]. Par ailleurs, il est maîtrisé à l'ICMCB et nécessite un faible temps de microfabrication (2 jours). Les performances de ce type de microréacteurs en termes de tenue en pression/température sont dépendantes du « design ». Les microréacteurs permettent de réaliser des analyses *in situ* [5, 12-14] grâce à la transparence du borosilicate. En effet, le motif du réacteur a une influence sur la tenue en pression et en température. Nous pouvons observer l'influence de la pression par la formule suivante :

$$P = \frac{F}{S} \quad \text{Equation 35}$$

La pression étant une force exercée par unité de surface, en diminuant la section (*i.e.* la surface sur laquelle s'exerce la pression), on augmente la tenue en pression à force constante.

Les différentes étapes de fabrication d'un microréacteur en silicium/ borosilicate sont détaillées dans les pages suivantes.

Etape 1 :

La première étape du procédé consiste à transférer le motif souhaité sur le wafer (galette) en silicium par un procédé de photolithographie. Le motif est dessiné au préalable sur le logiciel AUTOCAD® et reproduit sur un film plastique. Ceci constitue le « masque » dont les motifs vont être transférés sur un substrat. Cette première étape se déroule en salle blanche (classe ISO7).

Un wafer oxydé (couche de SiO₂ de 500 nm d'épaisseur) en silicium d'environ 1000 µm d'épaisseur est nettoyé avec de l'isopropanol et de l'éthanol puis séché à l'aide d'un tissu en microfibre ou d'une soufflette (air comprimé). Cette action est nécessaire afin de supprimer toutes les poussières/traces de la surface. Le procédé de lithographie commence par l'application uniforme d'un film de 4 µm d'épaisseur de résine photosensible positive, S1818 ou S1813 (MICROPOSIT®), sur le substrat *via* l'utilisation d'une tournette (spin coater) (30 s, 1200 rpm) (Figure 35).



Figure 35 : Schéma explicatif de l'étape 1 concernant le dépôt d'une couche de résine sur un wafer oxydé en silicium.

A la suite du dépôt de la résine, une étape de cuisson sur plaque chauffante (5 min à 115 °C) est réalisée afin de faire évaporer le solvant et que seule la résine photosensible reste sur le wafer. Une fois le wafer refroidi à température ambiante, la résine est exposée à des rayons ultra-violet à 365nm pendant 45 secondes avec une puissance de 40 mW/cm² à l'aide d'un exposeur (UV-KUB 2 KLOE). Les motifs du masque sont formés positivement sur la résine suite à l'insolation (Figure 36).

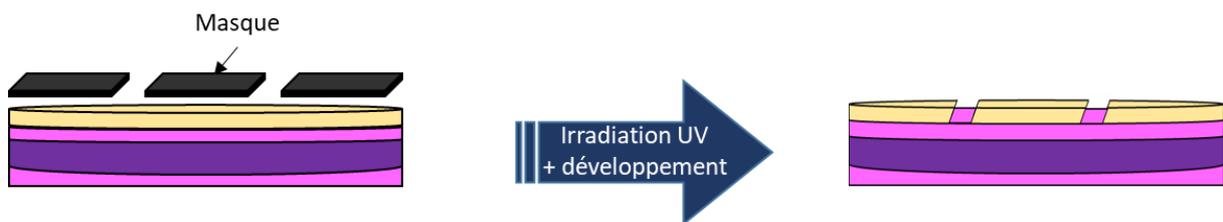


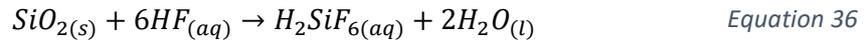
Figure 36 : Schéma explicatif de l'étape 1 concernant la photolithographie.

Le wafer est ensuite plongé dans un bain de développeur (MF 319) pendant 30 s pour éliminer la résine présente sur les zones insolées. La résine insolée se solubilise dans la solution basique (solution de développement). Pour arrêter le développement, le wafer est rincé à l'eau et séché avant d'être à nouveau chauffé à 115 °C pendant 6 min pour stabiliser les structures formées.

Etape 2 :

La deuxième étape repose sur l'élimination de la couche d'oxyde du wafer en silicium par une attaque acide. Les zones qui ne sont plus protégées par la résine sont donc sensibles à l'attaque par l'acide fluorhydrique (HF). Le wafer est placé, face à graver vers le haut, dans

un cristalliseur en téflon et la zone à graver est recouverte d'une solution de BOE (« Buffered oxide etchant »), pendant 7 min. L'équation de la réaction [15] est la suivante (Equation 36) :



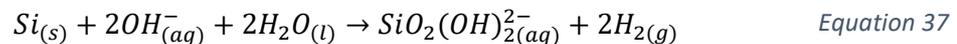
Une fois l'attaque chimique terminée, le wafer est rincé à l'eau et l'empreinte du dessin final apparaît (Figure 37). La couche de résine résiduelle est enlevée en nettoyant le wafer à l'acétone.



Figure 37 : Schéma explicatif de l'étape 2 concernant l'élimination de la couche d'oxyde de résine résiduelle.

Etape3 :

La troisième étape permet de graver les motifs dans le wafer en silicium grâce à l'utilisation d'une solution basique de TMAH (« hydroxyde de tétraméthylammonium ») selon l'Equation 37 suivante [16] :



Le wafer est placé dans une solution à 85 °C contenant du TMAH dilué à 25% dans l'eau et une goutte de Triton X-100 (C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n avec n=9-10) [17, 18]. Le Triton est ajouté car il permet d'atténuer les angles de gravure et d'homogénéiser la solution. De plus, pour accélérer l'élimination des bulles d'H₂ générées, cette solution est agitée *via* un barreau aimanté selon la disposition présentée sur la Figure 38 :

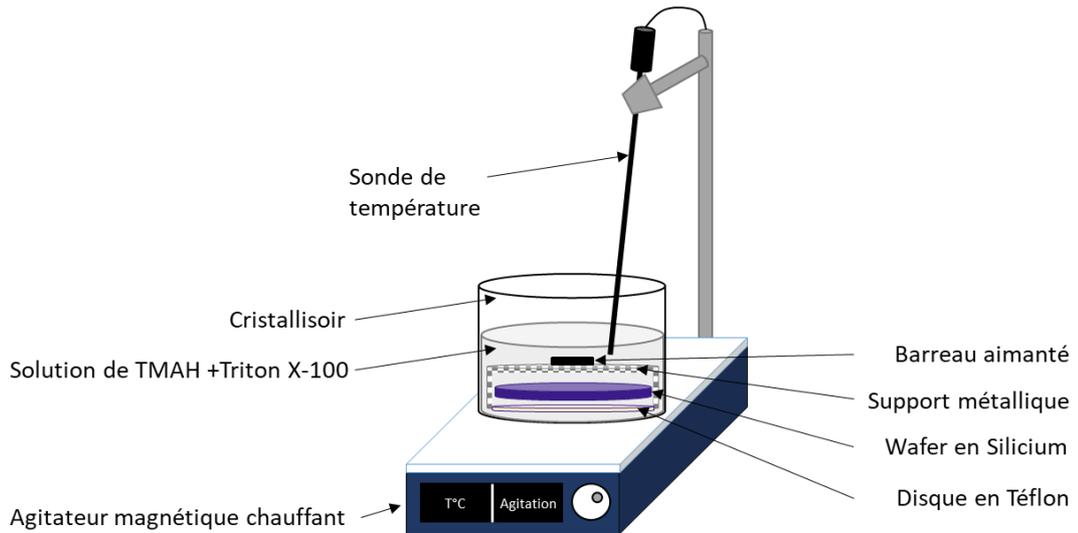


Figure 38 : Schéma du montage utilisé pour la gravure du wafer en Si.

Le temps de gravure dépend de la profondeur souhaitée ; la vitesse de gravure du silicium est d'environ $30 \mu\text{m}/\text{h}$. Elle est différente en fonction des plans cristallins. Dans notre cas, nous avons choisi des wafers présentant le plan cristallin (100) perpendiculaire à la surface pour sa plus grande vitesse de gravure. Cette gravure est dite anisotrope [19, 20] et présente un angle de $54,74^\circ$ avec la surface comme le représente la Figure 39.

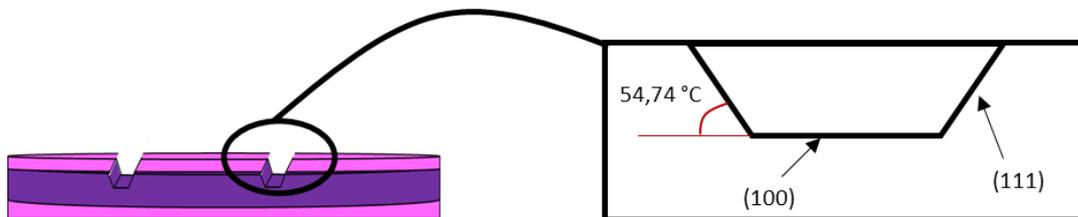


Figure 39 : Schéma explicatif de l'étape 3 concernant la gravure du Si.

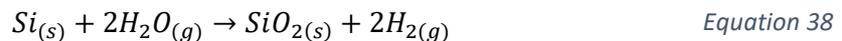
Le wafer gravé est ensuite rincé à l'eau et à l'éthanol pour pouvoir analyser la profondeur de gravure avec un profilomètre à contact. Il s'agit d'un appareil de mesure qui permet de déterminer le profil topographique du wafer avec une précision de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Le principe est de faire glisser une pointe, avec une convolution de $12,5 \mu\text{m}$ dans notre cas, sur la surface du wafer. Le profilomètre calcule la force exercée par le levier de la pointe et en déduit la différence de hauteur entre la position d'équilibre et la

position mesurée. Le logiciel associé trace donc le profil de l'objet en fonction de la longueur parcourue par la pointe, ce qui nous permet de déterminer la profondeur de gravure.

Etape 4 :

La quatrième étape a pour but de percer le wafer de silicium pour créer les entrées/sorties des futurs microréacteurs. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme la gravure laser, le perçage par forets diamantés ou encore le sablage. Dans notre cas, nous avons utilisé une sableuse qui envoie du sable très fin (grains de quartz de 50 µm) avec de l'air sous pression, afin d'éroder la surface du wafer jusqu'à le traverser complètement pour former un trou.

Pour que la mouillabilité sur toute la surface du wafer soit la même, le wafer est ensuite placé dans un four sous atmosphère humide pour faire croître une couche d'oxyde de silicium (SiO₂) sur les zones gravées selon l'Equation 38 [17] :



La croissance de la couche d'oxyde, d'environ 300 nm d'épaisseur, est obtenue avec un traitement thermique à 1000 °C pendant 2h.

Etape 5 :

La cinquième étape réside dans l'assemblage du wafer en silicium gravé avec un wafer en borosilicate. Ce dernier va permettre de sceller les microcanaux réalisés précédemment.

Avant de réaliser cet assemblage, il est nécessaire de nettoyer les wafers avec une solution de Piranha (acide sulfurique (H₂SO₄) et peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), 4:1 v/v) pour éliminer toutes les traces organiques présentes à la surface des wafers. Une fois les wafers rincés et séchés, ils sont plongés dans un bain d'eau ultra pure (Milli-Q®) pour être mis en contact. Les deux wafers sont « précollés » grâce à la tension capillaire du film d'eau présent

à l'interface. Ce pré-collage se réalise en salle blanche pour minimiser le risque d'introduction d'impuretés dans les canaux ou entre les deux wafers.

Les wafers précollés sont ensuite collés par collage anodique. Pour ce faire, ils sont placés entre deux plaques conductrices chauffées par deux cartouches chauffantes reliées à un régulateur thermique (Eurotherm®). Le chauffage (450 °C) permet d'augmenter la mobilité ionique des ions sodium dans le borosilicate. Les deux plaques conductrices sont connectées à un générateur électrique de façon à appliquer une différence de potentiel et faire migrer les ions Na^+ du borosilicate vers la cathode (les ions O^{2-} se dirigent quant à eux vers l'interface silicium/borosilicate). Ainsi une liaison covalente va se créer entre les deux wafers [17] comme l'illustre la Figure 40 :

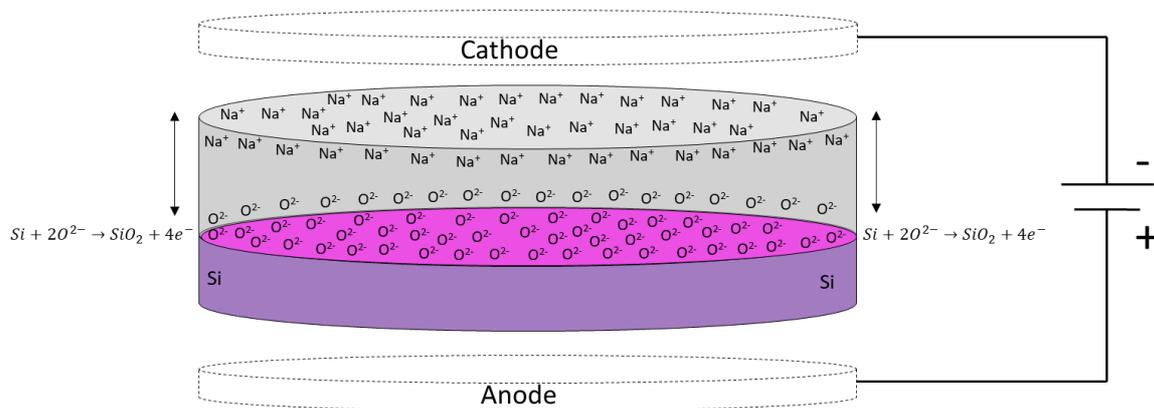


Figure 40 : Principe du collage anodique entre un wafer de silicium et un autre en borosilicate avec migration des ions Na^+ vers la cathode et des ions O^{2-} vers l'anode grâce à un courant électrique.

Le schéma du montage expérimental de cette étape est visible sur la Figure 41. Lorsqu'il est finalisé et que la température est stabilisée depuis plusieurs dizaines de minutes, le chauffage est arrêté pour appliquer une tension progressive aux bornes (250 V à 1250 V par palier de 100 V). Une fois la tension maximale atteinte, le générateur est coupé et le chauffage relancé. Ce cycle doit être réalisé 3 fois de suite pour assurer un bon collage entre les wafers.

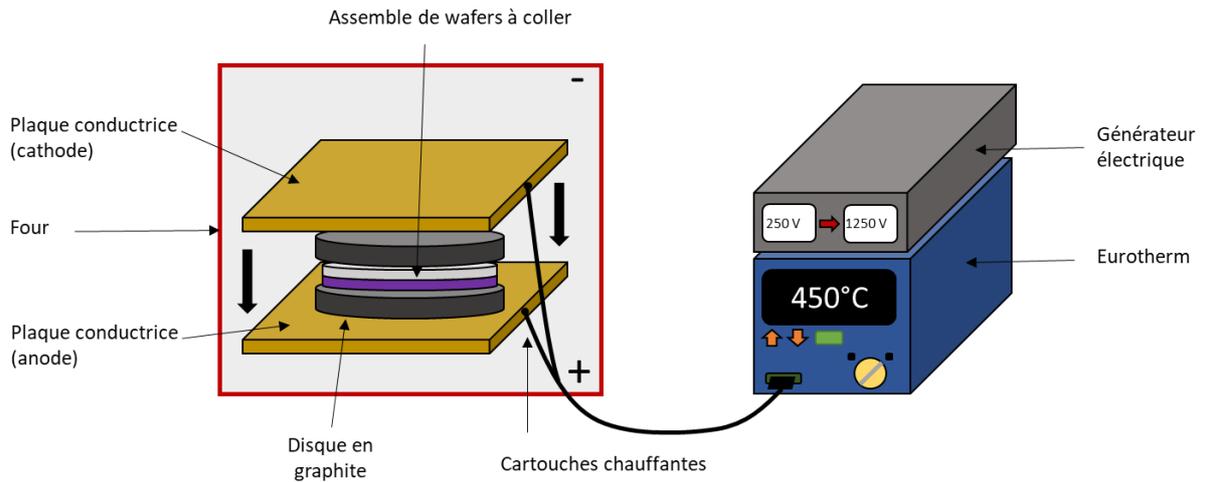


Figure 41 : Montage expérimental réalisé pour le collage anodique.

Etape 6 :

La sixième étape de ce protocole est l'étape finale permettant d'obtenir un microréacteur silicium/borosilicate. Lors de la création des masques, il est plus rentable de mettre plusieurs microréacteurs sur un wafer. Il faut donc une étape de découpe de l'assemblage des wafers en silicium/borosilicate. Cette étape se fait avec une machine de découpe Buehler IsoMet qui dispose d'une lame diamantée et qui permet de couper l'assemblage avec précision.

La photographie ci-dessous (Figure 42) représente un microréacteur en silicium/borosilicate réalisé selon le protocole décrit ci-dessus.

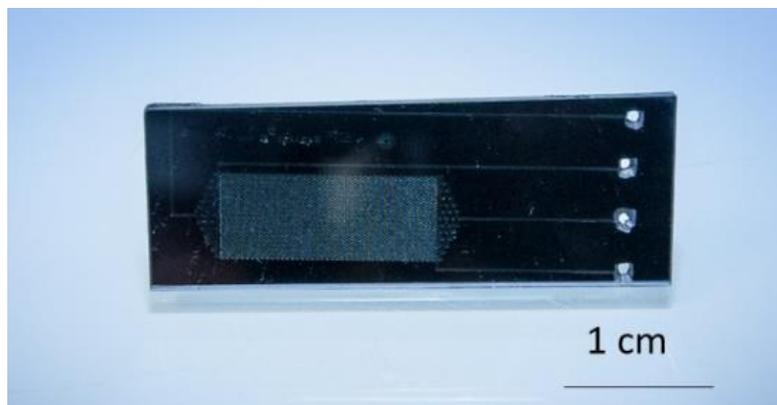


Figure 42 : Microréacteur de type silicium/borosilicate.

Les microréacteurs en silicium/borosilicate ont été utilisés pour tester les différents « designs ». Cependant, la limite d'utilisation en pression était trop basse vis-à-vis de notre besoin (1 à 200 bar). L'explication peut provenir du « design » (surface collée trop faible par rapport à la surface sur laquelle s'exerce la pression dans le cas de milieux poreux sur puce) mais aussi des étapes de microfabrication (collage). Suite à la recherche de matériaux plus robustes, nous avons eu l'idée de concevoir des microréacteurs en saphir étant donné les propriétés mécaniques de ce type de matériau. Nous présentons ci-dessous les développements réalisés pour concevoir ce type de microréacteurs.

c. Microréacteurs tout saphir

Le saphir a été sélectionné comme matériau pour la fabrication de nouveaux microréacteurs transparents. L'objectif de cette invention est de dépasser les caractéristiques d'utilisation en pression et en température des microréacteurs de type polymère, silicium/borosilicate et verre/verre (Tableau 4).

Comparée à la gamme de transmission des microréacteurs en silicium/borosilicate (300 nm – 4 μ m), celle du saphir possède un spectre en transmission plus large. Théoriquement, avec un microréacteur tout saphir, la gamme d'analyse *in situ* s'étend du domaine ultraviolet (150 nm) jusqu'à l'infrarouge (6,5 μ m) comme le montre la Figure 43 ci-dessous.

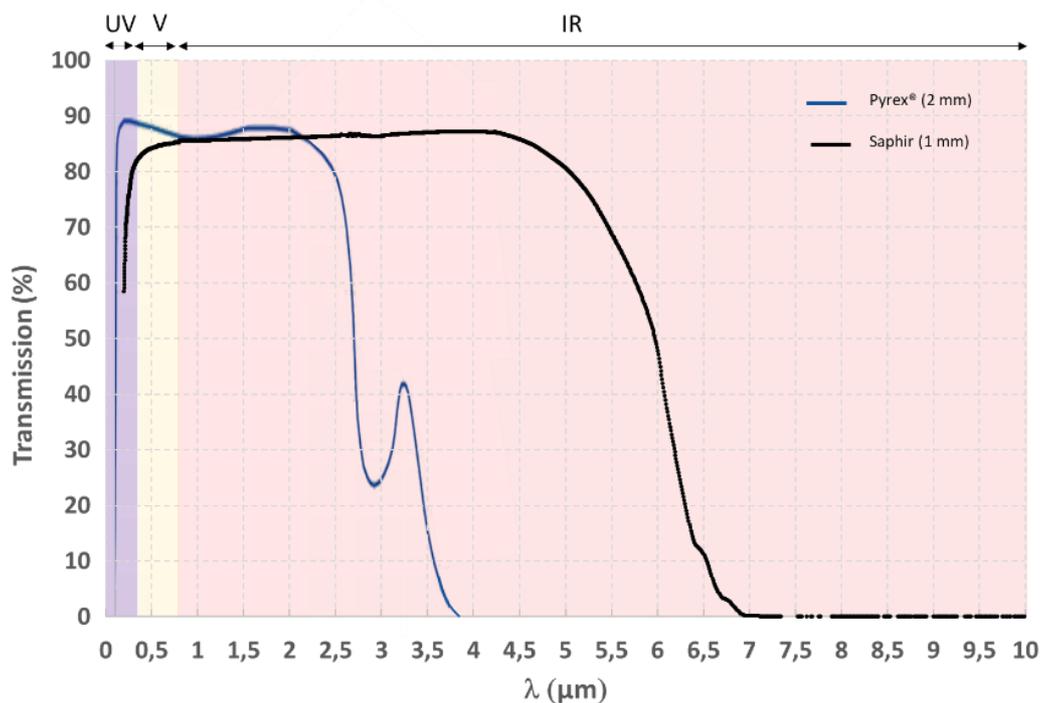


Figure 43 : Spectre de transmission des microréacteurs en saphir d'épaisseur 1 mm et d'un wafer en pyrex d'épaisseur 2 mm. Visualisation des domaines de transmission avec en rouge le domaine de l'infrarouge (750 à 10^4 nm), en jaune celui du visible (400 à 750 nm) et en violet celui de l'ultraviolet (50 à 400 nm).

Un important travail de développement technologique a été réalisé au cours de cette thèse afin de mettre au point le procédé de microfabrication de réacteurs tout saphir. Plusieurs challenges ont dû être relevés notamment : le procédé de gravure, le perçage et l'assemblage. Pour faire face à ces points bloquants, un état de l'art ainsi que plusieurs tests préliminaires ont été réalisés. Les résultats ont permis d'obtenir un procédé de microfabrication robuste pour la réalisation de microréacteurs en saphir [21].

Le procédé de fabrication est présenté dans la suite de ce manuscrit et possède quelques similitudes avec celui des microréacteurs en silicium/borosilicate, notamment sur les deux premières étapes. Le changement de procédure intervient à partir de l'étape de gravure (étape 3).

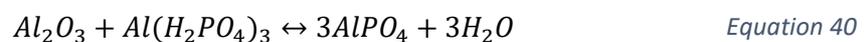
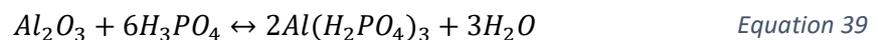
Etapes 1 et 2 :

Ces étapes sont identiques au protocole de fabrication des microréacteurs en silicium/borosilicate (étape 1 et 2 de la page 83 à 85), sauf en ce qui concerne le matériau utilisé. Dans ce cas, le wafer de silicium est remplacé par un wafer en saphir avec une couche d'oxyde déposée par le procédé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) de 500 nm d'épaisseur.

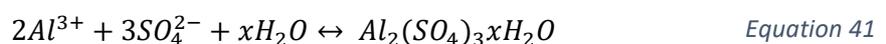
Etape 3 :

Une fois que la couche d'oxyde a été éliminée, l'étape suivante consiste à graver le wafer en saphir. La gravure se fait dans un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et phosphorique (H_3PO_4) [22-25]. Les proportions choisies ainsi que la température ont un impact sur la qualité de la gravure [22, 24]. Le processus de gravure commence par la dissolution du saphir (Al_2O_3) dans la solution acide sous forme d'ions Al^{3+} . La réaction de gravure comporte une série d'étapes : le transport du réactif à l'interface, la réaction à l'interface et le transport des produits loin de l'interface.

Dans la gravure du saphir par H_3PO_4 , il n'y a pas de produits de réaction insolubles observés sur la plage de température étudiée (70 – 300 °C) par Dwikusuma *et al.* (2002) [26]. Les produits de la réaction sont constitués uniquement de l' $Al(H_2PO_4)_3$ soluble (Equation 39) et de l' $AlPO_4$ hydraté (Equation 40), qui ont une solubilité élevée dans H_3PO_4 [26].



Dans la gravure du saphir par H_2SO_4 et lorsque la température augmente, Al^{3+} réagit également avec SO_4^{2-} pour former un mélange de différentes phases de sulfate d'aluminium hydraté, $Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ selon l'Equation 41 [26].



Lors de la procédure de gravure, il a été validé que la température du mélange influe fortement sur la vitesse de gravure du saphir. La Figure 44 représente la vitesse de gravure en fonction de la température pour un mélange d'acide sulfurique/acide phosphorique. Les points expérimentaux sont en accord avec le modèle établi par Wu *et al.* [24] selon l'Equation 42 :

$$R = \exp\left(-5.397 \times \left(\frac{10^3}{T}\right) + 10.786\right) \quad \text{Equation 42}$$

Avec R égale à la vitesse de gravure du saphir en $\mu\text{m/h}$ et T à la température en Kelvin du mélange d'acides.

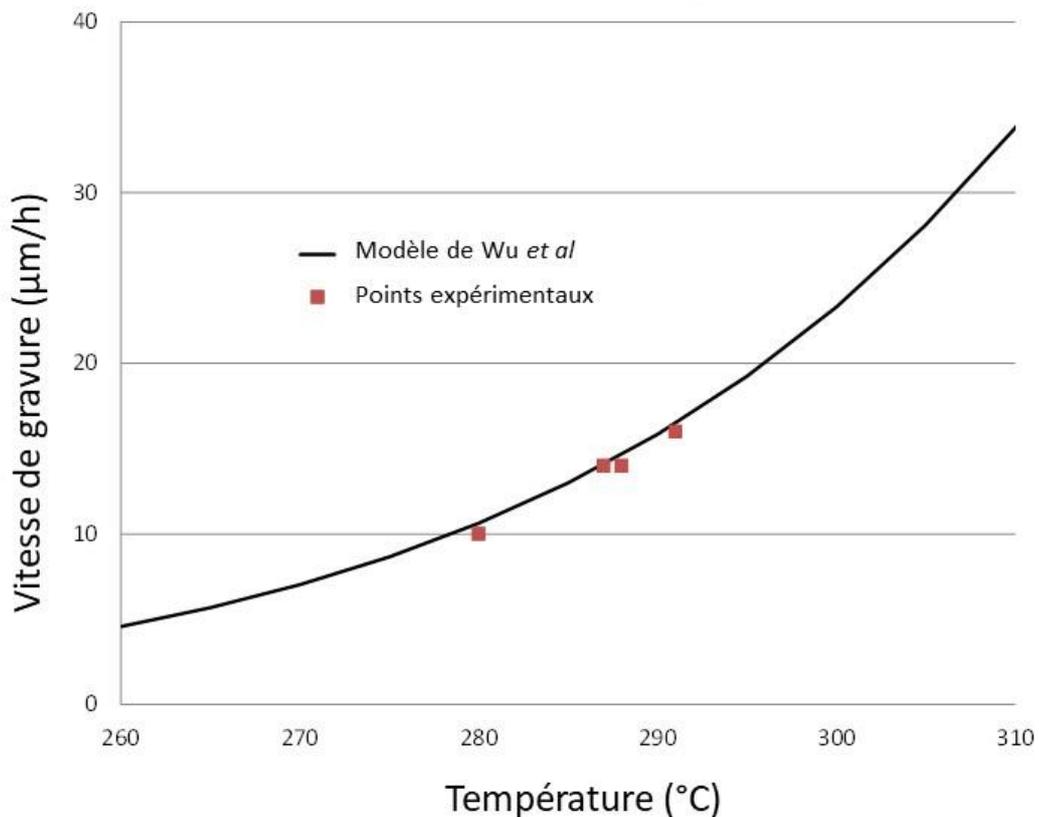


Figure 44 : Vitesse de gravure ($\mu\text{m/h}$) d'un wafer en saphir en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) par une solution acide $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$.

La gravure du wafer étant anisotrope, le profil de gravure se fait selon le plan C du saphir, creusant des angles asymétriques (35° et 70° [23]) par rapport à la surface (Figure 45 (a), (b) et (c)). Une fois gravé, le wafer est rincé à l'eau et à l'éthanol, et la profondeur de gravure est mesurée par un profilomètre.

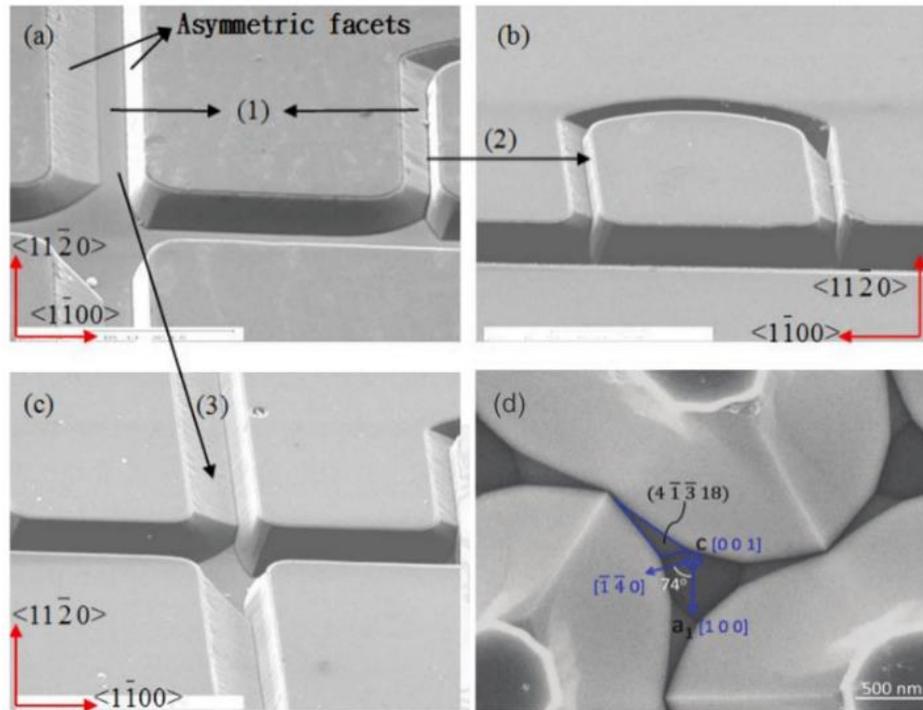


Figure 45 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage sur des substrats en saphir gravés selon le plan c avec visualisation des angles asymétriques de gravure ((a), (b) et (c)) [24] et des différents plans cristallins présents (d) [25].

Etape 4 :

Les ports d'entrée et de sortie du futur microréacteur sont percés à l'aide d'un laser ou par usinage avec des trépan diamantés. On peut observer sur la Figure 46 de gauche le perçage réalisé par ablation laser. La chaleur dégagée avec cette technique endommage, au bord du trou, la couche d'oxyde présente sur le wafer (cercle noir). Cela n'a pas d'importance pour la suite de l'étape car elle sera ensuite éliminée. La Figure 46 de droite représente le perçage réalisé par usinage. Une fissure liée à ce processus d'usinage est observée sur le microréacteur *a contrario* du perçage par ablation laser. Des tests approfondis (Figure 46) ont montré que le perçage laser était une solution économique minimisant les risques de fissures dans le matériau. Le choix du laser est donc privilégié.

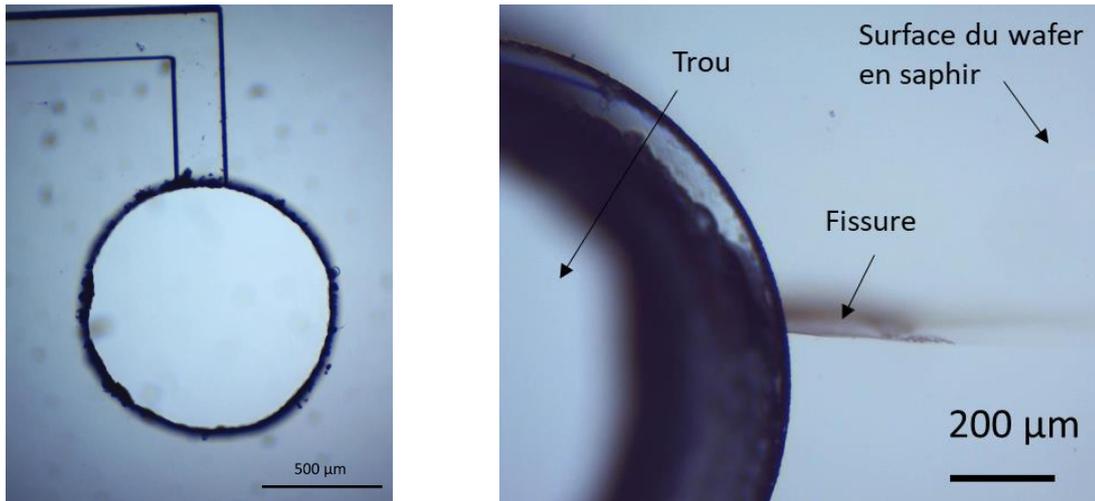


Figure 46 : Comparaison du perçage des wafers saphir par ablation laser (à gauche) ou usinage (à droite).

Un dernier bain d'HF est ensuite effectué afin d'éliminer la couche d'oxyde résiduelle qui a servi de masque pendant la gravure.

Etape 5 :

L'étape de pré-collage des wafers, inspirée de Sugiyama *et al.* (1998) [27], est déterminante pour l'assemblage des deux wafers en saphir. Elle doit se faire en conditions de propreté (salle blanche) afin d'éviter à toutes poussières ou impuretés de se placer entre les deux wafers et de compromettre le collage.

Etape 6 :

Les wafers précollés sont collés thermiquement (fusion) par Spark Plasma Sintering (SPS), aussi appelée Field Activated Sintering Technique (FAST) [28].

Le SPS est un procédé principalement utilisé pour le frittage de poudres sous pression. Toutefois, nous l'avons appliqué à l'assemblage des wafers. Pour cela, une pression uni-axiale est appliquée en même temps qu'un courant (continu, continu pulsé ou alternatif). Ce courant est appliqué *via* des électrodes. Il passe soit par l'enceinte conductrice pour un matériau

isolant, soit au travers de l'échantillon si celui-ci est conducteur. Le frittage est généralement réalisé dans une chambre placée sous vide secondaire.

En fonction des paramètres (rampe de température, pression appliquée, courant, etc.), le résultat peut être optimisé.

Une fois que les deux wafers sont collés, le microréacteur est découpé par une lame diamantée (machine de coupe Buehler IsoMet). La Figure 47 représente un microréacteur en saphir finalisé d'une épaisseur de 1 mm (assemblage de deux wafers de 500 μm).



Figure 47 : Image d'un microréacteur transparent en saphir ayant un « design » de type milieu poreux.

Pour conclure, l'ensemble des microréacteurs en saphir ont été qualifiés sous une pression de 1 à 200 bar. Ce type de technologie est donc viable vis à vis de notre besoin opérationnel et breveté. Ces microréacteurs sont plus robustes, assurent une stabilité chimique et le spectre de transmission du saphir est plus large que les autres types de technologie de microfabrication. L'inconvénient est que ce type de réacteur est plus onéreux (principalement dû au coup de la matière première) et plus long à fabriquer en comparaison de la technologie silicium/borosilicate (environ 2 mois pour un réacteur tout saphir contre 2 jours pour un silicium/borosilicate).

A présent que nous avons réalisé et qualifié notre outil microfluidique permettant de reproduire à l'échelle d'un laboratoire les conditions géologiques, nous allons présenter ci-dessous le montage expérimental permettant de faire circuler des fluides à l'intérieur de notre microréacteur en saphir.

d. Montage, packaging et test pour la microfluidique HP/HT

Pour pouvoir utiliser les microréacteurs HP/HT et faire circuler des fluides à l'intérieur, il faut pouvoir les connecter à un système d'injection adapté pour des conditions HP/HT. C'est l'objet de cette partie.

i. Connectiques fluidiques modulables HP

Plusieurs systèmes de connectique sont disponibles, publiés [5, 7, 8, 29-31] et compilés par Marre *et al.* (2010) [10]. Dans le cadre du projet BIGMAC, des pièces de compression ont été développées pour répondre aux différentes conditions de travail nécessaire pour la réalisation de ces travaux de thèse (pression, température, biocompatibilité...). Deux matériaux ont été retenus pour réaliser ces systèmes, le PEEK (polyétheréthercétone) et l'acier inoxydable.

Le PEEK est un polymère thermoplastique intéressant car il allie de bonnes propriétés mécaniques avec une faible densité ($1,32 \text{ g/cm}^3$). Il permet de maintenir sous pression (400 bar) un microréacteur tout en étant léger. De plus, il est stable mécaniquement dans une grande plage de température ($-40 \text{ °C} \rightarrow 150 \text{ °C}$). L'avantage du PEEK est qu'il est aussi relativement inerte chimiquement et biocompatible (innocuité physiologique du matériau).

L'acier inoxydable permet de monter plus haut en pression ($> 400 \text{ bar}$) et en température ($260 - 550 \text{ °C}$). Cependant, sa densité élevée (8 g/cm^3) peut être un frein pour certaines analyses étant donné que certaines tablettes de microscope ne supportent pas des masses élevées.

En ce qui concerne toutes les expériences s'affranchissant de la contrainte de masse et de la géométrie du support, nous avons développé des pièces de compression en PEEK et en acier inoxydable avec un « design » rectangulaire (Figure 48) efficace pour le maintien sous haute pression (supérieure à 400 bar).

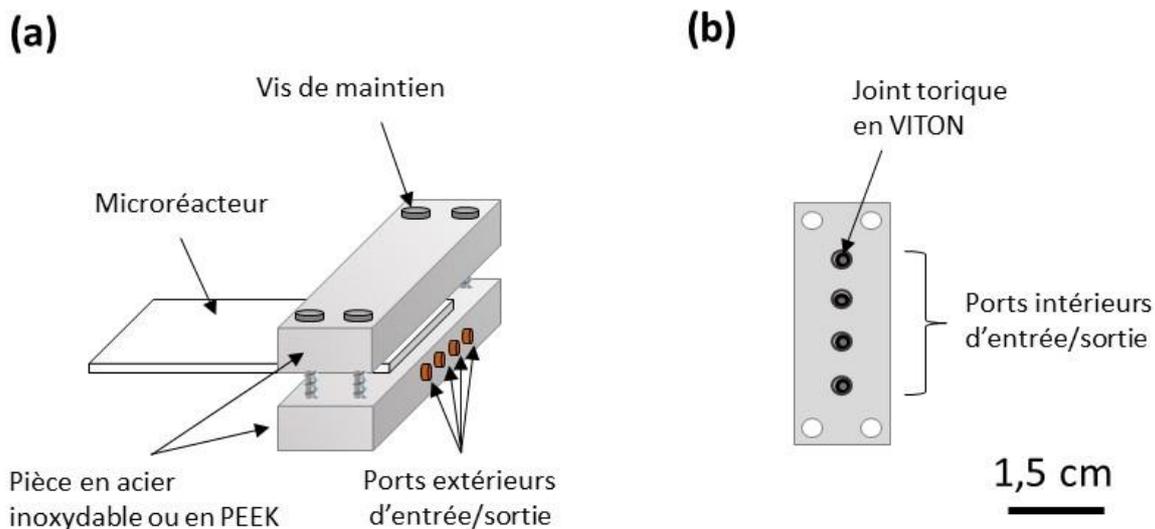


Figure 48 : Schéma d'une pièce de compression (a) dans sa globalité et (b) vue du dessus.

Ces pièces de compressions permettent l'injection de fluides notamment *via* un taraudage au niveau des ports extérieurs d'entrées/sorties correspondant à des connectiques standards de chromatographie.

La Figure 49 représente le dessin en 3 dimensions d'une pièce de compression spécialement conçue pour être posée sur les platines d'un microscope. Les platines de microscope étant sensibles au poids, le PEEK a été choisi comme matériau pour alléger la pièce de compression. Sur la Figure 50, on peut noter que des rainures ont été réalisées pour s'adapter parfaitement à la platine et obtenir une meilleure stabilité du système.

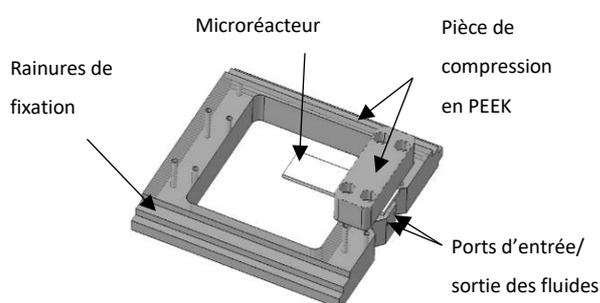


Figure 49 : Vue 3D d'une pièce de compression en PEEK.

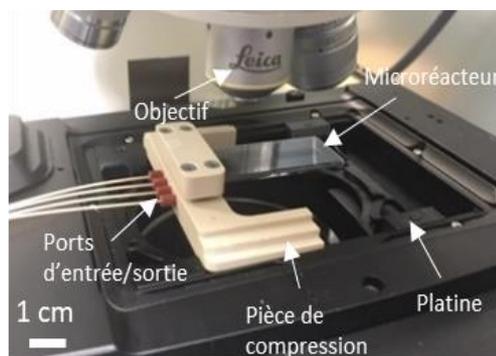


Figure 50 : Photographie de la pièce de compression en PEEK.

Le développement de ces pièces de compression permet de connecter les microréacteurs à l'ensemble du montage extérieur (pompe, capteur, *etc.*) pour la réalisation d'expériences.

ii. Montage microfluidique HP/HT

En raison du caractère innovant des microréacteurs transparents en saphir, des tests sous pression, en température et des analyses *in situ* ont été réalisés pour déterminer leurs tenues sous pression et en température maximum et valider la mise en œuvre de techniques de spectroscopie *in situ*.

1. Montage

Pour réaliser des expériences avec les microréacteurs, plusieurs outils spécifiques au travail sous pression/température ont été utilisés.

Des pompes seringues ISCO 100 DM/DX de chez Teledyne ISCO ont été utilisées afin de pouvoir travailler sous pression dans le microréacteur. Cette pompe permet de travailler à pression constante (de 0,7 bar jusqu'à 690 bar) ou à débit constant (à partir de 10 nl/min jusqu'à 50 ml/min). Elles sont pilotables grâce à un contrôleur ou à un ordinateur et peuvent être utilisées en mode simple ou en flux continu. Plusieurs modèles existent en fonction de la capacité volumique (30 ml, 65 ml, 103 ml, 266 ml, 1015 ml, *etc.*). Elles sont reliées au montage par des tubes en PEEK ou en acier inoxydable et des connectiques de type Swagelock ou Valco.

Pour monter ou descendre en température, plusieurs éléments doivent être combinés. Dans le cas d'une montée en température, il est possible d'utiliser des cartouches chauffantes insérées dans des blocs en cuivre (cartouches chauffantes Omega® de 31,8 mm de diamètre) pour conduire la chaleur ou alors des éléments chauffants directement collés sur le microréacteur. Pour contrôler la température, les cartouches sont connectées à un Eurotherm® qui régule la température *via* un thermocouple collé sur le microréacteur afin d'atteindre la température désirée. Dans le cas d'un refroidissement, un thermostat à

circulation injectant un fluide caloporteur est couplé avec des tubes en polyuréthane et des blocs de cuivre. La gamme de température est dépendante du liquide de refroidissement choisi.

2. Test sous pression et en température d'un microréacteur transparent tout saphir

Pour tester le microréacteur transparent en pression et à température ambiante, nous l'avons fixé à la pièce de compression représentée sur la Figure 48, relié son entrée à une pompe ISCO et bouché sa sortie. La pression imposée par l'ISCO a été augmentée progressivement avec un débit de 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ puis de 25 $\mu\text{l}/\text{min}$ à partir de 100 bar. Le microréacteur transparent tout saphir avec un « design » de type milieu poreux a supporté une pression allant jusqu'à 400 bar pendant 45 min.

Pour le test en température et sous pression atmosphérique, nous avons fait subir au microréacteur un gradient de température local (sur 2 cm) : 400 °C à une extrémité et 11,3 °C à l'autre. Pour chauffer une extrémité, nous avons utilisé des cartouches chauffantes Omega® placées dans des blocs en cuivre en contact avec le microréacteur. Pour l'autre extrémité, nous avons utilisé un thermostat à circulation pour refroidir un fluide injecté dans des tubes en polyuréthane et passant dans deux blocs de cuivre en contact avec le microréacteur. Les deux parties étant maintenues par des ressorts placés de chaque côté, une distance de 2 cm entre les deux parties a permis d'imposer une différence de température allant jusqu'à 388,7 °C. Après plusieurs heures soumis à ce gradient de température, le microréacteur est resté intact (pas de fissure, casse ou autre changement).

Afin de vérifier la tenue sous pression et en température, les deux tests précédents ont été combinés. La Figure 51 représente le montage expérimental utilisé. L'élément central de ce montage est un microréacteur en saphir gravé de canaux d'une largeur de 200 μm et d'une profondeur de 30 μm . Le microréacteur, fixé dans une pièce de compression, est composé de deux ports d'entrée/sortie. Les deux sont reliés à deux pompes ISCO pour permettre une montée progressive en pression (débit de 50 $\mu\text{l}/\text{min}$). Le gradient de

température du microréacteur est imposé grâce aux éléments détaillés au précédent paragraphe.

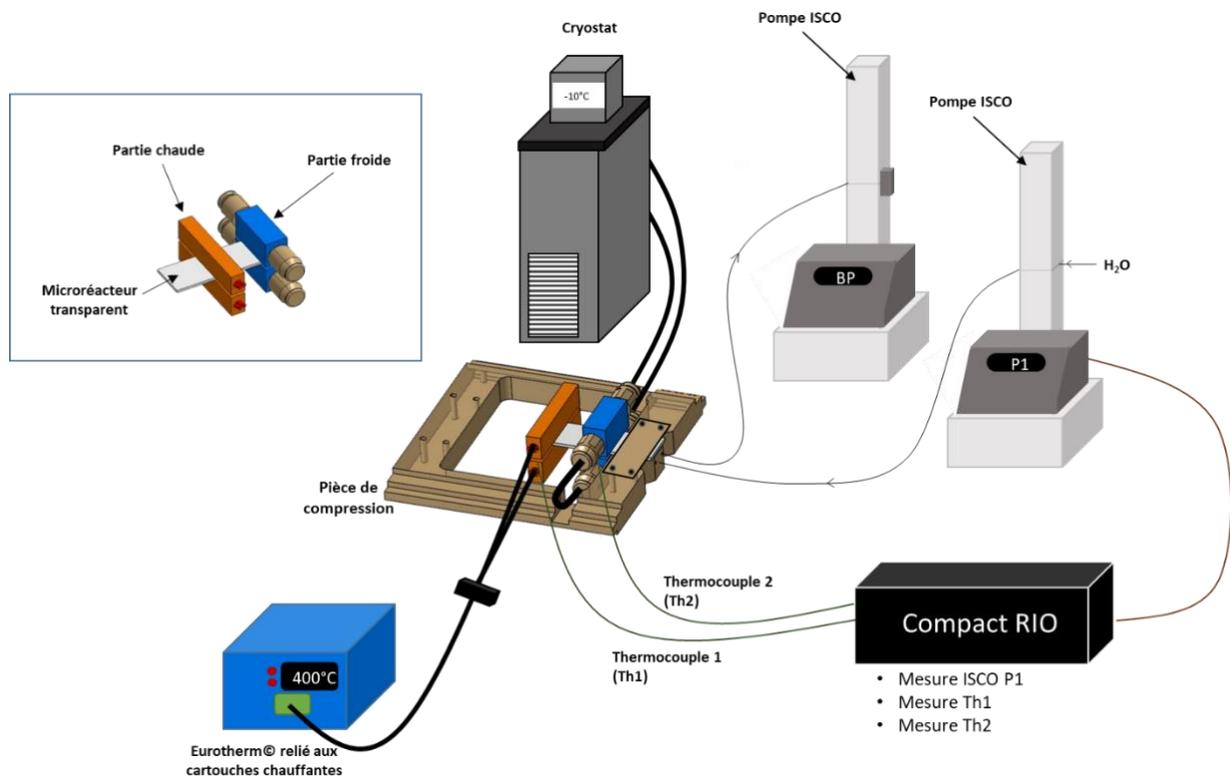


Figure 51 : Vue 3D du système chaud/froid utilisé pour le test en température/pression.

Le dernier élément du montage est le système d'acquisition des données de pression et de température (contrôleur CompactRIO de chez National Instruments). Il nous permet de mesurer la température appliquée sur le microréacteur grâce à des thermocouples (cf. Th1 et Th2 sur la Figure 51) directement positionnés dans les blocs de cuivre et de connaître la pression *via* le capteur intégré de la pompe ISCO.

Les données récoltées par le CompactRIO nous ont permis de tracer les courbes de température et de pression subies par le microréacteur, présentées sur la Figure 52. Ces courbes montrent que le microréacteur peut subir un gradient de température de 188 °C (sur 1,5 cm) sous une pression de 250 bar sans rupture.

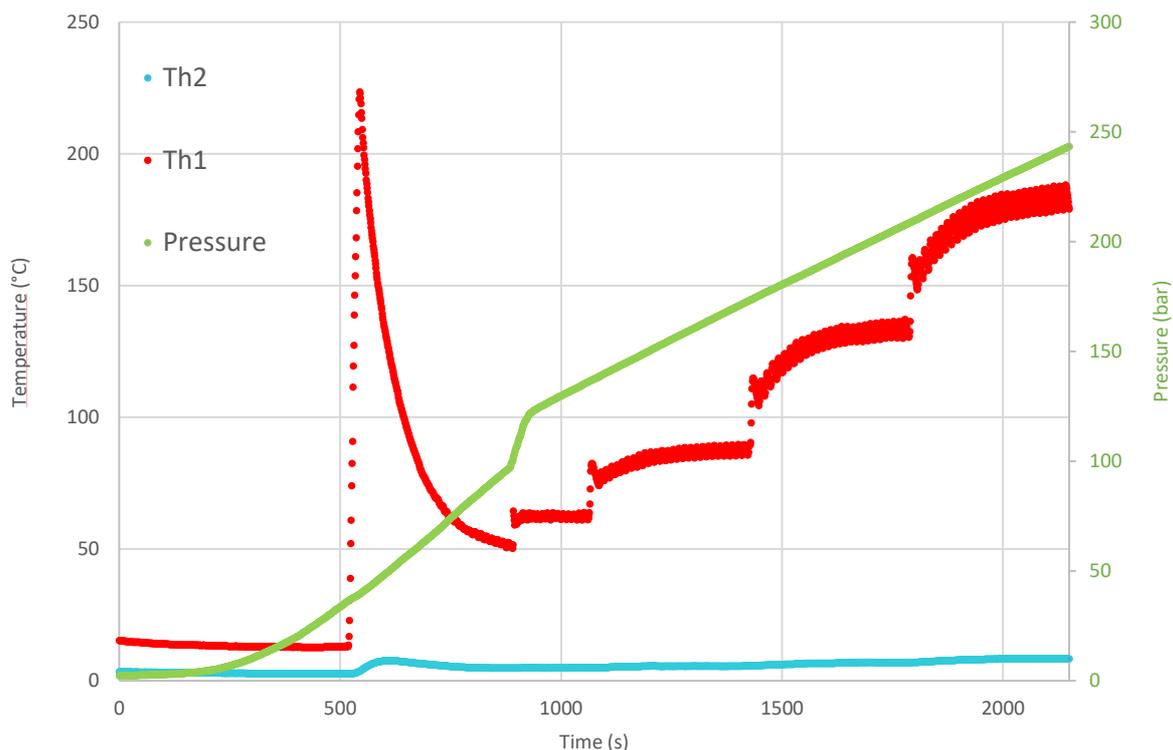


Figure 52 : Courbes représentant la pression et la température subies par un microréacteur en saphir en fonction du temps. Le thermocouple Th1 est placé du côté de l'Eurotherm® à contrario du capteur Th2 qui est du côté du cryostat.

Au vu des résultats expérimentaux, les microréacteurs en saphir permettent de reproduire à l'échelle du laboratoire des conditions en pression – température pouvant atteindre 250 bar sous un gradient de température de 188 °C. Il est fort probable que ce type de technologie puisse accepter un gradient plus important étant donné les propriétés mécaniques du saphir. Il serait donc intéressant dans des travaux futurs de déterminer, en fonction du motif, la pression et la température maximales pouvant être acceptées par cet outil afin que ce dernier puisse être utilisé dans d'autres secteurs de recherche.

A présent que nous avons qualifié en pression-température le microréacteur en saphir, nous allons nous intéresser aux différentes analyses réalisables avec cet outil.

3. Mises en œuvre de caractérisations *in situ* sur les nouveaux systèmes de microréacteur en saphir

La mise en œuvre d'analyses *in situ* à l'avantage de ne pas perturber le milieu observé et d'obtenir des données non biaisées par des paramètres et/ou éléments externes (décompression, descente en température, *etc.*). Cela permet aussi de suivre visuellement et de caractériser en temps réel une réaction.

Par rapport aux systèmes macroscopiques, dans le cadre d'analyses *in situ*, les microréacteurs en saphir ont l'avantage d'être compacts sans l'inconvénient d'une faible tenue sous pression et en température. Il est plus facile de les déplacer jusqu'au lieu d'analyse et de les installer sur une tablette de microscope, par exemple. De plus, le saphir étant un matériau transparent dans une large gamme de longueurs d'onde (150 nm - 6,5 μm), il est possible d'utiliser plusieurs outils et techniques d'analyse comme, par exemple, la microscopie optique pour avoir un visuel de la réaction et la spectroscopie infrarouge pour détecter la formation de produits ou la disparition de réactifs.

La Figure 53 représente une image obtenue par microscopie optique de l'intérieur d'un microréacteur tout saphir rempli avec différentes phases :

- Phase liquide : eau distillée dégazée à l'argon pour enlever l'oxygène,
- Phase solide : particules de fer,
- Phase gazeuse : CO_2 .

Comme on peut le voir, les 3 phases sont distinctement visibles ce qui peut permettre d'observer la dissolution du CO_2 (rétrécissement de la taille des bulles) dans l'eau ou encore la réaction du fer avec le milieu (modification de la morphologie).

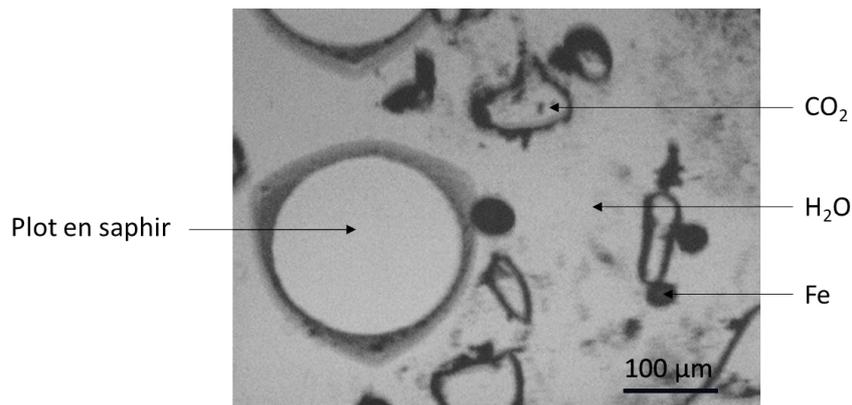


Figure 53 : Image prise par microscopie optique, objectif x40, d'un microréacteur transparent rempli par un mélange $H_2O/CO_2/Fe$.

Une analyse *in situ* d'un microréacteur en saphir a été réalisée grâce au couplage de deux appareils de la marque Agilent Technologies (voir Figure 54) : un spectromètre IR (modèle CARY 670) et un microscope IR (modèle CARY 620). En premier lieu, nous avons réalisé le spectre d'absorbance du microréacteur en saphir rempli d'air (visible sur la Figure 55). Ce spectre a été utilisé comme « background » pour effectuer des analyses.



Figure 54 : Spectromètre infrarouge Cary 600 Series couplé à un microscope de la marque Agilent Technologies.

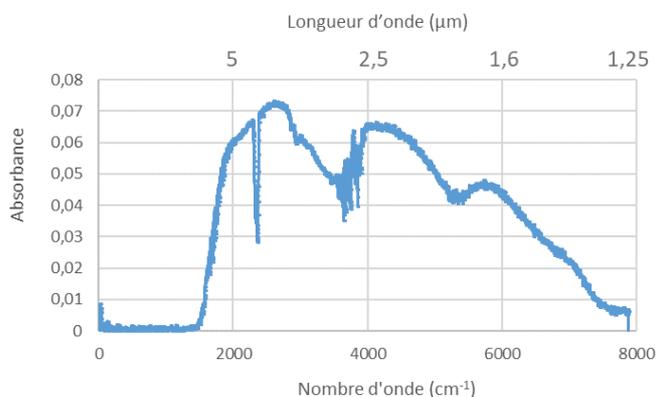


Figure 55 : Spectre d'absorption du microréacteur en saphir.

Ensuite, nous avons injecté dans le microréacteur un mélange eau-pentane. La Figure 56 A) montre l'intérieur du microréacteur avec la fenêtre d'analyse du spectromètre. On peut distinguer les plots du microréacteur ainsi que le pentane et l'eau, dont la délimitation est marquée par une ligne pointillée. Le rétrécissement des fenêtres d'analyse (traits noirs) indique la zone de caractérisation.

Le spectre d'absorption du pentane a ainsi pu être enregistré et présenté sur la Figure 56 B). De plus, la Figure 56 C) présente le spectre d'absorption de l'eau. On a pu constater par nos propres expériences que la profondeur des microcanaux était une donnée importante dans un milieu contenant de l'eau. En effet, si la profondeur est trop grande, typiquement supérieure à 30 μm , alors il y a saturation du signal, l'eau absorbant énormément dans l'IR.

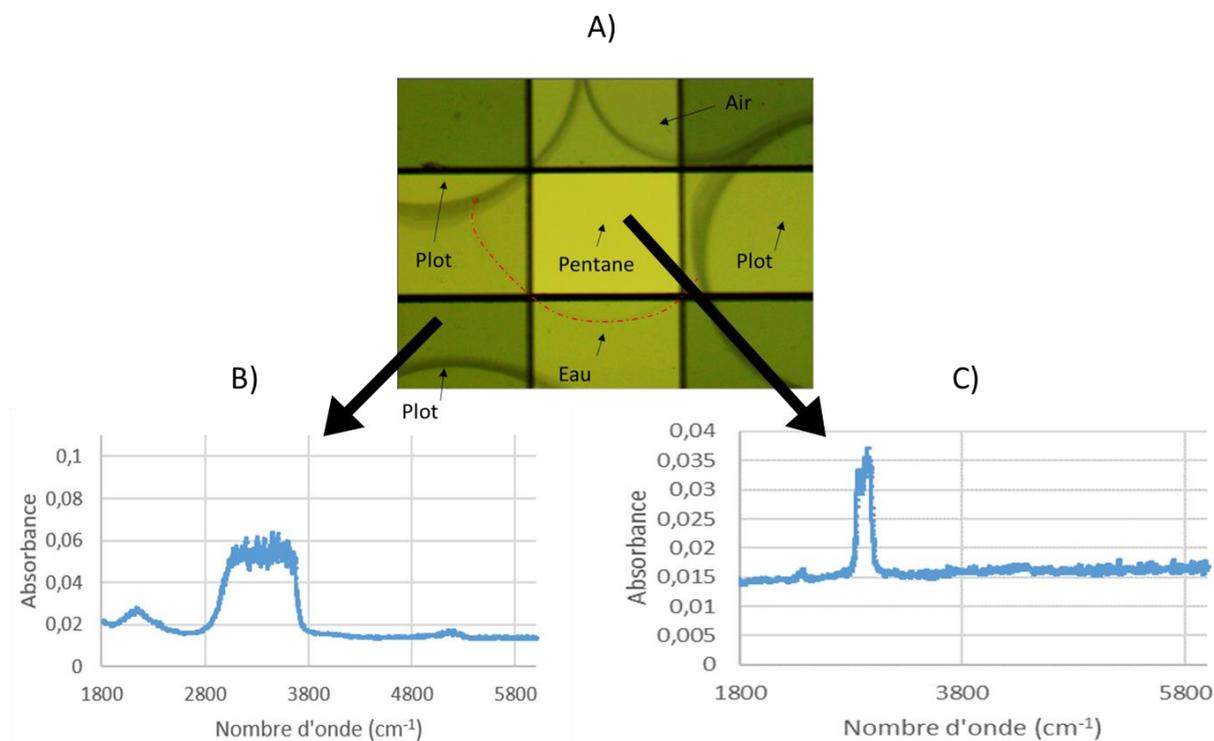


Figure 56 : A) Image de l'intérieur d'un microréacteur, objectif x15, avec les fentes d'observation du microscope représentées par les lignes noires, B) Spectre d'absorption de l'eau se trouvant dans le microréacteur et C) Spectre d'absorption du pentane se trouvant dans le microréacteur.

Pour conclure sur cette partie, nous avons pu montrer la facilité d'obtenir des spectres FTIR *in situ* des fluides introduits dans le microréacteur en saphir. De plus, la faible profondeur des microcanaux (aux alentours de 30 μm) a l'avantage de ne pas saturer le signal du spectromètre infrarouge avec de l'eau, ce qui est non négligeable vis à vis des objectifs du projet BIGMAC.

Le spectromètre CARY 670 utilisé a la capacité de réaliser des cartographies chimiques. Cela nécessite une calibration mais permettrait de visualiser l'évolution en temps réel d'une réaction comme cela est illustré sur la Figure 57. On peut voir que sur l'image initiale (à

gauche), 16384 spectres sont réalisés pour former la cartographie (à droite). Il est ensuite possible d'obtenir le spectre de l'endroit désiré.

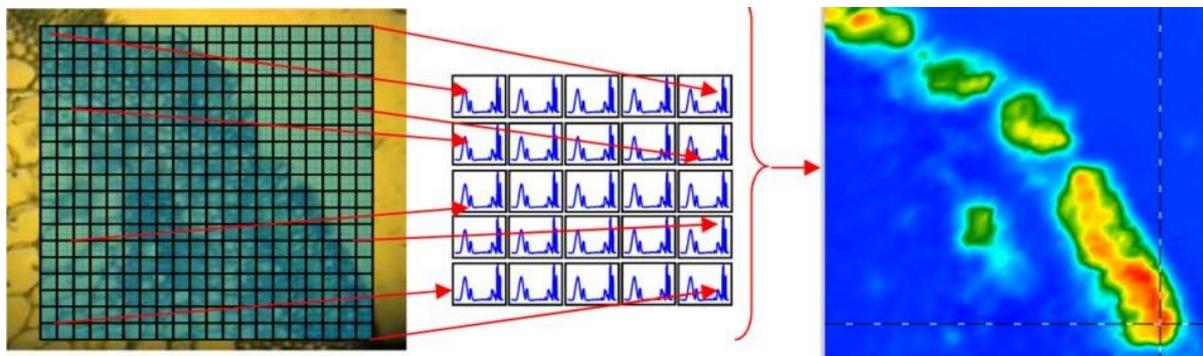


Figure 57 : Exemple de cartographie chimique réalisée par le spectromètre IR CARY 670 de Agilent Technologies.[32].

e. Conclusion

En conclusion, deux types de microréacteurs ont été développés, ainsi que des pièces de compression adaptées permettant de lever certains verrous technologiques comme la visualisation et l'analyse *in situ* de phénomènes se déroulant sous haute pression et/ou haute température.

Les microréacteurs en silicium/borosilicate ont une mise en œuvre rapide et sont donc un bon complément aux microréacteurs transparents en saphir notamment pour réaliser des tests de « design » et de prototypage. Le microréacteur en saphir a des caractéristiques techniques qui permettent de travailler dans des conditions de température et de pression élevées (*i.e.* 400 °C et 400 bar) et de disposer d'une large plage de transparence en termes de longueurs d'onde depuis l'ultraviolet (150 nm) jusqu'au proche infrarouge (6,5 μm). L'aspect transparent de ce matériau permet d'implémenter des techniques de caractérisation *in situ*, telles que la spectroscopie infrarouge ainsi que des techniques de microscopie.

Cet outil breveté en 2020 permet d'obtenir des données spectroscopiques et de visualisation en conditions réelles de pression et de température, de la même façon que la cellule à enclume de diamant, mais avec une flexibilité de « design » beaucoup plus

importante. Ces nouveaux outils sont uniques et offrent donc une plus grande souplesse dans la mise en œuvre et l'analyse *in situ* par rapport aux autres cellules d'analyse HP.

A présent, que nous avons qualifié les microréacteurs permettant de travailler à l'échelle du pore de manière qualitative, nous allons nous intéresser dans le prochain paragraphe aux réacteurs millifluidiques utilisés dans la détermination des cinétiques et la quantification de la production d'H₂.

B. Réacteurs millifluidiques

Les réacteurs millifluidiques impliquent des volumes plus importants (de l'ordre du millilitre) que les microréacteurs, ce qui est un avantage pour réaliser des analyses quantitatives. Dans notre cas, la quantification de l'H₂ produit est indispensable pour la détermination des cinétiques.

Le cahier des charges pour l'étude des cinétiques de la production d'hydrogène en conditions géologiques nous impose plusieurs spécifications pour les réacteurs millifluidiques :

- un volume minimal (quelques millilitres) pour pouvoir obtenir des résultats quantitatifs,
- une plage de température de fonctionnement de 25 à 80 °C afin de reproduire les conditions des aquifères,
- une plage de pression de fonctionnement de 1 à 200 bar,
- une résistance à la corrosion et une innocuité chimique.

Plusieurs types de réacteurs ont répondu à ces spécifications. On retrouve notamment les réacteurs en acier inoxydable s'inspirant de la littérature [33, 34]. Cependant, on peut craindre des biais dans la réaction par le réacteur en acier inoxydable lui-même composé majoritairement de fer (Nickel (9-13 wt.%), Molybdène (1,5-3 wt.%), Chrome (16-19 wt.%) et Fe (65-73,5 wt.)). De plus, on retrouve ceux développés par le groupe « Fluides

Supercritiques » de l'ICMCB basés sur les capillaires en saphir [35, 36] mais ayant des volumes trop faibles (inférieurs à 1 ml). Nous avons donc cherché à développer un réacteur complètement inerte en saphir et en PEEK possédant les caractéristiques volumiques adaptées à notre besoin.

Le saphir a été choisi comme matériau pour sa bonne résistance chimique aux acides (excepté à l'acide sulfurique), sa température maximale d'utilisation en continue élevée (1800-1950 °C) et sa résistance mécanique importante (Module d'Young de 460 GPa à température ambiante [37]) ; ce qui est bien supérieur à nos besoins expérimentaux (80 °C et 200 bar).

a. Caractéristiques technique du réacteur millifluidique en saphir

Le réacteur se compose d'un tube en saphir de 12 cm de hauteur (diamètre interne de 8 mm et diamètre externe de 16 mm) pour un volume total de 6 ml. Aux extrémités du tube, se trouvent deux bouchons en PEEK avec des gorges pour insérer deux joints et assurer l'étanchéité. Afin de connecter le tube au reste du montage et notamment à l'arrivée de gaz, l'un des bouchons est percé et taraudé pour correspondre à une connectique HPLC 10/32.

Comme la montre la Figure 58, un support métallique permet de maintenir l'ensemble du montage lors de la pressurisation du réacteur. Un tel système tient sous une pression de 300 bar et à une température de 150 °C, le PEEK étant le matériau limitant. Pour avoir un réacteur permettant de conserver une atmosphère anoxique/ inerte (N₂) et maintenir la pression, une vanne a été rajoutée. Elle permet notamment de connecter le réacteur au reste du montage expérimental et à l'arrivée de gaz.

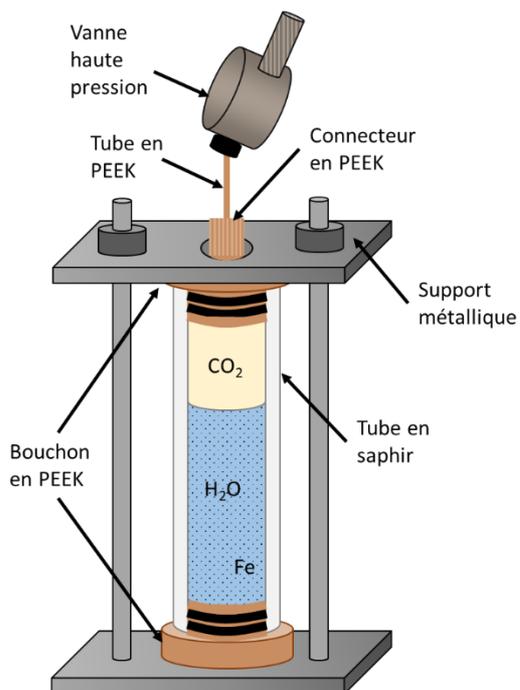


Figure 58 : Schéma du réacteur en saphir prêt pour une expérience.

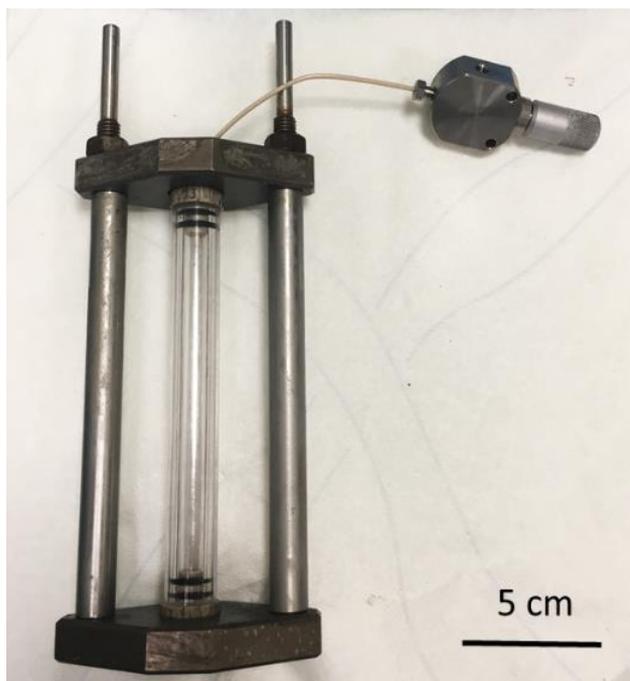


Figure 59 : Image du réacteur millifluidique en saphir fermé.

b. Mise en œuvre du réacteur millifluidique en saphir

Le montage (Figure 60) se compose d'une pompe haute pression MODEL 100DM de chez Teledyne ISCO utilisée pour pressuriser le CO₂. Cette pompe est couplée à un thermostat à circulation de chez VWR programmé à 0 °C pour liquéfier le CO₂. La mise en température du réacteur est obtenue grâce à l'utilisation d'un bain chauffé et agité (LabMix 20 de Heidolph de chez Fisher scientific) contrôlé par un thermomètre EKT Hei-Con de Heidolph. Le réacteur, une fois sorti de la boîte à gants, est plongé dans le bain chauffant plusieurs minutes avant la pressurisation pour que la température à l'intérieur du réacteur corresponde à celle du bain. Une vanne est placée stratégiquement dans le montage pour permettre de réaliser une purge du système avant toute expérience.

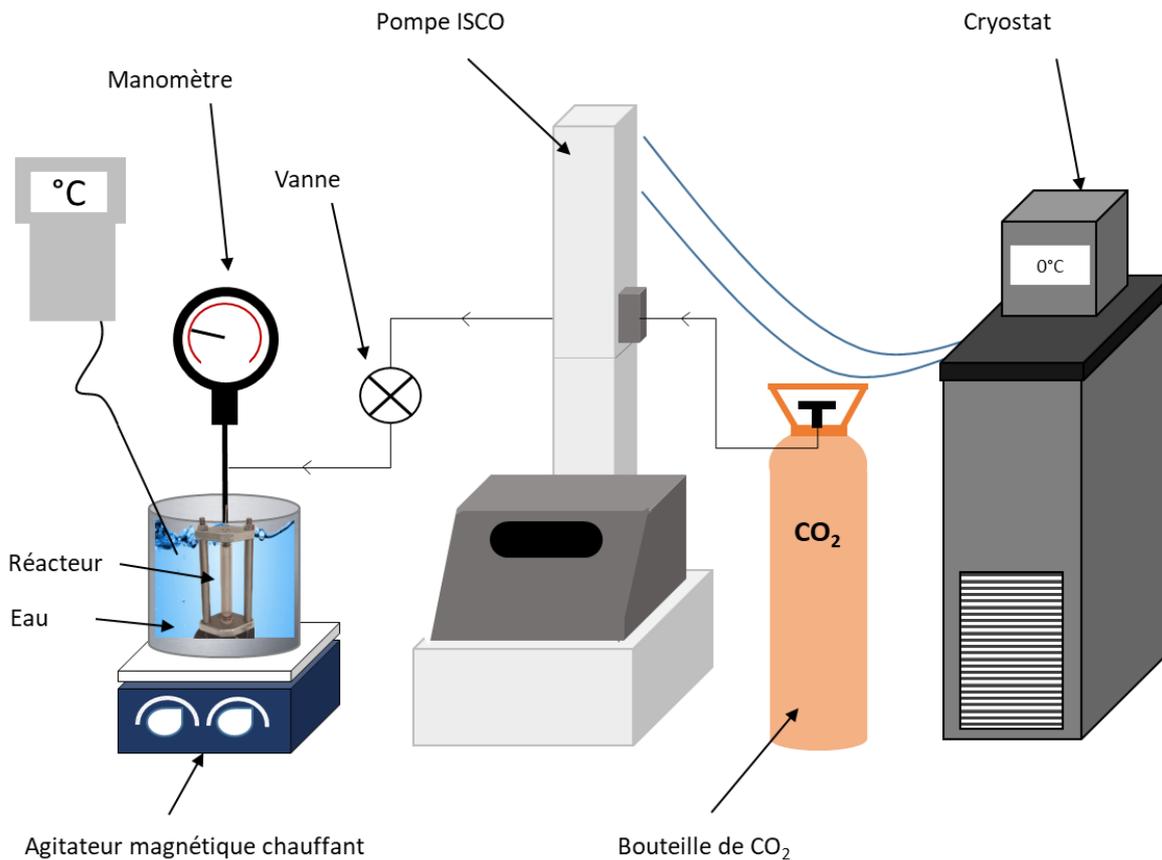


Figure 60 : Montage expérimental utilisé pour déterminer les cinétiques de production d'hydrogène.

c. Conclusion

Le développement de réacteurs millifluidiques va permettre l'étude de la cinétique de production d'hydrogène dans des conditions similaires à celles des réservoirs géologiques ciblés.

Pour répondre aux besoins d'innocuité chimique inhérents aux procédés étudiés, nous nous sommes orientés vers l'utilisation du saphir. Associé au PEEK, nous avons pu réaliser un réacteur fonctionnel dans les gammes de température et de pression correspondant à notre besoin.

Durant cette thèse, plusieurs outils ont donc été développés afin de réaliser ce travail de recherche. Plus précisément, nous avons présenté les microréacteurs permettant de travailler à l'échelle du pore (qualitatif) et les réacteurs millifluidiques (quantitatif) utilisés

pour déterminer les cinétiques de la réaction de production d'hydrogène. Les outils étant fonctionnels et optimisés, nous allons présenter, dans les prochains paragraphes, les différentes techniques de caractérisation associées et les protocoles de préparation des échantillons développés.

2. Méthodes d'analyse

Dans le but d'identifier et de suivre la formation des produits de réaction (H_2 et carbonates) et de déterminer le mécanisme réactionnel rentrant en jeu dans la réaction étudiée, l'ensemble des phases solides, liquides et gazeuses est caractérisé. En effet, trois phases sont présentes au cours de la réaction. Plus précisément, à la fin de la réaction, l' H_2 et le CO_2 se retrouvent dans la phase gazeuse, l'eau, le CO_2 dissout et le fer sont présents dans la phase liquide et le fer et ses carbonates constituent la phase solide.

Afin d'analyser ces trois phases, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées :

- Phase solide : Diffraction des rayons X (DRX) pour quantifier la disparition du fer ; Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) pour visualiser la morphologie et qualifier la nature chimique du fer et des carbonates de fer ; Spectroscopie des photoélectrons X (XPS) afin de valider la composition en surface des particules,
- Phase liquide : spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) pour déterminer la quantité de Fer dissoute,
- Phase gazeuse : micro chromatographie en phase gazeuse (micro GC) pour quantifier l'hydrogène produit et le CO_2 restant.

Plusieurs de ces techniques nécessitent une préparation particulière de l'échantillon avant analyse. Les techniques utilisées sont présentées dans cette sous-partie ainsi que leurs mises en œuvre.

A. Phase gazeuse

La micro chromatographie en phase gazeuse (micro GC) est une technique de séparation permettant l'analyse d'une phase gazeuse. Son principe de fonctionnement est présenté en détail en Annexe 1. Il repose sur celui de la chromatographie et notamment sur le processus de migration différentielle dans une colonne chromatographique des éléments de l'échantillon à analyser ou analyte [38]. Cette technique a l'avantage d'être simple d'utilisation, rapide, compacte et fiable. La micro GC est utilisée afin d'identifier et de quantifier les éléments présents dans la phase gazeuse (CO₂ et H₂).

i. Calibration

Pour effectuer une analyse quantitative des échantillons, il est nécessaire d'étalonner l'appareil pour chaque gaz. Pour cela, plusieurs bouteilles étalons (concentrations volumiques connues) de CO₂ et d'H₂ ont été utilisées. Elles ont ensuite directement été connectées pour réaliser les analyses par micro GC (5 répétitions pour une analyse afin de valider la reproductibilité). Leurs compositions sont détaillées dans le Tableau 5.

La réponse du détecteur est liée à la concentration de l'échantillon. On obtient une fonction affine d'équation :

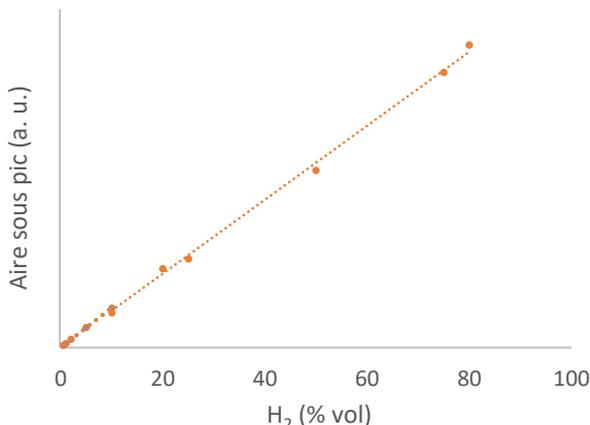
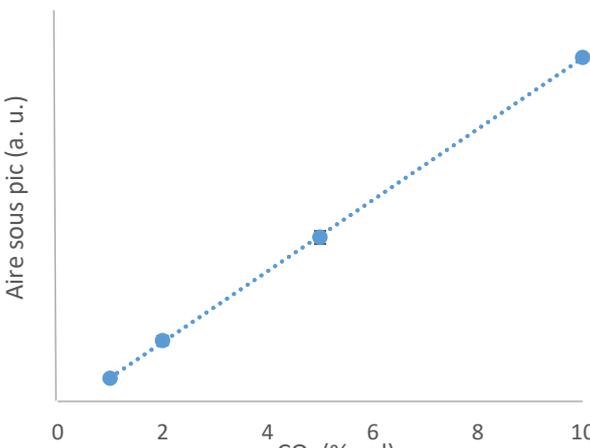
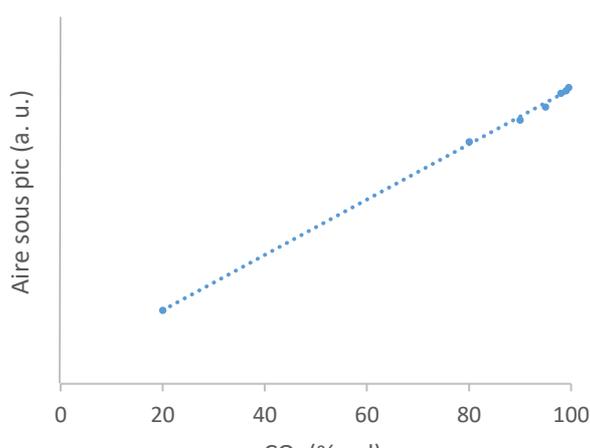
$$A_{sp} = b_1 \times C + b_0 \quad \text{Equation 43}$$

Avec A_{sp} l'aire sous pic calculée par le logiciel, b_1 le coefficient directeur de la droite, C la concentration connue de l'échantillon et b_0 l'ordonnée à l'origine. Dans le Tableau 6 sont représentées les droites de calibration obtenues pour l'H₂ et pour le CO₂. En ce qui concerne le CO₂, deux calibrations ont été nécessaires, une pour les faibles concentrations ($1 \leq x \% \text{ volumique} \leq 10$) et une autre pour des concentrations élevées ($20 \leq x \% \leq 99,5$). Ces droites seront utilisées ultérieurement pour quantifier la production d'H₂. Chaque point correspond à la moyenne des valeurs des 5 analyses.

Tableau 5: Récapitulatif des gaz et concentrations volumiques utilisés pour la calibration de la micro GC.

Bouteille	Composition	Concentration volumique (%)
1	H ₂ /CO ₂	0,5/99,5
2	H ₂ /CO ₂	1/99
3	H ₂ /CO ₂	2/98
4	H ₂ /CO ₂	5/95
5	H ₂ /CO ₂	10/90
6	H ₂ /CO ₂	20/80
7	H ₂ /CO ₂	80/20
8	CO ₂ /Ar	1/99
9	CO ₂ /Ar	2/98
10	CO ₂ /Ar	5/95
11	CO ₂ /Ar	10/90

Tableau 6: Droites de calibration obtenues pour H₂ en orange et CO₂ en bleu avec le carré du coefficient de corrélation ainsi que les courbes représentant l'aire sous pic (Y) obtenue en fonction du pourcentage du gaz analysé (x).

Droite de calibration	R ²	Droite d'étalonnage
$Y = 2 \times 10^6 x$	0.9996	 <p>A scatter plot showing the relationship between the percentage of H₂ (x-axis, 0 to 100) and the peak area (y-axis, 0 to 100). The data points are orange dots, and a dotted orange line represents the calibration curve. The points are approximately at (0,0), (10,10), (20,20), (30,30), (40,40), (50,50), (60,60), (70,70), (80,80), and (90,90).</p>
$Y = 416181x - 139417$	0.9999	 <p>A scatter plot showing the relationship between the percentage of CO₂ (x-axis, 0 to 10) and the peak area (y-axis, 0 to 10). The data points are blue dots, and a dotted blue line represents the calibration curve. The points are approximately at (1,1), (2,2), (5,5), and (10,10).</p>
$Y = 584904x + 2 \times 10^6$	0.9987	 <p>A scatter plot showing the relationship between the percentage of CO₂ (x-axis, 0 to 100) and the peak area (y-axis, 0 to 100). The data points are blue dots, and a dotted blue line represents the calibration curve. The points are approximately at (20,20), (40,40), (60,60), (80,80), and (100,100).</p>

ii. Protocole de préparation pour analyse par μ GC

La première étape pour effectuer une analyse est la récupération de l'échantillon. Dans le cas d'un réacteur en saphir pressurisé, une poche de prélèvement (volume de 2 litres) préalablement mise sous vide est directement connectée à la vanne placée à l'entrée/sortie du réacteur.

Une fois les vannes ouvertes, la phase gaz est transférée grâce à la différence de pression entre le réacteur et la poche. Le système de vannes mis en place permet de contenir la phase gaz dans la poche jusqu'à la micro GC (modèle CP-4900 PRO de Varian) comme le montre le schéma de la Figure 61.

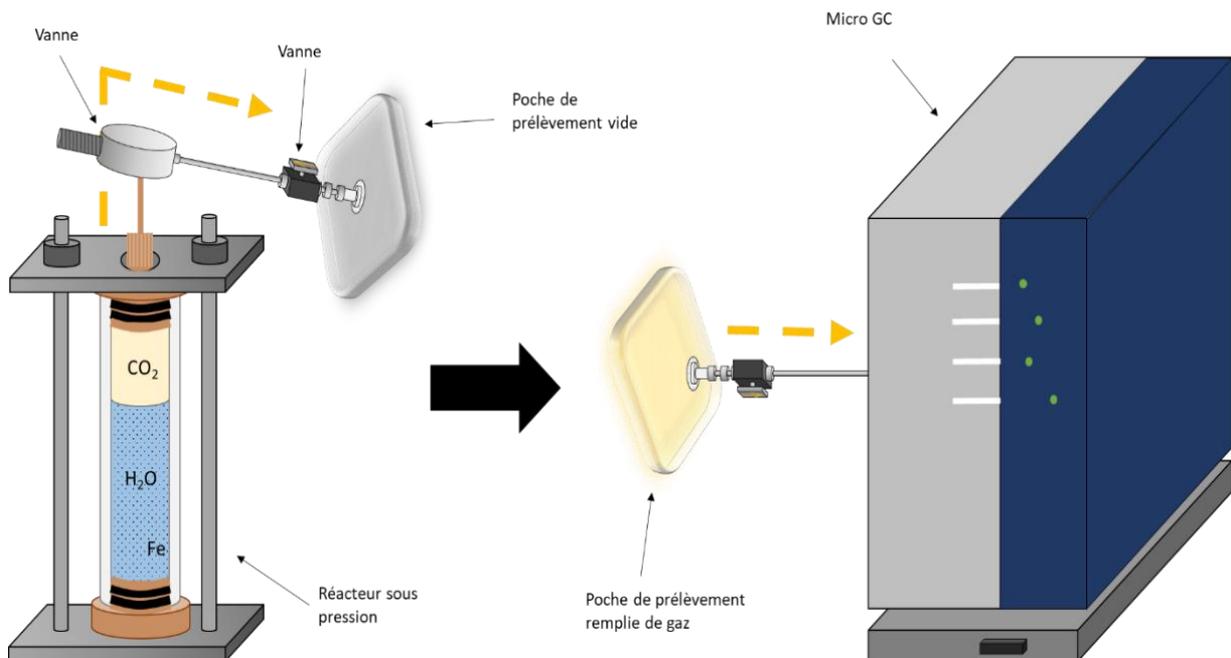


Figure 61 : Schéma de la méthodologie développée pour prélever la phase gaz à la suite d'une expérience pour être analysée par Micro GC. La flèche jaune montre le trajet de la phase gaz.

Une analyse prend 3 minutes et est répétée 5 fois pour chaque expérience. Les chromatogrammes ainsi générés sont analysés pour déterminer l'aire sous le pic d'H₂ et de CO₂.

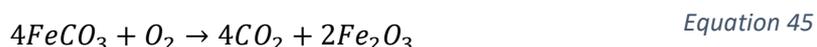
B. Phase solide

Dans la réaction étudiée, la phase solide est constituée initialement de fer introduit ainsi que des produits formés. Les différentes techniques d'analyse permettent de déterminer la nature chimique des produits, la morphologie des particules et de suivre la disparition du fer.

a. Diffraction des rayons X (DRX)

La « DRX », est une technique non destructrice de caractérisation des matériaux cristallins inorganiques (minéraux, métaux, alliage, céramique, etc.). Le détail concernant le principe de fonctionnement est présenté en Annexe 1.

Le protocole de préparation pour une analyse par DRX anaérobie est divisé en deux parties : une partie en environnement anoxique et une à l'air libre. La première partie se déroule en boîte à gants afin de ne pas oxyder la poudre de fer et la poudre obtenue après réaction (FeCO_3) avec l'oxygène atmosphérique selon l'Equation 44 et l'Equation 45.



Une fois le gaz prélevé et le réacteur décomprimé (suivant le protocole de la Figure 61), le réacteur est placé en boîte à gants pour y récolter les phases solide et liquide. La boîte à gants est sous atmosphère inerte (N_2) et humide. Les deux phases sont transférées dans des tubes pour être placées dans une centrifugeuse. Un programme de 30 000 rpm pendant 30 min permet la séparation de ces deux phases.

La phase liquide est récupérée à l'aide d'une pipette pasteur et replacée dans le flacon de récupération en vue d'une analyse par ICP. La phase solide est quant à elle placée dans une étuve pour éliminer toute trace d'eau contenue dans la poudre. Cette dernière est ensuite placée dans des capillaires en silice. Une fois que le capillaire est rempli, il est scellé avec de la graisse à vide et extrait de la boîte à gants.

En dehors de la boîte à gants, le capillaire est transporté précautionneusement pour être enduit de colle époxy. La colle permet d'assurer l'étanchéité du capillaire lorsque celui-ci est coupé. La coupe permet d'éliminer la partie utile pour le remplissage mais inutile pour l'analyse.

Le capillaire est ensuite analysé par un diffractomètre PW3040/60 X'Pert³ Powder de chez PANalytical. Cet appareil permet d'obtenir des diffractogrammes traités par le logiciel DIFFRAC.SUITE EVA de Brucker. Ce logiciel peut effectuer une analyse qualitative (recherche des éléments chimiques) et semi-quantitative pour estimer la quantité de fer et de carbonate de fer.

L'analyse semi-quantitative utilise la méthode des rapports d'intensité de référence. Cette méthode se base sur le coefficient I/I_{cor} correspondant au pic le plus haut de la phase de l'élément analysé. Avec I_{cor} correspondant à l'intensité du corindon (étalon interne) et I l'intensité du pic le plus haut de la phase analysée. Au cours du calcul mathématique, la présence du corindon disparaît et permet de calculer un coefficient propre à l'élément et non au diffractomètre ou aux conditions de mesure.

b. Spectrométrie des photoélectrons X

La spectrométrie photoélectrons X appelée « XPS » est une technique non destructive permettant de caractériser une phase solide et notamment de déterminer et de quantifier la composition élémentaire de la surface d'un matériau [39,40]. Je l'ai utilisée pour analyser la poudre de fer initiale et la phase solide obtenue après mes expériences. Le principe est détaillé en Annexe 1.

Le protocole de mise en œuvre pour l'XPS est relativement simple grâce à l'utilisation du module de transfert sous vide K-ALPHA⁺ de chez Thermo Scientific (cf. Figure 62). Ce dernier, préalablement inséré et ouvert en boîte à gants, est recouvert des poudres à analyser sur des emplacements spécifiques (cf. Figure 63) puis verrouillé pour conserver une

atmosphère inerte. Le transfert de la boîte à gants jusqu'à l'équipement « XPS » peut donc se faire sans exposition à l'air de l'échantillon à analyser.

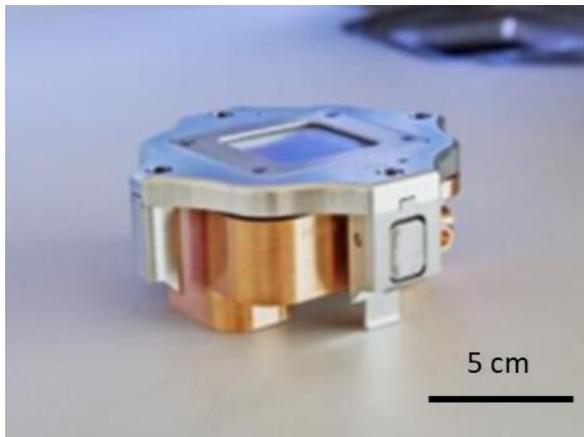


Figure 62 :Vue globale du module K-ALPHA+. [41]

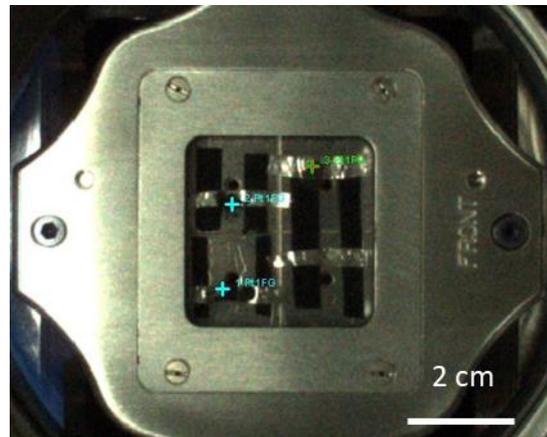


Figure 63 :Vue du dessus du module K-ALPHA avec emplacements spécifiques (croix bleues et vertes) pour les échantillons.

Une fois que l'ultra vide (10^{-8} mbar) est obtenu, le module de transfert se déverrouille pour que l'échantillon puisse être analysé sur une focale de $400 \mu\text{m}$ et sur une profondeur de 3 à 5 nm. Les résultats obtenus avec cette méthode sont traités par le logiciel « Avantage » et présentés au chapitre 3.

c. Microscopie électronique

Dans le domaine de la microscopie électronique, deux techniques ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET). Le MEB a permis de suivre l'évolution de la morphologie de la phase solide (présence puis disparition des particules sphériques de fer, par exemple). Le MET couplé à la diffraction des électrons a pu analyser la nature chimique de la phase solide et valider les résultats des précédentes techniques de caractérisation.

i. Protocole de préparation en boîte à gants pour analyse par MEB

Dans le cas d'une analyse par MEB, la préparation s'effectue dans une boîte à gant. La poudre séchée est déposée sur un porte échantillon recouvert de scotch carbone. Il est ensuite déposé dans un contenant hermétique à l'air pour pouvoir être sorti de la boîte à gants sans endommager la poudre durant le transport entre la boîte à gants et le microscope. Le transfert du contenant au SAS d'analyse du microscope est rapide (moins de 5 s). Le sas est ensuite remis sous vide.

ii. Protocole de préparation en boîte à gants pour analyse par MET

L'analyse par MET est réalisée avec un porte échantillon « GATAN » double tilt analytique pour un transport anaérobie entre la boîte à gants et le microscope. Le porte échantillon est composé d'un support pour maintenir une position de préparation horizontale, un couvercle possédant une vanne pour garder intacte l'atmosphère de préparation et d'une tige dont l'extrémité est dédiée à l'échantillon.

Dans un premier temps, en boîte à gants, la grille d'analyse (grille de cuivre recouverte d'un film de carbone) est préparée avec la phase solide obtenue à la suite d'une expérience (dépôt d'une goutte de suspension). La grille est ensuite positionnée sur le porte échantillon par superposition avec un joint et un anneau de maintien. Ces derniers éléments assurent la stabilité de la grille lors de la mise sous vide du microscope et de l'inclinaison (dans 2 directions) de l'échantillon durant l'analyse. Au final, le porte échantillon est recouvert par le couvercle qui, suite au verrouillage de la vanne, peut être sorti de la boîte à gants.

Une fois que l'échantillon est inséré dans le microscope à transmission électronique, les résultats sont analysés pour déterminer la morphologie, la composition chimique de la phase solide et valider les résultats obtenus par analyse DRX.

d. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode thermique permettant de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température sous une atmosphère contrôlée. Cette méthode d'analyse, détaillée en Annexe 1, est utilisée dans notre cas pour déterminer le taux d'oxydation de la poudre de fer initialement placée dans le réacteur.

La préparation commence en boîte à gants là où la poudre de fer est conservée. Une nacelle en platine est remplie avec l'échantillon de fer considéré puis pesée par une microbalance. Elle est ensuite placée dans une ampoule de transport. Cette ampoule est étanche et permet de conserver une atmosphère inerte (Ar) de la sortie de la boîte à gants jusqu'au lieu d'analyse.

Le gaz d'analyse est ensuite injecté dans le four où se trouve l'échantillon. Une montée en température du four est programmée et contrôlée pour atteindre 900°C. Le cycle est composé de deux étapes :

1. Oxydation avec un palier de 1h sous air
2. Réduction avec l'injection d'un mélange de gaz Ar/H₂ (95/5)

Le logiciel Calisto de Seteram permet de programmer les cycles, le lancement de l'analyse et son traitement. La différence de masse entre l'oxydation et la réduction de l'échantillon permet de remonter au pourcentage massique d'oxyde de fer présent dans la poudre initiale analysée.

C. Phase liquide

La phase liquide est analysée par spectroscopie à plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma – ICP). Elle va permettre de connaître la quantité de fer dissout dans la phase liquide. Son principe est détaillé en Annexe 1.

La préparation pour une analyse par ICP se conduit en parallèle de celle pour une analyse par DRX. En effet, lorsque la centrifugeuse sépare la phase solide de la phase liquide, cette dernière est récupérée pour subir un second cycle de centrifugation. Ce second cycle s'effectue avec des tubes composés d'un filtre (acétate de cellulose) de 0,22 μm pour éliminer les particules ou agrégats restants. Le liquide, ainsi obtenu, est dilué par de l'eau distillée (préalablement dégazée par de l'argon) pour être en mesure d'avoir assez de volume pour réaliser 5 analyses par échantillon.

Avant toute analyse, l'ICP (ICP-OES-720ES de chez Varian) est calibrée en fonction des concentrations estimées de l'élément à détecter. La Figure 64 représente un exemple de calibration effectuée pour l'élément Fe dans la phase liquide.

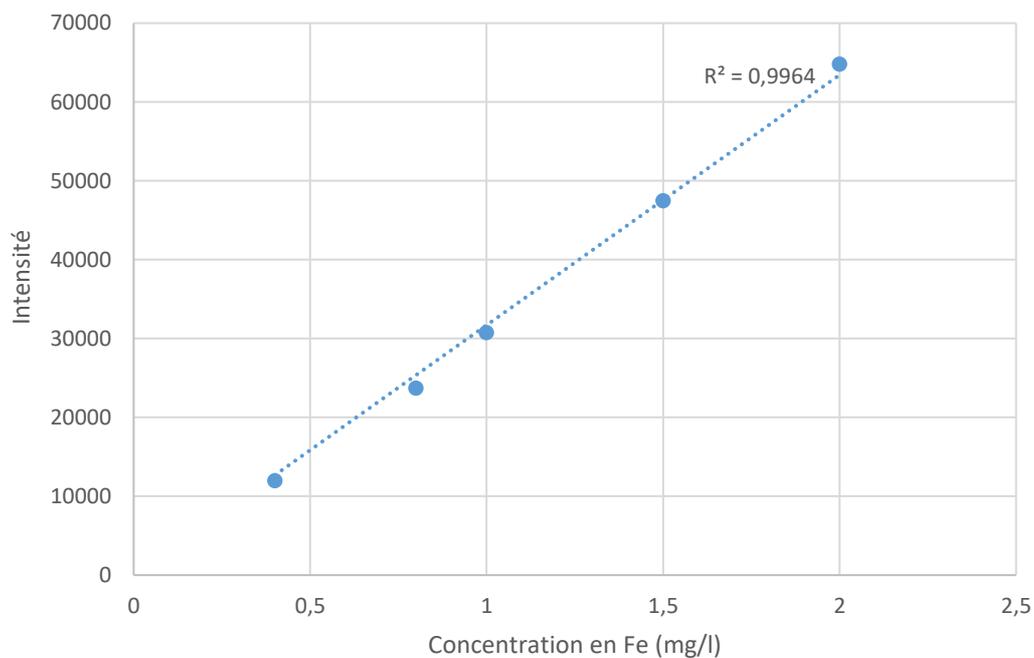


Figure 64 : Calibration de l'élément Fe pour une analyse par ICP de la phase liquide : intensité en fonction de la concentration massique en Fe (mg/l).

Grace à la calibration, et en connaissant le coefficient de dilution, il y est possible de remonter à la concentration massique de fer dissout initialement présent dans la phase liquide.

D. Bilan

Les résultats obtenus pour les trois phases (solide, liquide et gaz) ont été analysés par différentes techniques dont certaines ont été présentées dans cette partie avec leur protocole de préparation anaérobie associé. Toutes les techniques utilisées ainsi que leurs objectifs scientifiques sont listés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Techniques de caractérisation utilisées pour les différentes phases associés avec leur objectifs.

Phase	Technique	Objectif
Gaz	Micro chromatographie en phase gazeuse (micro GC-VARIAN CP-4900 PRO)	Analyse qualitative et quantitative pour le H ₂ et le CO ₂
	Diffraction des rayons X (DRX - PANalytical PW3040/60 X'Pert ³ Powder)	Analyse de la structure cristalline et analyse semi-quantitative de la composition de la poudre
Solide	Microscopie électronique à balayage (MEB - Jeol 6700F)	Visualisation de la poudre initiale et finale (morphologie, distribution en taille)
	Microscopie électronique à transmission (MET - Jeol JEM-2100) et diffraction des électrons	Morphologie de la poudre et validation des résultats obtenus par DRX
	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS – K-ALPHA)	Caractérisation de la surface de la poudre de fer initiale et de sa couche d'oxyde
	Analyse thermogravimétrique (ATG – SETERAM Instrumentation)	Evaluation du pourcentage massique d'oxyde présent sur la poudre de fer initiale
	Spectroscopie infrarouge (Agilent technologies CARY 670)	Visualisation et analyse <i>in situ</i> de la réaction
Liquide	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP - Varian ICP-OES 720ES)	Analyse de la concentration en fer dissout

3. Conclusion

Pour réaliser ce travail de recherche concernant la production d'hydrogène dans des conditions typiques des réservoirs géologiques, il a été nécessaire de développer et d'adapter un certain nombre d'outils pour répondre aux problématiques rencontrées lors de l'expérimentation et de l'analyse (travail en pression, sous atmosphère inerte, analyses *in situ*).

Dans ce chapitre, les réacteurs développés dans le cadre de ce travail de thèse, allant du domaine de la microfluidique jusqu'à celui de la millifluidique, ont été présentés ainsi que leur processus de fabrication. Le premier outil, connu dans la littérature, est un microréacteur en silicium/borosilicate semi-transparent. Son protocole de fabrication, maîtrisé au sein de l'ICMCB, ne nécessite pas de sous-traitance et est donc réalisable en seulement quelques jours. Il permet de réaliser une large gamme de motifs différents. Cependant, le « design » a une grande influence sur la tenue en pression du microréacteur. Les analyses *in situ* sont possibles (microscopie optique, spectroscopie Raman, *etc.*) mais sont limitées. Nous avons donc développé des microréacteurs en saphir qui permettent de répondre à un certain nombre de limitations des microréacteurs classiques existant sur le marché. Les avantages principaux des microréacteurs en saphir sont :

- la gamme d'analyse *in situ* allant de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet (large gamme de transparence en longueurs d'ondes),
- la résistance à des pressions allant jusqu'à 400 bar combinées à des températures importantes (400 °C),
- la biocompatibilité.

Cet outil, utilisable dans une multitude de domaines (fluides supercritiques, chimie de synthèse, thermohydrogéologie, microbiologie en conditions extrêmes, *etc.*), nécessite cependant plus de temps de fabrication. L'alliance des deux types de microréacteurs est donc capitale pour faire varier et étudier différents « designs », paramètres et analyse *in situ*.

En parallèle des innovations dans le domaine microfluidique, un réacteur millifluidique composé d'un tube en saphir et de bouchons en PEEK a été créé et optimisé pour

l'expérimentation sous pression. Il est maniable, opérationnel dans la gamme de pression et de température qui nous intéresse et permet de conserver une atmosphère inerte.

Les expériences ont donc été réalisées avec ces outils, qui ont nécessité un développement plus ou moins important en fonction de leur caractère innovant. Les résultats des expériences ont été ensuite analysés par plusieurs techniques de caractérisation *ex situ* permettant d'étudier la nature chimique des réactifs/ produits, leur morphologie ou encore pour la quantification. Certaines techniques de caractérisation ainsi que les stratégies utilisées pour respecter les contraintes imposées par les différents produits issus de la réaction ont été présentées.

La phase gaz a été caractérisée par micro chromatographie en phase gazeuse afin de connaître la quantité d' H_2 produit. La phase liquide a été étudiée par ICP pour déterminer la concentration de fer dissout en solution. Enfin, l'analyse de la phase solide a nécessité la combinaison de plusieurs techniques de caractérisation comme la microscopie électronique pour visualiser les particules finales et initiales et déterminer les mécanismes réactionnels. La microscopie électronique à transmission a notamment servi à confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur la nature de la poudre. En amont, la poudre a été analysée par XPS et ATG pour connaître sa composition et sa structure.

A présent que les outils et les techniques de caractérisation ont été qualifiés. Nous présenterons, au prochain chapitre, l'étude cinétique de production d'hydrogène à partir de l'oxydation du fer dans les milieux CO_2/H_2O en pression et température.

Références:

- [1] O. Gorke, P. Pfeifer, K. Schubert, 2009, Kinetic study of ethanol reforming in a microreactor, *Applied Catalysis A: General*, 360, 232 - 241.
- [2] R. Knitter, D. Göhring, P. Risthaus, J. Haubelt, 2001, Microfabrication of ceramic microreactors, *Microsystem Technologies*, 7, 85 - 90.
- [3] S. Marre, Y. Roig, C. Aymonie, 2012, Supercritical microfluidics: Opportunities in flow-through chemistry and materials science, *J. of Supercritical Fluids*, 66, 251 - 264.
- [4] R. Fu, B. Xu, D. Li, 2006, Study of the temperature field in microchannels of a PDMS chip with embedded local heater using temperature-dependent fluorescent dye, *International Journal of Thermal Sciences*, 45, 9, 841 -847.
- [5] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K. F. Jensen, 2010, Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 11310 - 11320.
- [6] A. K. Goodwin, G. L. Rorrer, 2008, Conversion of Glucose to Hydrogen-Rich Gas by Supercritical Water in a Microchannel Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 12, 4106 - 4114.
- [7] R. M. Tiggelaar, F. Benito-López, D. C. Hermes, H. Rathgen, R. J. M. Egberink, F. G. Mugele, D. N. Reinhoudt, A. den Berg, W. Verboom, H. J. G. E. Gardeniers, 2007, Fabrication, mechanical testing and application of high-pressure glass microreactor chips, *Chemical Engineering Journal*, 131, 1 - 3, 163 - 170.
- [8] E. R. Murphy, T. Inoue, H. R. Sahoo, N. Zaborenko, K. F. Jensen, 2007, Solder-based chip-to-tube and chip-to-chip packaging for microfluidic devices, *Lab Chip*, 7, 1309 - 1314.
- [9] D. Göhring, R. Knitter, P. Risthaus, St. Walter, M. A. Liauw, P. Lebens, 2002, Gas-Phase Reactions in Ceramic Microreactors, 6th International Conference on Microreaction Technology, New Orleans.
- [10] S. Marre, K. F. Jensen, 2010, Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems, *Chemical Society Reviews*, 39, 1183 - 1202.
- [11] R. Couto, S. Chambon, C. Aymonier, E. Mignard, B. Pavageau, A. Erriguible, S. Marre, 2015, Microfluidic supercritical antisolvent continuous processing and direct spray-coating of poly(3-hexylthiophene) nanoparticles for OFET devices, *Chemical Communications*, 51, 1008 - 1011.
- [12] N. Liu, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos, S. Marre, 2012, Microfluidic approach for studying CO₂ solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 551, 139 - 143.
- [13] Jun Yue, Jaap C. Schouten, T. Alexander Nijhuis, 2012, Integration of Microreactors with Spectroscopic Detection for Online Reaction Monitoring and Catalyst Characterization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 14583 - 14609.
- [14] T. Beuvier, E. Anabela Chavez Panduro, P. Kwaśniewski, S. Marre, C. Lecoutre, Y. Garrabos, C. Aymonier, B. Calvignac, A. Gibaud, 2015, Implementation of in situ SAXS/WAXS characterization into silicon/glass microreactors, *Lab Chip*, 15, 2002 – 2008.
- [15] Egon. Wiberg, Nils. Wiberg, and A F Holleman, 2001, Inorganic chemistry. Academic Press; De Gruyter, San Diego; Berlin; New York.
- [16] H. Seidel, L Csepregi, A Heuberger, 1990, Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 11, 3626 - 3632.

- [17] Sandy Morais. Applications des laboratoires géologiques sur puce pour les problématiques du stockage du CO₂. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français.
- [18] K. P. Rola, 2017, Anisotropic etching of silicon in KOH + Triton X-100 for 45° micromirror applications, *Microsyst. Technol.*, 23, 1463 - 1473.
- [19] Osamu Tabata, 2001, Anisotropic Etching of Silicon in TMAH Solutions, *Sensors and Materials*, 13, 5, 271 - 283.
- [20] U. Schnakenberg, W. Benecke, P. Lange, 1991, TMAHW etchants for silicon micro-machining, *Proceedings of the International Conference on Sensors and Actuators*, 815 - 818.
- [21] S. Marre, C. Lecoutre, Y. Garrabos, C. Fauveau, A. Cario, O. Nguyen, 2020, Microréacteurs en saphir, Brevet français, ref FR2003453.
- [22] N. Aota, H. Aida, Y. Kimura, Y. Kawamata, M. Uneda, 2014, Fabrication Mechanism for Patterned Sapphire Substrates by Wet Etching, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3, 5, N69-N74.
- [23] S. X. Jiang, Z. Z. Chen, X. Z. Jiang, X. X. Fu, S. Jiang, Q. Q. Jiao, T. J. Yu and G. Y. Zhang, 2015, Study on the morphology and shape control of volcano-shaped patterned sapphire substrates fabricated by imprinting and wet etching, *The Royal Society of Chemistry*, 17, 3070 - 3075.
- [24] C.-L. Wu, M.-H. Lo, Y.-L. Li, Fabrication of wet-etched patterned sapphire substrates for high-efficiency InGaN/GaN blue light-emitting diodes.
- [25] Chien-Chih Chen, Feng Ching Hsiao, Bo-Wen Lin, Wen-Ching Hsu and YewChung Sermon Wu, 2013, Evolution of Bottom c-Plane on Wet-Etched Patterned Sapphire Substrate, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2, 9, R169 - R171.
- [26] F. Dwikusuma, D. Saulys, and T. K. Kuech, 2002, Study on Sapphire Surface Preparation for III-Nitride Heteroepitaxial growth by chemical treatments, *Journal of the electrochemical society*, 149, 11, G603 - G608.
- [27] A. Sugiyama, H. Fukuyama, T. Sasuga, T. Arisawa, H. Takuma, 1998, Direct bonding of Ti:sapphire laser crystals, *Applied optics*, 37, 12, 2407 - 2410.
- [28] Claude Estournes, 2006, Mise en forme de matériaux par frotage flash, *Techniques de l'ingénieur*, ref IN56 V1, 1 - 8.
- [29] C. Koch, V. Remcho, J. Ingle, 2009, PDMS and tubing-based peristaltic micropumps with direct actuation, *Sensors and actuators B*, 135, 664 - 670.
- [30] Y. Peles, V. T. Srikar, T. S. Harrison, C. Protz, A. Mracek, S. M. Spearing, 2004, Fluidic Packaging of Microengine and Microrocket Devices for High-Pressure and High-Temperature Operation, *J. Microelectromech. Syst.*, 13, 31 - 40.
- [31] M. T. Blom, E. Chmela, J. G. E. Gardeniers, J. W. Berenschot, M. Elwenspoek, R. Tijssen and A. van den Berg, 2001, Local anodic bonding of Kovar to Pyrex aimed at high-pressure, solvent-resistant microfluidic connections, *J. Micromech. Microeng*, 11, 382 - 385.
- [32] Agilent Technology, Manual Users, 2017.
- [33] Y. Yavor, S. Goroshin, J. M. Bergthorson, D. L. Frost, 2015, Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 40, 1026 - 1036.

- [34] K. Michiels, J. Spooren, V. Meynen, 2015, Production of hydrogen gas from water by oxidation of metallic iron under mild hydrothermal conditions, assisted by *in situ* formed carbonate ions, *Fuel*, 16, 205-216.
- [35] M. Bremholm, H. Jensen, S. Brummerstedt Iversen, B. Brummerstedt Iversen, 2008, Reactor design for in situ X-ray scattering studies of nanoparticle formation in supercritical water syntheses, *Journal of Supercritical Fluids*, 44, 385-390.
- [36] C. Aymonier, G. Philippot, A. Erriguible, S. Marre, 2018, Playing with chemistry in supercritical solvents and the associated technologies for advanced materials by design, *The Journal of Supercritical Fluids*, 134, 184 - 196.
- [37] H. N. G. Wadley, Y. Lu, J. A. Goldman, 1995, Ultrasonic Determination of Single Crystal Sapphire Fiber Modulus, *Journal of Nondestructive Evaluation*, 14, 31-38.
- [38] Tranchant, 1996, J. Chromatographie en phase gazeuse (PE 1485), Paris, France : Editions, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation.
- [39] Laurent Fauquier, 2017, Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, France.
- [40] Malgorzata Kot, 2014, In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂ -based RRAM, Brandebourg University, Cottbus, Germany.
- [41] Thermo Fisher Scientific, 2014, Operating Manual, K-ALPHA⁺ Vacuum Transfer Module (For Option K-ALPHA 8/5.08).

Chapitre 3 : Production d'hydrogène par oxydation du fer dans un milieu CO₂/H₂O

Un des objectifs principaux de ce travail de thèse est d'étudier les cinétiques de la réaction de génération d'hydrogène à partir de l'oxydation du fer dans les milieux $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. La détermination de la loi cinétique dans des conditions de pression et de température représentatives des aquifères profonds salins est capital pour le projet BIGMAC. Il est donc indispensable de connaître la quantité d'hydrogène produit pour réaliser une projection de la quantité de CO_2 valorisable.

Dans une première partie, nous présentons les résultats de caractérisation de la poudre de fer utilisée. Cette caractérisation est primordiale pour connaître la quantité de fer entrant en jeu lors de la réaction. De plus, un protocole expérimental et une méthode de calcul sont exposés afin de déterminer la quantité d' H_2 produit à plusieurs températures en fonction du temps. Ensuite, des caractérisations réalisées sur les différentes phases (solide, liquide et gazeuse) sont exploitées pour déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la production d'hydrogène. Deux études paramétriques sont également présentées afin d'élargir le spectre de compréhension de la production d'hydrogène, en fonction de la pression et du taux d'oxydation de la poudre de fer initiale. Ces études permettront de compléter notre panel de connaissances sur les paramètres optimaux (température, pression et pH) concernant la production d'hydrogène dans des gammes de pression-température données.

Dans une seconde partie, la production d' H_2 sera étudiée en fonction de différentes températures caractéristiques des aquifères salins. L'exploitation de ces données permettra de déterminer la loi cinétique.

Dans une perspective d'utilisation des résultats, nous allons enfin estimer la quantité d'hydrogène pouvant être produite avec les conditions de pression/température représentatives d'un site de stockage géologique du CO_2 (projet Sleipner, Norvège). Cette estimation permettra d'avoir un ordre de grandeur de la quantité d' H_2 pouvant être produite dans un environnement non géologique. En effet, un aquifère réel étant différent d'un réacteur de laboratoire (porosité, minéralogie, gradient, écoulement), plusieurs paramètres ne sont pas pris en compte pour les applications dans un modèle à grande échelle.

1. Compréhension du mécanisme réactionnel et influence des paramètres opératoires sur la génération d'hydrogène dans les milieux CO₂/H₂O

Lorsqu'on s'intéresse au système ternaire {H₂O, CO₂, Fe}, sous pression et dans une gamme de température donnée (25 – 80 °C), on peut voir selon l'Equation 34 (chapitre 1), qu'il y a production d'hydrogène mais également de carbonate de fer (FeCO₃). Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser à la phase solide produite avec la génération d'H₂.

Pour réaliser ces expériences, nous avons sélectionné une poudre de fer commerciale, avec une gamme de taille de particules allant de 60 nm à 80 nm, données du fournisseur. Afin de vérifier et de caractériser cette poudre, plusieurs techniques ont été utilisées.

A. Caractérisation de la poudre de fer utilisée

Dans un premier temps, il est indispensable de valider les caractéristiques de la poudre de fer sélectionnée. Pour cela, nous avons utilisé plusieurs techniques (*cf.* Chapitre 2 page 124) permettant de déterminer la morphologie et la taille des particules (microscopie électronique), de vérifier leur nature chimique (DRX et XPS) et de valider et quantifier la couche d'oxyde présente (ATG).

a. Structure et composition

La Figure 65 représente une analyse de la poudre de fer initiale réalisée par diffraction des rayons X. On peut constater que le diffractogramme des rayons X de la poudre est conforme au diffractogramme des rayons X du fer enregistré dans la base de donnée cristallographique (fiche 9000657).

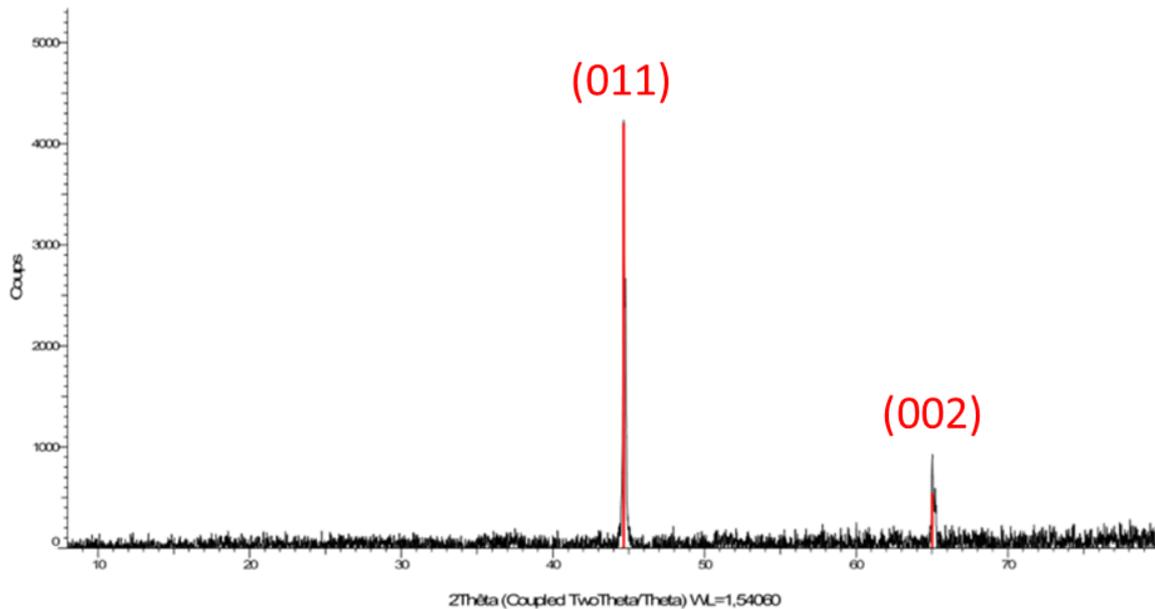


Figure 65 : Diffractogramme des rayons X du fer de la poudre utilisée.

b. Propriétés de surface

En complément des mesures par diffraction des rayons X, une analyse de la surface des particules de fer par XPS a été réalisée. Le spectre général (survey) est présenté sur la Figure 66. Les pics sont en adéquation avec les résultats attendus pour une poudre de fer notamment ceux du fer (Fe2p3 vers 710 eV), celui de l'oxygène (O1s vers 530 eV) et celui du carbone (C1s vers 285 eV). Le signal du carbone est associé à une pollution présente lors des préparations de l'échantillon que ce soit à l'échelle industrielle ou du laboratoire.

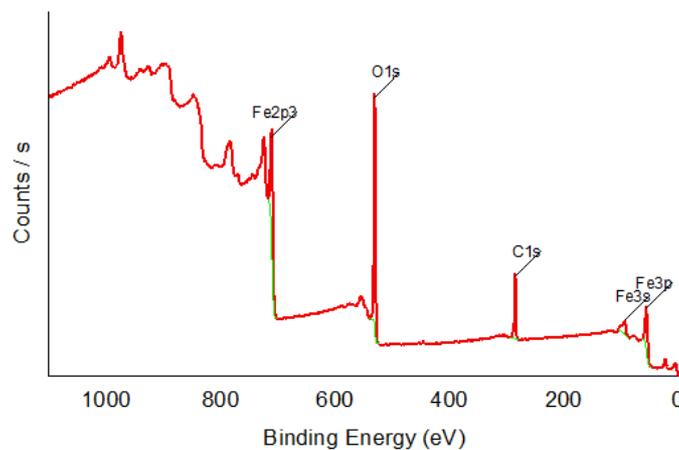


Figure 66 : Spectre général obtenu par analyse XPS de la poudre de fer initiale.

Pour permettre l'interprétation des liaisons chimiques entre le fer et l'oxygène, des spectres haute résolution ont été enregistrés. Les spectres haute résolution Fe2p (*i.e.* Fe2p1-Fe2p3) et O1s desommés sont présentés, respectivement, sur les Figure 67 a) et Figure 67 b).

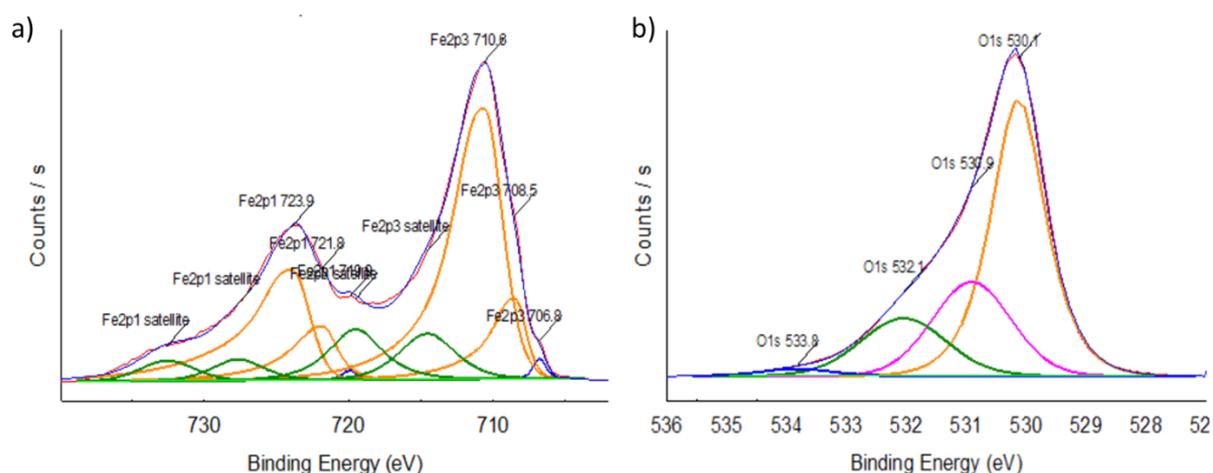


Figure 67 : Spectres haute résolution obtenus a) au seuil de Fe 2p et b) au seuil de O 1s.

Pour Fe2p, plusieurs composantes sont identifiables notamment celle du fer métal vers 706,8 eV, celle du fer avec un degré d'oxydation +II vers 708,5 eV, celle du fer avec un degré d'oxydation +III vers 710,6 eV, ainsi que leurs satellites (en vert). Nous retrouvons ensuite les composantes caractéristiques de la liaison O-Fe si nous nous intéressons à la Figure 67 b). En effet, la présence des composantes majoritaires à 530,1 et 530,9 eV du côté O1s est à relier respectivement aux environnements du Fe (+III) et du Fe (+II). La composante à 532,1 eV contient l'information du carbone oxydé à travers sa liaison C-O. Cela confirme la couche d'oxyde formée à la surface des particules de fer.

On peut noter un léger décalage des pics Fe2p3 vers les basses énergies de liaison. En effet, les composantes Fe²⁺ et Fe³⁺ sont généralement positionnées à 709,2 et 711,2 eV [1] alors que l'on obtient respectivement 708,5 et 710,6 eV. Ceci pourrait traduire l'aspect nanométrique de la poudre.

La Figure 68 propose le spectre haute résolution du carbone C1s desommé. Le pic de la liaison carbone-carbone (noté C1s C-C) à 284,8 eV est majoritaire. Les composantes oxydes

natives (liées à l'oxygène) qui lui sont associées à 285,4 eV (C1s C-CO), 286,6 eV (C1s C-O), 288,4 eV (C1s COOR) et 289,4 eV (C1s COOH) restent minoritaires. La présence du carbone est donc bien liée à une pollution et non à une liaison avec le fer.

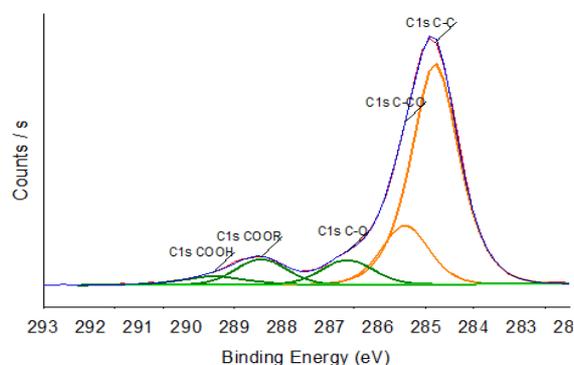


Figure 68 : Spectre haute résolution C1s du carbone

À partir de l'analyse par XPS, il est possible de quantifier les composantes de chaque atome. Le Tableau 8 détaille, pour chaque atome, le pourcentage atomique obtenu et récapitule les liaisons entre les différents atomes.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des atomes présents à la surface des particules de fer utilisées pour les expériences.

Atome	Energie (eV)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage atomique (%) total	Attribution
C 1s	284,8	18,8	28,8	C-C, CHx
	285,4	4,8		C-CO
	286,6	2,1		C-O
	288,4	2,2		R-O-C=O
	289,4	0,9		H-O-C=O
O 1s	530,1	28,1	49,1	O (Fe ³⁺)
	530,9	11,6		O (Fe ²⁺), O=C
	532,1	8,3		O-C
	533,8	1,1		H ₂ O
Fe 2p3	706,8	0,3	22,3	Fe ⁰
	708,5	4,0		Fe ²⁺
	710,6	18,0		Fe ³⁺

On note en surface une faible quantité de fer métal (0,3% at.). De plus, les pourcentages atomiques valident la présence de l'oxyde de fer (+III) (Fe₂O₃) ainsi que la

présence de Fe_3O_4 (à partir des degrés d'oxydation +II et +III du fer) recouvrant la surface des particules.

D'après les résultats obtenus suite à l'analyse par XPS, on peut donc en déduire qu'une couche d'oxyde est présente en surface de la poudre de fer. Pour connaître la quantité de la couche d'oxyde, il est nécessaire de pratiquer une analyse thermogravimétrique.

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée en suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2 (cf. page 128). A partir de cette analyse, nous avons pu déterminer un pourcentage massique d'oxydation de la poudre.

La Figure 69 représente l'évolution de la masse de l'échantillon (en %) ainsi que la température du four (en °C) en fonction du temps. L'application du cycle d'oxydation entraîne une prise de masse de 39,8%. Le cycle permettant la réduction de la poudre (fer + oxyde) montre une diminution de 33,5%. La différence donne donc un pourcentage massique d'oxyde initialement présent de 6,3%.

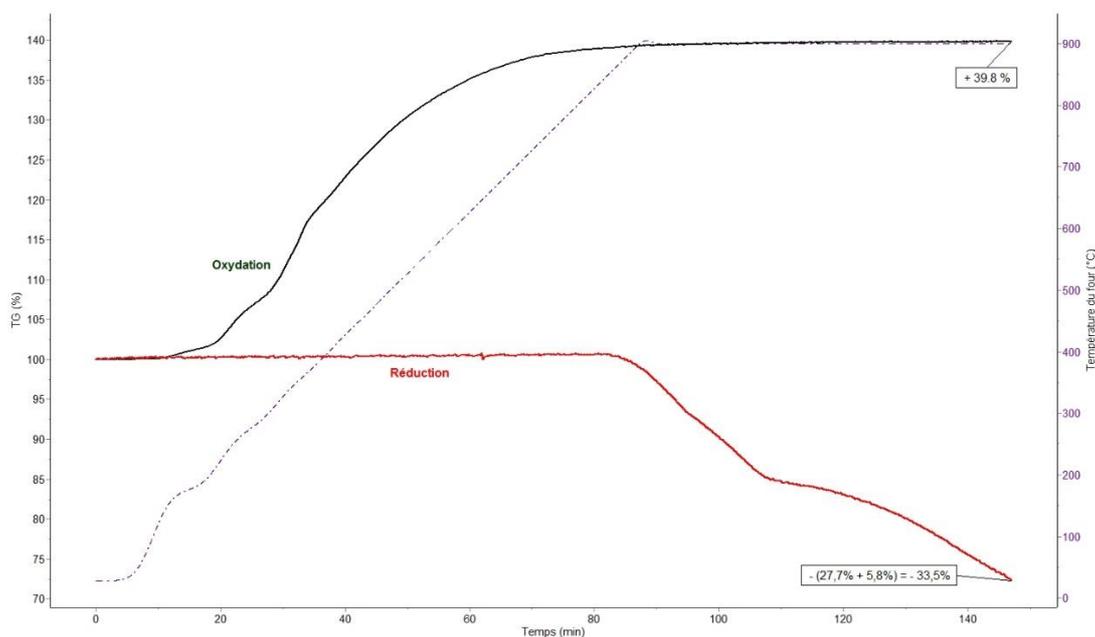


Figure 69 : Analyse thermogravimétrique de la poudre de fer initiale.

Ce qui signifie que par exemple, pour 40 mg de poudre de fer initialement présente dans le réacteur, il n'y a pas $7,14 \times 10^{-4}$ mol de fer mais $6,71 \times 10^{-4}$ mol et $4,3 \times 10^{-5}$ mol d'oxyde soit 2,4 mg.

c. Morphologie et taille des particules de fer

Pour caractériser la poudre de fer sélectionnée, les microscopies électroniques à balayage et à transmission ont été utilisées afin de déterminer la morphologie et la taille des particules de fer. La Figure 70 et la Figure 71 représentent respectivement les clichés obtenus à l'aide de ces deux techniques.

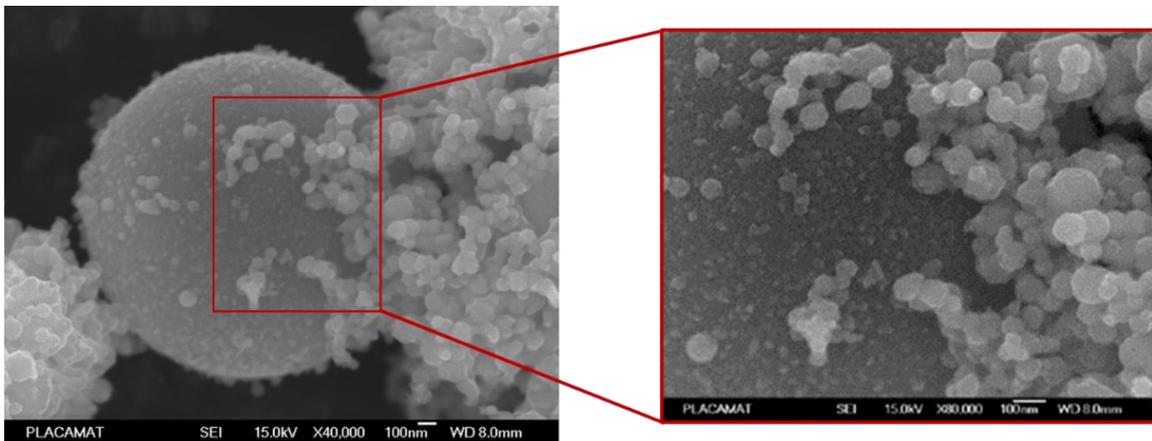


Figure 70 : Images réalisées par microscopie électronique à balayage sur la poudre de fer initiale.

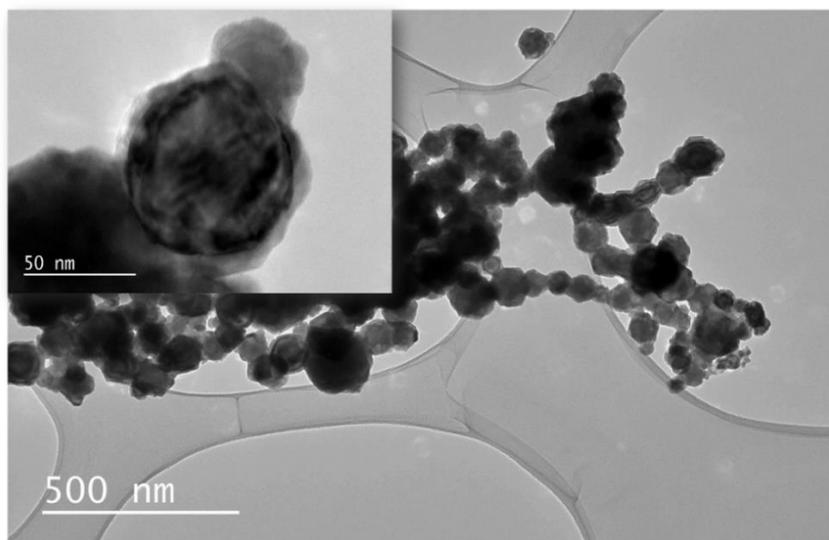


Figure 71 : Images réalisées par microscopie électronique à transmission sur la poudre de fer initiale.

On peut observer des particules sphériques. Un comptage réalisé sur 400 particules a permis d'estimer la taille de particules de fer entre 40 nm et 200 nm (Figure 72) avec quelques particules mesurant plus de 1 μm non prises en compte. Une mesure de la surface spécifique (technique BET) a donné un résultat de 5,43 m^2/g .

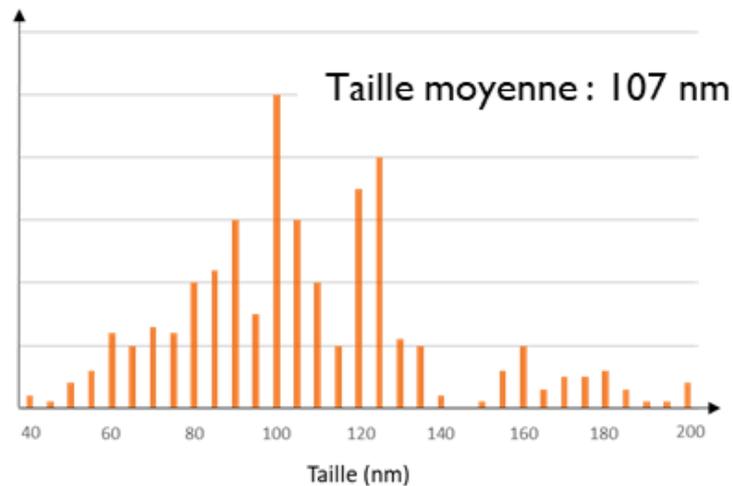


Figure 72 : Répartition en taille des particules de fer (en nm) utilisées dans cette étude.

Maintenant que les principales caractéristiques de la poudre initiale sont connues, nous allons nous intéresser au protocole expérimental pour réaliser la réaction de production d'hydrogène.

B. Protocole expérimental

Un protocole pour la préparation du réacteur dans des conditions anaérobies a du être mis en place afin de s'assurer de la non contamination des produits (carbonates de fer) par l'oxygène de l'air. Les étapes de préparation du réacteur sont synthétisées sur la Figure 73.

a. Préparation du réacteur

L'étape préliminaire consiste à faire entrer dans une boîte à gants (sous atmosphère d'azote) les particules de fer livrées et conditionnées sous atmosphère inerte. De plus, l'eau placée en boîte à gants doit être préalablement dégazée avec de l'argon pour éliminer l'oxygène présent.

L'étape 1 consiste à peser 40 mg de fer et à les transférer dans le réacteur. L'étape 2 permet d'y ajouter 3,5 ml d'eau prélevée avec une micropipette. Une fois que les réactifs sont introduits dans le réacteur, ce dernier est fermé par une vanne et sorti de la boîte à gants (étape 3).

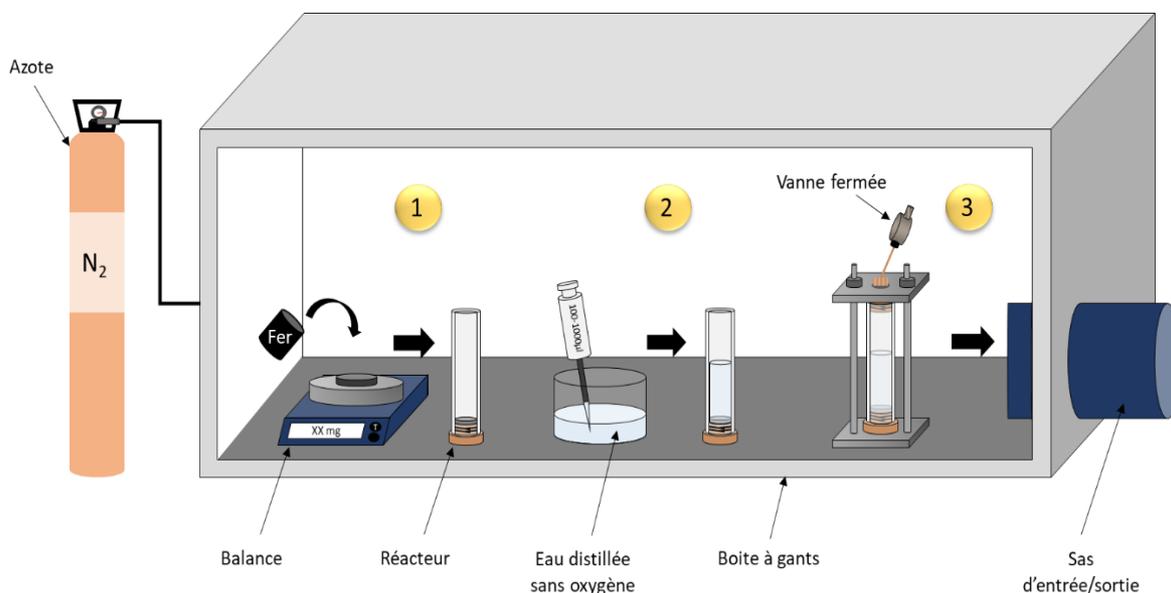


Figure 73 : Protocole de préparation d'un réacteur en boîte à gants avec en (1) la pesée des particule de fer par une balance précise au milligramme près, (2) l'injection d'eau distillée sans oxygène dans le réacteur et (3) la fermeture du réacteur avec une vanne fixée au bouchon supérieur.

Une fois que le réacteur est sorti de la boîte à gants, il est plongé dans le bain marie (25 - 80 °C). Plusieurs minutes sont nécessaires pour que la phase liquide à l'intérieur du réacteur soit à température. Un temps de stabilisation maximal de 5 min a été observé pour la mise en température à 80 °C (vérification par l'insertion d'un thermocouple à l'intérieur du réacteur). Par sécurité, un temps de 10 min est toujours appliqué avant la pressurisation du réacteur.

Ensuite, le réacteur est connecté à la ligne de CO₂ qui a été préalablement purgée jusqu'à la vanne d'entrée du réacteur. Le réacteur est pressurisé à 80 bar à l'aide d'une pompe haute pression ISCO qui délivre une pression constante.

A la fin de chaque expérience, la phase gazeuse est prélevée à l'aide d'une poche préalablement mise sous vide (cf. page 123). Les mesures réalisées en micro GC permettent ensuite d'obtenir les quantités d'H₂ produites puis de calculer les cinétiques réactionnelles.

b. Calcul du nombre de moles d'H₂

Pour chaque expérience, le nombre de moles d'hydrogène produit a été calculé à partir du pourcentage volumique de gaz obtenu suite à une analyse par micro GC. Par définition, le pourcentage volumique (%V) représente le ratio entre le volume d'un gaz donné ($V(i)$) et le volume total (V_{tot}). Cela donne pour les gaz concernés l'Equation 46 et l'Equation 47.

$$\%V(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_{tot}} \quad \text{Equation 46}$$

$$\%V(CO_2) = \frac{V(CO_2)}{V_{tot}} \quad \text{Equation 47}$$

Le ratio des pourcentages volumiques permet d'obtenir,

$$\frac{\%V(H_2)}{\%V(CO_2)} = \frac{V(H_2)}{V(CO_2)} \quad \text{Equation 48}$$

La densité volumique est donnée par l'Equation 49 et l'Equation 50 à 25 °C et 1 bar avec m la masse et V le volume.

$$\rho(H_2) = \frac{m(H_2)}{V(H_2)} \quad \text{Equation 49}$$

$$\rho(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{V(CO_2)} \quad \text{Equation 50}$$

En combinant les équations précédentes, on obtient l'Equation 51.

$$\frac{\%V(H_2)}{\%V(CO_2)} = \frac{m(H_2)\rho(CO_2)}{\rho(H_2)m(CO_2)} \quad \text{Equation 51}$$

En utilisant la relation du nombre de moles avec la masse et la masse molaire ($n = \frac{m}{M}$), on a :

$$\frac{\%V(H_2)}{\%V(CO_2)} = \frac{n_{produit}(H_2)}{n_{restant}(CO_2)} \times \frac{M(H_2)\rho(CO_2)}{M(CO_2)\rho(H_2)} \quad \text{Equation 52}$$

Avec $\frac{M(H_2)\rho(CO_2)}{M(CO_2)\rho(H_2)}$ une constante calculée dans les conditions de température et de pression correspondant à l'analyse par micro GC, c'est-à-dire 25 °C et 1 bar. On obtient une constante égale à 0,99.

A partir de l'équation bilan, on constate qu'une mole de CO_2 consommée crée 1 mole d' H_2 sachant qu'aucun autre gaz n'est présent dans la phase gazeuse. On peut donc écrire :

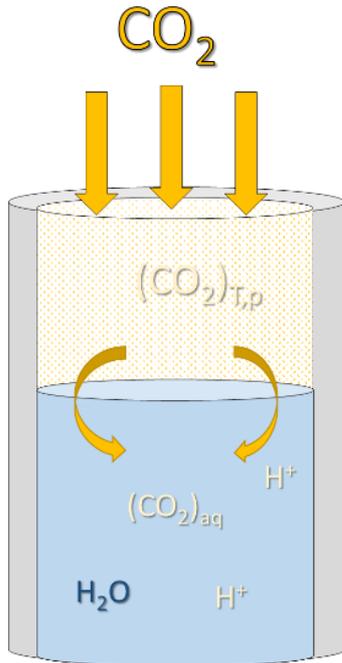
$$n_{produit}(H_2) + n_{restant}(CO_2) = n_0(CO_2) \quad \text{Equation 53}$$

En combinant l'Equation 52 et l'Equation 53, on peut déterminer une expression donnant le nombre de moles de H_2 produit :

$$n_{produit}(H_2) = \frac{n_0(CO_2) \times \frac{\%V(H_2)}{\%V(CO_2)}}{\frac{m(H_2)\rho(CO_2)}{\rho(H_2)m(CO_2)} + \frac{\%V(H_2)}{\%V(CO_2)}} \quad \text{Equation 54}$$

Avec $n_0(CO_2)$ la quantité de CO_2 initialement injectée dans le réacteur qui dépend des conditions de pression et de température.

Etant donné que le CO_2 se dissout facilement et en quantité non négligeable dans l'eau, il faut donc prendre en compte à la fois la partie dissoute dans l'eau et celle en phase gazeuse (Equation 55).



$$n_0(CO_2) = n_{dissout}(CO_2) + n_{gaz}(CO_2) \quad \text{Equation 55}$$

$$\text{avec } n_{gaz}(CO_2) = \left(\frac{V(CO_2) \times \rho(CO_2)}{M(CO_2)} \right)_{T,p} \quad \text{Equation 56}$$

La quantité de CO_2 dissout ($n_{dissout}(CO_2)$) dans l'eau pure en fonction de la température et de la pression est une donnée que l'on peut trouver dans la littérature. Ces résultats sont obtenus expérimentalement [2-15] ou par des simulations [16-22]. Les données utilisées pour l'étude cinétique sont présentées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Données de solubilité du CO₂ dans l'eau utilisées pour l'étude cinétique.

Température (°C)	Pression (bar)	Solubilité dans l'eau (mol/kg d'H ₂ O)	Référence	Nombre de moles (x10 ⁻³) de CO ₂ dissout dans 3,5 ml d'H ₂ O	Nombre de moles de CO ₂ en phase gaz dans 1,625 ml (x10 ⁻³)	Nombre de moles de CO ₂ total (x10 ⁻³)	Nombre de moles initiale de fer (x10 ⁻⁴)	n_{CO_2}/n_{Fe}
25	80	1,425	[13]	4,97	28,63	33,6	4,64	72,4
40	80	1,16	[5]	4,06	10,24	14,3		30,8
50	80	1,035	[20]	3,62	8,08	11,7		25,2
80	80	0.8	[13]	2,80	5,92	8,72		18,8
50	15	0.27	[9]	0,966	0,964	1,93		4,2
50	25	0,41	[9]	1,46	1,68	3,14		6,8
50	50	0,77	[9]	2,70	3,88	6,58		14,2
50	100	1.13	[13]	3,95	14,15	18,1		39,0

c. Détermination du pH

La pression de CO₂ impacte directement le pH du milieu dans lequel il se dissout. Il y a un changement de pH en fonction de la pression imposée. Il est donc nécessaire de connaître le pH du milieu en fonction de la pression de CO₂ utilisée.

L'utilisation d'un indicateur coloré (Universal indicator de Carlo Erba avec pH de 1 à 11) et le caractère transparent du saphir permet donc d'observer la dissolution du CO₂ comme le montre la Figure 74. On peut noter que le CO₂ entraîne un changement de couleur de la solution et qu'il a besoin de quelques minutes pour se dissoudre et complètement acidifier le milieu (passage du vert avec un pH d'environ 6 au orange à un pH compris entre 3 et 4).

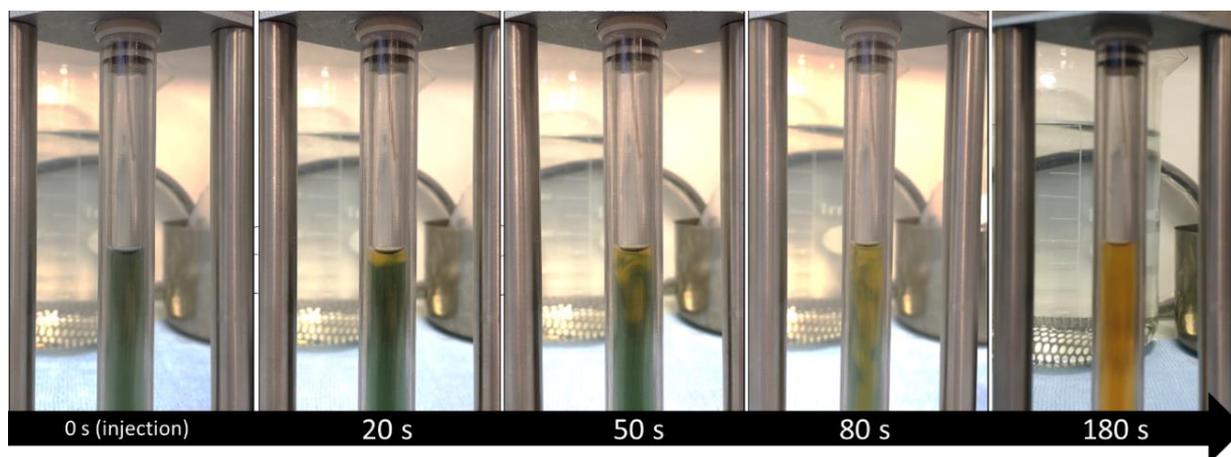


Figure 74 : Evolution de la dissolution du CO₂ dans de l'eau contenant un indicateur pH coloré à 50 °C, 80 bar.

Le pH d'une solution H₂O/CO₂ en fonction de la pression de CO₂ et de la température est une information que l'on peut aussi trouver dans la littérature comme on peut le voir sur la Figure 75.

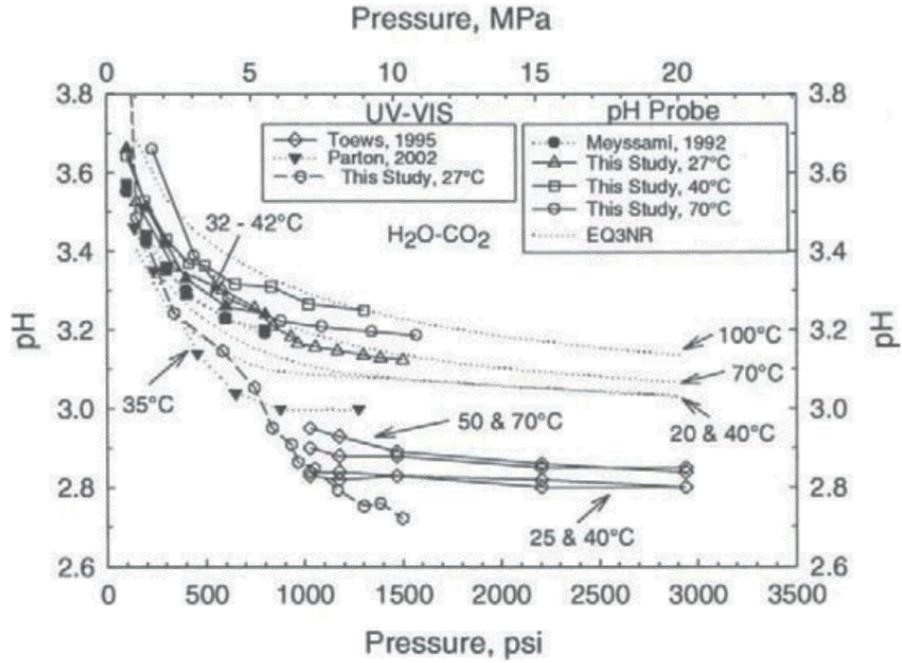


Figure 75 : Diagramme pH - pression du CO₂ dans l'eau en fonction de la température [23].

D'après la littérature, le pH se situe dans une gamme de pH allant de 2,8 à 3,8 pour une pression de CO₂ allant de 10 à 200 bar et une température comprise entre 25 et 100 °C. Une étude expérimentale réalisée par Peng *et al.* [24] permet d'affiner les résultats dans notre plage de travail (50 °C et 1-200 bar). Le Tableau 10 retranscrit les valeurs de pH déterminées pour un système (CO₂+H₂O) à 50 °C et pour différentes pressions de CO₂.

Tableau 10 : pH d'un système (H₂O+CO₂) en fonction de différentes pressions de CO₂ à 50 °C.

Pression (bar)	pH
3,8	3,76
6,1	3,63
9,8	3,52
24,3	3,36
62,3	3,14
92,8	3,07
153,6	3,04

À une température de 50 °C et quel que soit la pression en CO₂, le pH correspond au domaine de prédominance du CO_{2(aq)} avec un pH compris entre 3 et 4.

La prochaine partie présente les résultats obtenus suite à des expériences réalisées à 50 °C et 80 bar pour différents temps afin de comprendre le mécanisme intervenant lors de la réaction de production d'hydrogène par oxydation du fer.

C. Etude de la formation du carbonate de fer durant la production d'H₂ dans un milieu CO₂/H₂O sous pression

Afin d'étudier, au cours du temps, la formation de carbonate de fer et d'H₂ dans des conditions de pression/température réalistes de stockage, une série d'expériences a été réalisée à 50 °C, sous 80 bar de CO₂ et avec 6,78 x10⁻⁴ mol de fer. Chaque expérience a été réalisée trois fois afin de valider la répétabilité des résultats. Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin de visualiser et d'analyser les différentes phases (solide, liquide et gazeuse) pour comprendre au mieux le mécanisme de la réaction de la production d'H₂.

a. Détermination du mécanisme à partir de l'évolution de la phase solide

La microscopie électronique a été utilisée pour étudier, dans un premier temps, la poudre obtenue suite à la réaction de production d'H₂. Selon l'Equation 34, la poudre obtenue est du carbonate de fer FeCO₃, appelé sidérite. Si on se base sur les résultats de De Motte *et al.* (2018) [25], à la suite de cette réaction et après plusieurs heures, on peut observer des morphologies cubiques correspondant à FeCO₃. Pour confirmer la nature de la poudre présente dans le réacteur à la suite de la réaction de production d'H₂, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a également été pratiquée. En utilisant le protocole décrit dans le Chapitre 2 (cf. page 124), la composition de la poudre a pu être suivie au cours du temps dans le cas d'une réaction se déroulant à 50 °C et sous 80 bar de pression en CO₂.

Dans le but de visualiser l'évolution de la morphologie de la phase solide, plusieurs clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au cours du temps. La Figure

76 représente ces clichés à 0 min, 10 min, 30 min et 8h couplés aux diffractogrammes des rayons X correspondants. Dans un premier temps, on peut observer sur la Figure 76 (a) de la poudre de fer initiale avec ses particules sphériques agrégées. Au bout de 10 minutes de réaction, Figure 76 (b), on observe un changement de morphologie avec l'apparition de feuillets en plus des particules de fer. La forme en feuillet correspond à la morphologie de la chukanovite de formule brute $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ observée par Pandarinathan *et al.* en 2014 à 80 °C [26]. La présence de la chukanovite est validée par ces raies caractéristiques en diffraction des rayons X. Sur la Figure 76 (c), on peut voir la présence majoritaire de feuillets avec un début d'agglomération pour quelques feuillets (cadre rouge en pointillé). La Figure 76 (d) obtenue après un temps d'exposition de 8 h montre des cubes correspondant à la morphologie attendue par des carbonates de fer. De plus, les raies caractéristiques de la chukanovite ont disparu et seules celles du fer et du carbonate de fer sont présentes.

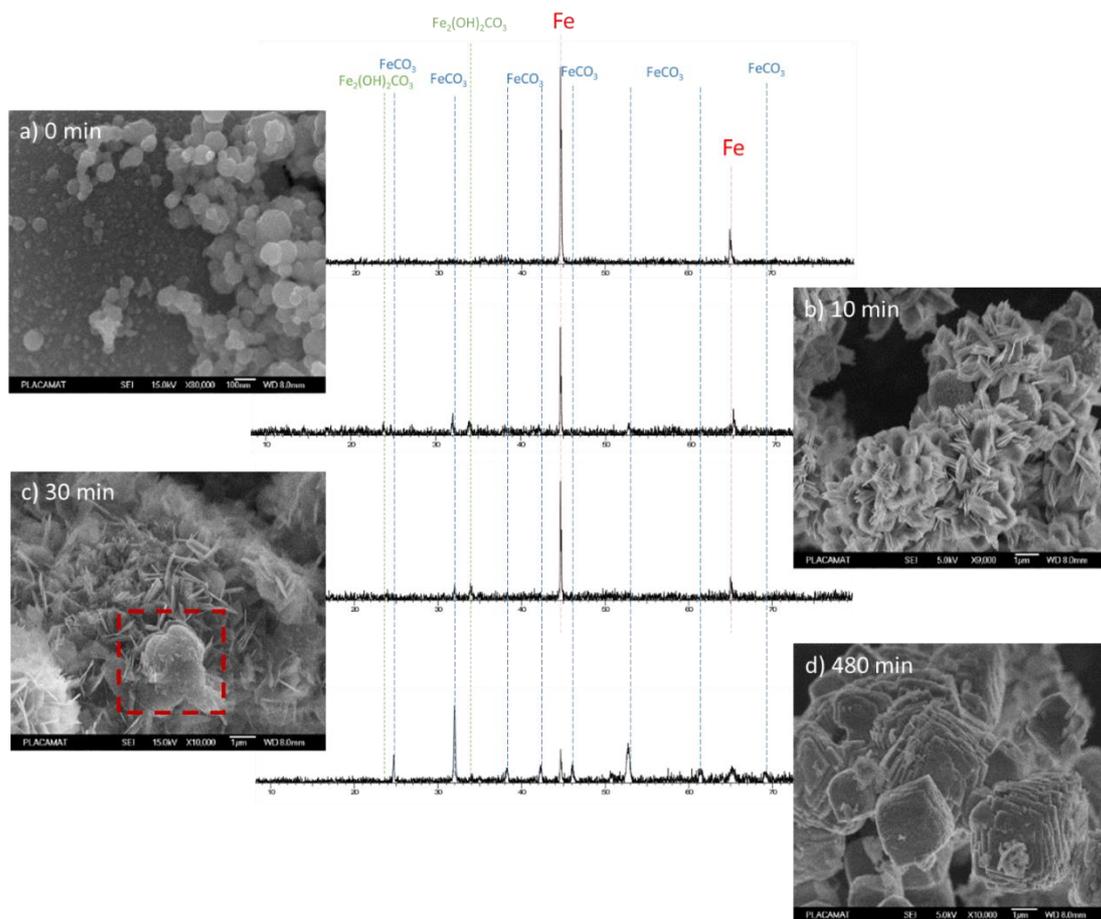


Figure 76 : Evolution de la morphologie de la phase solide à $t = 0$ min (a), à $t = 10$ min (b), à $t = 30$ min (c) et à $t = 8$ h (d) pour des expériences réalisées à 50 °C sous une pression de 80 bar en CO_2 couplée aux diffractogrammes des rayons X. Identification des raies spécifiques du fer, du carbonate de fer FeCO_3 et de la chukanovite



Grâce au logiciel Eva de traitement des données issues de l'analyse par DRX, les pourcentages massiques de chacune des phases ont pu être déterminés semi-quantitativement. La Figure 77 représente le pourcentage massique de chaque phase dans le solide obtenu après réaction du fer dans le milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ en fonction du temps. On remarque que la réaction est rapide car en 10 min, il reste moins de 50% en masse de fer. Ensuite la progression est plus lente à partir de 2h. La chukanovite n'est plus présente après 4h de réaction. On peut voir que la réaction n'est pas terminée puisque le pourcentage en masse n'est pas égale à zéro pour le fer.

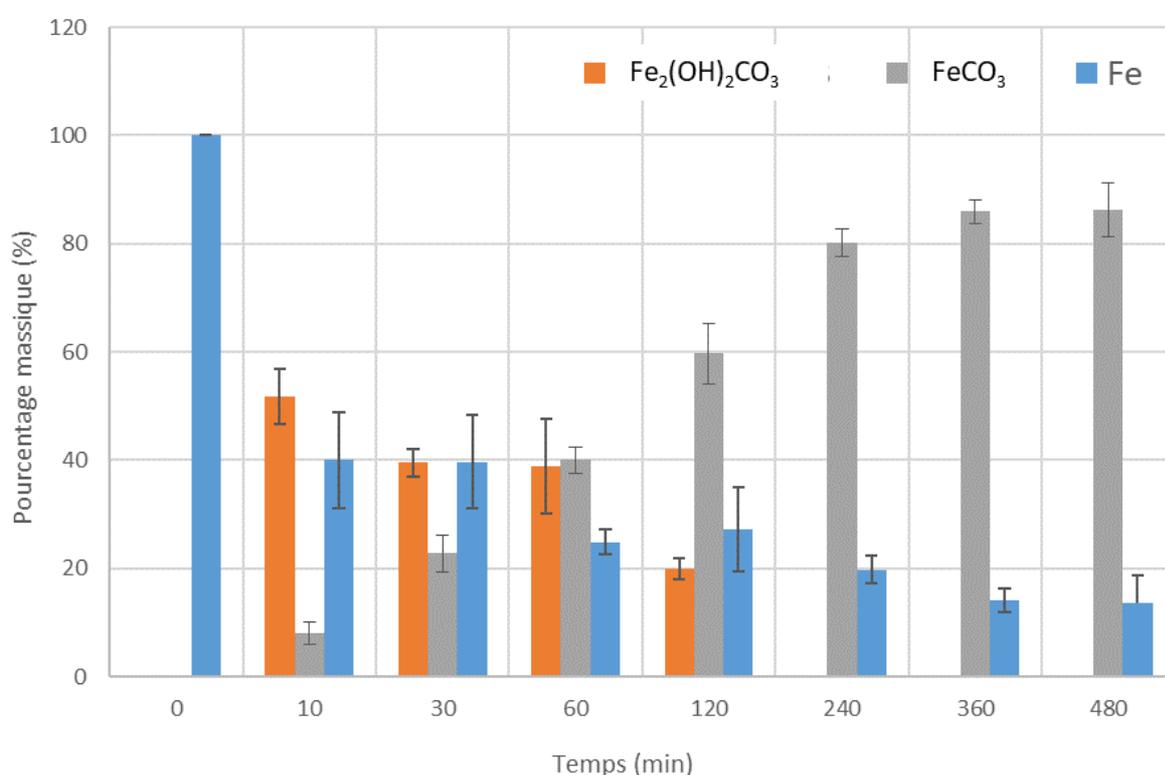
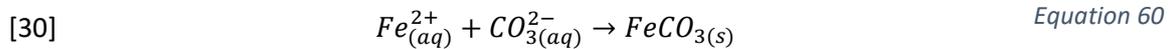
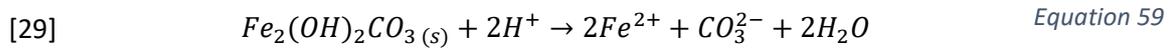
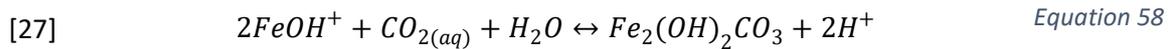
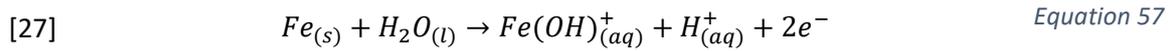


Figure 77 : Répartition en pourcentage massique au cour du temps de la poudre obtenue après réaction

Les analyses par DRX confirment la présence de la chukanovite et donc d'un intermédiaire de réaction. Il y aurait une première réaction avec la formation de chukanovite (Equation 58) puis transformation en sidérite [26-28] (Equation 59 et Equation 60) plus stable thermodynamiquement dans ces conditions de pression/température [30].



Dans la littérature, la présence de chukanovite et de sidérite et la transformation de la chukanovite en sidérite ont déjà été signalées dans des saumures saturées en CO₂ [27] et des milieux contenant du carbonate [28, 31, 33]. La formation de chukanovite est contrôlée par le pH du milieu [28] et par la quantité d'espèces de fer et de carbonates dans la solution [31-33]. Il est donc indispensable de s'intéresser aux données récoltées à partir des deux autres phases (liquide et gazeuse).

b. Interconnexion des données entre les phases solides, liquides et gazeuses

La Figure 78 représente la production d'hydrogène associée à la phase solide analysée par DRX.

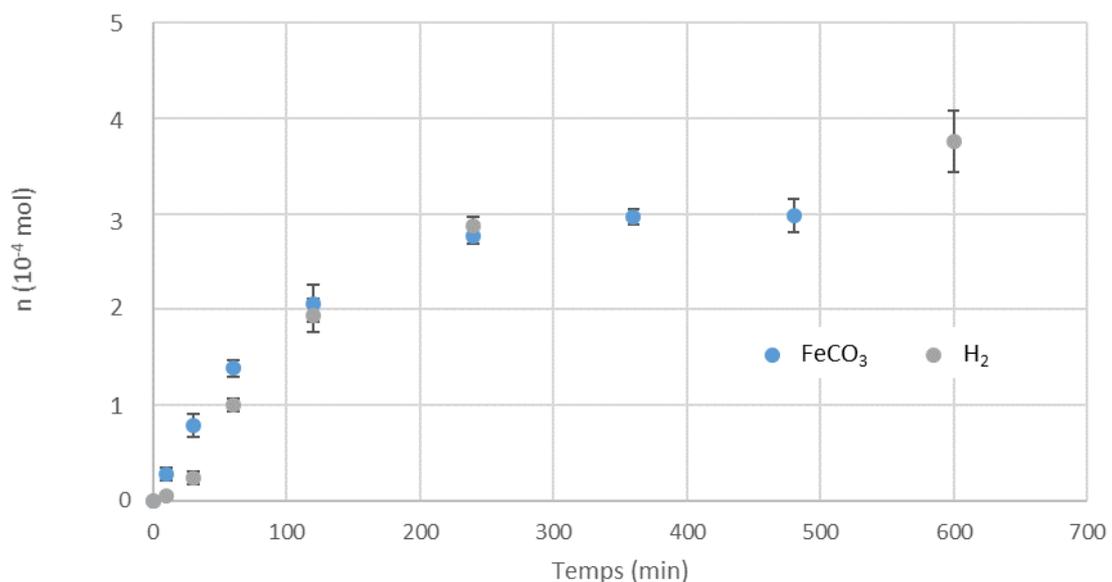


Figure 78 : Production d'hydrogène et de carbonate de fer (FeCO₃) en fonction du temps sous 80 bar de pression de CO₂ à 50 °C.

On observe une légère différence entre la production d'H₂ et de FeCO₃ au cours des deux premières heures de réaction qui correspondent au temps où la chukanovite est présente. Cela implique que les protons H⁺ présents ne passent pas tous directement en phase gaz sous forme de H₂ mais sont utilisés pour le passage de Fe₂(OH)₂CO₃ à FeCO₃ comme l'indique l'Equation 59 et l'Equation 60.

La phase liquide de ces expériences a été analysée par ICP en suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2. Cette analyse a permis de connaître la quantité de fer dissout en solution (Fe²⁺ ou Fe(OH)⁺) dans les 3,5 ml de la phase liquide en fonction du temps (Figure 79). On observe une montée rapide pour atteindre un palier à environ 4,3x10⁻⁶ mol à partir d'un temps compris entre 1 et 2 h de réaction. Ce temps d'induction peut être lié à la couche d'oxyde présente autour des particules de fer.

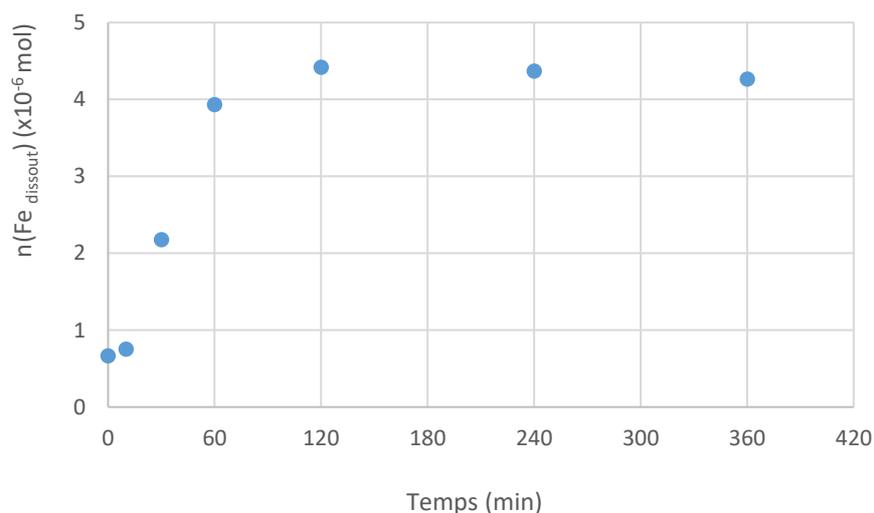


Figure 79 : Quantité de fer dissout dans la phase liquide en fonction du temps (min)

c. Conclusion

En conclusion, les analyses par MEB indiquent la présence de la chukanovite qui est confirmée par les analyses par DRX. De plus, la présence dans la phase solide finale des carbonates de fer est validée par les analyses DRX. La chukanovite se présente donc comme un intermédiaire réactionnel entre le fer initial et la formation des carbonates de fer finale.

D. Effet de la pression du système CO₂/H₂O et du pourcentage d'oxydation de la poudre de fer sur la production d'H₂

d. Influence de la pression

Afin d'évaluer l'impact de la pression sur la production d'H₂, nous avons fixé le temps de réaction à 1 heure, la température à 50 °C et fait varier la pression du système CO₂/H₂O de 1 bar jusqu'à 200 bar. Au cours de ces expériences réalisées en triplicata, la phase gazeuse a été analysée suivant le protocole défini au chapitre 2 et en utilisant l'Equation 54.

La Figure 80 représente l'évolution de la production d'hydrogène (courbe bleue) en fonction de la pression. On observe que la quantité d'H₂ augmente avec l'augmentation de la pression jusqu'à atteindre un palier à partir de 80 bar n'excédant pas $2,3 \times 10^{-4}$ mol d'H₂. Il semble que la pression a moins d'influence à partir de 80 bar sur la quantité produite d'hydrogène. Cette tendance est en concordance avec l'évolution de la quantité de CO₂ dissout (courbe orange) en fonction de la pression.

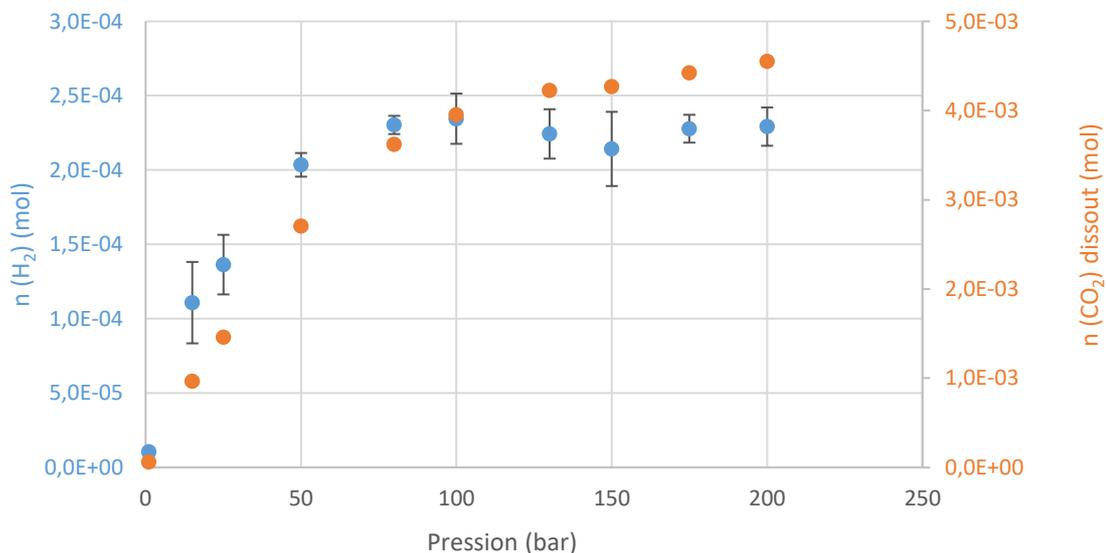


Figure 80 : Evolution de la production d'H₂ (en mole) en fonction de la pression du système CO₂/H₂O (en bar) dans un environnement maintenu à 50 °C pendant 1 h.

Malgré l'augmentation de la concentration en carbonates en solution que l'on pourrait prévoir avec une montée en pression, la production d' H_2 devient stable à partir de 80 bar. Une explication de ce phénomène est liée à la solubilité du CO_2 qui tend à se stabiliser au-delà d'une certaine pression mais aussi d'une acidification trop importante du milieu.

e. Influence du pourcentage d'oxydation de la poudre de fer initiale

Dans le cadre du projet BIG MAC, nous nous sommes placés dans des conditions optimales concernant les réactifs (poudre de fer contenant très peu d'oxyde, eau désoxygénée, CO_2 pur). Cependant, les déchets ferreux sur Terre sont naturellement oxydés pour tout ou partie. Nous avons donc étudié l'impact de ce paramètre à petite échelle.

Dans le cadre de cette étude, deux poudres de fer possédant des pourcentages massiques d'oxydation (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) différents ont été utilisés :

- 5,8% massique,
- 33,5% massique.

Ces taux d'oxydation ont été déterminés par ATG et les expériences ont été réalisées en triplicata sous un couple de pression-température de (80 bar ; 50 °C). Les caractéristiques structure, morphologie, taille des particules sont similaires pour les deux poudres. La Figure 81 représente la production d'hydrogène en fonction du temps pour une poudre de fer de 33,5 wt.% (points en bleu) et de 5 wt.% (points en orange). Une normalisation a été réalisée par rapport au $n(H_2)_{\max \text{ théorique}}$ pour chaque cas obtenu avec la quantité de fer pur initialement présente qui réagit (la quantité d'oxyde étant déjà soustraite).

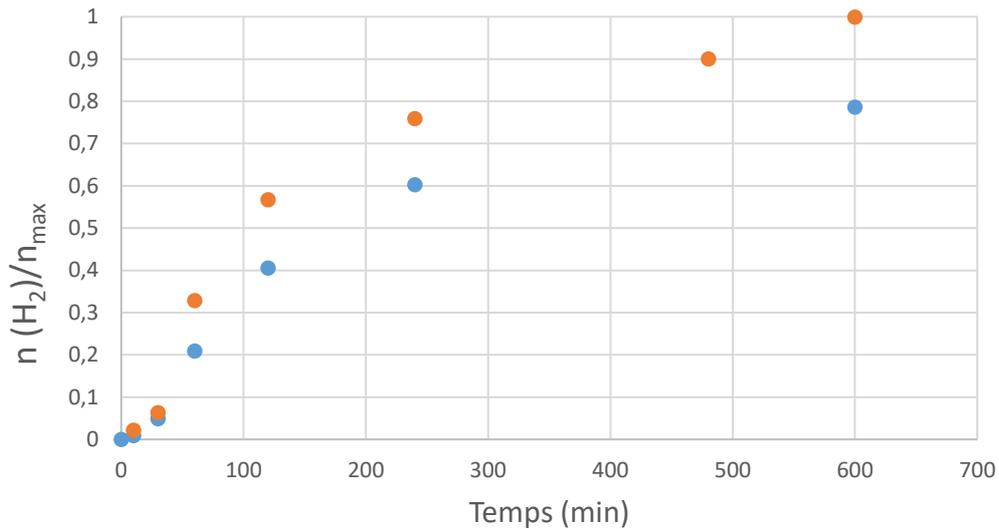


Figure 81 : Production d'hydrogène en fonction du temps pour deux poudres de fer oxydées à 33,5 wt.% (en bleue) et 5 wt.% (en orange) sous 80 bar de pression de CO₂ à 50 °C normalisée par rapport à la valeur maximale théorique.

On observe qu'à partir de 600 minutes la limite théorique est atteinte seulement pour la poudre possédant le pourcentage d'oxydation le moins élevé. Les cinétiques de production d'H₂ sont donc légèrement ralenties à cause du pourcentage d'oxydation.

En conclusion, la couche d'oxyde présente autour des particules de fer influe sur les cinétiques de production d'H₂. Outre l'impact de la variation initiale en masse de fer pur sur la quantité d'H₂ produit, il y a aussi un léger ralentissement de la vitesse de production d'H₂. Plus la couche d'oxyde est importante plus la vitesse de dissolution est lente. La porosité de la couche d'oxyde permet un échange avec la phase liquide mais entraîne un transfert de matière moins important pour un temps de réaction identique.

E. Conclusion

A partir des différentes analyses, on a pu observer des particules sphériques avec une taille majoritairement comprise entre 40 et 200 nm mais avec des particules pouvant aller jusqu'au micromètre. La couche d'oxyde naturellement formée a été caractérisée afin de connaître le pourcentage d'oxydation de la poudre et de déterminer précisément la quantité initiale de fer.

Le traitement des données de la phase solide couplé à celui des données de la phase liquide et gazeuse a permis d'obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel. Elles sont résumées par la Figure 82.

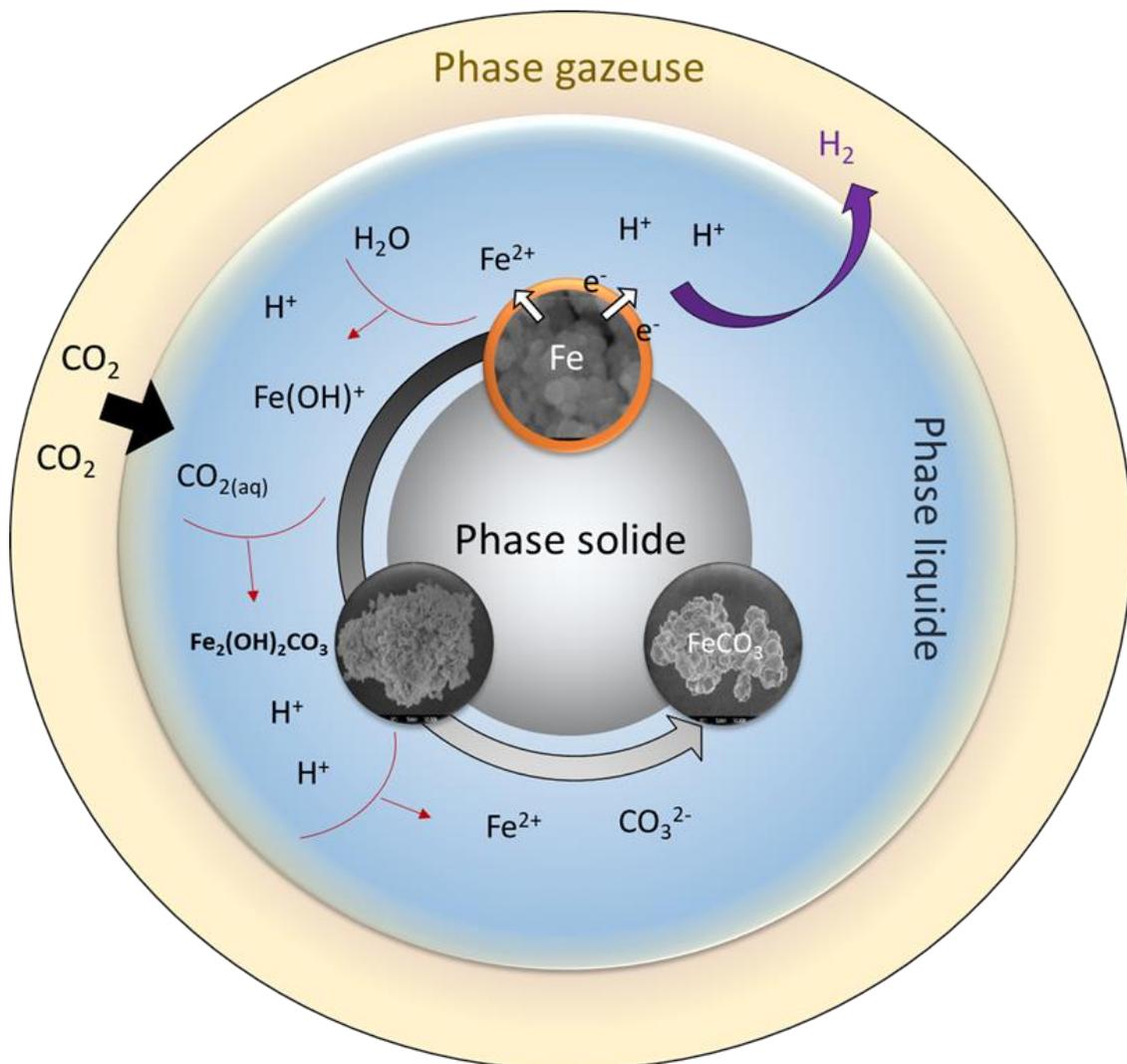


Figure 82 : Schématisation du mécanisme réactionnel lors de la production d' H_2 .

Tout d'abord, quand le réacteur est pressurisé, le CO_2 met plusieurs minutes avant d'acidifier complètement le milieu pour arriver à un pH compris entre 3 et 4. Le fer passe en phase liquide sous forme d'ions Fe^{2+} qui vont réagir avec l'eau pour former $\text{Fe}(\text{OH})^+$. La réaction entre $\text{Fe}(\text{OH})^+$ et $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ permet d'obtenir la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). Lors de cette réaction des protons H^+ sont libérés et réutilisés pour la formation des carbonates de fer (FeCO_3). En présence de chukanovite, une partie des protons H^+ est donc utilisée pour la formation des carbonates et non pour la production d' H_2 . Ceci est vérifié par une différence de production entre H_2 et FeCO_3 qui disparaît lorsque la chukanovite n'est plus présente.

De plus, la pression va jouer un rôle important dans la production d'hydrogène notamment par l'apport en quantité de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Cependant, si on se place entre 1 et 200 bar, on constate que son influence décroît à plus haute pression. Enfin, nous avons pu observer que l'épaisseur de la couche d'oxyde initialement présente sur les particules de fer ralentit la vitesse de production d'hydrogène.

La partie suivante est consacrée à la détermination de la loi cinétique régissant la production d' H_2 dans les conditions de pression et de température qui nous intéressent à savoir :

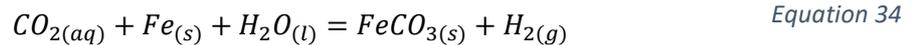
- Température : 25 – 80 °C,
- Pression : 80 bar.

2. Etude cinétique de la production d'hydrogène à partir de l'oxydation du fer dans les milieux CO₂/H₂O

La détermination des cinétiques de la réaction de production d'hydrogène a été réalisée avec un réacteur millifluidique en saphir intégré au montage présenté au chapitre 2 (cf. Figure 58). Pour rappel, le principe de l'expérience est de placer le réacteur contenant de l'eau distillée (sans oxygène) et le fer dans un bain chauffant puis de le connecter à une ligne de CO₂ pour le pressuriser.

A. Production d'hydrogène par oxydation du fer

On considère la réaction de production d'H₂ à partir de la réaction du fer dans un milieu H₂O/CO₂ :



Si on s'intéresse à la formation d'H₂, on peut donc écrire une expression de la vitesse à volume constant égale à :

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[Fe]}{dt} = k [CO_2]^{a_1} [Fe]^{a_2} \quad \text{Equation 61}$$

L'eau est considérée comme étant en excès dans la réaction, l'ordre partiel est donc nul. De plus, pour calculer l'ordre de la réaction par rapport au fer, on se place dans des conditions où le CO₂ est en excès (cf. Tableau 9). La concentration en CO₂ ($[CO_2]$) peut donc être considérée comme une constante. On nomme donc k_{app} la constante apparente regroupant la constante de vitesse k et la concentration de CO₂ (Equation 62).

$$k_{app} = k[CO_2]^{a_1} \quad \text{Equation 62}$$

D'après l'équation bilan, au cours de la réaction :

$$n(Fe) = n_0(Fe) - n(H_2) \quad \text{Equation 63}$$

On obtient donc :

$$\frac{dn(H_2)}{dt} = k_{app}(n_0(Fe) - n(H_2))^{a_2} \quad \text{Equation 64}$$

Afin d'obtenir la loi cinétique, il est nécessaire de déterminer l'ordre de la réaction et la constante apparente k pour obtenir l'énergie d'activation. La méthode de détermination et ses résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

B. Etude expérimentale de la cinétique de la réaction de production d'hydrogène

a. Etude préliminaire

Des expériences ont été réalisées afin d'établir une hypothèse sur l'ordre de la réaction (Equation 34). Pour cela, la méthode des vitesses relatives est utilisée. On étudie l'influence de la variation de la quantité de matière initiale de fer et de CO_2 sur la vitesse de la production d'hydrogène à 50°C . La Figure 83 et la Figure 84 représentent la vitesse de la production d'hydrogène en fonction de la quantité de réactif initialement présente. Il y a un comportement linéaire entre les différents points (la vitesse double si la quantité initiale double). Cela implique que la relation entre le nombre de mole initial de réactif et de produit peut être décrite par un polynôme de degré 1 car k_{app} ne varie pas.

$$v = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Fe}]}{dt} = k_{app} [\text{Fe}]^{a_2} \quad \text{Equation 65}$$

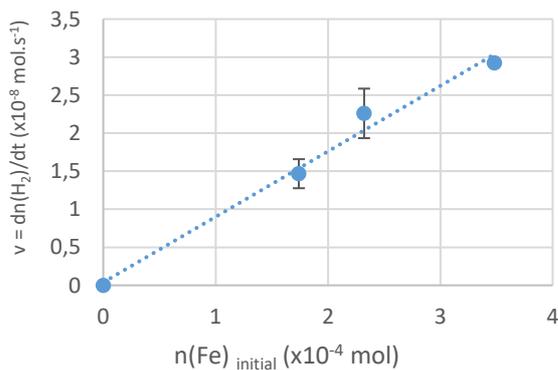


Figure 83 : Evolution du nombre de moles d' H_2 en fonction de la quantité initiale fer placée dans 3,5 ml d'eau à 50°C sous 80 bar de pression de CO_2 .

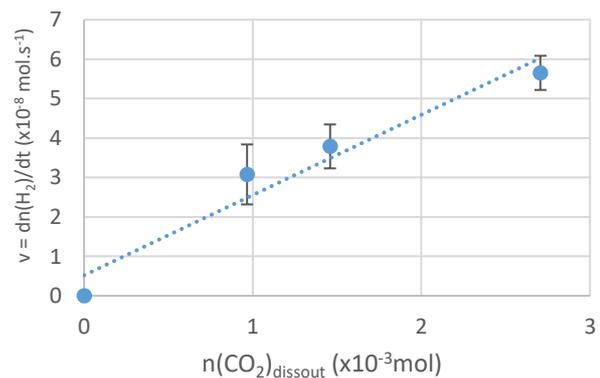


Figure 84 : Evolution du nombre de moles d' H_2 en fonction de la quantité initiale de CO_2 dissout dans 3,5 ml d'eau à 50°C pour 40 mg de fer.

A partir de cette observation, on a donc émis une hypothèse d'ordre partiel 1 pour le fer et pour le CO₂. L'expression de la cinétique peut donc s'écrire :

$$\frac{dn(H_2)}{dt} = k_{app}(n_0(Fe) - n(H_2)) \quad \text{Equation 66}$$

b. Détermination des constantes de vitesse

Afin de déterminer les constantes de vitesse, plusieurs expériences ont été réalisées en suivant le protocole de la partie 1 (page 146) et en faisant varier le temps de séjour et la température. Dans le Tableau 11 sont résumées les expériences réalisées suivant ce protocole.

Tableau 11 : Conditions de températures (en °C) et de temps de séjour pour les expériences réalisées à 80 bar.

Température (°C)	Temps (min)	Température (°C)	Temps (min)
25	10	50	10
	30		30
	60		60
	120		120
	240		240
	480		480
	600		600
	900		900
40	10	80	10
	30		30
	60		60
	120		120
	240		240
	480		360
	600		480
	900		

Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau 12 et représentés graphiquement en fonction des températures sur la Figure 85. Chaque point représente la moyenne de 3 expériences identiques. De plus, $n_{\max \text{ théorique}}$ représente la quantité de fer pure qui réagit (la quantité d'oxyde étant déjà soustraite).

Tableau 12 : Production d'H₂ (mole) dans un milieu CO₂/H₂O sous pression (80 bar) et à différentes températures en présence de particules de fer.

Temps de séjour (min)	Production d'H ₂ (mol)			
	25 °C	40 °C	50 °C	80 °C
10	1,79 x10 ⁻⁶	1,82 x10 ⁻⁶	4,35 x10 ⁻⁶	3,35 x10 ⁻⁵
30	3,28 x10 ⁻⁶	1,20 x10 ⁻⁵	2,35 x10 ⁻⁵	1,42 x10 ⁻⁴
60	1,78 x10 ⁻⁵	6,27 x10 ⁻⁵	9,99 x10 ⁻⁵	2,78 x10 ⁻⁴
120	5,36 x10 ⁻⁵	1,22 x10 ⁻⁴	1,74 x10 ⁻⁴	3,56 x10 ⁻⁴
240	1,19 x10 ⁻⁴	2,11 x10 ⁻⁴	1,94 x10 ⁻⁴	4,13 x10 ⁻⁴
360	-	-	-	4,12 x10 ⁻⁴
480	1,70 x10 ⁻⁴	2,70 x10 ⁻⁴	-	4,00 x10 ⁻⁴
600	2,00 x10 ⁻⁴	2,84 x10 ⁻⁴	2,88 x10 ⁻⁴	-
900	2,36 x10 ⁻⁴	3,40 x10 ⁻⁴	3,76 x10 ⁻⁴	-

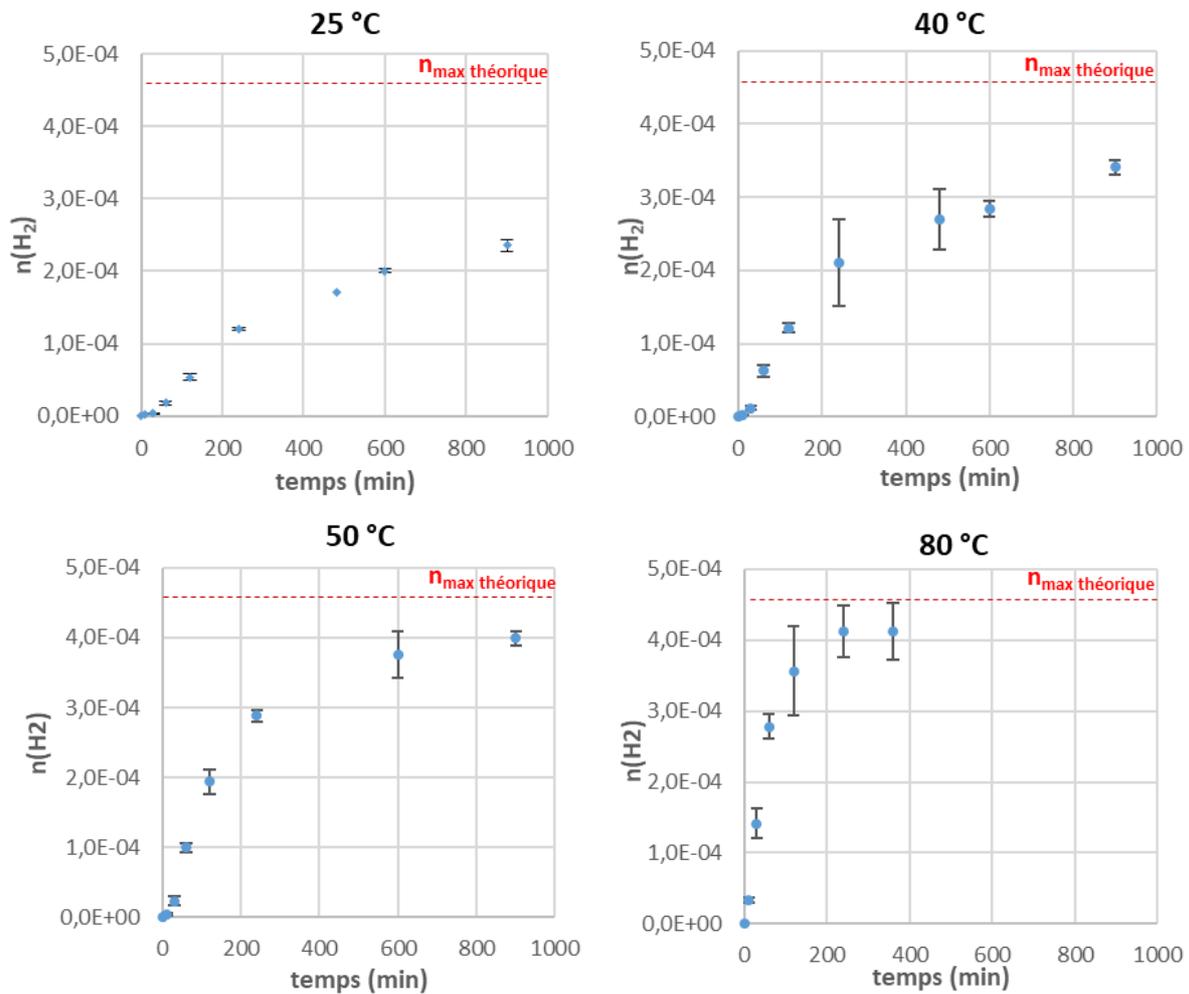


Figure 85 : Evolution de la quantité de matière d' H_2 produit au cours du temps à 80 bar pour 25, 40, 50 et 80 °C. Pour chaque graphique, les barres d'erreur sont calculées sur la base d'un triplicata et la valeur théorique attendue est représentée en ligne rouge pointillée. Elles représentent le nombre de moles maximal d' H_2 pouvant être produit et correspondant à 100% de conversion du fer ($n_{\text{max théorique}} = 4,64 \times 10^{-4}$ mol).

D'une manière générale, on peut voir que les données convergent plus rapidement vers la valeur théorique attendue lorsque la température augmente. Plus particulièrement, on observe une période d'induction sur les 10 premières minutes pour les températures les plus basses. Une explication peut venir du temps de dissolution du CO_2 dans l'eau (5 minutes maximum) mais surtout de la formation de la chukanovite qui utilise les protons H^+ pour former FeCO_3 . De plus, la réaction des ions Fe^{2+} avec la phase liquide peut être plus rapide que celle du fer pur avec cette dernière (réaction contrôlée par la diffusion).

Ces résultats ont ensuite été exploités suivant l'hypothèse d'un ordre partiel de 1 par rapport au fer. En intégrant l'Equation 61, on obtient l'Equation 67 :

$$\ln(n(Fe)) = \ln(n(Fe)_0) - k_{app}t \quad \text{Equation 67}$$

La Figure 86 représente l'évolution du logarithme népérien du nombre de moles de fer en fonction du temps pour chaque température. Le coefficient directeur des droites ainsi formées donne la valeur de la constante de vitesse. De plus, on remarque que les incertitudes de mesure (matérialisées par les barres d'erreurs) de certaines expériences peuvent être importantes. La différence de valeur pour une même condition expérimentale peut venir du matériel de mesure ou de prélèvement.

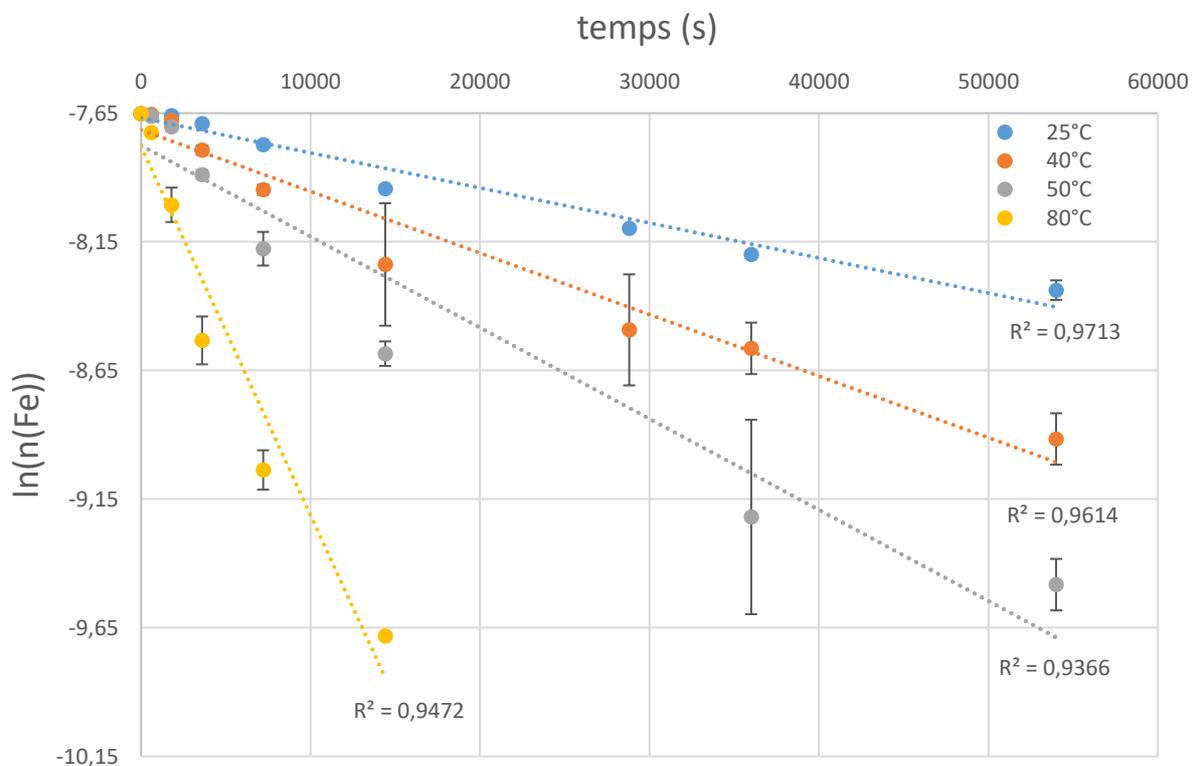


Figure 86 : Evolution du logarithme népérien du nombre de moles de fer en fonction du temps pour chaque température. La courbe bleue correspond à 25 °C, la courbe orange à 40 °C, la courbe grise à 50 °C et celle en jaune à 80 °C.

Pour chaque température, les valeurs des constantes apparentes ont pu être déterminées à partir du coefficient directeur de la droite obtenue par régression linéaire. A partir de la définition de k_{app} , les constantes de vitesse ont pu être calculées. Les différentes valeurs sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs des constantes de vitesse obtenues pour la production d'H₂ à différentes températures (°C).

Température (°C)	k _{app} (mol.L.s ⁻¹)	k (s ⁻¹)
25	1,33 x10 ⁻⁵ ± 9 x10 ⁻⁷	9,40 x10 ⁻⁶ ± 6,2 x10 ⁻⁷
40	2,36 x10 ⁻⁵ ± 1,8 x10 ⁻⁶	2,03 x10 ⁻⁵ ± 1,6 x10 ⁻⁶
50	3,47 x10 ⁻⁵ ± 4,5 x10 ⁻⁶	3,33 x10 ⁻⁵ ± 4,4 x10 ⁻⁶
80	1,40 x10 ⁻⁴ ± 1,7 x10 ⁻⁵	1,75 x10 ⁻⁴ ± 2,1 x10 ⁻⁵

c. Temps de demi-réaction

L'expression du temps de demi-réaction est caractéristique de l'ordre de la réaction. Par définition, pour un ordre 1, on obtient l'Equation 68.

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \quad \text{Equation 68}$$

La valeur des constantes obtenues, dans le Tableau 13, nous permet de calculer le temps de demi-réaction théorique et de le comparer à celui trouvé expérimentalement.

Tableau 14 : Temps de demi réaction en seconde obtenu théoriquement et expérimentalement pour la production d'H₂ à 80 bar de CO₂ pour différentes températures.

Température (°C)	τ _{1/2th} (s)	τ _{1/2exp} (s)	Ecart (%)
25	51965	50392	3
40	29395	26727	9
50	19995	16432	18
80	4955	4031	19

On peut remarquer que les temps de demi-réaction théoriques et expérimentaux sont du même ordre de grandeur avec des déviations n'excédant pas 19%. Cela valide l'hypothèse d'un ordre 1 pour le fer.

d. Energie d'activation et facteur préexponentiel

Pour relier l'énergie d'activation (E_a) à la constante de vitesse (k), on utilise la loi semi-empirique se basant sur des résultats expérimentaux et théoriques d'Arrhenius :

$$\frac{d(\ln(k))}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{Equation 69}$$

Avec R la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T la température en Kelvin, E_a en J.mol^{-1} . Si on intègre l'Equation 69 en fonction de la température, on obtient :

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation 70}$$

Avec A le facteur préexponentiel qui possède la même dimension que la constante de vitesse k .

Pour faciliter sa lecture graphique, le logarithme népérien a été appliqué pour donner l'Equation 71 :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equation 71}$$

La Figure 87 représente $\ln(k)$ en fonction de l'inverse du produit de la température (T en K) et de la constante des gaz parfait (R). On obtient une droite avec un coefficient directeur de -46846 ± 2425 et une ordonnée à l'origine de $7,25 \pm 0,91$.

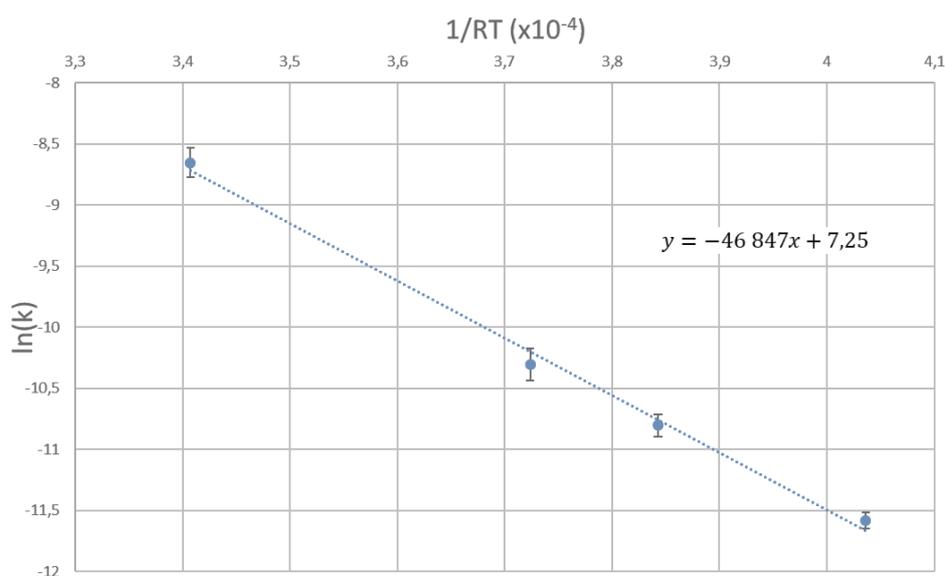


Figure 87 : Représentation du logarithme népérien de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de RT avec R égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et T en kelvin.

Par identification avec l'Equation 71, on peut estimer l'énergie d'activation pour la production d'hydrogène dans un système H₂O/CO₂ en pression et en température :

$$E_a = 46,8 \pm 2,4 \text{ kJ/mol} \quad \text{Equation 72}$$

De plus, avec l'ordonnée à l'origine, on obtient un facteur préexponentiel égale à 1408 ± 2. L'énergie d'activation trouvée est supérieure à celle de la littérature mais reste cependant dans le même ordre de grandeur.

C. Conclusion

Plusieurs expériences ont été réalisées pour déterminer la loi cinétique de la réaction de production d'H₂ à partir du fer dans un milieu CO₂/H₂O dans des conditions de pression (80 bar) et de température (25 °C - 80°C) données.

En amont des expériences permettant d'explicitier la loi cinétique, des expériences ont été réalisées afin de déterminer les ordres partiels de réaction. Une hypothèse d'ordre partiel 1 pour le fer a été validée notamment grâce au calcul du temps de demi-réaction.

En fonction des données expérimentales récoltées, un ordre global de réaction de 2 a pu être déterminé en prenant en compte un ordre partiel de 1 pour le fer ainsi que pour le CO₂. Les constantes de vitesse spécifiques à chaque température ont été calculées ainsi que l'énergie d'activation nécessaire à la réaction (46,8 ± 2,4 kJ/mol). La loi cinétique peut donc être exprimée par :

$$-\frac{d[Fe]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = 1408 \times \exp\left(\frac{-46,8 \times 10^3}{RT}\right) [Fe][CO_2] \quad \text{Equation 73}$$

L'obtention de ces données permet d'établir une première estimation de la production d'H₂ dans les conditions de pression/température des aquifères salins profonds. C'est l'objet de la partie suivante.

3. Application des cinétiques à un environnement modèle

A présent que la loi cinétique est déterminée, il est intéressant de réaliser une projection de la production d'hydrogène pouvant être atteinte dans un aquifère salin profond. Dans un premier temps, l'utilisation d'un modèle avec de l'eau pure (tel qu'étudié dans ce travail) est employée afin d'obtenir une première approximation. Ensuite, des paramètres pouvant influencer la cinétique seront détaillés.

A. Estimation de la quantité d'H₂ produite dans différents milieux

Si on se base sur les données publiées par Portier *et al.* [34] concernant le projet Sleipner basé en mer du Nord (au large de la Norvège), il y a environ 1 million de tonnes de CO₂ injecté par an (soit ≈2700 t/jour) à une température de 37 °C et une pression d'environ 100 bar dans un aquifère salin (formation d'Utsira) depuis les années 90.

a. En présence d'eau pure

Dans le cadre du projet BIGMAC, en parallèle de l'injection du CO₂, il faudrait mettre en place un second puit pour injecter les particules de fer au sein de l'aquifère salin. L'injection de particules (nano- ou microparticules) de fer ou d'oxyde de fer est étudiée à l'échelle du laboratoire dans l'industrie pétrolière [35, 36] mais aussi dans le domaine de la décontamination des eaux souterraines [37-39]. Plusieurs stratégies sont possibles pour l'injection de ces particules basées sur l'utilisation de la pression, de la gravité ou de la création d'un gradient hydraulique. Une des stratégies les plus efficaces est l'injection des particules dispersées dans de l'eau provenant de l'aquifère ciblé [39]. La Figure 88 schématise la co-injection de CO₂ et de particules de fer avec la stratégie précédemment citée.

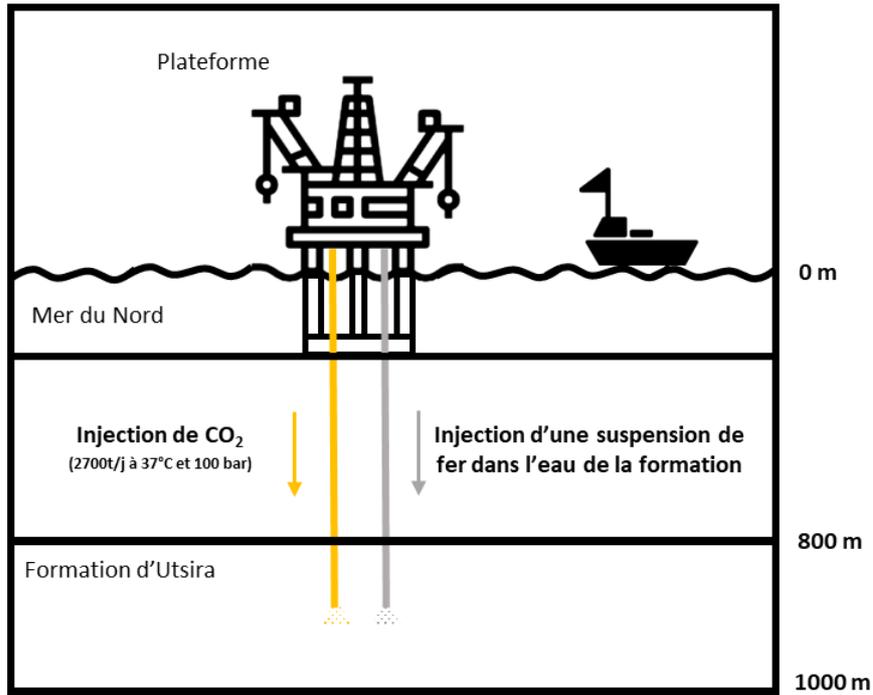


Figure 88 : Illustration d'une co-injection de CO₂ et d'une suspension de fer dans la formation d'Utsira à l'aide de la plateforme d'injection du projet Sleipner en mer du Nord.

Pour appliquer les cinétiques précédemment trouvées, deux hypothèses sont imposées :

Hypothèse 1 : Co-injection de CO₂ et d'une suspension de fer avec pour chacun un débit d'injection de 2700 t par jour à 37 °C et 80 bar.

Hypothèse 2 : Injection dans un milieu contenant exclusivement de l'eau pure.

A la température de 37 °C, on obtient une constante apparente de $1,79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ suivant l'Equation 74 :

$$k = 1408 \times \exp\left(\frac{-46847}{8,314 \times 310}\right) \quad \text{Equation 74}$$

L'injection de 2700 t par jour de fer représente $48,21 \times 10^6$ moles de fer. Si on résout l'Equation 67 en prenant en compte la constante et le nombre de moles initial précédemment cités, on obtient :

$$n(H_2) = 48214285 - \exp(1,79 \times 10^{-5} t) \quad \text{Equation 75}$$

Par jour ($t = 86400$ s), on produirait donc $38,01 \times 10^6$ moles d' H_2 (≈ 1 MNNm³) soit un rendement d'environ **80%**.

Cependant, ce rendement peut être amené à varier en fonction de plusieurs paramètres comme la salinité de l'eau, la réactivité des roches du réservoir et la variation d'injectivité du fait de la précipitation des carbonates qui modifieront la perméabilité du milieu et de l'agrégation des particules de fer. Des pistes de réflexion sont donc proposées dans la suite de cette partie afin de comprendre l'implication de ces paramètres.

b. En présence d'eau saline

En présence de sel (par exemple NaCl) dans l'eau, la solubilité du CO_2 est différente [34, 35]. Comme on peut le voir sur la Figure 89 et la Figure 90, la solubilité du CO_2 dans de l'eau pure est supérieure à celle dans l'eau salée. De plus, on peut voir qu'en fonction de la salinité de l'eau, la solubilité peut varier : elle baisse avec l'augmentation de la salinité. Si on réalise l'expérience dans une solution salée, on peut donc s'attendre à une baisse de production d' H_2 .

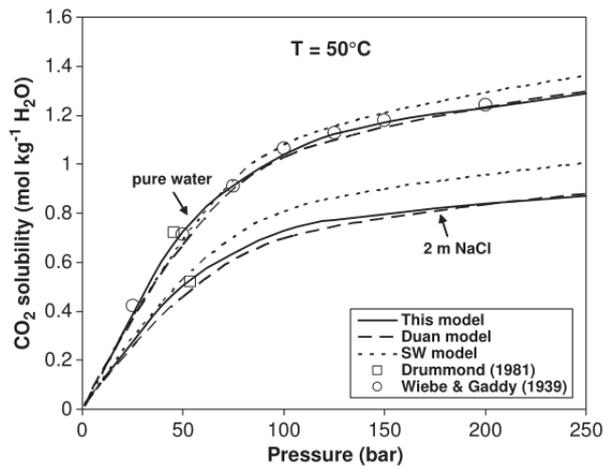


Figure 89 : Solubilité du CO_2 en fonction de la pression calculée pour 50 °C. Modèles SW et Duan comparés à celui de Portier et al. [34].

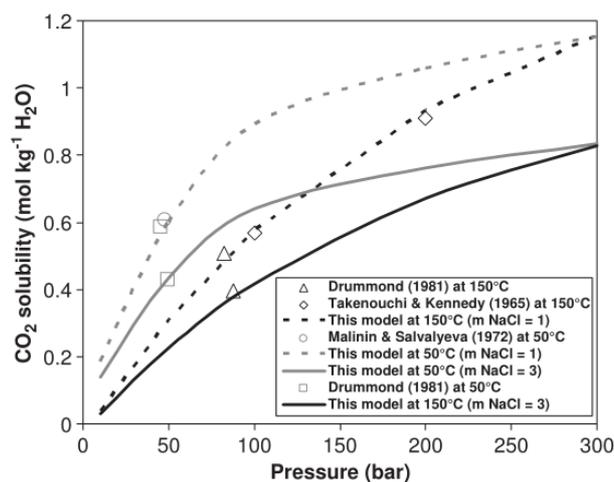


Figure 90 : Solubilité du CO₂ en fonction de la pression dans des solutions de NaCl de 1 et 3 mol/kg. Calculs du modèle de Portier et al. par rapport aux données expérimentales pour 50 et 150 °C [34].

Pour démontrer cette tendance, une expérience a été réalisée en présence d'eau pure et d'eau saline. La solution utilisée pour l'eau saline est un milieu de culture appelé AGW (Artificial Ground Water) caractérisé par une salinité de 28 g/l et un pH de $7 \pm 0,5$. La composition complète du milieu de culture est détaillée en Annexe 2. La pression et la température imposées sont respectivement de 20 bar de CO₂ et 65 °C.

Le protocole et le montage utilisés sont identiques à ceux détaillés pour la détermination des cinétiques. La Figure 91 compare les pourcentages volumiques en H₂ obtenus suite à la réaction du système {Fe, CO₂, H₂O} et de {Fe, CO₂, AGW}.

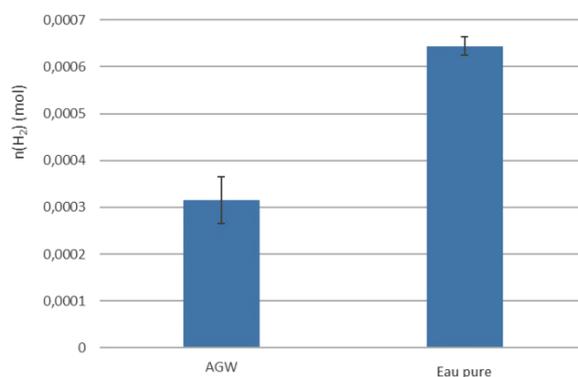


Figure 91 : Quantité d'H₂ produit suite à 14h de réaction du système {Fe, CO₂, H₂O} et de {Fe, CO₂, AGW} à 65 °C et sous 20 bar de pression en CO₂.

On obtient environ deux fois plus d'hydrogène lorsque la réaction s'effectue dans l'eau pure que dans le milieu AGW. Les premiers résultats confirment donc que la salinité a une influence sur la production d'H₂ notamment à cause de la différence de solubilité du CO₂ mais également des réactions entre le CO₂ et les cations du milieu. Une autre explication basée sur une interaction avec les éléments du milieu pourrait donc justifier cette différence.

B. Environnement cible du projet BIGMAC

La géochimie minérale de l'aquifère salin profond et le contexte d'injection de CO₂ ciblé dans le projet BIGMAC sont des paramètres à prendre en compte pour la production d'hydrogène. En effet, l'injection du CO₂ dans les aquifères salins profonds perturbe l'équilibre du système [36]. Il est donc nécessaire de prendre en considération l'ensemble des paramètres et mécanismes se produisant au fur et à mesure de la progression du CO₂ dans l'aquifère pour mieux anticiper l'environnement de notre réaction.

On recense trois mécanismes permettant le piégeage du CO₂ qui ont un impact sur la réaction de production d'hydrogène (pH, temps, quantité d'H₂ produite) [34, 40] :

- **Piégeage hydrodynamique (zone saturée en CO₂)** : le CO₂ se trouve en phase supercritique et envahit la première zone l'aquifère,
- **Piégeage en phase aqueuse (zone diphasique)** : le CO₂ se dissout dans la saumure de l'aquifère et entraîne une acidification du milieu [42],
- **Piégeage en phase minérale (zone saturée par de la saumure chargée en CO₂)** : le CO₂ dissout, précipite par interaction avec les minéraux présents au sein de l'aquifère.

Respectivement, ces modes de piégeage interviennent du plus proche au plus loin du puits d'injection comme le décrit la Figure 92 mais également avec le temps.

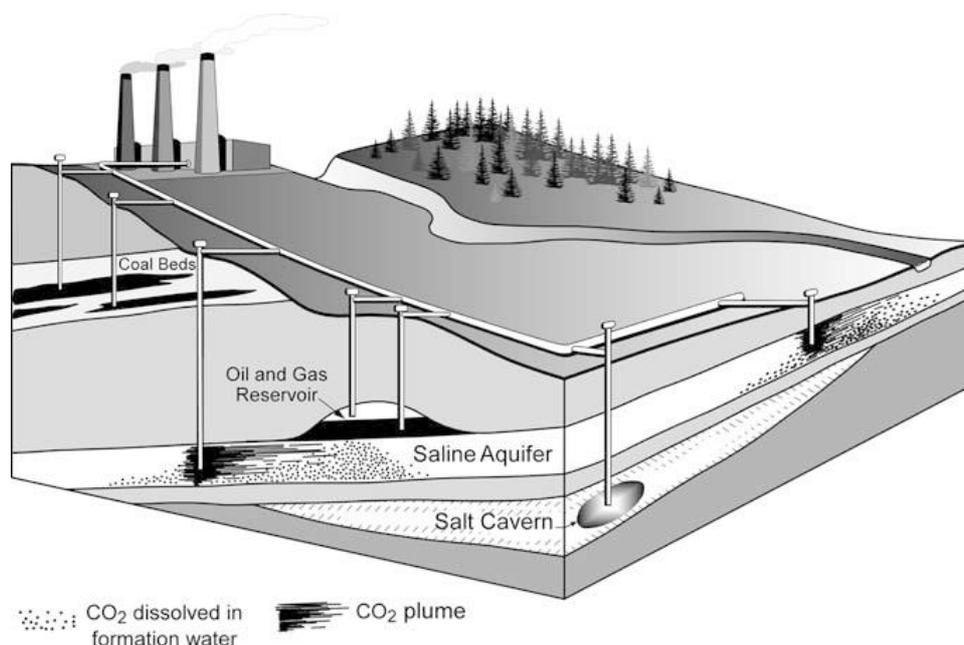


Figure 92 : Représentation de l'injection de CO₂ et de son évolution au sein de plusieurs types de réservoirs (mine de charbon, réservoir de pétrole, aquifère salin et caverne salée) [40]

Dans notre cas et de façon idéale, la réaction de production d'H₂ commencerait en zone diphasique (formation des ions Fe²⁺ et carbonates) puis continuerait dans la zone saturée en saumure (formation d'hydrogène et de carbonate de fer). Cependant, il faut prendre en compte la géométrie des aquifères (milieu poreux) qui peut par exemple bloquer, au sein de roches, le CO₂ et diminuer ponctuellement la quantité disponible. De plus, cela peut influencer le transport des particules de fer et leur taux de déposition au sein du milieu [41].

Le CO₂ dissout dans les aquifères salins ne réagira pas seulement avec le fer injecté mais aussi avec les éléments constituant les roches de l'aquifère (Mg, Ca, Cl, Br, etc.). Il est à noter que pour chaque aquifère salin profond la composition des roches est différente (carbonatées, siliceuses, etc.) ce qui influe sur le temps de dissolution du CO₂ qui peut aller jusqu'à plusieurs milliers d'années [42, 43]. L'interaction entre le CO₂ dissout, les roches et le fer va entraîner une précipitation des carbonates (FeCO₃, CaCO₃, MgCO₃, etc.). Cela peut avoir plusieurs impacts notamment avec la création de bouchons dans le milieu poreux et une perte d'injectivité.

C. Conclusion

Dans les conditions de pression et de température d'un aquifère réel comme la formation d'Utsira (site de Sleipner), ou pourrait atteindre 80% de production d'H₂ en une journée. Cependant, ces résultats correspondent à un environnement idéal composé d'eau pure, de fer et de CO₂.

Pour se rapprocher des conditions réelles d'un aquifère, plusieurs études doivent être menées. En effet, il faut prendre en compte la salinité, la géométrie (de type milieu poreux) et l'interaction des espèces dissoutes avec les roches présentes dans les aquifères. Pour étudier l'influence de ces paramètres, ces études doivent être menées à l'échelle du pore et donc utiliser des outils microfluidiques.

4. Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était l'étude de la réaction de production d' H_2 par la réaction d'oxydation du fer dans les milieux CO_2/H_2O dans les conditions de pression/températures des aquifères salins profonds. Afin d'atteindre cet objectif, ce chapitre s'est axé sur :

- la compréhension du mécanisme de carbonatation,
- l'influence de certains paramètres opératoires,
- la détermination de la loi cinétique de la réaction.

Pour l'étude de la cinétique, il était essentiel de caractériser le réactif principal de la réaction à savoir la poudre de fer initialement choisie. Cette caractérisation a permis d'obtenir des informations sur la morphologie (sphérique), la taille (de 40 nm à plusieurs μm) et le pourcentage d'oxydation des particules de fer. Ces informations ont notamment servi à estimer précisément la quantité de fer réagissant dans la réaction.

Dans nos conditions de pression (80 bar) et de température (25 – 80°C), on a pu observer que le fer passe par un intermédiaire réactionnel, la chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$) en forme de feuillets pour ensuite former des carbonates de fer ($FeCO_3$) cubiques. La présence de la chukanovite et des carbonates est dépendante du pH du milieu et donc dans notre cas de la pression de CO_2 injectée.

D'autres paramètres opératoires ont donc été étudiés comme la pression et le pourcentage d'oxydation de la poudre. On a pu voir que le pH était lié à la pression de CO_2 dissout dans le milieu avec la formation de l'acide carbonique, des ions bicarbonates et carbonates. De plus, on a vu que la couche d'oxydation naturelle de la poudre de fer influence la production d' H_2 *via* la cinétique de réaction. A temps identique, une couche d'oxydation plus importante ralentira la vitesse de réaction.

Pour un temps de séjour inférieur à 30 min, une période d'induction a pu être observée dans le cadre de la production d'H₂. Plusieurs hypothèses sont avancées pour l'expliquer :

- temps de dissolution du CO₂ jusqu'à homogénéisation de l'acidité de la phase liquide pouvant aller jusqu'à plusieurs minutes,
- formation d'un intermédiaire de réaction (chukanovite) avec utilisation des H⁺ lors de la conversion en FeCO₃,
- Présence d'une couche d'oxyde ralentissant l'accès au fer pur.

A la suite de l'analyse du mécanisme réactionnel, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées afin de faire varier le temps et la température pour obtenir la loi cinétique de la réaction. Un ordre partiel de 1 par rapport au fer a été trouvé. L'énergie d'activation calculée (46,8 kJ/mol) est conforme avec la gamme de valeur énoncée au Chapitre 1. La loi cinétique peut donc s'exprimer par l'expression suivante :

$$-\frac{d[Fe]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = 1408 \times \exp\left(\frac{-46,8 \times 10^3}{RT}\right) [Fe][CO_2]$$

Finalement, les cinétiques de réaction ont été utilisées dans les conditions de pression et de température du site d'injection Sleipner (100 bar et 37 °C) en mer du Nord. Le résultat qui a été obtenu (11 x10⁵ Nm³) est représentatif d'un environnement modèle (eau pure) soumis à l'injection de 2700 t de déchets par jour (Fe et CO₂). Cependant, le caractère idéal de l'environnement choisi pour les cinétiques omet un certain nombre de paramètres qui influent sur la production d'H₂ et qui sont liés aux aquifères salins profonds (géométrie du milieu, salinité, géochimie, etc.). En effet, les aquifères salins sont composés de saumure avec une salinité plus ou moins élevée qui influe sur la solubilité du CO₂ et donc sur la production d'H₂. La composition des roches, le temps de dissolution du CO₂, la porosité du milieu, etc. sont d'autant plus de paramètres à prendre en compte.

La porosité est un paramètre qui peut être ajouté à notre étude grâce à l'utilisation d'un microréacteur contenant un milieu poreux. Le prochain chapitre présente les résultats obtenus à l'aide de microréacteurs contenant un milieu poreux homogène et hétérogène lors de l'invasion du CO₂ dans l'eau.

Références :

- [1] G. Bhargava, I. Gouzman, C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan, S.L. Bernasek, 2007, Characterization of the “native” surface thin film on pure polycrystalline iron: A high resolution XPS and TEM study, *Applied Surface Science*, 253, 4322–4329.
- [2] A. Findlay and H. J. M. Creighton, 1910, Influence of Colloids and Fine Suspensions on the Solubility of Gases in Water. Part I. Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide. *J. Chem. Soc., Trans.* 97, 536-561.
- [3] R. Wiebe and V. L. Gaddy, 1939, The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°, at Pressures to 700 Atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2, 315–318.
- [4] R. Wiebe and V. L. Gaddy, 1940, The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 4, 815–817.
- [5] R. Wiebe, 1941, The binary system carbon dioxide-water under pressure, Presented at the Symposium on Reactions and Equilibria in Chemical Systems under High Pressure, which was held under the auspices of the Division of Physical and Inorganic Chemistry at the One-hundredth Meeting of the American Chemical Society, Detroit, Michigan, September 9-13, 481-475.
- [6] G. Houghton, A. M. McLean, and P. D. Ritchie, 1956, Compressibility, fugacity, and water-solubility of carbon dioxide in the region 0-36 atm. and 0-100°C, *Chemical Engineering Science*, 6, 132-137.
- [7] H. Teng, A. Yamasaki, 2002, Pressure mole fraction phase diagrams for CO₂ pure water system under temperatures and pressures corresponding to ocean waters at depth to 3000 m, *Chem. Eng. Comm.*, 189, 1485-1497.
- [8] J. Kiepe, S. Horstmann, K. Fischer, J. Gmehling, 2002, Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂ + H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4393-4398.
- [9] Y. Liu, M. Hou, G. Yang, B. Han, 2011, Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures, *J. of Supercritical Fluids*, 56, 125–129.
- [10] N. Liu, C. Aymonier, C. Lecoutre, Y. Garrabos, S. Marre, 2012, Microfluidic approach for studying CO₂ solubility in water and brine using confocal Raman spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 551, 139–143.
- [11] M. B. King, A. Mubarak, J. D. Kim and T. R. Bott, 1992, The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, 5, 296-302.
- [12] J. M. Han, H. Y. Shin, B-M. Min, K-H. Han, A. Cho, 2009, Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide + water system, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 212–216.
- [13] H. Guo, Y. Chen, Q. Hu, W. Lu, W. Ou, L. Geng, 2014, Quantitative Raman spectroscopic investigation of geofluids high-pressure phase equilibria: Part I. Accurate calibration and determination of CO₂ solubility in water from 273.15 to 573.15 K and from 10 to 120 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 382, 70–79.
- [14] R. D’Souza, J. R. Patrick and A. S. Teja, 1988, High Pressure Phase Equilibria in the Carbon Dioxide - n-Hexadecane and Carbon Dioxide - Water Systems, *The Canadian journal of chemical engineering*, 66, 319-323.
- [15] R. M. Enick and S. M. Klara, 1990, CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions, *Chemical Engineering Communications*, 90:1, 23-33.

- [16] Y-K. Li and L. X. Nghiem, 1986, Phase Equilibria of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures from a Cubic Equation of State and Henry's Law, *The Canadian journal of chemical engineering*, 64, 486-496.
- [17] Z. Duan, R. Sun, 2003, An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar, *Chemical Geology*, 193, 257–271.
- [18] S. Mao, D. Zhang, Y. Li, N. Liu, 2013, An improved model for calculating CO₂ solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO₂–H₂O–NaCl fluid inclusions, *Chemical Geology*, 347, 43–58.
- [19] Z. Duan, R. Sun, C. Zhu, I-M. Chou, 2006, An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻, *Marine Chemistry*, 98, 131–139.
- [20] L. W. Diamond, N. N. Akinfiev, 2003, Solubility of CO₂ in water from –1.5 to 100° C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 208, 265–290.
- [21] R. Crovetto, 1991, Evaluation of Solubility Data of the System CO₂ –H₂O from 273 K to the Critical Point of Water, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20, 3, 575-589.
- [22] A. Hemmati-Sarapardeh, M. N. Amar, M. R. Soltanian, Z. Dai and X.Zhang, 2020, Modeling CO₂ Solubility in Water at High Pressure and Temperature Conditions, *Energy Fuels*, 34, 4761–4776.
- [23] H. Todd Schaef, B. Peter McGrail, 2005, Direct measurements of pH and dissolved CO₂ in H₂O-CO₂ brine mixtures to supercritical conditions, *Greenhouse Gas Control Technologies*, Volume II, 2169-2173.
- [24] C. Peng, J. P. Crawshaw, G. C. Maitland, J.P. M. Trusler, D. Vega-Maza, 2013, The pH of CO₂-saturated water at temperatures between 308K and 423K at pressures up to 15 MPa, *Journal of Supercritical Fluids*, 82, 29– 137.
- [25] R.A. De Motte, R. Barker, D. Burkle, S.M. Vargas, A. Neville, 2018, The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion, *Materials Chemistry and Physics*, 216, 102-111.
- [26] V. Pandarinathan, K. Lepková, W. van Bronswijk, 2014, Chukanovite (Fe₂(OH)₂CO₃) identified as a corrosion product at sand-deposited carbon steel in CO₂-saturated brine, *Corrosion Science*, 85, 26–32.
- [27] R. De Marco, Z.T. Jiang, D. John, M. Sercombe, B. Kinsella, 2007, An *in situ* electrochemical impedance spectroscopy/synchrotron radiation grazing incidence X-ray diffraction study of the influence of acetate on the carbon dioxide corrosion of mild steel, *Electrochimica Acta*, 52, 3746–3750.
- [28] I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait, 2012, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media, *Corros. Sci.* 58, 229–236.
- [29] T.R. Lee, R. T. Wilkin, 2010, Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability, *Journal of Contaminant Hydrology*, 116, 47–57.
- [30] S. Srivastava, R. Snellings, V. Meyen, P. Cool, 2020, Utilising the principles of FeCO₃ scaling for cementation in H₂O-CO₂(g)-Fe system, *Corrosion Science*, 169, 108613.
- [31] C. Rémazeilles, Ph. Refait, 2009, Fe(II) hydroxycarbonate Fe₂(OH)₂CO₃ (chukanovite) as iron corrosion product: synthesis and study by Fourier transform infrared spectroscopy, *Polyhedron*, 28, 749–756.
- [32] M.L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy, 2010, Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90 °C: characterization of the corrosion interface, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1503-1508.
- [33] Ph. Refait, J.A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D.D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot, 2012, Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions, *Electrochim. Acta* 79, 210–217.

- [34] S. Portier, C. Rochelle, 2005, Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar Application to the Utsira Formation at Sleipner, *Chemical Geology*, 217, 187–199.
- [35] M.T. Alsaba, M. F. Al Dushaishi, A. K. Abbas, 2019, A comprehensive review of nanoparticles applications in the oil and gas industry, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 1389–1399.
- [36] N.A. Ogolo, O.A. Olafuyi, M.O. Onyekonwu, 2012, Enhanced Oil Recovery using nanoparticles, SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition held Al-Khobar, Saudi Arabia.
- [37] A. F. Orozco, M. Velimirovic, T. Tosco, A. Kemna, H. Sapion, N. Klaas, R. Sethi, L. Bastiaens, 2015, Monitoring the injection of microscale zerovalent iron particles for groundwater remediation by means of complex electrical conductivity imaging, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 5593–5600.
- [38] F. Mondino, A. Piscitello, C. Bianco, A. Gallo, A. de Folly D’Auris, T. Tosco, M. Tagliabue, R. Sethi, 2020, Injection of zerovalent iron gels for aquifer nanoremediation: lab experiments and modelling, *Water*, 12, 826.
- [39] City Chlor, 2013, *In situ* chemical reduction using zero valent iron injection - A technique for the remediation of source zones, Veerle Labeeuw, 104 pages.
- [40] S. Bachu, 2003, Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change, *Environmental Geology*, 44, 277–289.
- [41] A. Benamar, N-D. Ahfir, H. Wang, A. Alem, 2007, Particle transport in a saturated porous medium: Pore structure effects, *C. R. Geoscience*, 339, 674–681.
- [42] INERIS, Rapport d’étude 2017, Captage et stockage géologique du CO₂ : retour d’expérience et perspectives, Ref DRS-17-164859-08281A.
- [43] A. Chadwick, R. Arts, C. Bernstone, F. May, S. Thibeau, P. Zweigel, 2008, Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers. Observations and guidelines from the SACS and CO₂STORE projects, Keyworth, Nottingham: British Geological Survey Occasional Publication No. 14.

Chapitre 4 : Utilisation de laboratoires
géologiques sur puce pour l'étude
qualitative du système {Fe, CO₂, H₂O}

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier les phénomènes se produisant à l'échelle du pore lors de l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux contenant de l'eau ou une saumure avec des particules de fer en suspension. Plus précisément, cette étude consiste à obtenir des résultats préliminaires sur la mise en œuvre du procédé de génération d'H₂ par oxydation du fer dans un environnement géologique (milieu poreux) en prenant en compte la géométrie des aquifères salins. Ceci permet d'intégrer les phénomènes rentrant en jeu à l'échelle micrométrique (bouchage, chemins préférentiels, etc.).

Afin de valider le comportement des fluides dans un microréacteur en saphir et notamment l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux saturé en eau, une phase d'expérimentation a tout d'abord été réalisée. Plusieurs paramètres ont été étudiés et mesurés, notamment la perméabilité du milieu, les pertes de charge associées à un écoulement, la porosité et la saturation. Ces derniers ont été déterminés sur un système homogène (plots répartis de manière uniforme) et inhomogène (plots répartis de manière aléatoire avec présence de chemins préférentiels).

Dans le cadre du projet BIG MAG, il est nécessaire de comprendre les mécanismes intervenant au sein des aquifères salins lors de l'invasion du CO₂ mais aussi de l'introduction des particules de fer. Nous allons donc nous concentrer sur l'injection des particules de fer dans un microréacteur. Dans cette partie, l'injection ainsi que la réaction sera observée *in situ* en utilisant en particulier un microscope optique couplé à un spectromètre infrarouge pour pouvoir observer la formation des carbonates de fer.

1. Etude de l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux sous pression saturé en eau

L'invasion du CO₂ dans un milieu poreux est une étude largement documentée dans la littérature dans le cadre du stockage géologique du carbone (CGS) [1-10], mais également dans l'utilisation du sous-sol géologique de manière générale [11, 12]. Dans le cadre de l'invasion d'un liquide dans un milieu poreux, Roland Lenormand établit en 1990 un diagramme empirique permettant d'identifier trois régimes de déplacement d'un fluide mouillant par un fluide non mouillant [5].

Les mécanismes qui régissent ces régimes dépendent principalement de deux type de mécanismes : les pertes de charge visqueuses et la capillarité. L'intensité relative de ces deux types de forces est quantifiée par le nombre capillaire adimensionnel noté Ca . Il est défini avec l'Equation 76 comme le rapport des forces visqueuses aux forces capillaires :

$$Ca = \frac{\mu \times v}{\gamma} \quad \text{Equation 76}$$

avec v la vitesse moyenne d'un fluide, μ sa viscosité et γ la tension interfaciale.

De plus, on peut définir le ratio noté M de la viscosité du fluide mouillant (μ_M) et non mouillant (μ_{nM}) par l'Equation 77 :

$$M = \frac{\mu_{nM}}{\mu_M} \quad \text{Equation 77}$$

Le diagramme de Lenormand est basé sur la relation entre le nombre capillaire Ca et le ratio des viscosités M (Figure 93). A partir de ce diagramme, trois régimes peuvent être définis :

- digitations capillaires : les forces visqueuses sont négligeables et l'écoulement est contrôlé par la taille des pores,
- digitations visqueuses : le fluide non mouillant est moins visqueux que le fluide mouillant et l'écoulement dirigé par les forces visqueuses envahit les pores les plus étroits,
- régime stable : le front de pénétration du fluide se fait dans la même direction que l'écoulement.

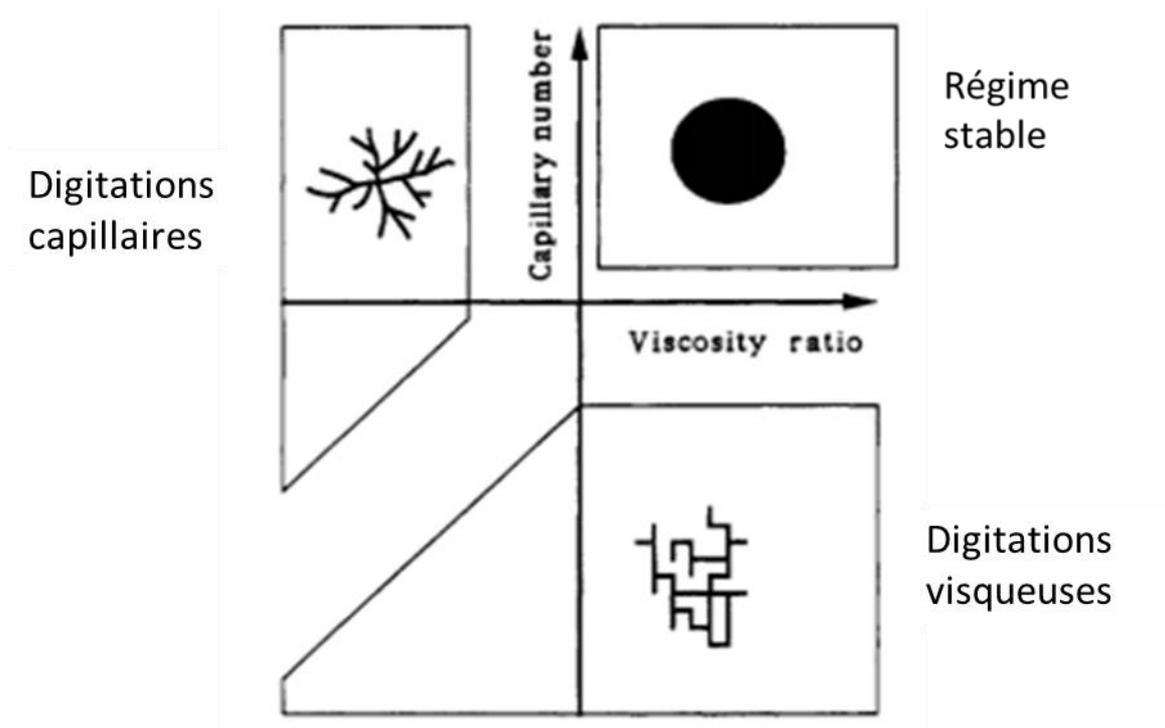


Figure 93 : Diagramme de Lenormand avec annotation des différents régimes [5].

Des microréacteurs comportant un milieu poreux ont été fabriqués et associés à un montage expérimental afin de réaliser des expériences permettant d'étudier l'invasion du dioxyde de carbone tout en ayant la possibilité de faire varier des paramètres opératoires (débit, température et phase du CO_2) et de déterminer notre régime d'écoulement. Les « designs » des microréacteurs sont décrits ci-dessous.

A. « Design » des microréacteurs.

Afin de reproduire les conditions des aquifères salins, deux types de « designs » pour les microréacteurs ont été réalisés : poreux homogène et hétérogène. L'utilisation de microréacteurs homogènes permet d'introduire la notion de porosité contrairement aux réacteurs millifluidiques qui ont été utilisés pour l'obtention des cinétiques de la réaction de production d'hydrogène (cf. chapitre 3). Cependant, une géométrie homogène reste une représentation simplifiée des aquifères. En effet, ce type de géométrie n'est pas représentatif de l'agencement des roches présentes au sein des aquifères, d'où la nécessité de considérer également un microréacteur avec une géométrie hétérogène. Nous détaillons ci-dessous les caractéristiques physiques des deux types de microréacteurs utilisés dans ce chapitre.

a. Système homogène

Le microréacteur de type milieu poreux homogène utilisé est représenté en Figure 94. Les dimensions externes du microréacteur sont 3,5 cm de longueur, 1 cm de largeur et 0,7 mm d'épaisseur (composé d'un wafer gravé de 500 μm collé à un autre de 200 μm). Il est composé de plusieurs parties :

- le milieu poreux homogène : répartition ordonnée des plots,
- les zones transitoires : elles permettent d'obtenir un front de vitesse homogène à l'entrée du milieu poreux,
- les ports d'injection : entrée et sortie des fluides,
- les canaux de prises de pression : ils permettent de connaître la pression à l'entrée et à la sortie du milieu poreux [11].

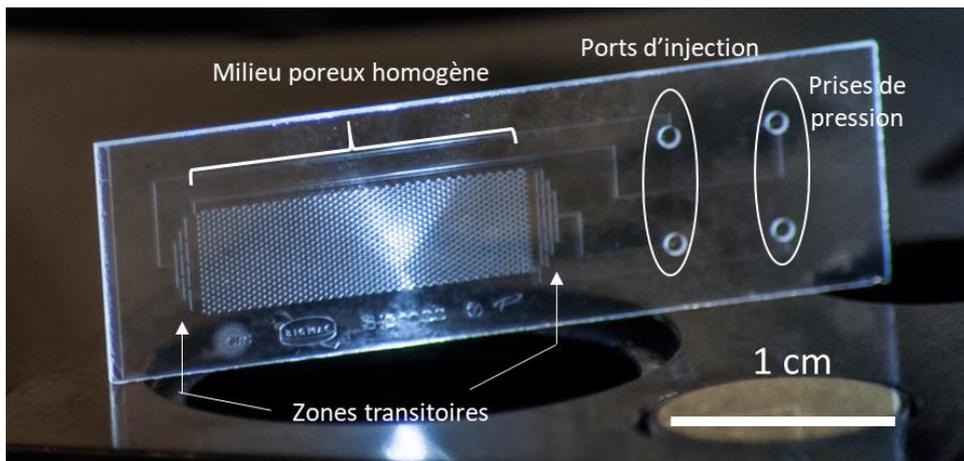


Figure 94 : Photographie du microréacteur en saphir de type milieu poreux homogène utilisé pour les expériences d'invasion du CO_2 .

Le milieu poreux homogène mesure 5 mm de large sur 16,8 mm de longueur avec une profondeur de gravure de 30 μm . Comme on peut le voir sur la Figure 95, il est composé de plots de 200 μm de diamètre dont les centres sont espacés de 300 μm . Au total, il y a 1105 plots dans ce milieu poreux homogène.

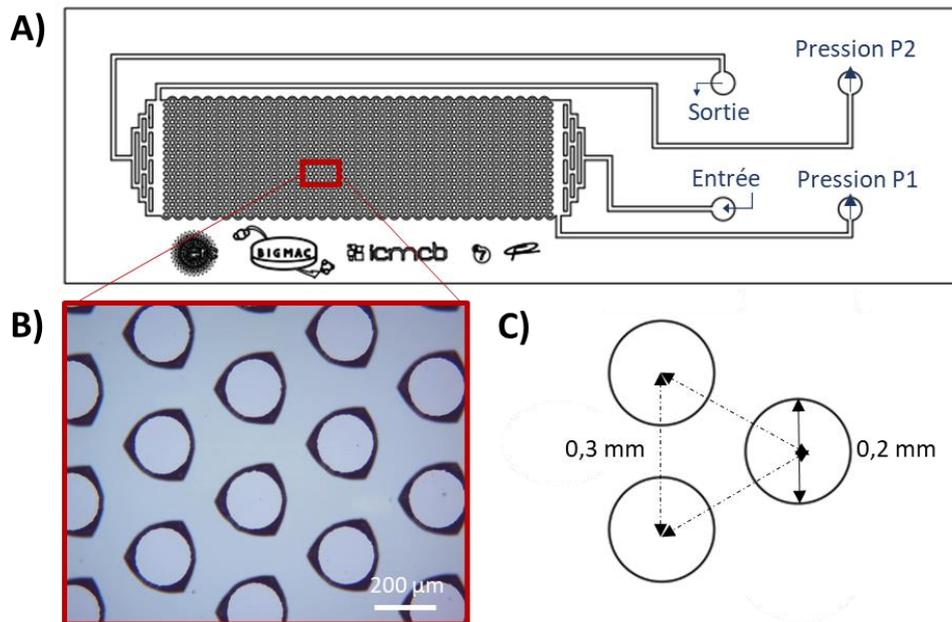


Figure 95 : Microréacteur en saphir de type poreux homogène avec A) une vue plan du « design » du microréacteur, B) un cliché de microscopie optique de l'intérieur du milieu poreux et C) les caractéristiques géométriques des plots.

b. Système hétérogène

Le microréacteur de type milieu poreux hétérogène (représenté en Figure 96) mesure 55 mm de longueur sur 21 mm de largeur et 1 mm d'épaisseur (2 wafers collés de 500 μm). Il a pour but de se rapprocher d'une géométrie plus réaliste des milieux géologiques avec la présence au sein du milieu poreux de chemins préférentiels pouvant s'apparenter à des fissures, de plot de plusieurs tailles représentant des granulométries minérales différentes ainsi que des emplacements aléatoires.



Figure 96 : Photographie du microréacteur en saphir de type poreux hétérogène utilisé pour les expériences d'invasion du CO₂.

Le caractère aléatoire de l'emplacement des plots dans ce « design » a été réalisé manuellement sur le logiciel AutoCAD®. Il ne résulte donc d'aucun algorithme comme l'on fait par exemple Zhou *et al.* [13] ou d'une reconstitution 3D [14, 15] ou de roches réelles [16]. Le milieu poreux est composé de 11 320 plots avec quatre diamètres différents comme détaillé dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Diamètres et quantité des plots présents au sein du milieu poreux hétérogène.

Type de plot	Diamètre (mm)	Quantité
○	0,06	9557
○	0,13	1244
○	0,2	483
○	0,8	36

Le milieu poreux est profond de 30 μm ; il est encadré par des zones transitoires reliées à l'entrée et à la sortie des fluides ainsi que de canaux de prise de pression (*cf.* Système homogène) (Figure 97).

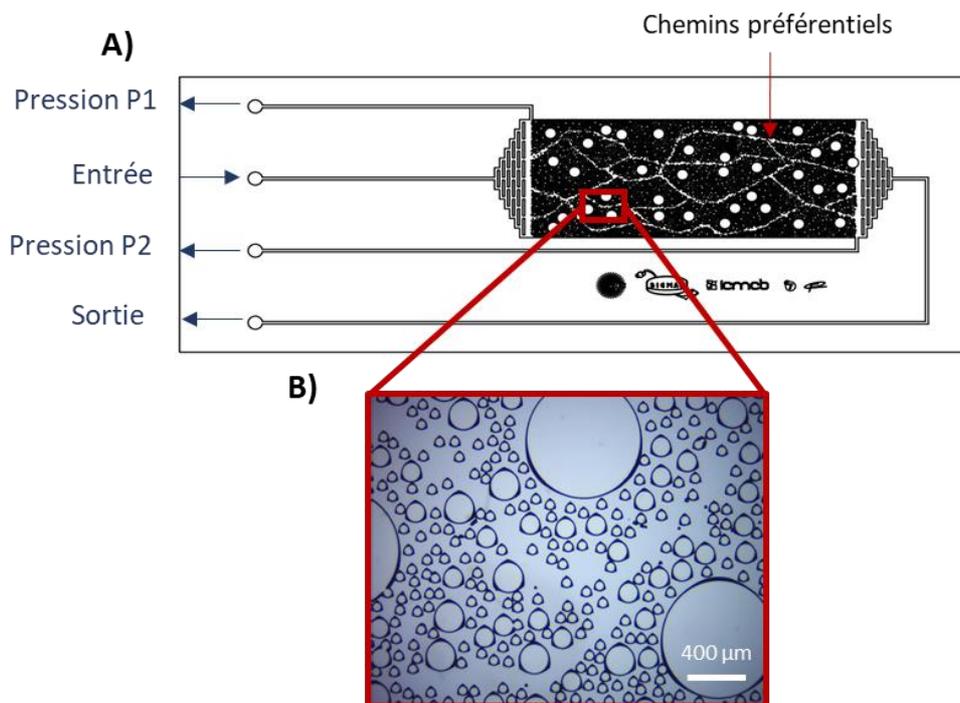


Figure 97 : Microréacteur en saphir de type poreux hétérogène avec chemins préférentiels avec A), une vue plan du « design » du microréacteur, B), un cliché de microscopie optique de l'intérieur du milieu poreux.

Deux « designs » sont donc proposés pour tester les microréacteurs en saphir dans le cadre de l'étude de l'invasion du CO₂. Le milieu poreux homogène est semblable à ceux étudiés dans la littérature [12]. Avec le milieu poreux hétérogène, on souhaite observer l'influence du placement aléatoire des plots et de la présence de chemins préférentiels sur la saturation. Il est cependant nécessaire de les caractériser en amont. Pour cela, un montage expérimental a été mis en place et est présenté dans la suite de cette partie.

B. Montage expérimental

a. Description du montage

Le montage expérimental utilisé regroupe les éléments cités dans la partie consacrée aux réacteurs microfluidiques du Chapitre 2 (*cf.* page 107). On peut notamment observer sur la Figure 98 des pompes haute pression Teledyne ISCO couplées pour la partie CO₂ à un cryostat. Pour rappel, l'utilisation du cryostat à 0°C permet de liquéfier le CO₂ et ainsi faciliter son injection dans le microréacteur. La pièce de compression sur laquelle repose le microréacteur a été fabriquée en PEEK pour assurer une inertie chimique vis-à-vis de la réaction de corrosion du fer. Par ailleurs, son « design » facilite la mise en place sur la platine du microscope Axiovert 200M de la marque Zeiss. Pour chauffer le microréacteur, un élément chauffant adhésif est utilisé. Il est relié à un Eurotherm® et contrôlé par un thermocouple placé sur le microréacteur. La spécificité de cet élément chauffant repose sur une ouverture en son centre permettant un accès optique sur le microréacteur.

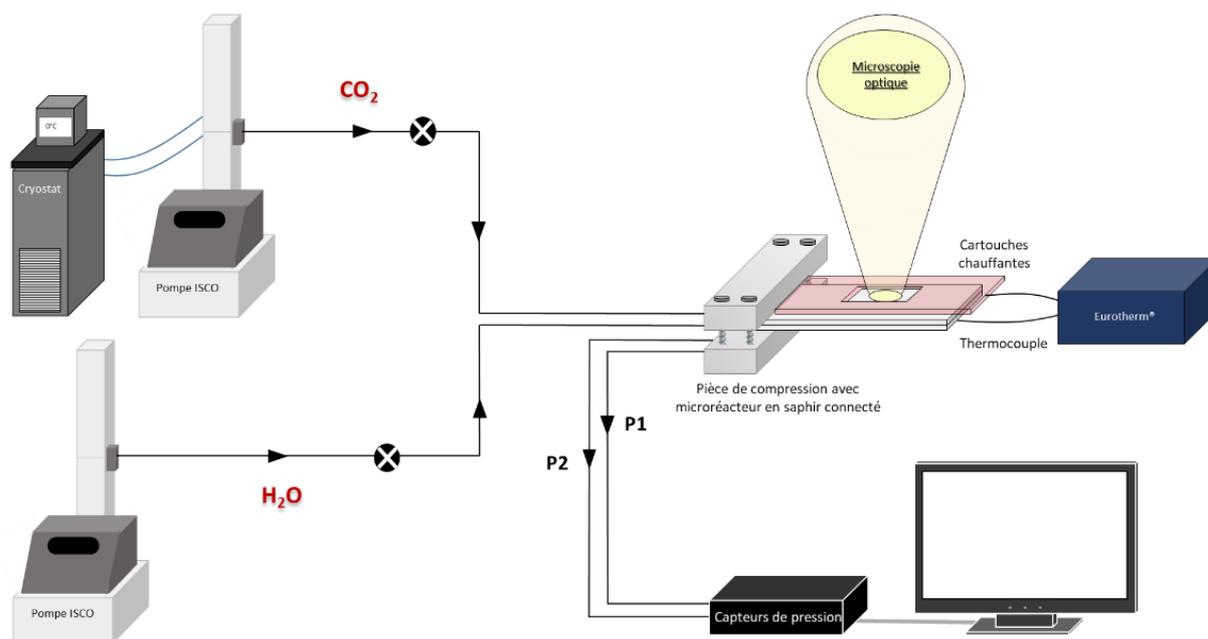


Figure 98 : Montage expérimental permettant de visualiser l'invasion du CO₂ dans un microréacteur en saphir de type milieu poreux homogène.

Ce montage est agrémenté de deux capteurs de pression reliés à un ordinateur *via* un CAN (convertisseur analogique numérique) afin de pouvoir mesurer la différence de pression aux extrémités du milieu poreux (P1 et P2).

Dans le but de connaître la fonction de transfert ($Tension=f(Pression)$) des capteurs de pression, nous avons réalisé une calibration. Pour cela, le système est rempli en eau jusqu'à la vanne d'arrivée du CO₂ pour ensuite être fermé. A l'aide de la pompe ISCO, une pression est imposée allant de 5 à 60 bar par pas de 5 bar au sein du système. A la fin de la montée en pression, la réponse du capteur (en volts) est relevée en fonction des pressions appliquées. L'équation de la droite ainsi obtenue permet de connaître la pression au sein du milieu poreux.

Cette calibration a été réalisée pour les deux capteurs placés aux extrémités du microréacteur de type poreux homogène et hétérogène. Un exemple de courbe de calibration est visible sur la Figure 99. La relation entre la tension du capteur et la pression étant maintenant connue, il est possible de déterminer la perte de charge pour chaque type de microréacteur.

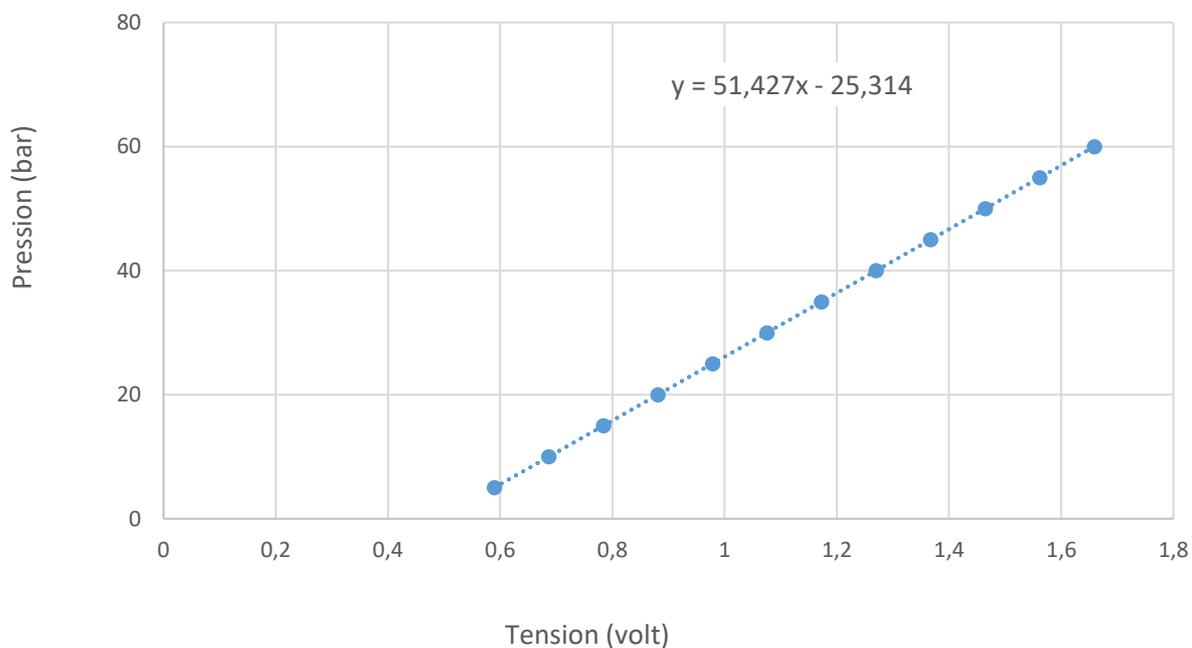


Figure 99 : Exemple d'une courbe de calibration réalisée pour un capteur de pression positionné aux extrémités du microréacteur de type milieu poreux homogène.

b. Protocole expérimental

Lors de la mise en place d'une expérience, le microréacteur est tout d'abord purgé avec de l'eau pendant plusieurs minutes à débit constant (200 $\mu\text{l}/\text{min}$ afin d'éliminer les bulles d'air résiduelles piégées dans le milieu poreux par les forces capillaires). Dès que le microréacteur est totalement rempli en eau, le système est reconnecté à la vanne d'arrivée. Le système est ensuite mis sous pression (80 bar), puis la vanne d'arrivée de CO_2 est ouverte. Le CO_2 est alors injecté à débit constant.

Le Tableau 16 présente les différentes conditions des expériences réalisées à 80 bar en fonction du débit et de la température choisie pour les deux types de milieu poreux.

Tableau 16 : Débits et températures des expériences d'invasion réalisées à 80 bar.

Expériences	Débit de CO ₂ (μl/min)	Température (°C)
1	10	20
2		50
3		80
4	100	20
5		50
6		80

Nous avons placé nos conditions expérimentales dans le diagramme de Lenormand. Comme on peut le voir sur la Figure 100, un débit de 10 μl/min permet de se rapprocher du régime lié aux digitations capillaires. Les valeurs utilisées sont présentées dans le Tableau 17.

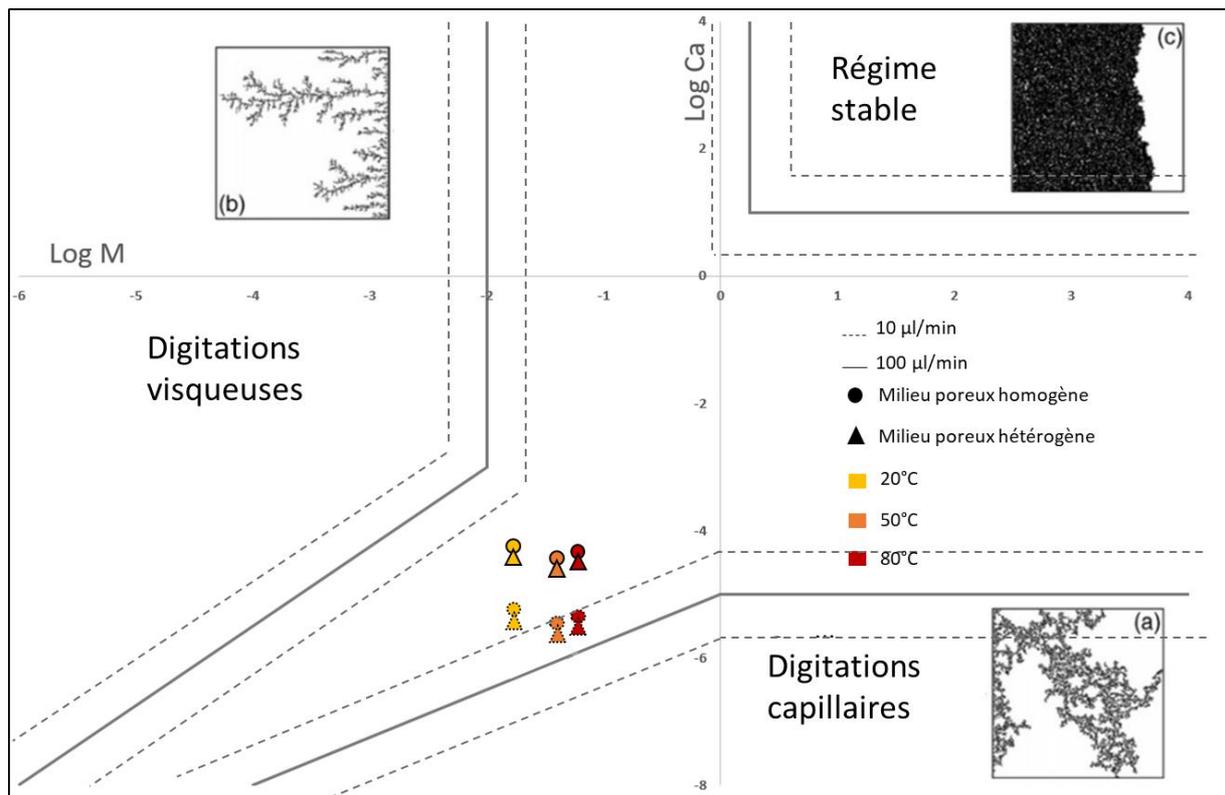


Figure 100 : Diagramme de Lenormand en fonction du type de milieu poreux (rond pour homogène et triangle pour hétérogène), du débit (contour en pointillé pour 10 μl/min et en trait plein pour 100 μl/min) et de la température (jaune pour 20 °C, orange pour 50 °C et rouge pour 80 °C).

Tableau 17 : Vitesse du CO₂, nombre de Reynolds et logarithme du nombre capillaire Ca et de M en fonction du débit, de la température et du type de milieu poreux.

Milieu poreux	Débit (µl/min)	Température (°C)	log(M)	Log(Ca)	Re	v (m/s)
Homogène	10	20	-1,78	-5,2	3,0	0,012
		50	-1,43	-5,4	2,5	0,008
		80	-1,25	-5,3	2,5	0,011
	100	20	-1,78	-4,2	30,4	0,12
		50	-1,43	-4,4	24,8	0,08
		80	-1,25	-4,3	25,3	0,11
Hétérogène	10	20	-1,78	-5,4	1,6	0,007
		50	-1,43	-5,6	1,3	0,005
		80	-1,25	-5,5	1,3	0,006
	100	20	-1,78	-4,4	16,1	0,07
		50	-1,43	-4,6	13,1	0,05
		80	-1,25	-4,5	13,4	0,06

La réalisation d'une analyse *in situ* d'un microréacteur en saphir a été validée dans le chapitre 2 (cf. page 111). C'est un moyen de valider la nature chimique des fluides observés. L'exploitation de ce type d'analyse par microscopie optique est démontrée ci-dessous dans le cadre de l'invasion du CO₂ dans un milieu aqueux.

Un exemple d'analyse *in situ* dans un microréacteur en saphir contenant deux fluides est proposé en Figure 101. Au centre de la figure, on peut observer l'image réalisée par microscopie optique puis ses homologues en spectroscopie infrarouge pour différentes longueurs d'onde. L'échelle de couleurs représente les variations d'intensité du signal avec la couleur rouge pour l'intensité la plus forte et le bleu pour la moins élevée. Sur la droite, on peut voir l'image infrarouge correspondant à un pic d'absorption à 3000 cm⁻¹ (longueur d'onde caractéristique de l'eau). Avec la différence d'intensité, on observe que l'eau est présente autour de la bulle. Si on se place à la longueur caractéristique du CO₂ (2400 cm⁻¹), l'image obtenue nous confirme que la bulle est bien composée de CO₂.

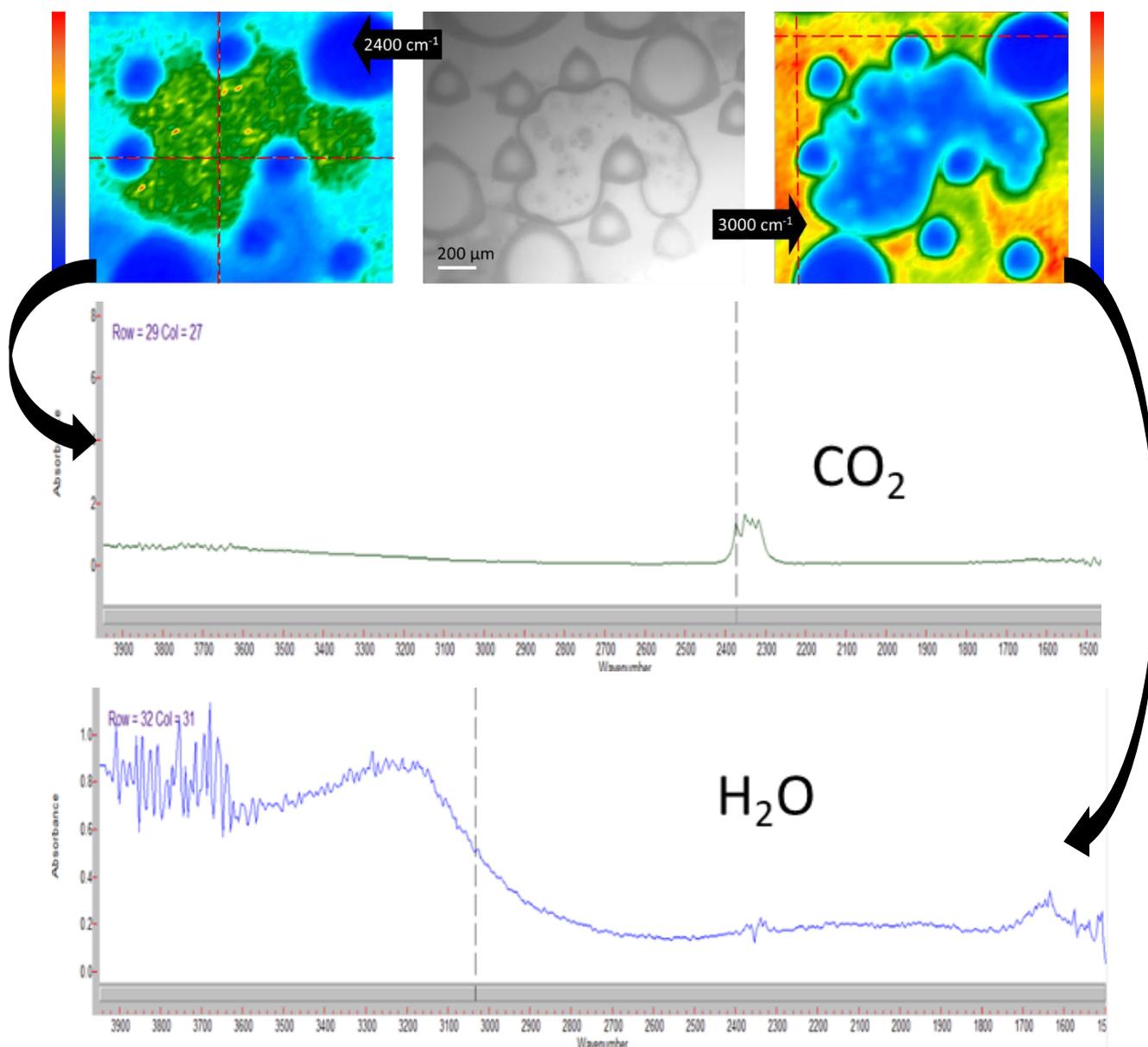


Figure 101 : Image obtenue par microscopie optique avec l'imagerie correspondante en spectroscopie infrarouge obtenue à 2400 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . Analyse in situ réalisée dans un microréacteur hétérogène rempli avec de l'eau et des particules de fer pressurisé en CO_2 à 80 bar et à une température de 50°C .

De plus, les spectres correspondant aux endroits ciblés par les pointillés rouges valident l'identification des différentes phases.

Une caméra couplée au microscope permet de suivre l'invasion du CO_2 dans le milieu poreux. Le nombre d'images enregistrées par seconde change en fonction du débit d'invasion considéré. Elles sont ensuite soumises à un traitement d'image *via* un algorithme développé sous Matlab® (Figure 102). Il se base sur les différences entre une photographie à un temps t

et une autre à t_0 (qui correspond à la photographie juste avant le début de l'invasion par le CO_2). A partir de l'image résultante, l'image est créée de façon binaire : 1 pour le CO_2 , 0 pour l'eau et les plots en saphir pour chaque pixel (carré de $2,3 \mu\text{m}$ de côté). La saturation est obtenue sur chaque image en faisant la somme des valeurs de 1 divisée par l'ensemble des valeurs qui peuvent prendre la valeur 1. C'est-à-dire, l'ensemble des pixels qui peuvent correspondre à du CO_2 au cours de l'expérience, soit le volume des pores accessibles au CO_2 . L'erreur de mesure sur la saturation dépend à la fois de l'écart-type de 3 triplicatas ainsi que de l'écart de mesure dû au choix du seuil.

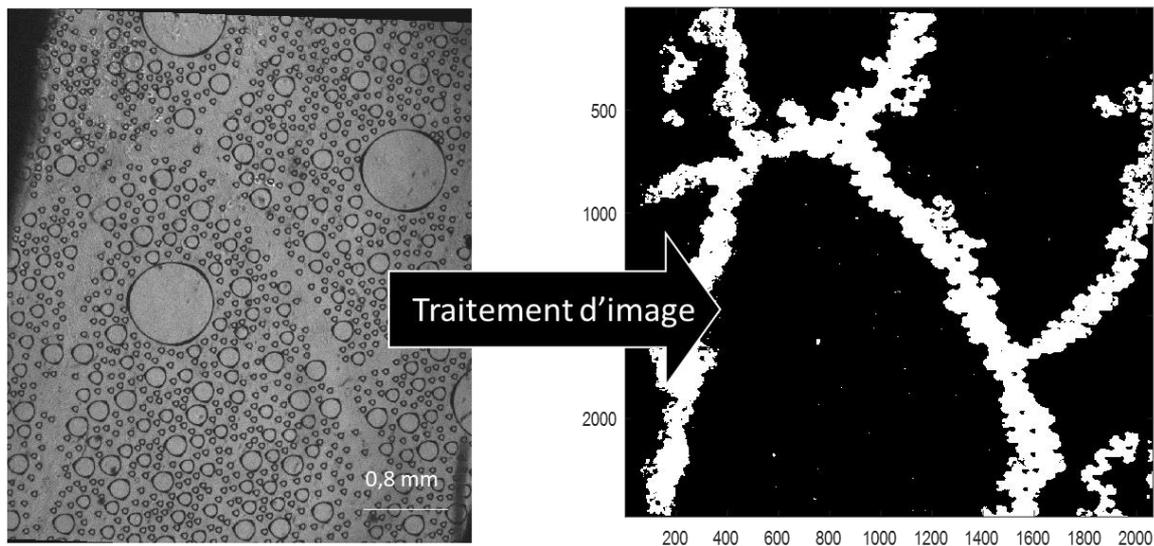


Figure 102 : Exemple du traitement appliqué sur une photographie prise lors de l'invasion du CO_2 dans un milieu poreux hétérogène rempli en eau : en blanc le CO_2 et en noir l'eau et les plots en saphir.

C. Caractérisation des microréacteurs

Plusieurs paramètres permettent de caractériser des milieux poreux en particulier la porosité et la perméabilité. Dans cette partie, ces paramètres sont déterminés pour les microréacteurs homogène et hétérogène présentés précédemment.

a. Porosité.

La porosité notée φ d'un milieu poreux donne une information sur le volume de vide disponible au sein d'un solide. La porosité se calcule à partir du ratio entre le volume non occupé par les plots (V_{plot}) et le volume total (V_{total}) du milieu poreux sans les plots (Equation 78) :

$$\varphi = 1 - \frac{V_{plot}}{V_{total}} \quad \text{Equation 78}$$

Les caractéristiques géométriques des milieux poreux détaillées précédemment ont permis de calculer la porosité pour chaque type de milieu. Le Tableau 18 présente les porosités obtenues. La porosité 3D, contrairement à la 2D, prend en compte la profondeur de gravure ainsi que la morphologie des plots. Cependant, la faible profondeur de gravure considérée ici ne modifie pas la porosité calculée en 2D à partir du masque.

Tableau 18 : Porosité des microréacteurs utilisés en fonction du type de milieu poreux.

Type de milieu poreux	Homogène	Hétérogène
Porosité 2D	0,60	0,63
Porosité 3D	0,60	0,63

A titre comparatif, cette porosité correspond à plus de deux fois celle de la formation d'Utsira du projet Sleippner (0,37) où est injecté 1 million de tonnes de CO₂ par an. La porosité des microréacteurs utilisés est donc trop élevée pour être représentative des aquifères salins. Nous avons fait le choix de travailler avec une porosité plus élevée que notre milieu ciblé afin de sécuriser notre protocole expérimental et de valider l'utilisation de microréacteurs en saphir pour ce genre d'étude. Cela permet de valider dans un premier temps le principe d'utilisation du microréacteur en saphir et d'observer les différents paramètres entrant en jeu.

b. Perméabilité.

La perméabilité intrinsèque, notée K , est définie comme la capacité d'un milieu à se faire traverser par un fluide (liquide ou gaz). Elle s'exprime en m^2 ou en D (Darcy) et peut être calculée à partir de la loi de Darcy représentée par l'Equation 79 [3] :

$$K = \frac{Q_{tot} \times \mu \times L}{A \times \Delta P} \quad \text{Equation 79}$$

Avec Q_{tot} le débit d'injection (en m^3/s), μ la viscosité du fluide (Pa.s), L la longueur du milieu poreux (m), A la section du milieu poreux (m^2) et ΔP la perte de charge du microréacteur (Pa).

Ainsi, en déterminant la perte de charge en fonction du débit, pour un fluide aux propriétés connues, il est possible de remonter à la perméabilité. Nous avons donc fait couler de l'eau (25 °C, 1 bar) au travers des deux microréacteurs précédemment considérés.

La perte de charge (ΔP) représente la différence de pression entre l'entrée et la sortie du milieu poreux quand il est traversé par un fluide. Elle varie en fonction du débit injecté. La Figure 103 et la Figure 104 représentent la pression à l'entrée (P1) et à la sortie (P2) respectivement du milieu poreux homogène et hétérogène en fonction du temps pour plusieurs débits.

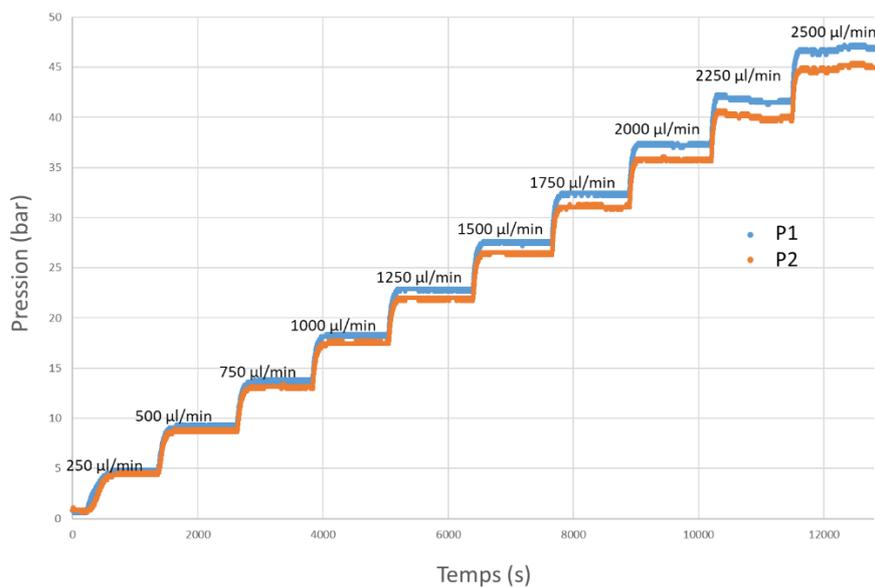


Figure 103 : Pression en fonction du temps pour des débits allant de 250 µl/min à 2500 µl/min pour le capteur placé au début du milieu poreux homogène (P1 en bleu) et à la sortie (P2 en orange).

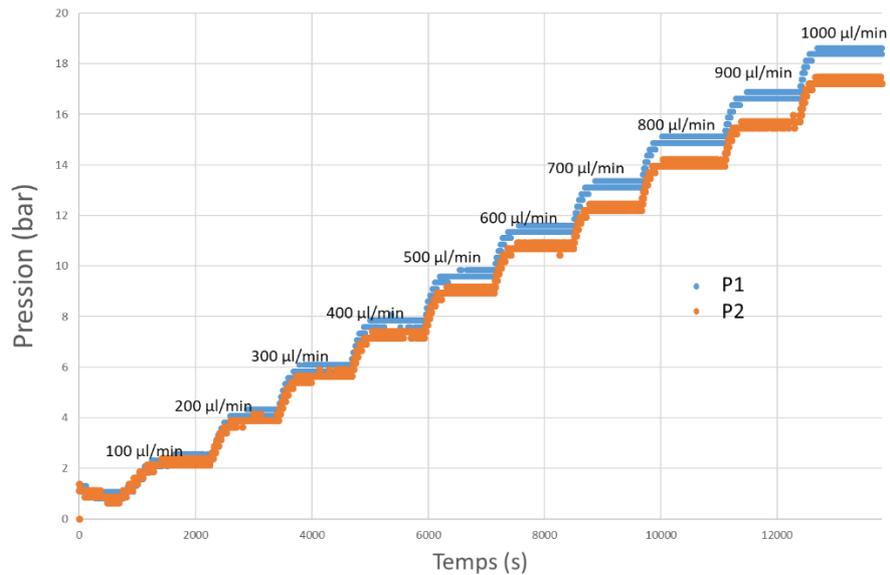


Figure 104 : Pression en fonction du temps pour des débits allant de 100 µl/min à 1000 µl/min pour le capteur placé au début du milieu poreux hétérogène (P1 en bleu) et à la sortie (P2 en orange).

La différence de pression mesurée par les capteurs (P2-P1) permet de déterminer la perte de charge en fonction des débits considérés. La Figure 105 représente la perte de charge pour chaque microréacteur utilisé (homogène en vert et hétérogène en violet) en fonction du débit imposé.

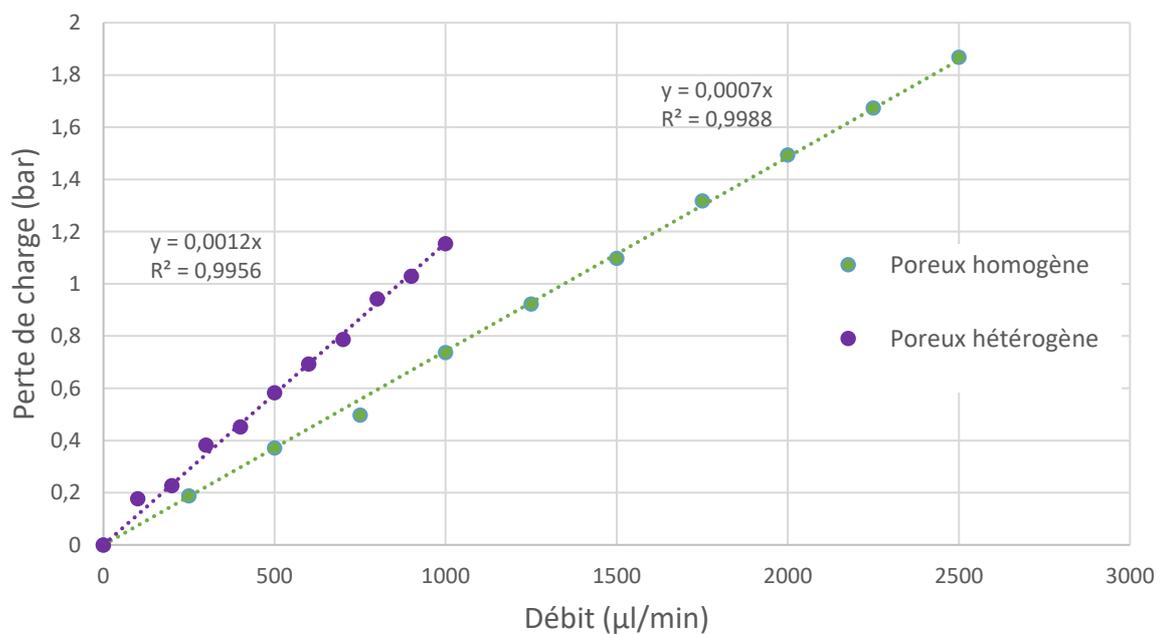


Figure 105 : Perte de charge en fonction du débit pour en violet le microréacteur de type poreux hétérogène et en vert pour le microréacteur de type poreux homogène.

Le comportement linéaire des données témoigne d'un comportement darcéen de l'écoulement. A partir de la Figure 105, on peut déterminer un coefficient entre le débit et la perte de charge puisque que l'on connaît la fonction de transfert $\Delta p = f(Q)$. Les autres inconnues, A (m^2), μ (Pa.S) et L (m), sont obtenues à partir des caractéristiques géométriques (A et L) et de la base de données du NIST pour les propriétés de l'eau. Pour les microréacteurs utilisés de type milieu poreux, la perméabilité calculée est présentée dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Calcul de la perméabilité pour un microréacteur de type poreux homogène et hétérogène en m^2 et en D avec $1 m^2 = 1,01325 \times 10^{12} D$.

Type de milieu poreux	Longueur (en m)	Section (en m^2)	$\frac{Q_{tot}}{\Delta p}$	Viscosité de l'eau (en Pa.s)	Perméabilité	
					$\times 10^{-11} m^2$	D
Homogène	16×10^{-3}	$0,15 \times 10^{-6}$	$4,54 \times 10^{12}$	$831,9 \times 10^{-6}$	1,95	19,8
Hétérogène	$22,5 \times 10^{-3}$	$0,234 \times 10^{-6}$	$7,22 \times 10^{12}$	$831,9 \times 10^{-6}$	1,11	11,2

En conclusion, la caractérisation des microréacteurs a permis de déterminer leur perméabilité. Il est à noter que les valeurs obtenues sont nettement supérieures aux valeurs réelles d'un aquifère salin.

D. Observations liées à l'invasion du CO_2 dans un milieu poreux rempli en eau.

Trois régimes sont généralement observés au cours de l'invasion du CO_2 dans un milieu poreux : invasion, percolation et séchage. Pour les identifier, il est possible de corrélérer la variation de pression (Δp) avec la notion de saturation obtenue par analyse d'images.

a. Description des phénomènes

Le régime d'invasion commence lorsque le CO_2 envahit le milieu poreux, brise la barrière capillaire et déplace l'eau pour occuper l'espace entre les pores. Ensuite, on observe une chute brutale de la perte de charge au travers du milieu poreux qui correspond à la percolation, c'est-à-dire au moment où le CO_2 a créé son chemin pour traverser tout le milieu poreux. Il en résulte une diminution rapide de la pression. Cette diminution est due à la

différence de viscosité entre le CO₂ et l'eau [11]. Ce phénomène est associé à un temps de percolation noté t_p . A partir de t_p , le régime de séchage va se mettre en place : l'eau résiduelle se dissout dans le flux de CO₂ sec et est entraînée.

i. Identification des régimes à partir de la perte de charge

Ces comportements ont été observés avec les microréacteurs en saphir de type milieu poreux homogène et hétérogène. La Figure 106 et la Figure 107 représentent l'évolution de la pression aux bornes du milieu poreux en fonction du temps respectivement pour le milieu poreux homogène et hétérogène.

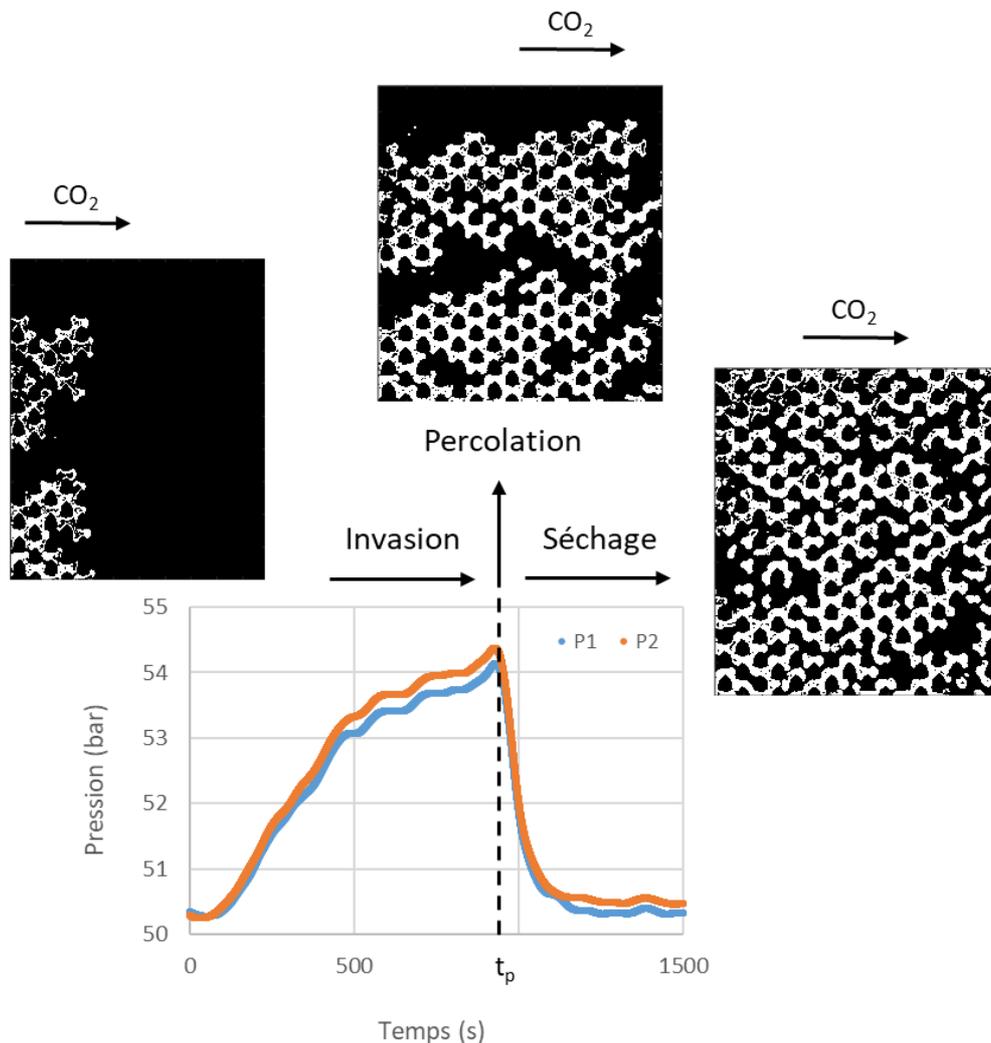


Figure 106 : Pression (bar) en fonction du temps (s) pour un microréacteur de type poreux homogène.

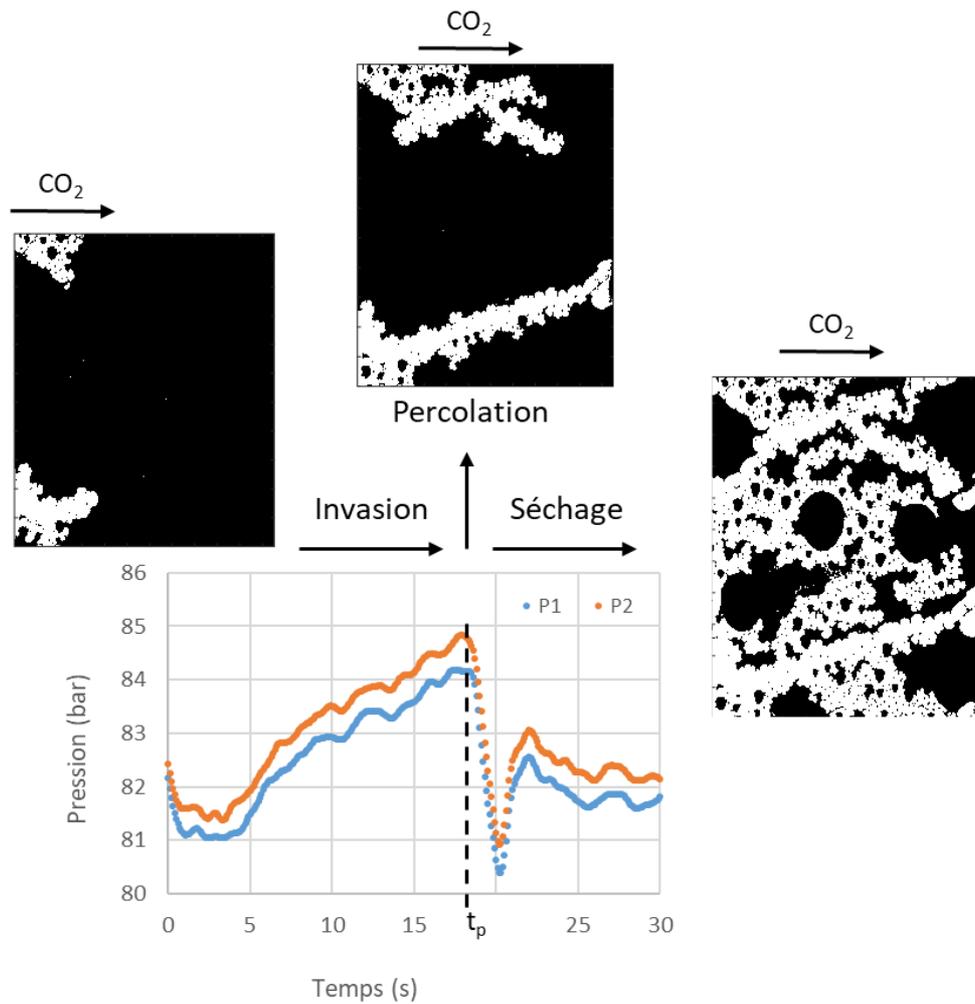


Figure 107 : Pression (bar) en fonction du temps (s) pour un microréacteur de type poreux hétérogène.

ii. Identification des régimes à partir de la saturation

La saturation permet d'estimer les capacités d'un lieu de stockage dans le cadre du stockage géologique du carbone. Elle correspond au pourcentage de volume occupé par un fluide (V_{fluide}) par rapport au volume total accessible ($V_{total\ acc}$). Cette notion peut être définie par l'Equation 80 :

$$S = \frac{V_{fluide}}{V_{total\ acc}} \quad \text{Equation 80}$$

Sur la Figure 108, on peut voir que si on trace la saturation en fonction du temps, on peut aussi déterminer le temps de percolation notamment avec le changement de pente brutal de la courbe.

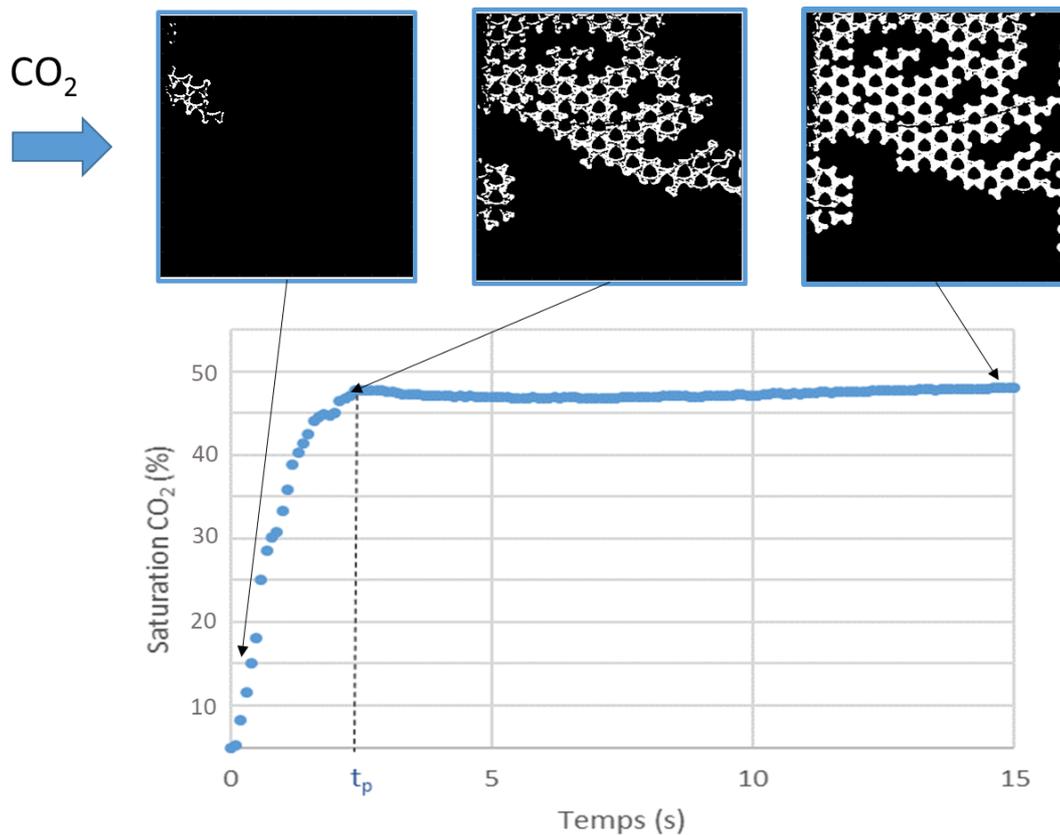


Figure 108 : Evolution de la saturation en CO₂ au cours du temps avec identification du temps de percolation t_p .

b. Evolution de la saturation en CO₂ pendant l'invasion

D'après les travaux de S. Morais [11], plusieurs paramètres expérimentaux peuvent influencer la saturation de CO₂ dans un milieu poreux comme :

- la température,
- le débit d'injection,
- la perméabilité,
- la phase du CO₂.

Pour vérifier l'impact de ces paramètres, on peut introduire un nombre adimensionnel N_{eq} qui correspond au volume poral injecté modulé par la densité du CO₂ injectée [11]. Il permet de comparer les données obtenues à différentes températures et donc en fonction des différentes phases du CO₂ (liquide ou supercritique). Pour $t=t_p$, on peut définir N_{eq} par l'Equation 81:

$$[11] \quad N_{eq}^p = \frac{(t_p - t_0) \times Q_{pompe} \times \rho_{pompe}}{A \times \phi \times L \times \rho_{MP}} \quad \text{Equation 81}$$

Avec t_p le temps de percolation (s), t_0 le temps entre le début de l'injection et celui où le CO₂ pénètre dans le milieu poreux (s), Q_{pompe} le débit associé à la pompe (m³/s), « A » l'aire transversale du milieu poreux (m²), ϕ la porosité du milieu poreux, « L » la longueur du milieu poreux (m), ρ_{pompe} et ρ_{MP} la densité du CO₂ respectivement à l'intérieur de la pompe (refroidi à 0 °C) et dans le milieu poreux (kg/m³).

Afin de valider l'utilisation des milieux poreux en saphir, nous avons choisi de regarder l'influence de trois paramètres : le débit d'injection, la température et la phase du CO₂ (liquide et supercritique).

i. Influence du débit d'injection du CO₂ sur la saturation

Pour étudier l'influence du débit sur la saturation et le temps de percolation, nous avons réalisé des expériences à 50 °C et 80 bar avec deux débits différents (10 µl/min et 100 µl/min) sur les deux types de microréacteurs.

Les résultats obtenus pour le microréacteur de type poreux homogène sont présentés dans un premier temps. On peut observer sur la Figure 109, qu'il y a une légère modification du temps de percolation pour les deux débits (c'est à dire que pour les deux débits, le changement de pente ne s'effectue pas au même temps) car la vitesse du CO₂ est plus importante pour un débit plus élevé. De plus, on observe une saturation plus importante avec le débit le plus fort : 60 % ± 0,2 % pour 100 µl/min contre 43% ± 0,2 % pour 10 µl/min. Cette observation peut s'expliquer par une meilleure efficacité au niveau du drainage avec un débit d'injection plus élevé. En effet, on a pu constater que plus on augmente le débit et plus la perte de charge est importante au sein du milieu poreux. Cela implique que les barrières capillaires entre l'eau et le CO₂ se cassent plus facilement entraînant une saturation en CO₂ plus importante.

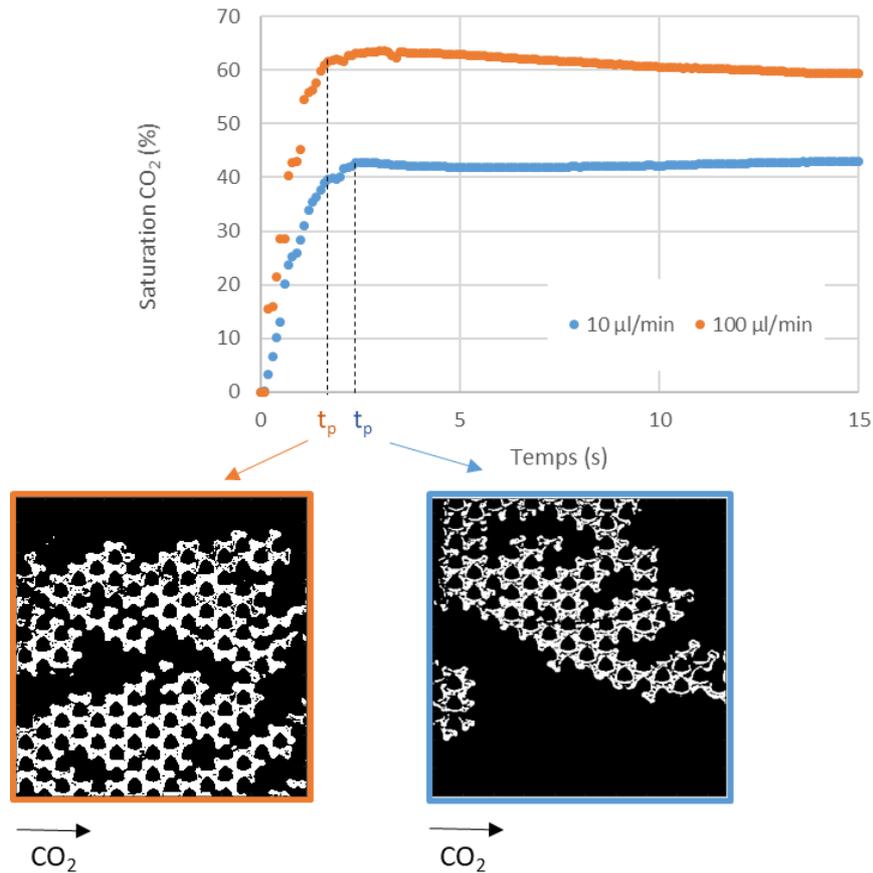


Figure 109 : Saturation en CO_2 en fonction du temps pour un débit d'invasion de $10 \mu\text{l}/\text{min}$ (courbe bleue) et $100 \mu\text{l}/\text{min}$ (courbe orange).

La Figure 110 représente la saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour, en bleu, un débit de $10 \mu\text{l}/\text{min}$ et, en orange, un débit de $100 \mu\text{l}/\text{min}$. Pour un débit de $10 \mu\text{l}/\text{min}$, on peut voir que la masse de CO_2 nécessaire pour la percolation est plus de 7 fois inférieure à celle nécessaire pour un débit de $100 \mu\text{l}/\text{min}$ ($N_{\text{eq}10}^{\text{P}}=1,0$ et $N_{\text{eq}100}^{\text{P}}=7,3$). Si on se réfère au diagramme de Lenormand, l'entrée dans la zone de digitations capillaires pour un débit de $10 \mu\text{l}/\text{min}$ permettra d'expliquer cet écart. En effet, en présence de digitation capillaire, il y a moins de CO_2 à déplacer pour percoler ce qui entraîne et explique aussi une saturation moins importante en CO_2 .

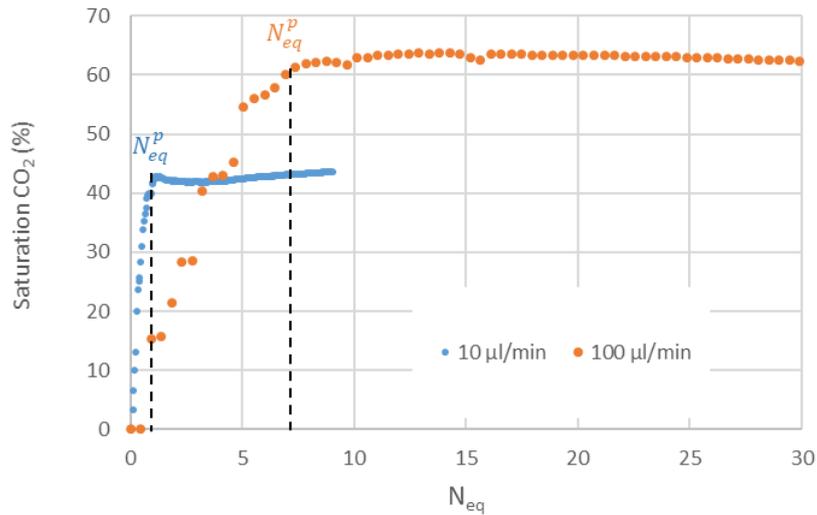


Figure 110 : Saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour un débit d'invasion de $10 \mu\text{l}/\text{min}$ (courbe bleue) et $100 \mu\text{l}/\text{min}$ (courbe orange).

Concernant les données issues du microréacteur hétérogène, on peut voir sur la Figure 111 qu'il n'y a pas de modification du temps de percolation. De plus, on peut remarquer, que pour le milieu poreux hétérogène, il y a une légère fluctuation de la saturation causée par l'emplacement aléatoire de plots et la présence de chemins préférentiels.

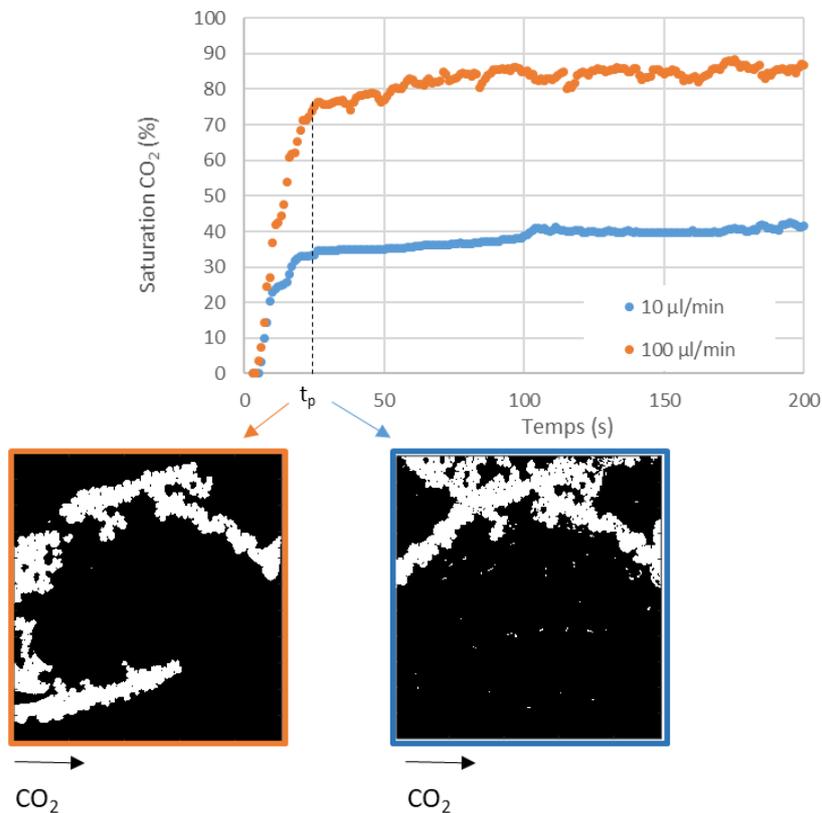


Figure 111 : Saturation en CO_2 en fonction du temps et de N_{eq} pour un débit d'invasion de $10 \mu\text{l}/\text{min}$ (courbe bleue) et $100 \mu\text{l}/\text{min}$ (courbe orange) pour un microréacteur hétérogène.

Cependant, on retrouve, pour les mêmes raisons, une saturation plus élevée pour un débit de 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ (environ 85% pour 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ contre 40% pour 10 $\mu\text{l}/\text{min}$) et une masse de CO_2 nécessaire pour la percolation supérieure à celle de 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ ($N_{eq10^p}=0,5$ et $N_{eq100^p}=5,0$) (Figure 112).

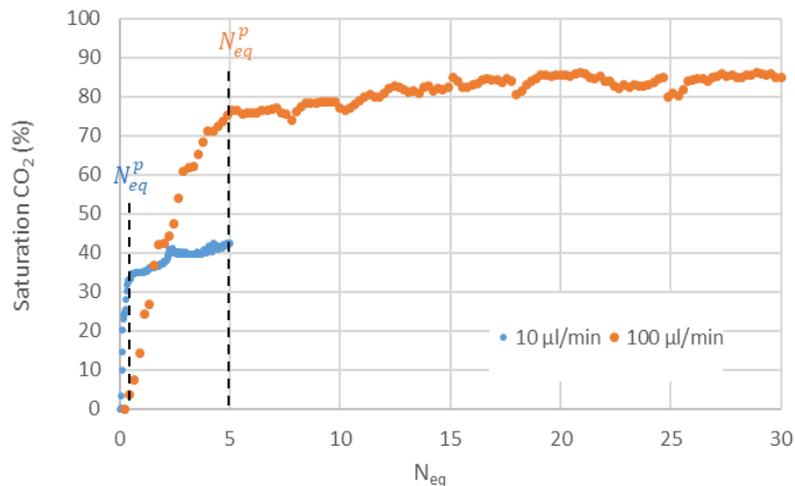


Figure 112 : Saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour un débit d'invasion de 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ (courbe bleue) et 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ (courbe orange) pour un microréacteur hétérogène.

ii. Influence de la température sur la saturation en CO_2

L'influence de la saturation en fonction du temps et de N_{eq} a ensuite été étudiée sur nos microréacteurs homogènes (Figure 113 et Figure 114) et hétérogènes (Figure 115 et Figure 116) pour des températures différentes (50 °C et 80 °C), une pression de 80 bar et un débit de 100 $\mu\text{l}/\text{min}$.

Pour le microréacteur de type milieu poreux homogène, nous observons qu'une augmentation de température induit une diminution du temps de percolation ($t_{p\ 50^\circ\text{C}}=1,8\text{s}$ et $t_{p\ 80^\circ\text{C}}=1,1\text{s}$) liée à une vitesse plus importante du CO_2 à 80 °C qu'à 50 °C ($v_{50^\circ\text{C}}=0,08\ \text{m/s}$ et $v_{80^\circ\text{C}}=0,11\ \text{m/s}$) à cause de la différence de densité du CO_2 à ses températures. En effet, à l'entrée du microréacteur, on a une température de 20 °C avec une densité de CO_2 de 827,71 kg/m^3 cependant dans le milieu poreux on chauffe à 50 °C ou 80 °C ce qui implique respectivement une densité de 219,18 kg/m^3 et 160,34 kg/m^3 . Le débit massique étant identique, la vitesse va donc augmenter.

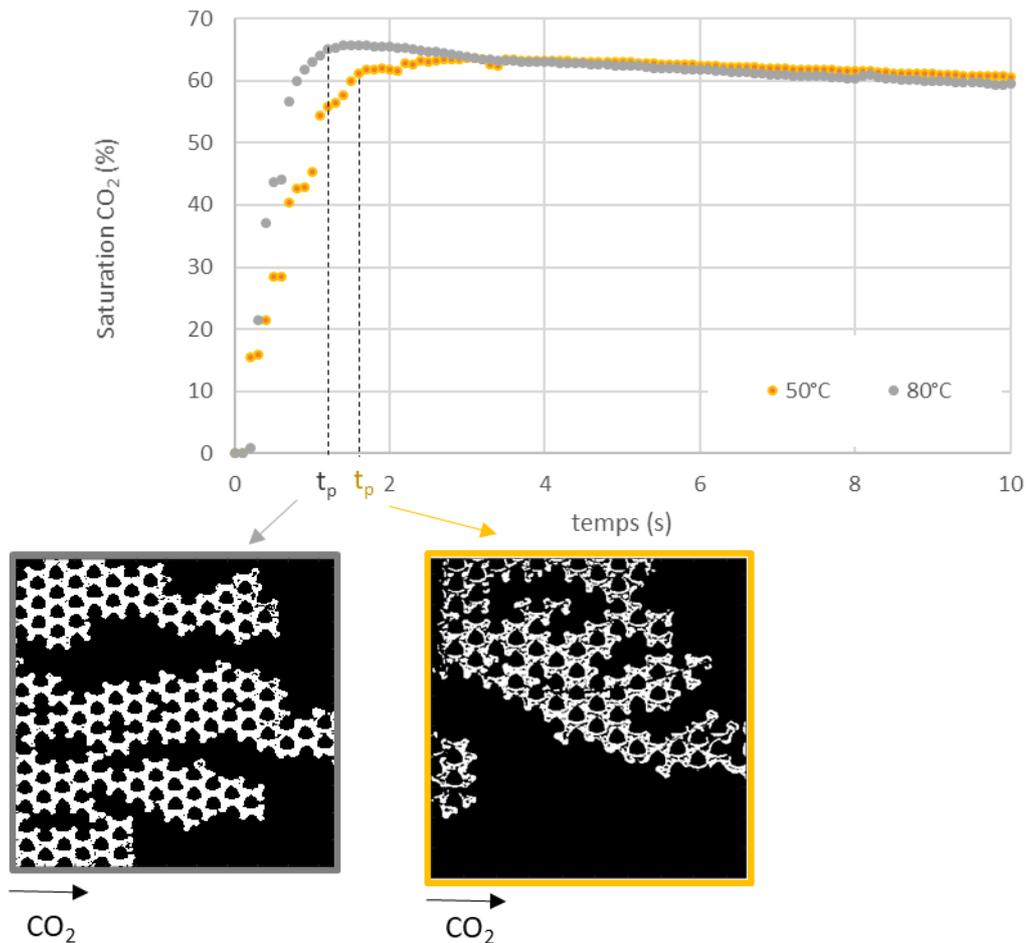


Figure 113 : Saturation en CO₂ en fonction du temps pour une température de 50 °C (jaune) et 80 °C (gris) à une pression de 80 bar et un débit de 100 µl/min pour un microréacteur homogène.

On constate également une augmentation de la saturation maximale sur les premières secondes ($s_{\max 80} = 66,0 \pm 0,2\%$ et $s_{\max 50} = 63,1 \pm 0,2\%$). Ensuite, les deux courbes convergent et se confondent pour atteindre une saturation de $60\% \pm 0,2\%$. Cette diminution de saturation relative ne peut être due à des barres d'erreurs (qui ont été incluses dans les calculs) mais peut également s'expliquer par la solubilisation rapide du CO₂ dans l'eau. A 80 °C, la diminution est plus importante car la solubilité du CO₂ dans l'eau y est plus faible qu'à 50 °C ($s_{50^\circ\text{C}} = 1,03 \text{ mol/kg d'eau}$ et $s_{80^\circ\text{C}} = 0,8 \text{ mol/kg d'eau}$).

De plus, il n'y a pas de différence sur les quantités de CO₂ nécessaires pour percoler puisque le N_{eq} est équivalent pour les deux températures.

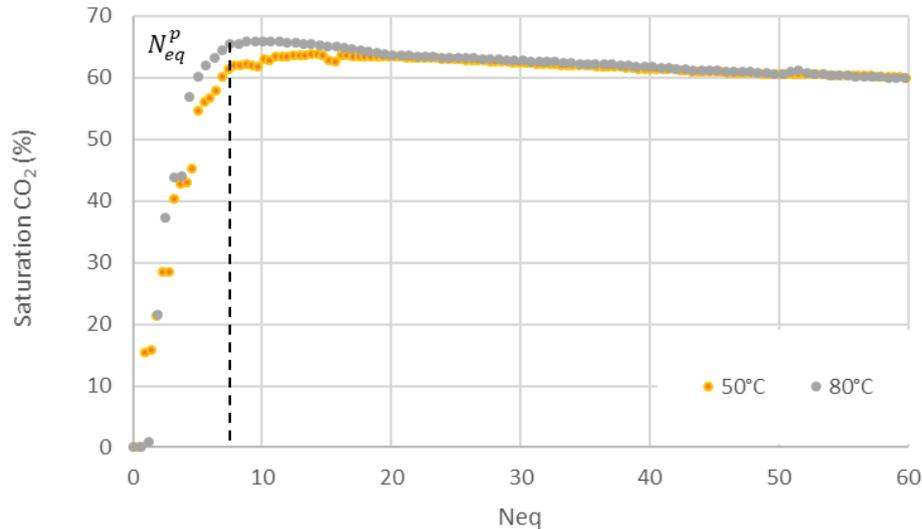


Figure 114 : Saturation en CO₂ en fonction de N_{eq} pour une température de 50 °C (jaune) et 80 °C (gris) à une pression de 80 bar et un débit de 100 µl/min pour un microréacteur homogène.

Pour le microréacteur de type milieu poreux hétérogène, on peut voir sur la Figure 116 que l'augmentation de la température entraîne aussi une légère diminution du temps de percolation ($t_{p\ 50^{\circ}C}=2,5s$ et $t_{p\ 80^{\circ}C}=2s$) liée à la vitesse du fluide ($v_{50^{\circ}C}=0,05$ m/s et $v_{80^{\circ}C}=0,06$ m/s) et à sa plus faible densité à 80 °C qu'à 50 °C. De plus, sur les 14 premières secondes, on observe une différence de la saturation pour les deux températures avec ensuite une convergence vers 85 % ± 0,5 % des deux courbes. Cet écart peut s'expliquer par un phénomène de séchage. L'eau va se dissoudre progressivement dans le flux de CO₂ sec et est entraînée vers la sortie du milieu poreux.

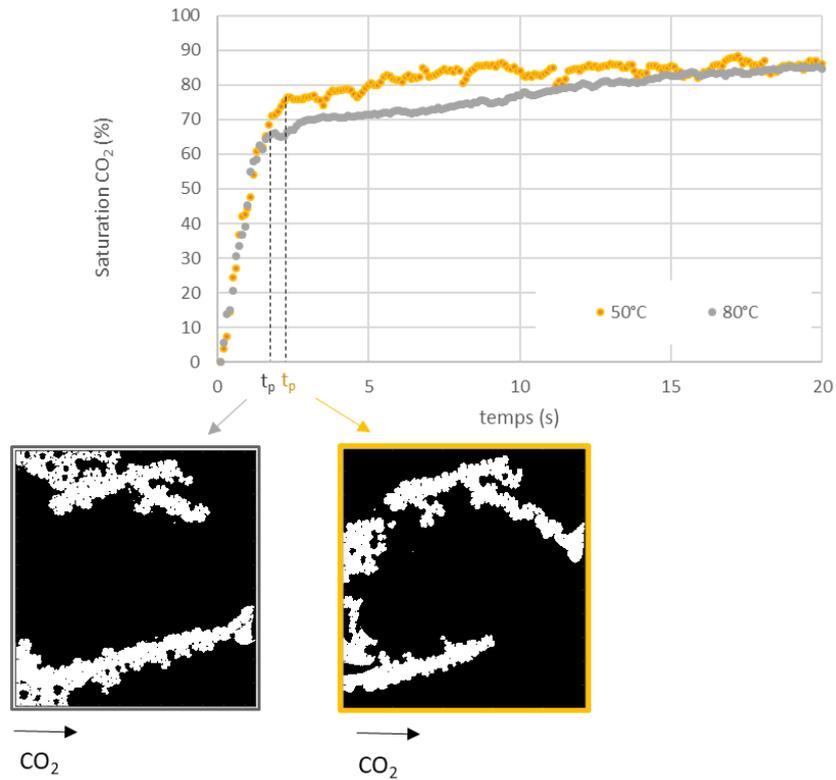


Figure 115 : Saturation en CO_2 en fonction du temps pour une température de $50\text{ }^\circ\text{C}$ (orange) et $80\text{ }^\circ\text{C}$ (gris) à une pression de 80 bar et un débit de $100\ \mu\text{l}/\text{min}$ pour un microréacteur hétérogène.

En ce qui concerne la saturation en fonction de N_{eq} , on ne voit pas de changement en fonction de la température (Figure 116).

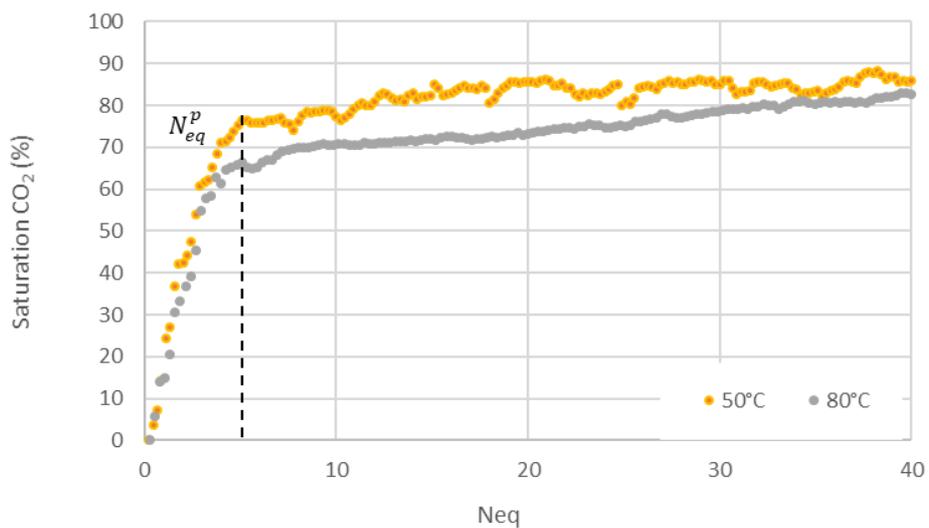


Figure 116 : Saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour une température de $50\text{ }^\circ\text{C}$ (orange) et $80\text{ }^\circ\text{C}$ (gris) à une pression de 80 bar et un débit de $100\ \mu\text{l}/\text{min}$ pour un microréacteur hétérogène.

On peut donc en conclure que la température influe sur le temps de percolation et sur la saturation maximale quel que soit le type de milieu. Ces constatations sont liées en partie à la vitesse d'entrée du CO₂ dans le milieu poreux, à sa densité plus faible à 80 °C qu'à 50 °C ainsi qu'à la thermodynamique car l'eau est plus soluble dans le CO₂ à 50 °C/ 80 bar qu'à 80 °C/ 80 bar entraînant des phénomènes de séchage plus importants.

iii. Influence de l'état physique du CO₂ sur la saturation

Pour connaître l'impact de la phase du CO₂ sur la saturation, le couple pression/température a été adapté afin de se placer soit dans la phase liquide (20 °C/ 80 bar) soit dans la phase supercritique (50 °C/ 80 bar) du CO₂ pour un microréacteur de type poreux homogène (Figure 117 et Figure 118) et hétérogène (Figure 119 et Figure 120).

Pour un microréacteur de type milieu poreux homogène, on constate que les temps de percolation sont relativement similaires pour le CO₂ en phase liquide et supercritique ($t_{p\text{ liq}}=1,1\text{ s}$ et $t_{p\text{ sc}}=1,7\text{ s}$) ce qui est en accord avec la littérature [11].

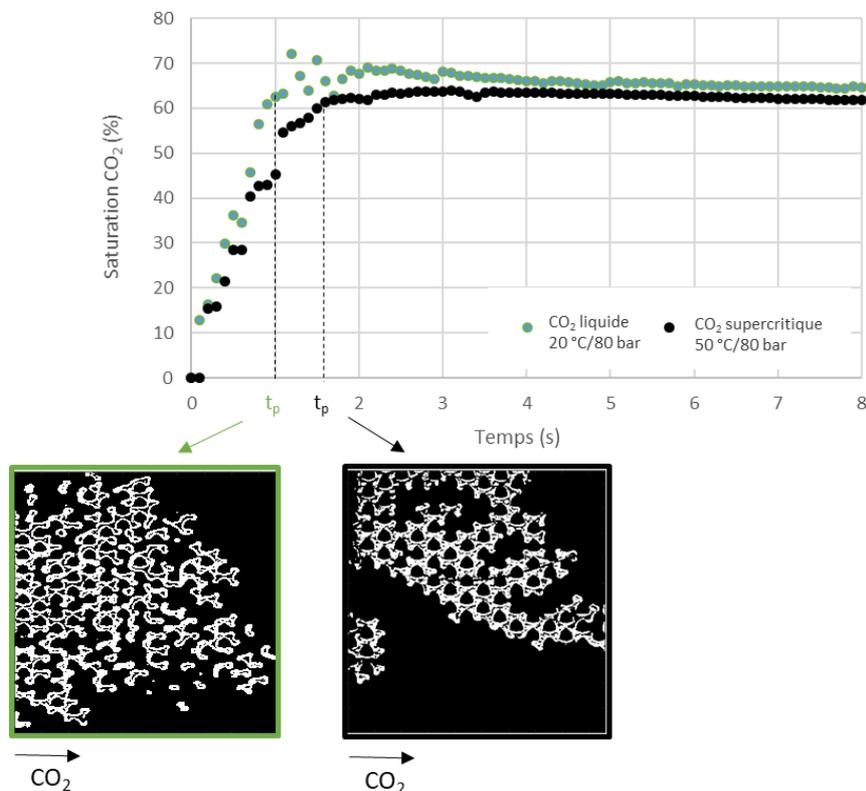


Figure 117 : Saturation en CO₂ en fonction du temps pour une phase liquide (courbe verte) et supercritique (courbe noire) du CO₂ à un débit de 100 μl/min pour un microréacteur homogène.

Cependant, sur la Figure 118, on remarque que le N_{eq}^P est identique pour les deux conditions. Ce résultat est inattendu puisque qu'on devrait avoir une différence pour les deux conditions avec $N_{eq}^{P_{liq}} < N_{eq}^{P_{sc}}$. En effet, en phase liquide, la densité est beaucoup plus grande et la tension interfaciale plus faible entre l'eau et le CO_2 ce qui entraîne une pression capillaire plus faible et donc normalement moins de CO_2 déplacé.

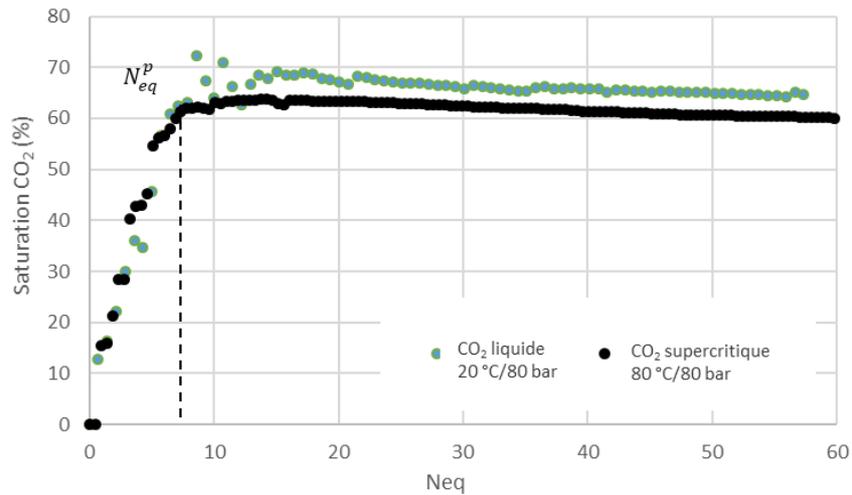


Figure 118 : Saturation en CO_2 en fonction de N_{eq} pour une phase liquide (courbe verte) et supercritique (courbe noire) du CO_2 à un débit de $100 \mu\text{l}/\text{min}$ pour un microréacteur homogène.

Dans le microréacteur de type milieu poreux hétérogène, on obtient un temps de percolation plus faible pour le CO_2 liquide ($t_{p_{liq}}=17\text{s}$ et $t_{p_{sc}}=25\text{s}$). Cependant, la différence de saturation entre les deux phases est plus importante pour un même débit : $61\% \pm 0,5\%$ en phase liquide contre une moyenne de $84\% \pm 0,5\%$ en supercritique. Cette observation peut s'expliquer par la présence de digitations capillaires le long du chemin crée par le CO_2 .

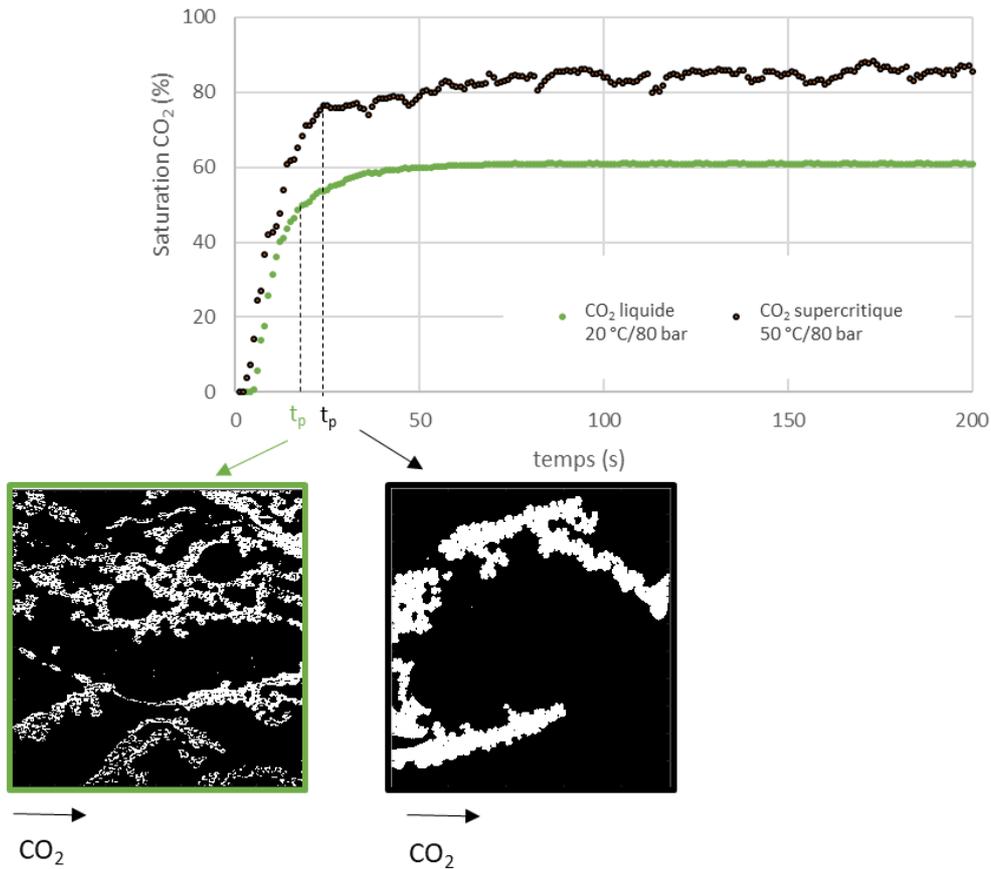


Figure 119 : Saturation en CO₂ en fonction du temps pour une phase liquide (courbe verte) et supercritique (courbe noire) du CO₂ à un débit de 100 μ l/min pour un microréacteur hétérogène.

Les résultats observés sur la Figure 120 concernant la masse de CO₂ déplacée en fonction des conditions sont en accord avec ceux de la littérature [11]. On peut donc constater que N_{eq}^p est différent en fonction des conditions ($N_{eq, liq}^p=14,0$ et $N_{eq, sc}^p=19,0$) car la densité du CO₂ liquide est supérieure à celle du CO₂ supercritique et que la tension interfaciale est plus basse.

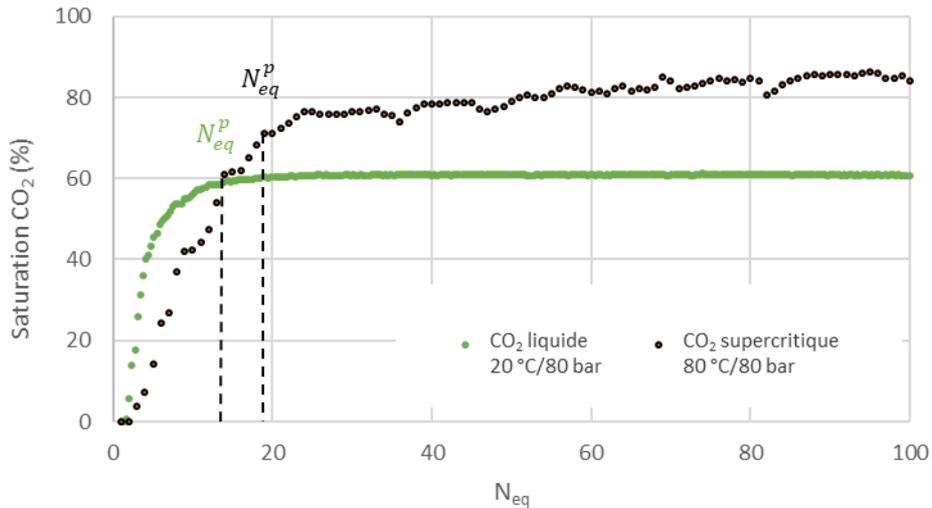


Figure 120 : Saturation en CO₂ en fonction de N_{eq} pour une phase liquide (courbe verte) et supercritique (courbe noire) du CO₂ à un débit de 100 μl/min pour un microréacteur hétérogène.

L'influence de la phase du CO₂ sur la saturation est complexe et différente en fonction des types de milieu poreux étudiés. Néanmoins, on peut constater que le changement de densité des fluides ainsi que la pression capillaire sont une des causes des phénomènes observés.

En conclusion, pour des microréacteurs de type milieu poreux homogènes et hétérogènes, nous avons observé l'influence de trois paramètres : le débit, la température et la phase du CO₂. Des études approfondies sont nécessaires pour expliquer totalement le comportement du CO₂ en fonction des paramètres opératoires appliqués. Des simulations numériques seraient un moyen efficace pour approfondir l'impact de ces paramètres ainsi que pour étudier la répartition des fluides et leurs interactions au cours du phénomène d'invasion.

E. Conclusion.

Dans cette partie, deux microréacteurs de type milieu poreux ont été caractérisés et utilisés pour étudier l'invasion du CO₂ dans un milieu saturé en H₂O. Le Tableau 20 regroupe les caractéristiques de ces microréacteurs.

Tableau 20 : Caractéristiques des microréacteurs en saphir utilisés en terme de porosité et de perméabilité.

	HOMOGENE	HETEROGENE
POROSITE	0,60	0,63
PERMEABILITE (EN D)	19,8	11,2

Le montage expérimental a été validé et nous a permis de suivre en temps réel l'invasion du CO₂ dans un milieu saturé en H₂O grâce à l'utilisation de capteurs de pression et d'un microscope optique. Une analyse *in situ* par spectroscopie infrarouge sous pression (80 bar) et en température (50 °C) a pu être réalisée afin d'identifier le CO₂ et l'H₂O au sein du milieu poreux.

Nous avons notamment pu étudier l'influence des différents paramètres sur la saturation en CO₂ du milieu *via* un traitement d'images (sous le logiciel Matlab®) réalisé sur l'ensemble des microréacteurs. Nous avons pu constater que le temps de percolation pouvait varier avec la température et la phase du CO₂. De plus, la saturation va être plus importante avec l'augmentation du débit et avec la présence du CO₂ en phase supercritique. Une simulation numérique de la circulation de l'eau et du CO₂ en fonction des différents paramètres permettra d'approfondir la compréhension de ces résultats.

L'ensemble des données récoltées a permis de valider l'utilisation d'un microréacteur en saphir pour l'étude de l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux. Nous allons donc nous intéresser dans la suite de ce chapitre à l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux en présence d'une solution aqueuse contenant des particules de fer.

2. Mise en œuvre de la réaction de carbonatation dans un milieu poreux

La validation des microréacteurs pour l'étude de l'invasion du CO₂ précédemment établie permet maintenant d'étudier le système {Fe, CO₂, H₂O} dans une géométrie de type milieu poreux. Les objectifs de cette étude sont :

- **L'injectivité de la suspension de fer** : validation du système d'injection de la solution contenant les particules de fer dans le microréacteur ;
- Une **étude préliminaire du comportement de la réaction dans un milieu poreux modèle** comprenant :
 - La visualisation du système {Fe, CO₂, H₂O} au sein du microréacteur ;
 - La réalisation d'une analyse *in situ*.

A. Injection des particules de fer.

Le transport de particules nano- et micrométriques dans un milieu poreux peut engendrer différents phénomènes (déposition de particules, agglomération, création de bouchons, modification de la perméabilité, etc.) [17-22]. C'est pourquoi, techniquement, des points de vigilance sont nécessaires pour l'injection de particules dans un microréacteur. L'objectif de cette partie n'a pas vocation à étudier le transport des particules mais d'assurer l'injectivité de la suspension de fer dans nos conditions opératoires. On se place dans des conditions favorables (grande porosité et taille nanométrique des particules) afin de s'affranchir des problèmes de bouchage au sein du milieu poreux. Le montage expérimental présenté au prochain paragraphe détaille les différentes conditions opératoires.

a. Montage expérimental

Pour réaliser l'étude du système {Fe, CO₂, H₂O} et, dans un premier temps, valider l'injection des particules de fer au sein du microréacteur (milieu poreux homogène), le montage présenté dans la première partie (en Figure 98) a été modifié. La Figure 121 représente une vue synoptique et une vue réelle du montage.

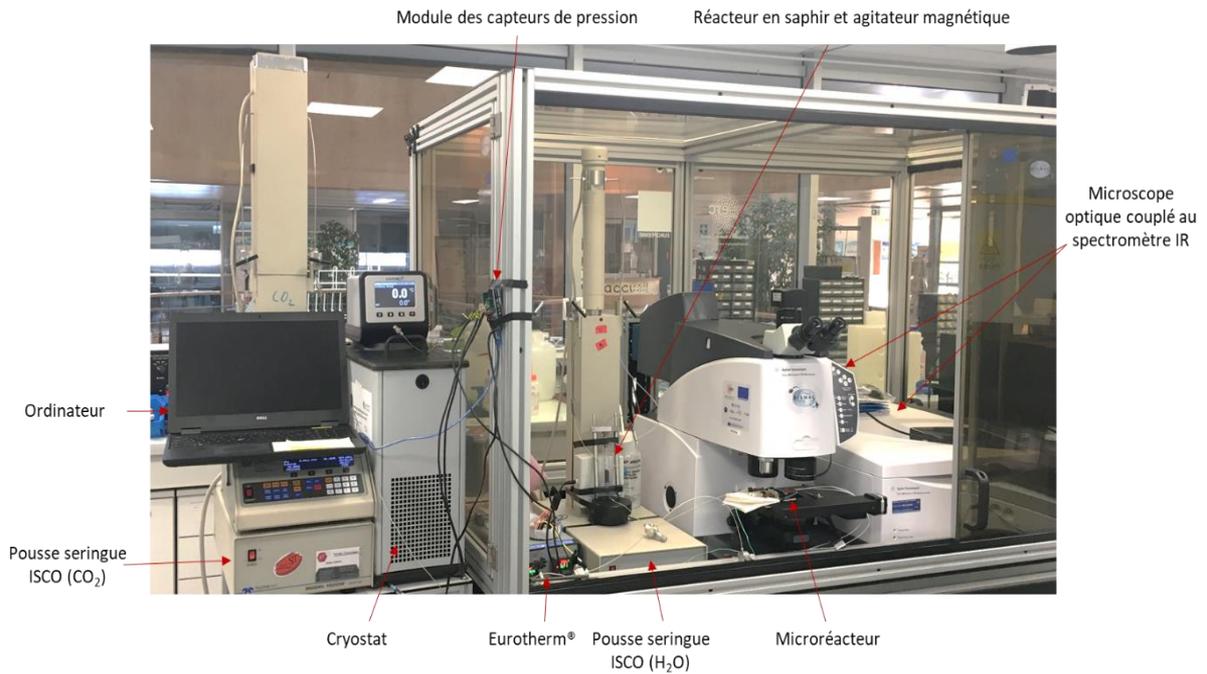
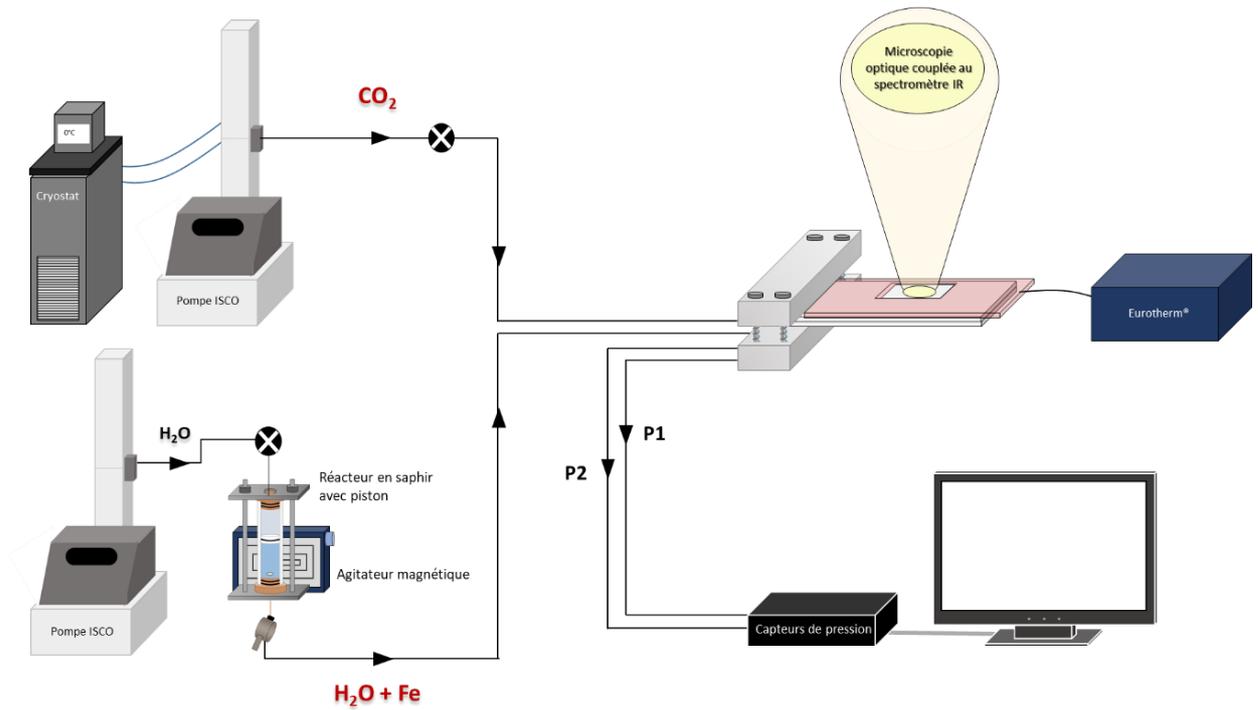


Figure 121 : Montage expérimental permettant d'étudier la réaction du système $\{CO_2, H_2O, Fe\}$ dans un microréacteur en saphir de type milieu poreux hétérogène.

La modification principale réside dans l'ajout d'un réacteur à piston contenant la solution « $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}$ » et un barreau aimanté, le tout couplé à un agitateur magnétique (Figure 122).

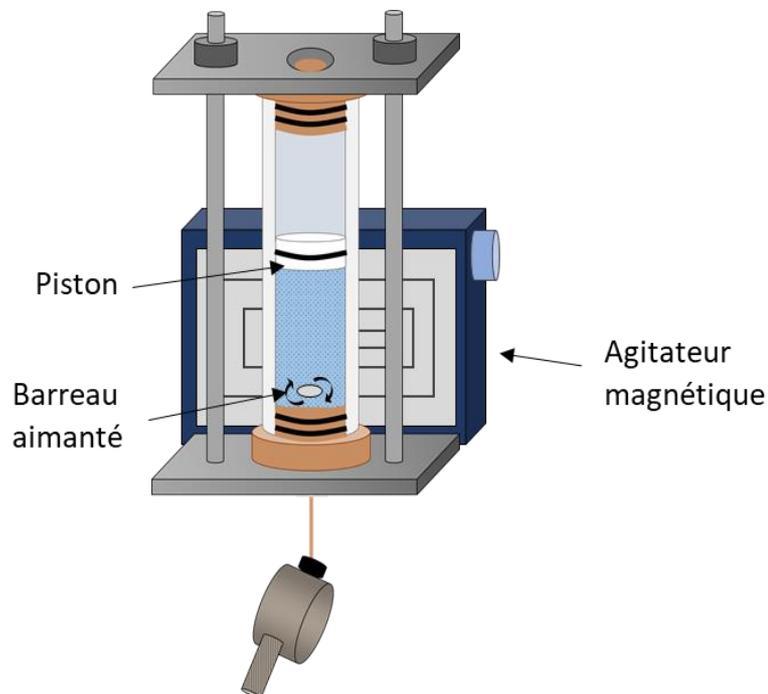


Figure 122 : Réacteur en saphir couplé à un agitateur magnétique permettant une agitation de la solution aqueuse contenant les particules de fer.

Le piston permet de pousser la solution pour son injection dans le microréacteur. La solution est composée de 3,5 ml d'eau désoxygénée et de 40 mg de particules de fer. Les particules de fer employées pour l'expérience possèdent les mêmes caractéristiques que celles utilisées pour déterminer les cinétiques (cf. Chapitre 3). Plus précisément, ces dernières ont en moyenne une taille comprise entre 40 nm et 100 nm avec des particules pouvant aller jusqu'à quelques micromètres. Pour travailler sous atmosphère inerte, le réacteur est préparé en boîte à gants.

b. Résultats

L'injection de la solution, réalisée à un débit de $100 \mu\text{l}/\text{min}$, permet d'introduire des particules de fer dans le microréacteur. Leur présence a pu être observée au sein des microréacteurs par microscopie optique (Figure 123). On peut notamment observer, à la suite de l'injection, des agrégats de fer entre les plots du milieu poreux.

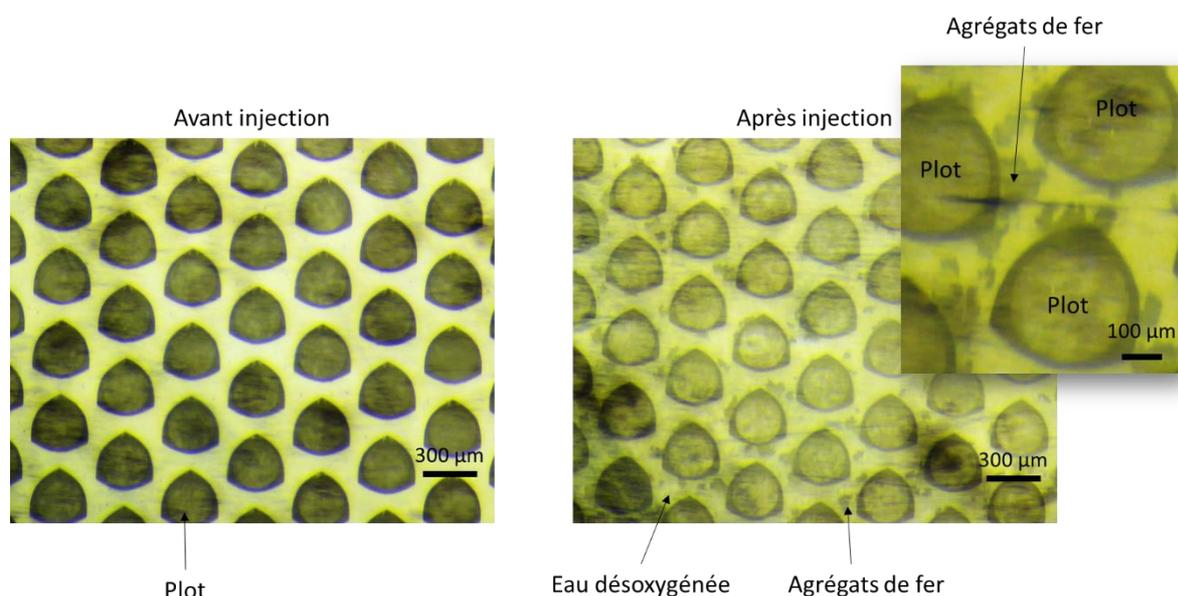


Figure 123 : Images obtenues par microscopie optique ($\times 4$) avant et après l'injection de la solution contenant les particules de fer dans un milieu poreux homogène.

Néanmoins, quelques minutes après le début de l'injection dans les microréacteurs, il est observé une montée en pression rapide (10 à 100 bar) mesurée au niveau du capteur de la pompe ISCO. Une investigation a pu montrer qu'au fur et à mesure de l'écoulement au sein de la pièce de compression, les particules de fer se sont déposées dans le coude formé entre l'entrée du microréacteur et la pièce de compression. Ce dépôt forme un bouchon qui peut supporter plusieurs centaines de bar de pression et qui empêche les particules de passer. La Figure 124 schématise ce phénomène.

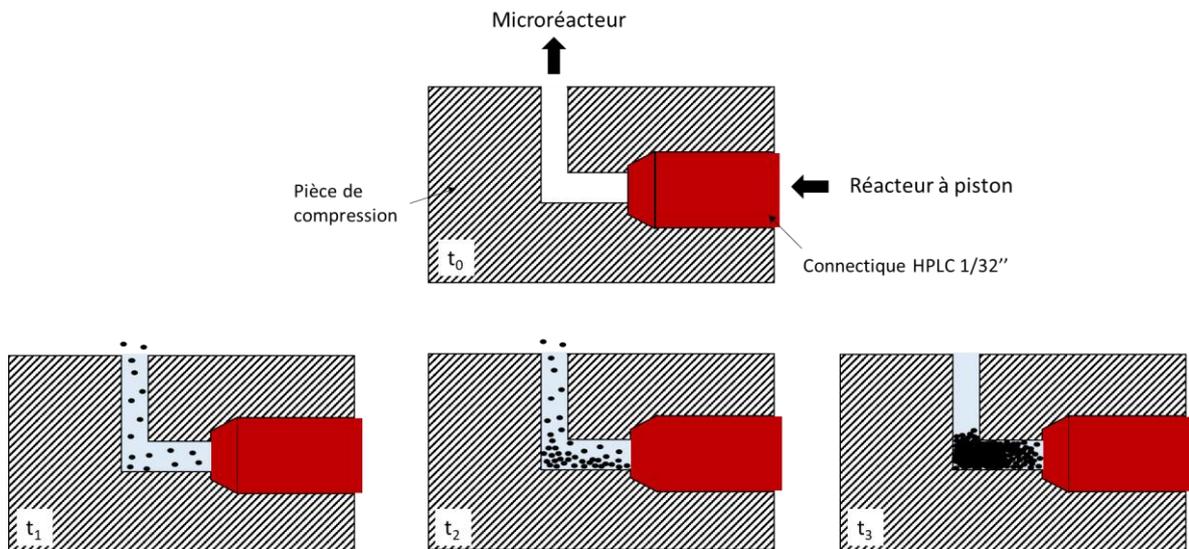


Figure 124 : Schéma du phénomène de bouchage ayant lieu lors du passage des particules de fer au sein de la pièce de compression en fonction du temps : t_0 pièce de compression avant le début de l'injection avec visualisation du coude, t_1 début de l'injection avec passage de particules de fer dans le coude, t_2 dépôt de particule et t_3 bouchage de la pièce.

Cette observation est plus ou moins rapide en fonction du débit d'injection. En effet, nous avons renouvelé cette expérience à plus faible débit (10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 20 $\mu\text{L}/\text{min}$, 50 $\mu\text{L}/\text{min}$) et nous avons pu constater que la création du bouchon était plus lente. Une solution qui peut être envisagée est de placer la pièce de compression dans un bain à ultrasons lors de l'injection des particules dans le microréacteur afin d'éviter le dépôt successif des particules au sein du coude.

Etant donné que la formation de bouchons prend plusieurs minutes avec un débit de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, il a été possible de mettre en œuvre la réaction de carbonatation du fer à partir injectés. Cette réaction a notamment pu être expérimentée en priorité dans le cadre du projet BIGMAC pour démontrer la faisabilité du projet à l'échelle microfluidique : la production de CH_4 par les micro-organismes à partir du H_2 produit par oxydation du fer dans un milieu contenant du CO_2 dissout.

B. Injection du CO₂ dans un milieu poreux contenant des particules de fer

Le but de cette expérience est de se placer dans les conditions de pression (20 bar de CO₂), température (65 °C) et salinité (milieu de culture AGW) optimale pour la croissance des méthanogènes (conditions obtenues en parallèle de cette thèse). La phase liquide n'est pas seulement composé d'eau mais d'un milieu de culture artificiel (appelé AGW) présenté en annexe 2.

Les microréacteurs saturés en milieu de culture AGW contenant la suspension de fer (environ 20 µg de fer dans le milieu poreux car $C_m(Fe) = 11,42 \text{ g/l}$ dans un volume poral de 1,5 µl) ont été pressurisés à 20 bar et portés à une température de 65 °C. Une fois le système stabilisé, le microréacteur est connecté à la pompe ISCO remplie en CO₂ et un débit de 10 µl/min est imposé pour permettre de contrôler la vitesse d'invasion. Une fois que le CO₂ a percolé, les vannes présentes sur le montage permettent de fermer le système tout en le maintenant sous pression.

La microscopie optique du spectromètre infrarouge est utilisée pour vérifier la présence des particules de fer au sein du microréacteur mais aussi pour contrôler l'arrivée du CO₂ dans le milieu poreux homogène. La Figure 125 représente le suivi, de l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux contenant le système {Fe, AGW}. La Figure 125 (A) représente le milieu poreux avant l'injection du CO₂. Une fois que le CO₂ commence son invasion, on observe le déplacement des particules de fer entre les plots puis l'arrivée du CO₂ (Figure 125 (B)). Le système {Fe, AGW} se retrouve donc ensuite poussé (Figure 125 (C)) et des piscines sont isolées par le CO₂ (Figure 125 (D)).

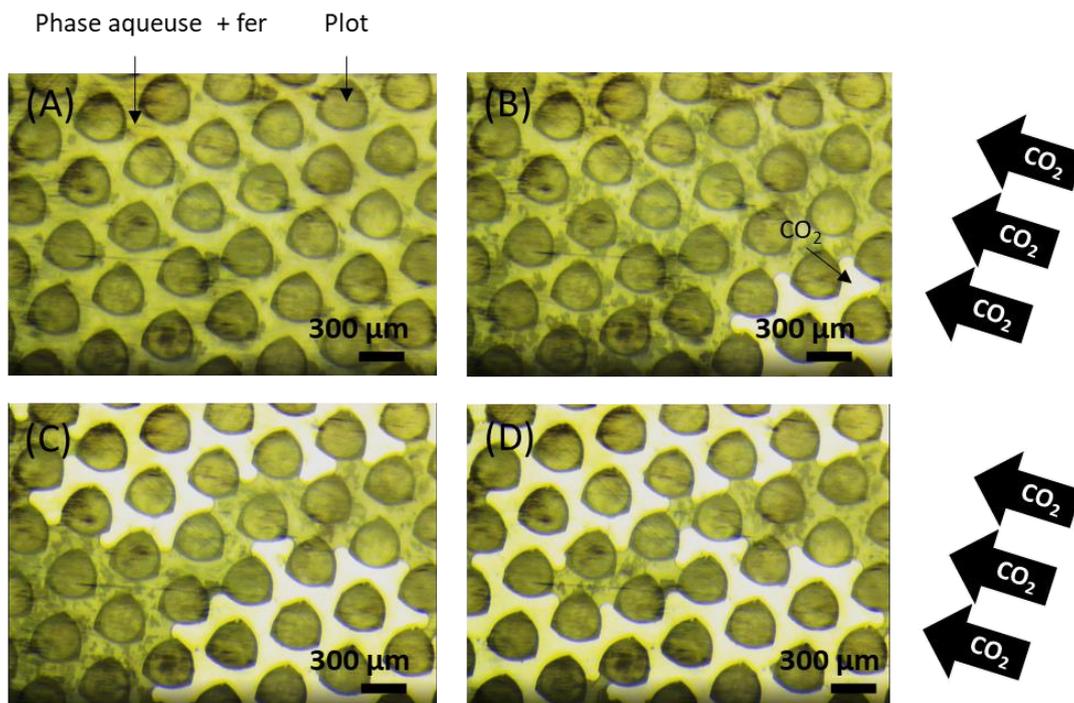


Figure 125 : Images obtenues par microscopie optique ($\times 4$) d'un microréacteur de type milieu poreux homogène contenant une solution aqueuse avec des particules de fer (A) puis du CO_2 injecté à $20 \mu\text{l}/\text{min}$ dans un système sous 20 bar de pression à 65°C .

La distinction entre la phase aqueuse et gazeuse est visible par microscopie optique mais peut aussi l'être par spectroscopie infrarouge (cf. page 198).

C. Observations *in situ* du système {Fe, AGW, CO_2 } après réaction

Après plusieurs heures de réaction à 20 bar de pression et à une température de 65°C , le système {Fe, AGW, CO_2 } est observé par microscopie optique à l'aide du microscope Axiovert 200M de la marque Zeiss.

Sur la Figure 126, on peut observer, avant puis après 42 h de réaction, l'intérieur du microréacteur contenant le système {Fe, AGW, CO_2 } maintenu à 20 bar de pression et à une température de 65°C . Le changement est significatif puisqu'on peut observer des agglomérats de plusieurs centaines de micromètres entre les plots sur la totalité du milieu poreux.

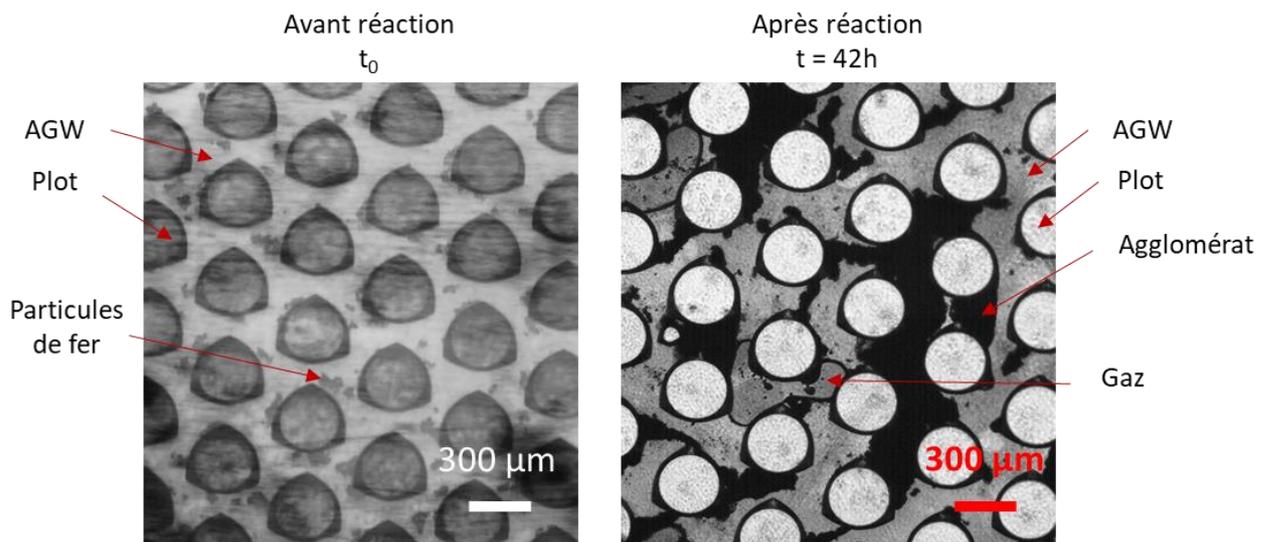


Figure 126 : Observations par microscopie optique du microréacteur de type poreux homogène contenant le système {Fe, AGW, CO₂} à 20 bar, 65 °C pour un temps de réaction de 42h.

Cette apparition d'agglomérats entre les plots entraîne une modification de la perméabilité du milieu poreux. Pour le vérifier, de l'eau distillée a été injectée dans le milieu poreux homogène à différents débits. A l'aide des capteurs de pression placés aux extrémités du milieu poreux homogène, la perte de charge a pu être recalculée après 42 h de réaction. Le coefficient reliant la perte de charge au débit est modifié passant de 0,0007 à 0,0019 comme la montre le graphique de la Figure 127.

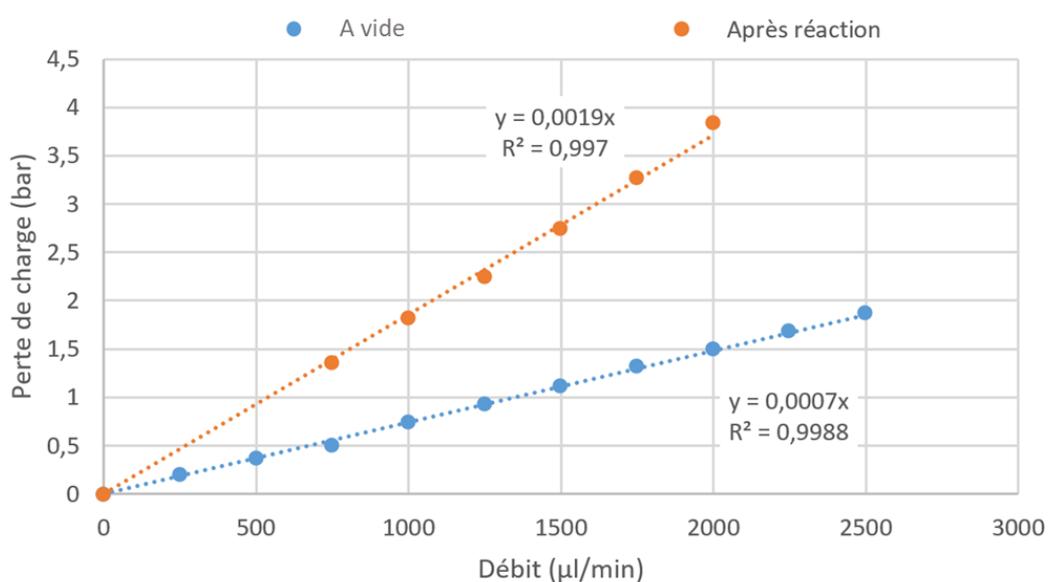


Figure 127 : Perte de charge du milieu poreux homogène avant et après la réaction des particules de fer

Cette modification a pour effet de faire passer le ratio $\frac{Q_{tot}}{\Delta p}$ (utile pour le calcul de la perméabilité) de 1428 à 536 à la suite de la réaction. Le calcul de perméabilité a ensuite permis de constater que les agglomérats observés précédemment entraînent une modification de la perméabilité : elle passe de 19,8 D à vide à 7,8 D après la réaction. Des faits techniques n'ont pas permis la détermination de la perméabilité suite à l'injection des particules de fer.

La diminution de perméabilité est la conséquence de l'apparition de molécules ayant un volume molaire plus important que les particules de fer initialement présentes. La formation de carbonate de fer suite à la réaction de la production d' H_2 pourrait donc expliquer les observations réalisées au microscope optique ainsi que la diminution de la perméabilité car $V_m(Fe) < V_m(FeCO_3)$.

D. Conclusion

En conclusion de cette seconde partie, l'injection de particules de fer au sein d'un microréacteur a pu être réalisée et observée par microscopie optique.

Une expérience, en milieu poreux, sous pression (20 bar) et en température (65 °C), mettant en jeu l'oxydation du fer dans le système {AGW, CO_2 }, a permis d'observer la formation d'agglomérats. De plus, une diminution de la perméabilité a été constatée suite à la réaction du système {Fe, AGW, CO_2 }.

3. Conclusion.

Les objectifs de ce chapitre étaient, dans un premier temps, de valider l'utilisation des microréacteurs en saphir pour l'étude de l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux saturé en eau (traitement de données et analyse *in situ*). Ensuite, ces microréacteurs ont été utilisés pour étudier le système {Fe, AGW, CO₂} sous pression et en température.

Dans un premier temps, deux microréacteurs de type milieu poreux ont été caractérisés en fonction de leur géométrie (homogène ou hétérogène), leur porosité et leur perméabilité. Les caractéristiques liées à l'écoulement d'un fluide ont été obtenues grâce à l'utilisation de capteur de pression. Au cours des expériences d'invasion, plusieurs constatations ont pu être réalisées. Nous avons notamment pu observer l'influence du débit, de la température et de la phase sur la saturation, le temps de percolation et N_{eq} du CO₂ dans un milieu poreux.

L'obtention de ces données expérimentales a permis de qualifier et de valider l'utilisation des microréacteurs en saphir. De plus, des analyses *in situ* ont été réalisées sous pression et en température permettant de distinguer la phase aqueuse (eau) et la phase gazeuse (CO₂) grâce à l'utilisation d'un spectromètre infrarouge.

Avec l'injection de particules de fer, nous avons pu observer, *via* un microscope optique, la présence des particules de fer au sein des milieux poreux. Il est à noter qu'après plusieurs minutes d'injection, une obturation de la pièce de compression a empêché le bon déroulement des expériences. Cependant, une expérience concernant le système {Fe, AGW, CO₂} sous une température de 65 °C et une pression de 20 bar a pu être réalisée. Après plusieurs heures de réaction, des agglomérats ont pu être observés entre les plots entraînant une modification importante de la perméabilité. L'analyse *in situ* n'a cependant pas permis de valider leur présence. Une approche par spectroscopie Raman pourra être proposée afin de confirmer la présence des carbonates.

Pour conclure, ce chapitre a permis de poser les bases pour la réalisation d'expériences microfluidiques au sein du projet BIG MAC. Des études complémentaires sont à mener par la suite afin de lever les verrous techniques rencontrés.

Références :

- [1] P. Lv, Y. Liu, W. Yang, 2020, Investigation on CO₂ permeation in water-saturated porous media with disordered pore sizes, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 119, 110207.
- [2] L. Wallquist, V. H M Visschers, M. Siegrist, 2010, Impact of knowledge and misconceptions on benefit and risk perception of CCS, *Environmental Science and Technology*, 44, 17, 6557–6562.
- [3] J. Joseph, N. S. K. Gunda, and S. K. Mitra, 2013, On-chip porous media: Porosity and permeability measurements, *Chemical Engineering Science*, 99, 274–283.
- [4] S. Morais, A. Cario, N. Liu, D. Bernard, C. Lecoutre, Y. Garrabos, A. Ranchou-Peyruse, S. Dupraz, M. Azaroual, R. L. Hartman, S. Marre, 2020, Studying key processes related to CO₂ underground storage at the pore scale using high pressure micromodels, *React. Chem. Eng.*, 5, 1156–1185.
- [5] R. Lenormand, 1990, Liquids in porous media, *J. Phys. Condens. Matter*, 2, 79–88.
- [6] C. Zhang, M. Oostrom, J. W. Grate, T. W. Wietsma, M. G. Warner, 2011, Liquid CO₂ displacement of water in a dual-permeability pore network micromodel, *Environmental Science and Technology*, 45, 17, 7581–7588.
- [7] M. L. Porter, J. Jiménez-Martínez, R. Martínez, Q. Mcculloch, J. William, H. S. Viswanathan, 2015, Lab on a Chip Geo-material microfluidics at reservoir conditions for subsurface energy resource applications, *Lab on a Chip*, 15, 4044–4053.
- [8] J-C. Perrin, S. Benson, 2010, An experimental study on the influence of sub-core scale heterogeneities on CO₂ distribution in reservoir rocks, *Transport in Porous Media*, 82, 1, 93–109.
- [9] Y. Zhao, Y. Song, Y. Liu, H. Liang, B. Dou, 2011, Visualization and Measurement of CO₂ flooding in porous media using MRI, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 8, 4707–4715.
- [10] S. C. Cao, S. Dai, J. Jung, 2016, Supercritical CO₂ and brine displacement in geological carbon sequestration: Micromodel and pore network simulation studies. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 44, 104–114.
- [11] Sandy Morais. Applications des laboratoires géologiques sur puce pour les problématiques du stockage du CO₂. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français.
- [12] S. Morais, N. Liu, A. Diouf, D. Bernard, C. Lecoutre, Y. Garrabos and S. Marre, 2016, Monitoring CO₂ invasion processes at the pore scale using geological labs on chip, *Lab Chip*, 16, 3493–3502.
- [13] L. Zhou, Z. G. Qu, T. Ding, J. Y. Miao, 2016, Lattice Boltzmann simulation of the gas-solid adsorption process in reconstructed random porous media, *Physical review*, 93, 043101, 1-15.
- [14] T. Zheng, W. Zhou, D. Geng, Y. Li, Y. Liu, C. Zhang, 2020, Methanol steam reforming microreactor with novel 3D-Printed porous stainless steel support as catalyst support, *International journal of hydrogen energy*, 45, 14006-14016.
- [15] W. Lin , X. Li, Z. Yang , S. Xiong, Y. Luo , X. Zhao, 2020, Modeling of 3D Rock Porous Media by Combining X-Ray CT and Markov Chain Monte Carlo, *Journal of Energy Resources Technology*, 142, 013001, 1-8.
- [16] Q. Liu, X. Cui, C. Zhang, S. Huang, 2016, Experimental investigation of suspended particles transport through porous media: particule and grain size effect, *environmental technology*, 37, 7, 854-864.

- [17] G.C. Agbangla, E. Climent, P. Bacchin, 2012, Experimental investigation of pore clogging by microparticles: Evidence for a critical flux density of particle yielding arches and deposits, *Separation and Purification Technology*, 101, 42–48.
- [18] G. Chauveteau, L. Nabzar, J-P. Coste, SPE 39463, Physics and Modeling of Permeability Damage Induced by Particle Deposition, SPE International Symposium on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, 18-19 February 1998.
- [19] G. Kappel, G. H. Goldsztein, J. C. Santamarina, 2009, Particle transport in porous media: The role of inertial effects and path tortuosity in the velocity of the particles, *Applied physics letters*, 95, 194103.
- [20] G. Gerber, D.A. Weitz, P. Coussot, 2020, Propagation and adsorption of nanoparticles in porous medium as travelling waves, *Physical review research*, 2, 033074.
- [21] G. A. Kallio, M. W. Reeks, 1989, A numerical simulation of particle deposition in turbulent boundary layers, *International Journal of Multiphase Flow*, Volume 15, Issue 3, 433-446.
- [22] H.N. Unni, C. Yang, 2005, Brownian dynamics simulation and experimental study of colloidal particle deposition in a microchannel flow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 28–36.

Conclusion générale

Un des objectifs de la recherche actuelle et de l'Union Européenne est d'élaborer des solutions pérennes dans le but de limiter le réchauffement climatique observé depuis plusieurs décennies notamment du fait des émissions de CO₂. Une des approches qui a été proposée avec le projet BIGMAC est de combiner un stockage géologique avec une valorisation du CO₂ enfoui dans les aquifères salins profonds par bioconversion en CH₄ (méthanogénèse). La réaction de méthanogénèse est réalisée par des microorganismes présents dans ces environnements avec l'aide de la molécule d'H₂ comme apport d'énergie. Le but de ce travail de thèse était donc d'étudier la production d'H₂ *in situ* par oxydation du fer dans un milieu CO₂/H₂O et dans des conditions caractéristiques des aquifères.

Le manuscrit, qui découle de ces trois années de recherche sur le sujet, a été divisé en quatre parties. Les principaux résultats sont rappelés ci-dessous.

1. Principaux résultats obtenus

Le premier chapitre de ce manuscrit a permis de faire un état des lieux des principales techniques permettant de produire de l'hydrogène à l'échelle industrielle à partir des énergies fossiles et renouvelables. Nous avons notamment montré, au cours de ce chapitre, l'importance de pouvoir produire l'hydrogène directement au sein des réservoirs géologiques (pour la mise en œuvre de la réaction de méthanogénèse) afin d'occulter les contraintes liées au conditionnement et au transport de cette molécule (demande importante en énergie, fuite, *etc.*). Nous avons également détaillé la présence de sources naturelles d'hydrogène sur Terre principalement due à la réaction entre l'eau et les roches de la croûte terrestre (réaction de serpentinisation, fracturation des roches, *etc.*). Ces roches peuvent notamment être composées de métaux de transition comme le fer. Les mécanismes liés à la réaction entre le fer, le dioxyde de carbone et l'eau ont donc ensuite été abordés avec notamment un focus sur l'influence du couple pression/température sur la production d'hydrogène et la carbonatation du fer.

Pour étudier la production d'hydrogène à partir du système {Fe, CO₂, H₂O} sous pression et en température, de nouveaux outils innovants micro- et millifluidiques ont été développés.

Le deuxième chapitre était consacré aux protocoles de fabrication de ces outils ainsi qu'aux techniques d'analyses utilisées pour le suivi de la réaction de production d'H₂ à partir de l'oxydation du fer en milieu CO₂/H₂O. Nous avons mis en évidence l'utilité des microréacteurs en saphir comparés aux microréacteurs en silicium/borosilicate. Les microréacteurs en saphir ont été conçus et qualifiés dans des conditions de pression/température bien plus élevées que notre besoin (>200 bar/ >80°C) avec la possibilité de réaliser des analyses *in situ*. A l'échelle millifluidique, un réacteur en saphir a été développé et qualifié afin de pouvoir déterminer les cinétiques de la réaction de production d'H₂. L'innocuité du matériau ainsi que les connectiques utilisées permettent de réaliser des expériences anaérobies, sans contaminations (externes ou internes) et sous pression/température. Avec la présentation des protocoles de préparation aux différentes analyses (DRX, TEM, MEB, XPS, ICP, ATG, *etc.*), nous avons décrit les stratégies mises en place afin d'analyser les échantillons (solides, liquides et gazeux).

Le troisième chapitre s'est consacré à la détermination des cinétiques de production d'hydrogène. Basées sur l'utilisation du réacteur millifluidique en saphir, des expériences entre 1 et 200 bar de CO₂ pour des températures comprises entre 20 et 80 °C ont été menées. Dans un premier temps, la phase solide de la réaction de production d'H₂ a été étudiée afin d'apporter des éléments de compréhension des mécanismes entrant en jeu. Elles ont pu mettre en évidence un intermédiaire de réaction entre la poudre de fer initiale et les carbonates de fer : la chukanovite. Enfin, des études paramétriques ont été menées afin de quantifier la production d'hydrogène en fonction de la pression et du degré d'oxydation de la poudre. Elles ont été réalisées à partir d'une poudre de fer commerciale caractérisée en amont. Le traitement des données de la phase gazeuse pour des expériences à différentes températures ont permis de déterminer la loi cinétique. Ces cinétiques ont ensuite été utilisées pour évaluer la quantité d'hydrogène qui pourrait être produite dans les conditions réelles de pression-température d'un site d'injection de CO₂ (projet Sleipner).

Enfin, le quatrième chapitre constitue une première approche sur la mise en œuvre de la réaction de production d'H₂ dans un milieu poreux. Ceci a été réalisé *via* l'exploitation de microréacteurs en saphir dans le cadre de l'invasion du CO₂ dans un milieu poreux saturé en eau. La caractérisation des outils a débuté par la détermination des propriétés intrinsèques

liées à leur géométrie (porosité, perte de charge, perméabilité). Ensuite, l'invasion du CO₂ dans ces milieux saturés en eau été observé afin d'étudier la saturation obtenue en fonction des différents paramètres (débit, température, phases du CO₂) lors des phénomènes d'invasion. L'obtention des différentes données de saturation a permis de se positionner par rapport aux résultats trouvés dans la littérature et de qualifier l'utilisation de microréacteurs en saphir dans le cadre de notre application. Enfin, l'injection de particules de fer dans le microréacteur a permis de mettre en place une stratégie d'injection à bas débit du mélange Fe + H₂O pour les prochaines expériences. Cette stratégie a notamment permis de démontrer la faisabilité du projet BIGMAC. En effet, une expérience a pu être réalisée à 65°C, 20 bar de CO₂ dans un milieu poreux saturé en AGW en présence de micro-organismes méthanogènes. Les observations optiques permis d'identifier la formation d'agglomérats de carbonates et d'occlusions entre les pores.

2. Perspectives

Les résultats obtenus au cours de ces trois années de recherche ainsi que le développement de nouveaux outils micro- et millifluidiques apportent de nombreuses perspectives. On peut notamment citer des axes d'approfondissement propres au sujet de thèse (production d'hydrogène) ou alors des axes de développement permettant de converger vers les objectifs du projet BIGMAC (aspects microfluidiques).

A. Axes d'approfondissement centrés sur la production d'hydrogène

Dans ce manuscrit, l'influence de la température, du temps et de la pression a été étudiée afin de déterminer les cinétiques de la production d'hydrogène. Cependant, d'autres études paramétriques peuvent être réalisées. Par exemple, on peut étudier l'influence de la salinité de l'eau, la taille et la morphologie des particules de fer sur la quantité d'hydrogène produit.

Dans un premier temps, on peut remplacer la phase liquide (eau) utilisée dans le chapitre 4 par une saumure plus représentative des milieux géologiques et étudier l'influence sur la production d'hydrogène et la carbonatation de fer.

Concernant l'influence de la taille, une expérience préliminaire a été réalisée avec une poudre commerciale de chez Sigma Aldrich dont les particules sphériques ont une taille d'environ 25 nm. L'expérience a été effectuée dans un réacteur en saphir pressurisé à 80 bar pour une durée de 1h à 50°C suivant le protocole exécuté pour les cinétiques. Il y a 5,4 fois plus d'hydrogène pour des particules de 80 nm que pour des particules de 25 nm. Néanmoins, des analyses approfondies sont nécessaires pour statuer définitivement sur ces résultats. Il est important de connaître précisément la taille des particules, le taux d'oxydation de la poudre et sa surface spécifique.

Les résultats obtenus pour la production d'hydrogène à partir d'une poudre commerciale pourront également être complétés par d'autres tests obtenus à partir d'un déchet réel de fer (suite à l'usinage de métaux ferreux ou un objet métallique en fin de vie). Il serait intéressant, en amont, de caractériser ce type d'échantillon afin de connaître sa composition globale et son taux d'oxydation. Une étude réalisée à pression atmosphérique par Eba *et al* (2020) a montré que la cinétique de réaction de production d'hydrogène à partir d'un déchet ferreux était plus lente qu'à partir du fer pur.

B. Axes de développement associés à la microfluidique

Le projet BIGMAC est basé en particulier sur l'utilisation d'outils microfluidiques pour étudier la bioconversion du CO₂ en CH₄. Il est donc nécessaire de les intégrer plus largement dans l'étude de la production d'hydrogène. Comme nous l'avons abordé dans le chapitre 4, les outils microfluidiques pourront permettre d'étudier les phénomènes se produisant à l'échelle du pore.

Cela permettrait d'obtenir des informations sur le transport particulaire avec la formation ou non de bouchons à cause de la précipitation des sels ou des carbonates. Ensuite, il serait intéressant de réaliser, au sein du milieu poreux, en continu, la réaction de méthanogénèse à partir du fer, du CO₂ et des méthanogènes vivant dans un milieu de culture. La preuve de concept de la réaction complète a été réalisée en réacteur millifluidique où du méthane a pu être détecté par une analyse par micro chromatographie en phase gazeuse. Il serait intéressant d'étudier la répartition entre les différentes phases (solide, liquide et

gazeuse) ainsi que la corrélation entre l'hydrodynamique fluide et la réactivité chimique des espèces mises en jeu lors de la méthanogénèse.

Annexes

1. Techniques de caractérisation

A. Micro chromatographie en phase gazeuse

La micro GC utilisée pour les analyses de gaz est constituée de trois sous-ensembles comme le montre la Figure 128 :

- Injecteur : système constitué de vanne à 6 voies qui agit par mouvements de rotation pour faire passer l'échantillon vers la colonne chromatographique,
- Colonne chromatographique : élément permettant de séparer les composants constituant l'échantillon pour les emmener jusqu'au détecteur,
- Détecteur : catharomètre basé sur le principe du pont de Wheastone pour détecter les composants d'un échantillon.

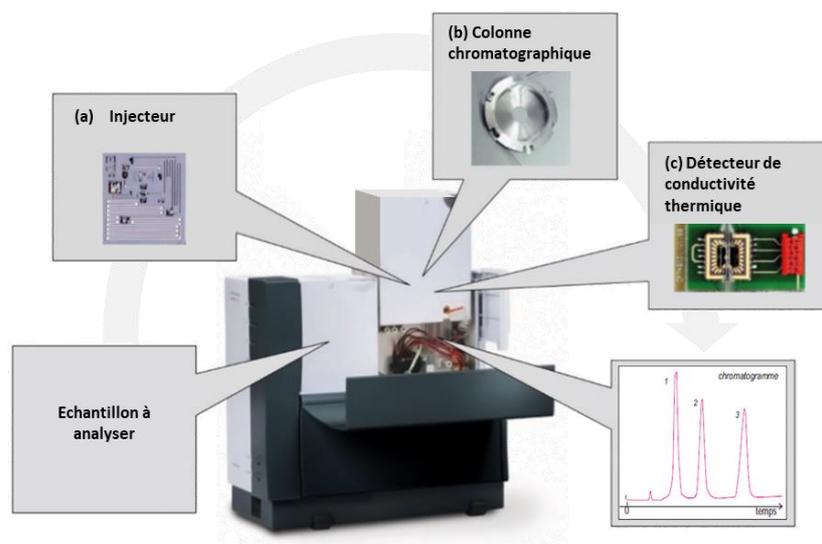


Figure 128 : Micro GC Varian CP-4900 PRO avec description des différents éléments, de l'échantillon jusqu'à l'obtention du chromatogramme (a) injecteur micro-usiné, (b) colonne chromatographique à faible calibre et (c) détecteur de conductivité thermique [1].

La Figure 129 représente en détail le chemin suivi par l'échantillon de gaz pour être analysé. Une fois connecté à la micro GC, l'échantillon est aspiré par une pompe avant d'être chauffé et envoyé vers les deux injecteurs.

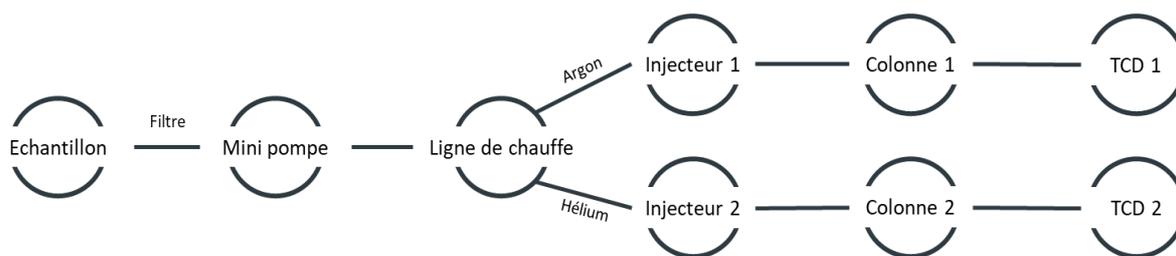


Figure 129 : Configuration de la Micro GC schématique pour l'analyse d'un échantillon].

Un injecteur fonctionne sous deux modes différents : échantillonnage et injection. En mode « échantillonnage », une mini-pompe va aspirer l'analyte pour le transférer vers la ligne de chauffe (température de 100°C). Il est ensuite séparé et acheminé vers deux injecteurs pour remplir leur boucle comme le décrit la Figure 130. En mode « injection », la vanne des injecteurs pivote pour que le gaz vecteur (gaz inerte Ar ou He) puisse traverser la boucle et entraîner l'analyte vers la colonne chromatographique.

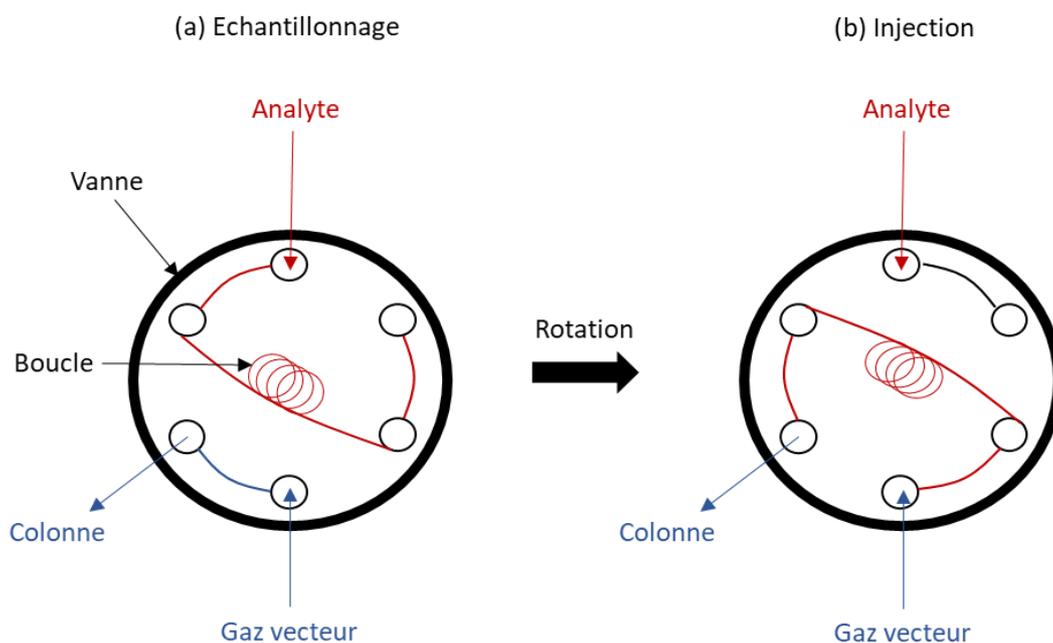


Figure 130 : Schéma de la circulation de l'analyte à l'intérieur de l'injecteur. (a) L'analyte remplit la boucle de 10 μ l de la vanne 6 voies avec en parallèle l'alimentation de la colonne par le gaz vecteur. (b) Suite à la rotation de la vanne, le gaz vecteur entraine l'analyte vers la colonne chromatographique.

Chaque injecteur est relié à une colonne chromatographique. La première est constituée d'un tamis moléculaire dédié aux gaz comme par exemple CO, CH₄, NO, H₂. La

seconde est pour les solvants volatiles, le CO₂, les molécules hydrocarbonées, ...etc. La phase stationnaire de la colonne chromatographique va séparer les composants gazeux en fonction de leur structure et de leurs propriétés physico-chimiques. Ils vont parcourir la colonne grâce à la phase mobile ou gaz vecteur plus ou moins rapidement. Le temps de sortie, mesuré à partir de l'injection, est nommé « temps de rétention » (t_r). Il est caractérisé par un facteur de rétention k défini par :

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} \quad \text{Equation 82}$$

Avec t_m = le temps mort correspondant au temps que met un composé non retenu à sortir de la colonne.

Les composés sortant séparément de la colonne sont ensuite détectés par un catharomètre ou détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector). Comme son nom l'indique, le détecteur mesure la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur de référence et celui entraînant l'analyte. Lorsqu'une espèce chimique est présente en sortie de colonne, cela a pour effet de faire varier l'impédance de référence appelée « Z_{ref} ». Sous l'effet de cette variation, la différence de potentiel aux bornes du pont de Wheastone varie (le pont est déséquilibré car il y a un courant passant dans l'ampèremètre). La variation de conductivité électrique permet de générer un signal électrique propre à chaque composé [2, 3]. Le logiciel OpenLab permet de visualiser et de traiter les chromatogrammes ainsi obtenus.

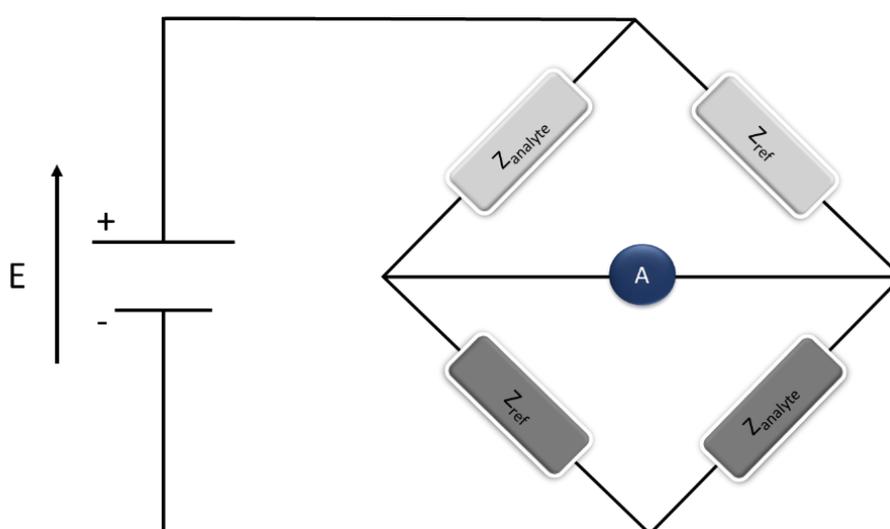


Figure 131 : Schéma du pont de Wheastone avec A l'ampèremètre qui mesure le courant électrique, Z_{ref} l'impédance du filament de référence et $Z_{analyte}$ l'impédance du filament parcouru par l'analyte..

La variation de conductivité thermique permet de générer un signal électrique propre à chaque composé [2]. Le logiciel OpenLab permet de visualiser et de traiter les chromatogrammes ainsi obtenus (Figure 132).

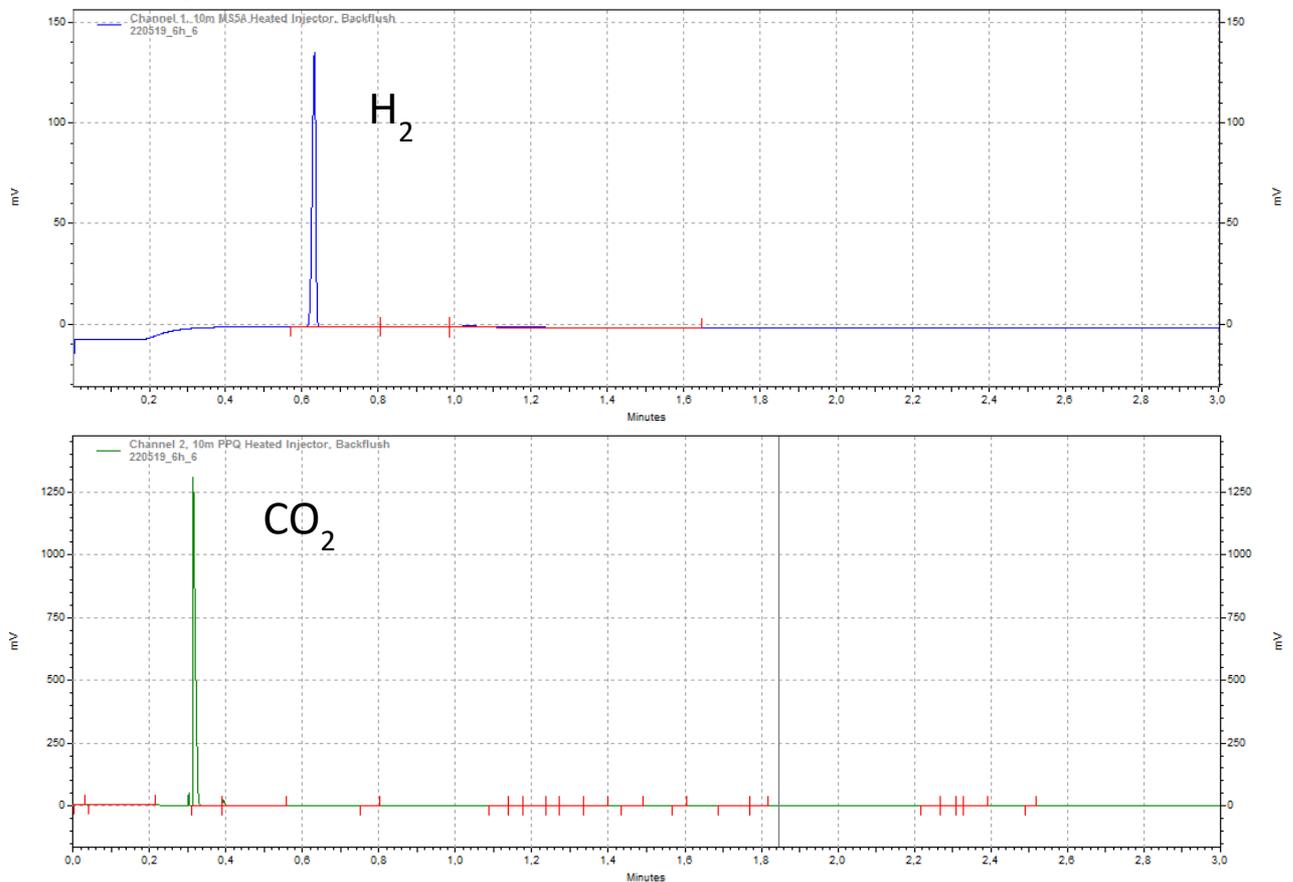


Figure 132 : Chromatogrammes obtenus en sortie de colonne 1 et 2 pour un mélange H₂/CO₂.

B. Diffraction des rayons X

Un diffractomètre de rayon X est constitué essentiellement de 3 ensembles [4]:

- Un tube à rayon X : tube permettant de générer les rayons X
- Un porte échantillon avec un échantillon
- Un détecteur de rayon X et un goniomètre

Afin de pouvoir générer les rayons X, il est nécessaire d'appliquer un signal haute tension négatif entre deux électrodes généralement appelées « cathode » et « anode ». Sous cette différence de potentiel, un faisceau d'électrons se propage de la cathode vers l'anode. Les électrons sont ensuite freinés par l'anode, ce qui génère un rayonnement de freinage dit de « Bremsstrahlung » dont une partie appartient au domaine des rayons X. De plus, les atomes de l'anode, excités par les électrons, émettent aussi un rayonnement X (fluorescence X). La Figure 133 représente le principe de génération de rayons X.

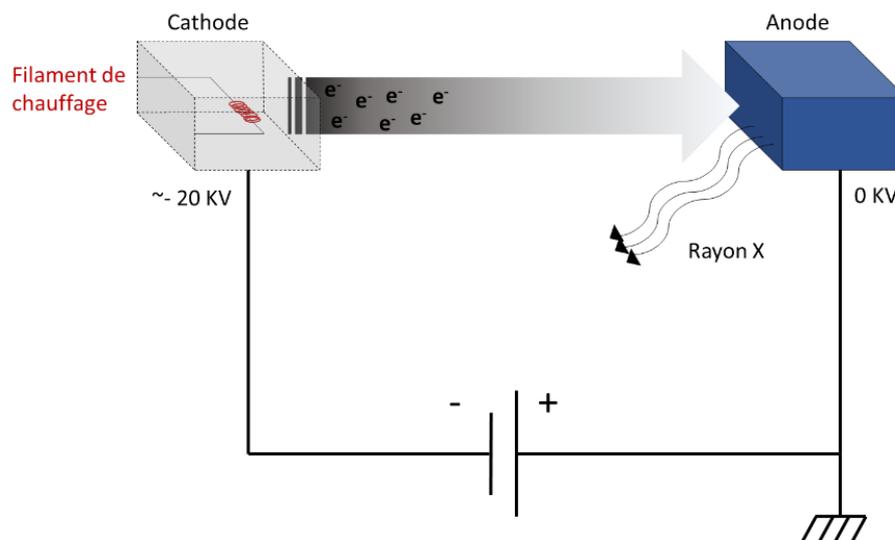


Figure 133 : Schéma de principe de génération de rayons X.

L'échantillon est bombardé par les rayons X incidents provoquant une oscillation du nuage électronique des atomes. Ce phénomène « diffusion de Rayleigh » implique une réémission des ondes de même fréquence et de phase cohérente. Les interférences des rayons diffusés par chaque atome dépendent de la structure atomique de la matière. La direction de ce faisceau diffracté est déterminée par la loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Equation 83}$$

Avec d = la distance inter réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l), θ l'angle de déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement diffracté.

Au cours de l'analyse, l'échantillon effectue une rotation (mouvement uniforme de vitesse angulaire θ). Le rayonnement diffracté issu de l'échantillon converge en un point situé sur le cercle de mesure. Un goniomètre est utilisé pour effectuer un balayage de l'angle de

diffraction tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse 2θ . A partir des angles de diffraction et de l'intensité des rayons X mesurée par le détecteur et le goniomètre, il en est déduit l'arrangement des atomes dans l'espace constituant le matériau analysé.

Les informations récoltées sont ensuite traitées via des logiciels spécialisés contenant des matériaux de référence comme le montre la Figure 134. Un diffractogramme représente la carte d'identité d'un matériau et est composé de raies caractérisées par leur position en fonction des dimensions de la maille élémentaire.

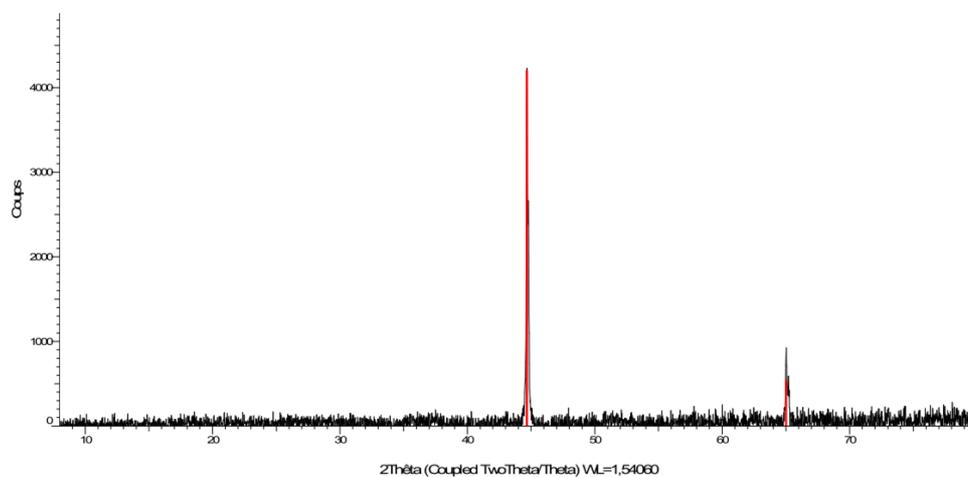


Figure 134 : Diffractogramme traitée avec le logiciel EVA d'une poudre par DRX et correspondance avec les raies caractéristiques du fer.

C. Spectroscopie photoélectronique à rayon X

Cette technique repose sur l'effet photoélectrique et permet d'obtenir la structure électronique et l'environnement chimique des atomes présents dans une couche d'un échantillon sur une épaisseur variant de 1 à 10 μm . De plus, il est possible de réaliser une analyse quantitative des éléments détectés.

La Figure 135 montre le principe de la méthode « XPS ». L'appareil est composé de 4 éléments principaux :

- un système de vide
- une source de rayon X

- un analyseur d'énergie électronique
- un système de traitement des données

L'échantillon à mesurer est déposé dans une chambre de préparation afin d'être soumis à un vide de 10^{-8} mbar (ultra vide). Il est ensuite irradié avec des rayons X qui sont généralement générés par un faisceau d'électrons de haute énergie (~ 10 keV) frappant une anode. Pendant la mesure, les anodes sont refroidies car la majeure partie de l'énergie électronique incidente est convertie en chaleur.

Sous l'effet du bombardement des rayons X, les atomes constituant l'échantillon reçoivent une quantité d'énergie $h\nu$ et deviennent instables. Afin que les noyaux retrouvent leurs états initiaux, des électrons sont éjectés. D'après la loi de conservation de l'énergie, l'électron arraché possède la totalité de l'énergie du photon incident. Ces électrons qui sont arrachés parcourent une distance qui dépend du matériau et de l'énergie reçue. Les photoélectrons qui ont une énergie suffisante pour s'échapper de l'échantillon irradié dans la chambre à vide sont ensuite séparés et comptés par l'analyseur. Les données collectées sont analysées par des logiciels.

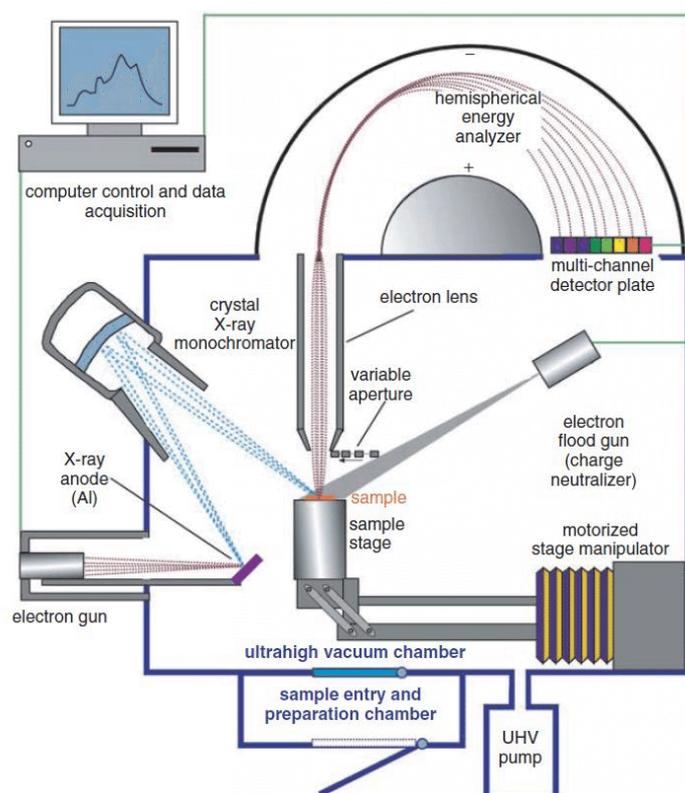


Figure 135 : Principe de fonctionnement d'une machine d'analyse par XPS [5].

Ci-dessous, est présenté un spectre XPS venant d'une poudre de fer commerciale. On peut voir que le spectre est composé de plusieurs pics caractéristiques des niveaux électroniques des éléments présents à la surface de cet échantillon. L'intensité des pics étant liée à leur concentration, on peut réaliser une analyse quantitative.

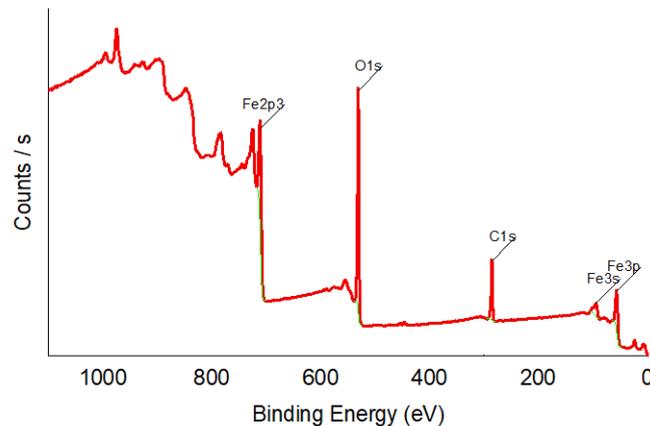


Figure 136 : Exemple de spectre obtenu par XPS suite à l'analyse d'une poudre de fer commerciale contenant du fer entouré d'une couche d'oxyde et ayant une contamination classique au carbone.

D. Microscopie électronique

a. Principe [6, 7]

Dans le domaine de la microscopie électronique, deux techniques ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET). Cette dernière sera détaillée dans la suite de cette partie. Comme on peut le voir sur la Figure 137, le MEB utilise les électrons primaires rétrodiffusés ainsi que les électrons secondaires alors que le MET s'intéresse aux électrons transmis et diffusés.

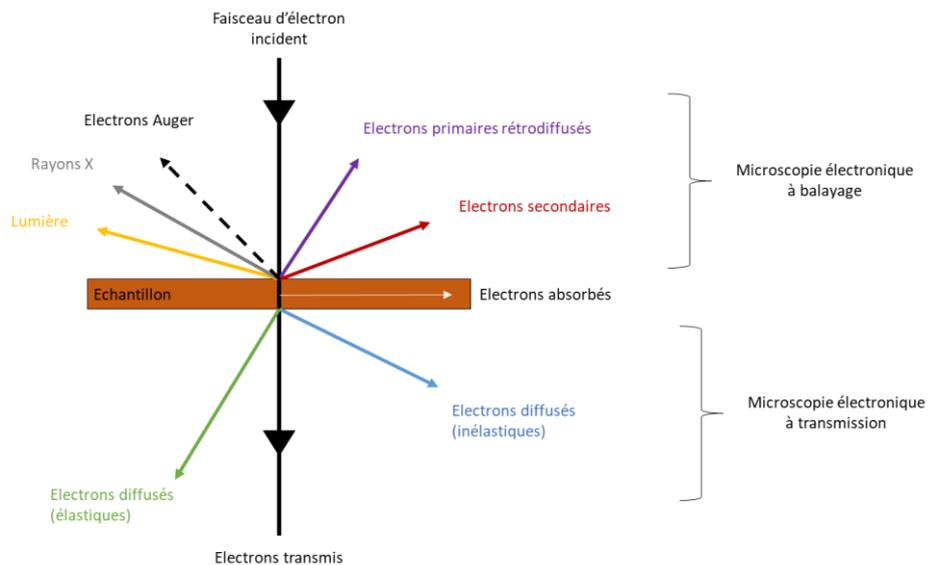


Figure 137 : Schéma de principe d'interactions entre un faisceau d'électron et un objet.

b. Microscopie électronique à transmission

Les éléments de base constituant un microscope électronique sont :

- le canon à électrons pour générer les électrons
- la tension d'accélération pour accélérer le faisceau d'électrons
- le vide pour éviter l'absorption des électrons par la matière
- les lentilles électromagnétiques (enroulement de spires parcourues par un courant permettant de générer un champ magnétique le long de l'axe de propagation du faisceau) et les diaphragmes pour contrôler le flux et maîtriser la trajectoire des électrons
- une caméra
- l'écran de visualisation

Basés sur l'extraction d'électrons d'une surface métallique (appelée « cathode »), deux types de canon à électrons existent sur le marché : le canon à émission thermoïonique et le canon à émission de champ. Lorsque la surface de la cathode est soumise à un potentiel négatif suffisamment élevé (plusieurs dizaines de kV), il y a émission d'électrons au voisinage de la cathode indépendamment de la température. Les électrons de la bande de conduction franchissent la barrière de potentiel liée à la surface par effet tunnel.

La tension d'accélération U donne la vitesse voulue aux électrons en appliquant une différence de potentiel entre la cathode et une anode pour accélérer le faisceau d'électrons. Elle est reliée à la longueur d'onde λ dans le cas d'une particule non relativiste par :

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{U}} \quad \text{Equation 84}$$

ou si la vitesse v est proche de c ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) par :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \left(\frac{1 + eV}{2m_0c^2} \right)}} \quad \text{Equation 85}$$

Avec m_0 = la masse de l'électron au repos et h la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).

L'ensemble du microscope doit être maintenu sous vide car la pointe émettrice est sensible à la contamination. De plus, l'électron pourrait être dévié, freiné ou arrêté lors d'une collision avec un atome. Enfin, cela empêche aussi la contamination de l'échantillon, ce qui engendrerait l'appauvrissement du contraste et des dommages sur l'échantillon. Le canon à électrons est placé sous ultravide ($< 10^{-8} \text{ Pa}$) alors que le reste de la colonne est sous vide secondaire ($0.1 \text{ à } 10^{-7} \text{ Pa}$).

Le microscope électronique à transmission possède quatre types de lentilles électromagnétiques différentes : les lentilles condenseurs et de projection, la lentille « objectif » et celle intermédiaire. Les lentilles sont couplées avec trois types de diaphragmes : condenseur, objectif et de sélection d'aire.

L'acquisition des images se fait par des caméras couplées à des capteurs CCD (Charge Coupled Device ou dispositif à transfert de charge).

L'écran est composé d'une poudre phosphorescente qui émet de la lumière dans une gamme jaune-vert sous l'impact des électrons. On visualise sur l'écran soit le plan focal image de la lentille objectif où se situe le cliché de diffraction soit le plan image de la lentille objectif où se situe l'image de l'objet. La diffraction électronique comme le montre la Figure 138 permet donc d'obtenir des clichés de diffraction (b) à une échelle microscopique en corrélation avec l'image (a).

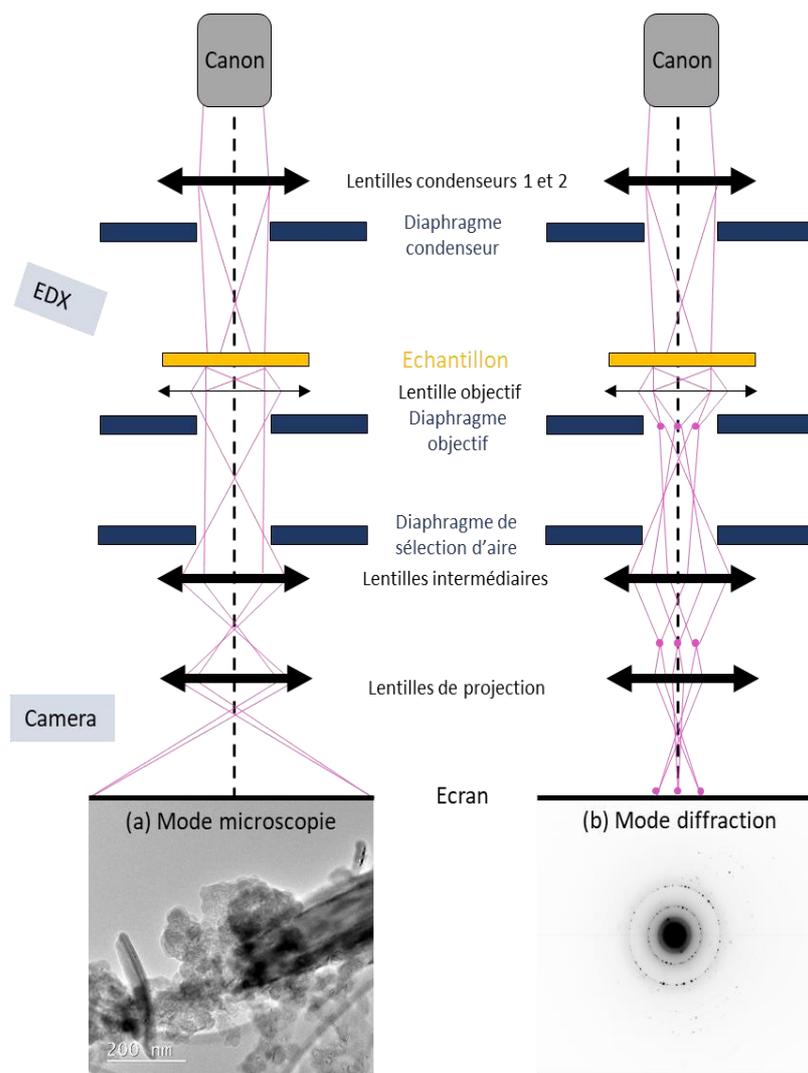


Figure 138 : Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission avec (a) le mode de microscopie pour obtenir une image et en (b) de mode diffraction pour observer le cliché de diffraction pour un échantillon de FeCO_3 .

E. Analyse thermogravimétrique

Dans le cadre d'une analyse thermogravimétrique, la variation de masse de l'échantillon est suivie à l'aide d'une microbalance de haute précision. Ce module de pesée est placé dans un four dont la température est contrôlée par ordinateur. Les résultats sont traités à l'aide d'un logiciel qui permet d'obtenir un graphique représentant la perte de masse de l'échantillon (%) en fonction du temps comme le montre la Figure 139. La température du four en fonction du temps est une donnée qui peut aussi y être représentée. On s'intéresse à la dérivée des courbes pour évaluer précisément la variation de masse.

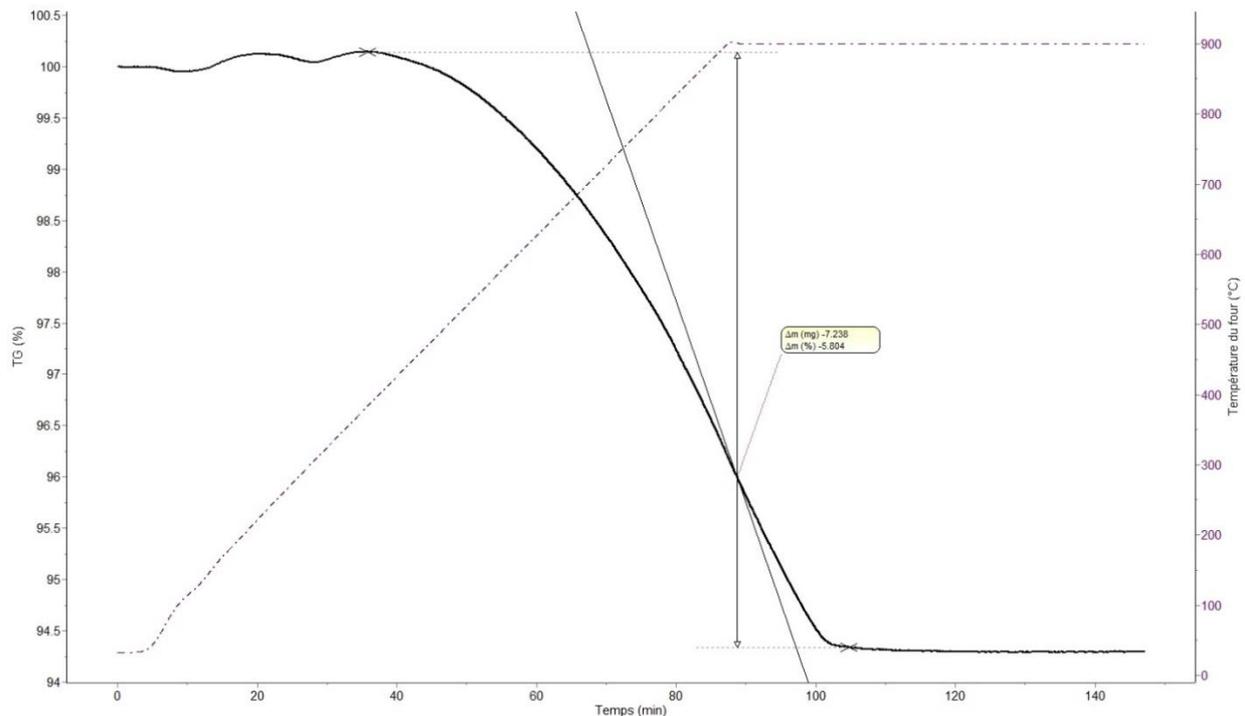


Figure 139 : Analyse thermogravimétrique d'une poudre sous atmosphère Ar/H₂ : représentation du pourcentage en masse et de la température du four en fonction de la température.

F. Spectroscopie à plasma à couplage inductif

Cette technique possède l'avantage d'analyser simultanément des éléments à très faible concentration (0,1 mg/l) mais à l'inconvénient d'être destructrice [8]. Comme le montre la Figure 140, le spectromètre à plasma à couplage induit est constitué de 3 sous-ensembles. On recense notamment :

- le système permettant d'introduire l'échantillon à analyser
- une torche à plasma : source plasma entourée d'une bobine
- le spectromètre optique : appareil permettant d'analyser la lumière émise par les éléments contenus dans l'échantillon à analyser

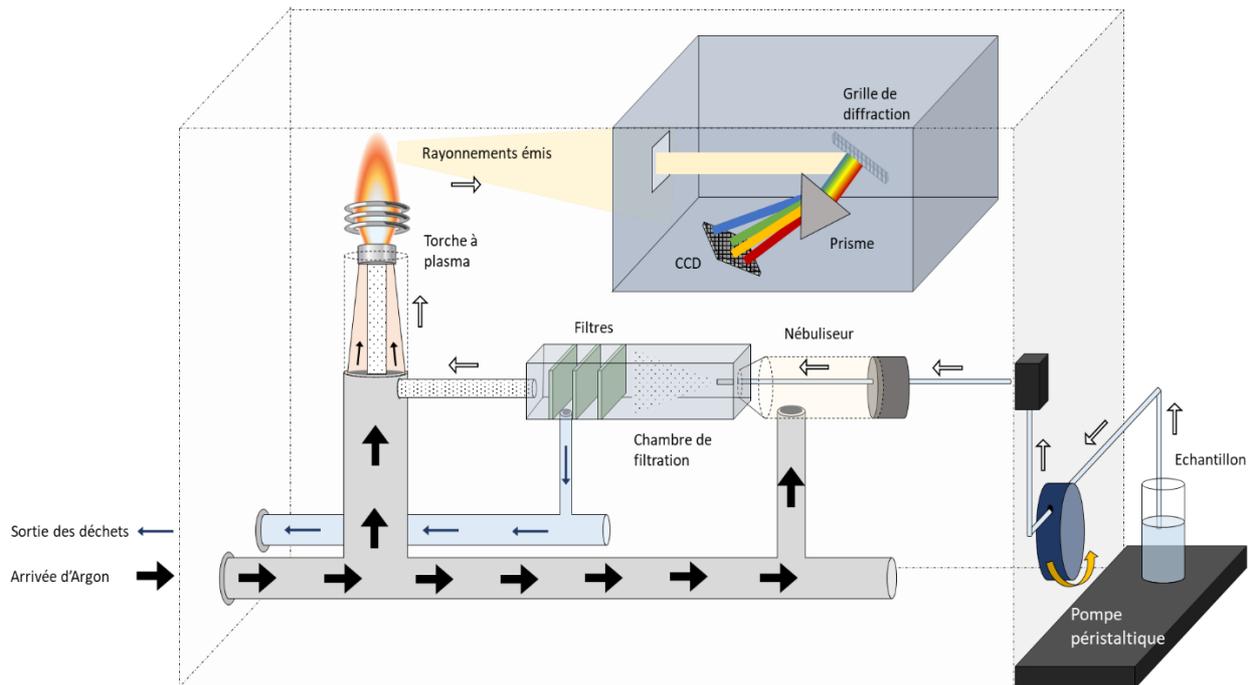


Figure 140 : Principe de fonctionnement d'un appareil pour une analyse par ICP.

Une fois que l'échantillon est mis en place, une pompe péristaltique transporte le liquide de l'échantillon vers le nébuliseur où un flux d'argon est introduit. Le rôle du nébuliseur est de transformer le liquide en aérosol (ensemble de particules fines, solides, liquides et gazeuses) pour qu'il puisse être filtré (élimination des plus grosses particules) puis amené vers la torche à plasma. Au niveau de la source plasma, une décharge électrique pulsée est générée permettant d'introduire des électrons. Ces derniers sont ensuite accélérés par un champ magnétique créé par la bobine et entrent en collision avec les atomes d'argon pour les ioniser. Sous l'effet de l'ionisation, les éléments constituant l'échantillon (atomes, ions) se trouvent dans un état excité. Pour retrouver un niveau d'excitation plus stable, ces éléments émettent un rayonnement (photon) qui leur est propre. Le spectromètre optique détecte le photon émis et transforme l'information en signal électrique grâce à un détecteur de type dispositif à couplage de charge (CCD). L'intensité mesurée peut ensuite être reliée à une concentration par comparaison avec les signaux obtenus sur des solutions étalons (concentration connue de l'élément étudié).

2. Milieu de culture AGW

Pour étudier l'impact de la salinité de la phase liquide sur la production d'hydrogène, l'eau pure a été remplacée par une solution de type AGW (Artificial Ground Water) basée sur les travaux de Dupraz *et al.* [9]. Le milieu AGW est notamment utilisé dans le projet BIGMAC comme un milieu de culture pour les méthanogènes. La répartition ainsi que la fonction des éléments contenus dans AGW pour 1l de milieu sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 21: Composition du milieu AGW avec la quantité et la fonction associées à chaque composé.

Composé	Quantité	Unité	Fonction
NaCl	25,84	g	Sels
KCl	0,149		
(6H ₂ O)MgCl ₂	1,423		Source de magnésium
(2H ₂ O)CaSO ₄	1,377		Source de soufre
(2H ₂ O)CaCl ₂	0,735		Source de calcium
NH ₄ Cl	0,0267		Source d'azote
Yeast Extract (extrait de levure) (solution stock de 10%)	10	ml	Source de carbone (énergie)
Eau déminéralisée (Milli-Q/ résistivité = 18 MΩcm)	1000		-
Résazurine	1		Indicateur coloré pour la présence de l'oxygène
K ₂ HPO ₄ (solution stock à 0.03M)	0,250		Source de phosphate et de potassium
Na ₂ S 2.5%	10		Réduire en oxygène le milieu
SL10	1		Oligoéléments pour la croissance des méthanogènes

Avant que le milieu soit placé dans un contenant hermétique, le pH est ajusté à 7±0,5. Au final, le milieu est dégazé avec un mélange de gaz H₂/CO₂. Avant une expérience, le milieu est tamponné avec de l'HEPES pour atteindre une concentration de 120 mM.

3. Analyse XPS de FeCO_3

En support de l'analyse par TEM et DRX, une analyse par XPS a été réalisée sur la surface de la poudre finale obtenu après 8h de réaction. Le spectre général (survey) est présenté sur la Figure 141. Les pics sont en adéquation avec les résultats attendus pour des carbonates de fer, notamment ceux du fer ($\text{Fe}2p_3$ vers 710 eV), celui de l'oxygène ($\text{O}1s$ vers 530 eV) et celui du carbone ($\text{C}1s$ vers 285 eV).

Les spectres haute résolution ont été enregistrés afin d'identifier des différences par rapport à ceux de la poudre de fer initiale.

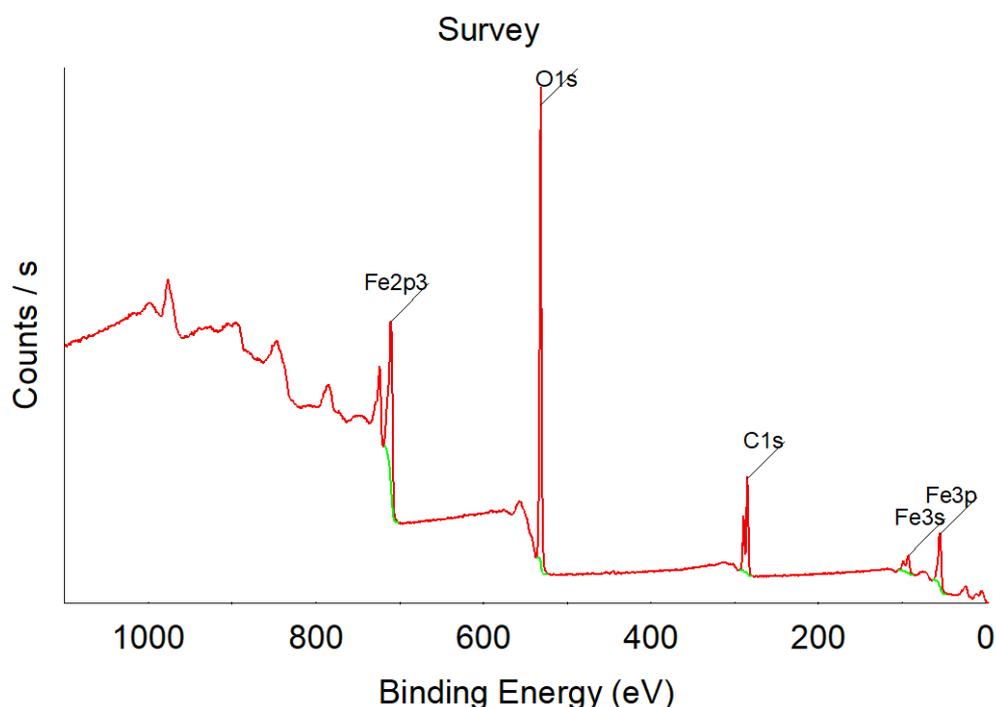


Figure 141 : Spectre général XPS sur la poudre traitée 8h à 50 °C et 80 bar de CO_2 .

La Figure 142 propose le spectre XPS haute résolution $\text{Fe}2p$ (i.e. $\text{Fe}2p_1$ - $\text{Fe}2p_3$) desommé. Il existe une différence de signature avec la Figure 67 (poudre de fer initiale) notamment avec la disparition de la composante du fer métal et l'apparition d'un épaulement vers 715 eV caractéristique de la liaison correspondant à la forme carbonatée du fer [10].

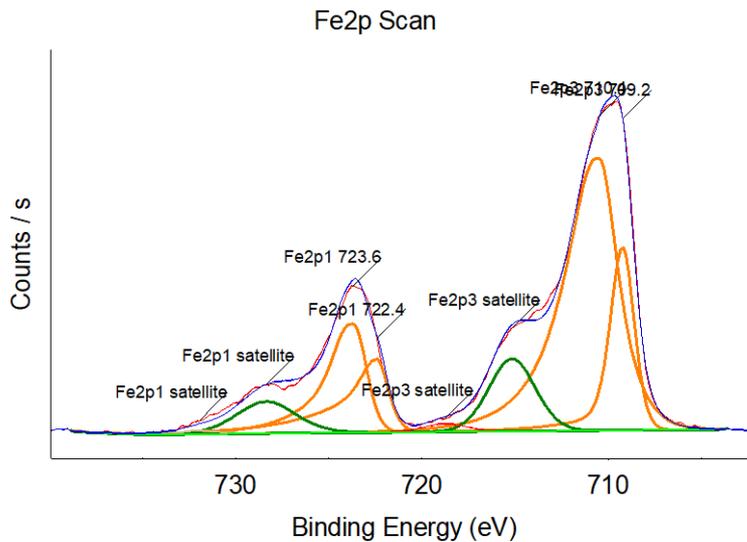


Figure 142 : Spectre XPS haute résolution Fe 2p du fer.

La Figure 143 propose le spectre haute résolution du carbone C1s desommé. Le pic de la liaison carbone-carbone (noté C1s C-C) à 284,7 eV est toujours présent avec ses composantes oxydes natives qui lui sont associées à 285,1 eV (C1s C-CO), 286,4 eV (C1s C-O) et 288,1 eV (C1s COOR). Ces pics restent associés au carbone de pollution. Cependant, et contrairement à la Figure 68, la composante associée aux carbonates vers 289,6 eV est plus intense, avec une réponse majoritaire sur le spectre O1s à 531,7 eV (Figure 144). On retrouve par ailleurs dans le spectre O1s les composantes oxydes du fer (Fe (III) à 529.9 eV et Fe (II) à 530.7 eV) minoritaires.

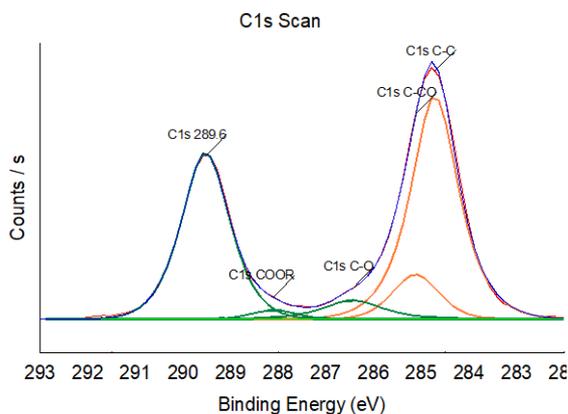


Figure 143 : Spectre XPS haute résolution C1s du carbone.

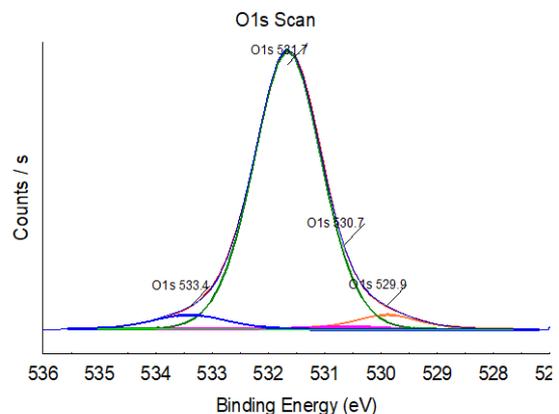


Figure 144 : Spectre XPS haute résolution O1s de l'oxygène.

Le Tableau 22 récapitule les informations quantitatives obtenues suite à l'analyse par XPS de la phase solide obtenue après 8h de réaction. De plus, on retrouve aussi l'ensemble et de liaisons chimiques obtenues à partir des analyses par XPS.

Tableau 22 : Bilan des liaisons chimiques à la surface des particules traitées pendant 8h à 50 °C sous 80 bar de CO₂.

Atome	Energie (eV)	Pourcentage atomique (%)	Attribution
C1s	284,7	17,5	C-C, CHx
	285,1	3,2	C-CO
	286,4	1,9	C-O
	288,1	0,6	R-O-C=O
	289,6	12,7	Carbonates
O1s	529,9	2,4	O (Fe ³⁺)
	530,7	0,5	O (Fe ²⁺), O=C
	531,7	45,8	Carbonates
	533,4	2,5	H ₂ O
Fe2p3	709,2	3,0	FeCO ₃
	710,4	9,9	

Le pourcentage atomique de carbone relié aux carbonates (12,7 % at.) est équivalent à celui du fer (12,9 % at.). Le pourcentage atomique de l'oxygène attribué aux carbonates CO₃²⁻ est par conséquent trois fois plus élevé (i.e. 45,8 % at. expérimental) en accord avec le résultat attendu (environ 40% at.).

Références :

- [1] Agilent Technologies, 2015, Manuel d'utilisation, Micro chromatographe en phase gazeuse.
- [2] Frédéric Thibaut-Starzyk, Les matériaux micro et mésoporeux – Caractérisation, EDP Sciences, 2012, 304 p.
- [3] A. Moussa, P. Ponsonnet, 1981, Mesure des résistances, forces électromotrices et différences de potentiel, In Cours de physique III, Electricité, 1^{er} volume, électrostatique, électrocinétique, 586, André Desvigne, 1981, p. 223-253.
- [4] N. Broll, 1996, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X (P1080 V2), Paris, France : Editions, Techniques de l'Ingénieur, Mesures - Analyses | Techniques d'analyse.
- [5] J. C. Vickerman and I. S. Gilmore edithors, Surface Analysis – The Principal Techniques, 2nd Edition, Manchester Interdisciplinary Biocentre, University of Manchester, UK IAN S. GILMORE National Physical Laboratory, Teddington, UK.
- [6] N. Delorme, La microscopie électronique, cours magistrale (Université du Maine), 2016-2017.
- [7] N. Delorme, Microscopie électronique à transmission, cours magistrale (Université du Maine), 2016-2017.
- [8] J. Frayret, J-M. Mermet et H. Paucot, 2012, ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique (P2719 V2), Paris, France : Editions, Techniques de l'Ingénieur, Mesures - Analyses | Techniques d'analyse.
- [9] S. Dupraz, A. Fabbri, C. Joulian, M-C. Dictor, F. Battaglia-Brunet, B. Ménez, C. Crouzet, B. Henry, F. Garrido, 2013, Impact of CO₂ concentration on autotrophic metabolisms and carbon fate in saline aquifers – A case study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119, 61-76.
- [10] J. K. Heuer, J.F. Stubbins, 1999, An XPS characterization of FeCO₃ film from CO₂ corrosion, *Corrosion Science*, 41, 1231-1243.

Approches micro- et millifluidiques pour étudier la production d'hydrogène dans les milieux multiphasiques CO₂/H₂O dans les conditions géologiques

Résumé : Le principal challenge lié au réchauffement climatique concerne la gestion des émissions de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone (CO₂). Une des stratégies pour répondre à cette problématique repose sur le stockage géologique de ce déchet au sein des aquifères salins. Une voie envisagée pour combiner stockage et valorisation du CO₂ est sa bioconversion en méthane (CH₄) par des micro-organismes vivant dans ces environnements profonds par méthanogénèse (objectif du projet ERC BIGMAC). Toutefois, cette bioconversion nécessite la présence d'hydrogène. Ainsi, une voie prometteuse pour générer artificiellement de l'hydrogène *in situ* est l'oxydation du fer dans les milieux aqueux saturés en CO₂ ($\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$). Le principal objectif de ce travail de thèse concerne donc la détermination des cinétiques de production d'hydrogène dans un milieu aqueux contrôlé en pression de CO₂ (1-200 bar) et en température (25-80 °C). Pour réaliser les expériences, un réacteur millifluidique en saphir a été développé, optimisé et couplé avec des techniques de caractérisation spécifiques (*i.e.* chromatographie en phase gazeuse, diffraction des rayons X, *etc.*). Cela a permis d'étudier et de quantifier la production d'hydrogène principalement en fonction du temps, de la température et de la pression. L'acquisition de ces données a permis une première estimation de la quantité d'hydrogène pouvant être produite au sein d'un aquifère. Cependant, afin de prendre en compte les caractéristiques géométriques du lieu de stockage (*i.e.* milieu poreux), nous avons développé et utilisé des outils microfluidiques mimant des milieux géologiques profonds (porosité, perméabilité, pression et température). Des microréacteurs en saphir ont été spécialement conçus pour répondre aux objectifs visés. Les propriétés mécaniques et optiques du saphir ont permis de réaliser des analyses *in situ* de la réaction de production d'hydrogène sous pression de CO₂ et en température. La formation des produits (FeCO₃) et/ou la disparition des réactifs (CO₂) de la réaction ont notamment pu être étudiées *via* l'utilisation d'un spectromètre infrarouge.

Mots-clés: production d'hydrogène, corrosion du fer, milieux géologiques, haute pression, réacteurs micro- et millifluidiques en saphir.

Micro- and millifluidic approaches for studying the hydrogen production in multiphasic CO₂/H₂O media under geological conditions

Abstract: The main challenge related to global warming concerns the management of greenhouse gas emissions such as carbon dioxide (CO₂). One of the strategies envisioned to overcome this issue is based on the geological storage of this waste within saline aquifers. A promising way considered combining storage and valorization of CO₂ through its bioconversion to methane (CH₄) by microorganisms living in these deep environments by methanogenesis (objective of the ERC BIGMAC project). However, this bioconversion requires hydrogen. Hence, it is necessary to generate hydrogen *in situ* and this can be achieved by oxidizing iron in aqueous media saturated with CO₂ ($\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$). The main objective of this PhD thesis therefore concerns the determination of the hydrogen production kinetics in an aqueous media under CO₂ pressure (1-200 bar) and temperature (25-80 °C). To carry out these experiments, a millifluidic sapphire reactor was developed, optimized and coupled with specific characterization techniques (*i.e.* gas chromatography, X-ray diffraction, *etc.*). This set up allows studying and quantifying hydrogen production as a function of time, temperature and pressure. A first estimation of the amount of hydrogen produced in an aquifer is then possible. However, in order to take into account the geometrical characteristics of the storage site (*i.e.* porous medium), we have developed and used microfluidic tools mimicking deep geological environments (porosity, permeability, pressure and temperature). Sapphire microreactors have been specially manufactured to reach these objectives. The mechanical and optical properties of sapphire allow performing *in situ* analysis for hydrogen production under CO₂ pressure and temperature. The formation of the product (H₂) and by product (FeCO₃) and / or the disappearance of the reactants (CO₂) of the reaction could in particular be studied using an infrared spectroscopy.

Keywords: Hydrogen production, iron corrosion, geological media, high pressure, sapphire micro- and millifluidics reactors
